



Casa abierta al tiempo

Universidad Autónoma Metropolitana

Azcapotzalco

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Posgrado en Ingeniería de Procesos

Tesis:

Intensificación del proceso electroquímico para la remoción de cromo en residuos líquidos

Para obtener el grado académico de:

Doctor en Ingeniería de Procesos

Presenta:

M.I.P. Juan Antonio Yáñez Varela

Director de Tesis:

Dr. Sergio Alejandro Martínez Delgadillo

Azcapotzalco, Ciudad de México, Mayo de 2022

Esta tesis se realizó en el Laboratorio de Procesos en Sistemas Acuosos de la Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco, actualmente ubicado en el edificio W, 208.

El apoyo obtenido al inicio de este proyecto fue a través del programa de becas de posgrado de la Universidad Autónoma Metropolitana.

Después de un año y medio de iniciar el proyecto doctoral, el CONACyT a través de su programa de posgrados de calidad, otorgó una beca para continuar con el proyecto.

El autor de este documento agradece estos apoyos institucionales, ya que fueron claves para la concreta realización del proyecto doctoral.

*Dedicada a:
Sandra Varela Rodarte*

Gracias Mamá, sin tu inmenso apoyo y cariño esto jamás hubiera sido posible.

– RESUMEN –

El cromo es un metal comúnmente utilizado en la industria galvanoplástica, la cual genera aguas de enjuague que contienen concentraciones de cromo hexavalente por encima de las permisibles por la regulación ambiental. Varias alternativas de tratamiento se han propuesto para atacar este problema, de donde destacan los métodos electroquímicos. Entre estos últimos, un proceso atractivo es el que utiliza electrodos de hierro, los cuales son fuente para la generación electroquímica *in situ* del agente reductor, que químicamente reduce al cromo en el seno del líquido, de su estado hexavalente a trivalente. El efluente, pasa a un tanque de mezclado para propiciar la precipitación de los metales en hidróxidos metálicos, mediante el incremento del pH del medio, con la finalidad de separarlos del agua tratada. En este trabajo se presentan distintas estrategias para intensificar este proceso de tratamiento, con la finalidad de mejorar el desempeño hidrodinámico del reactor electroquímico y la etapa de precipitación. Para la evaluación del comportamiento de los procesos, tanto en el reactor electroquímico como en el de precipitación, se realizaron pruebas experimentales en reactores de mezcla completa y de jarras, las cuales se complementaron con estudios mediante la dinámica computacional de fluidos, para integrar la información del desempeño de los procesos bajo los diferentes escenarios probados.

El capítulo dos detalla el estudio realizado mediante herramientas de dinámica computacional de fluidos al reactor electroquímico de anillos rotatorios, el cual ha mostrado altas eficiencias de remoción de cromo hexavalente en aguas contaminadas. Esta parte del proyecto da a conocer cuál es el enfoque de modelado más apropiado para simular la hidrodinámica que se desarrolla dentro del reactor. Se realiza la comparación de los resultados predichos por tres variantes del modelo de turbulencia κ - ϵ (standard, RNG y realizable) acoplado al modelo de múltiples marcos de referencia para simular la rotación del electrodo. También se evalúa el efecto de la posición de las fronteras del marco de referencia rotacional respecto a las fronteras del marco de referencia estacionario. Se demuestra que la predicción con el modelo κ - ϵ realizable en conjunto con la posición a 0° genera los resultados con mayor acercamiento a las mediciones experimentales de tiempo de mezclado obteniendo un 6% de error.

En el capítulo tres se muestran los resultados de la incorporación de una novedad, la cual consiste en un reactor equipado con el electrodo estático de electro-deflectores agitado por dos impulsores de alabes inclinados, conocido como PBT. Los resultados de esta modificación se comparan respecto a los obtenidos con el desempeño del reactor electroquímico equipado con el electrodo dinámico de anillos rotatorios. La comparación se realiza de forma teórica para evaluar sus diferencias en cuanto a su desempeño hidrodinámico, y experimental para conocer su eficiencia frente a la reducción de cromo hexavalente. Para realizar la comparación, los reactores se operaron a la misma velocidad de agitación y al mismo número de Reynolds. Los resultados del análisis hidrodinámico muestran que el arreglo de electro-deflectores estáticos junto con el par de impulsores permite mejorar el tiempo de mezclado en 36%, incrementando la eficiencia hidráulica en 85% cuando el reactor se opera al mismo número de Reynolds. Se evidencia que la capacidad de circulación del reactor afecta directamente la tasa de reducción de cromo hexavalente, ya que los tiempos de tratamiento tienen una tendencia parecida a los tiempos de circulación axial. También se muestra que hay una reducción del consumo energético

de al menos un 21% cuando el reactor es equipado con los electro-deflectores y el sistema de agitación de dos impulsores.

En el capítulo cuatro se evalúan las condiciones de operación del reactor electroquímico, como son: configuración geométrica del electrodo, velocidad de agitación e intensidad de corriente. Para evaluar el cambio en la configuración del electrodo se utiliza el electrodo de anillos estáticos y electro-deflectores. Al operar el electrodo con anillos estáticos también se evalúa la necesidad de incorporar deflectores convencionales. Los sistemas de agitación del reactor están compuestos por dos impulsores PBT, de los cuales también se evalúa la separación entre ellos. Al realizar las simulaciones se consideró la interacción de la interfase líquido-gas. Los resultados revelan que por la posición de los impulsores es necesario tomar en cuenta en el modelo la interacción líquido aire para obtener una predicción más realista del patrón de flujo en la configuración de electro-deflectores. Resultado de los estudios, se obtuvo que la configuración con menor consumo energético fue la de los electro-deflectores con una separación entre impulsores igual a su diámetro pues sus características geométricas e hidrodinámicas le permiten ser más eficiente. En este sistema se exploró el efecto de la velocidad de agitación y de la intensidad de corriente. La velocidad de agitación aumenta la tasa de reducción de cromo hexavalente, hallando su límite en 300 rpm. En esta velocidad de agitación se exploró el efecto de la intensidad de corriente, de donde se encuentra una dependencia lineal del consumo energético del reactor respecto a esta variable en el rango evaluado.

En el capítulo cinco se estudia la etapa de precipitación. Los estudios se realizan en un sistema de jarras agitado con dos tipos de impulsores, uno radial y otro axial. Se realiza la evaluación del efecto del pH al que se ajusta el efluente para realizar la precipitación en los valores de 4, 6, 7 y 9. Los resultados muestran que después de precipitar el agua tratada a un pH = 9.0, se obtiene un clarificado con pH neutro y se logran precipitar todas las especies. Se evalúa también el ambiente hidrodinámico de las jarras de forma experimental y numérica, determinando que el impulsor radial disipa mayor energía turbulenta respecto al impulsor axial. Por lo anterior, el impulsor axial propicia un ambiente hidrodinámico favorable para el desarrollo de los flóculos, lo que se traduce en velocidades de sedimentación mayores con respecto a las alcanzadas cuando la jarra se opera con el impulsor radial. Además, el impulsor axial consume solo el 50% de la energía que consume el impulsor radial.

– ABSTRACT –

Chromium is a metal commonly used in the electroplating industry, which generates rinsing water containing hexavalent chromium concentrations above those allowed by environmental regulations. Several treatment alternatives have been proposed to attack this problem, among which electrochemical methods stand out. Among the latter, an attractive process is the one that uses iron electrodes, which are the source for the in situ electrochemical generation of the reducing agent, which chemically reduces the chromium in the liquid from its hexavalent to its trivalent state. The effluent is passed to a mixing tank to promote the precipitation of the metals into metal hydroxides by increasing the pH of the medium in order to separate them from the treated water. In this work, different strategies are presented to intensify this treatment process in order to improve the hydrodynamic performance of the electrochemical reactor and the precipitation stage. To assess the processes performance, in both systems, the electrochemical reactor and in the precipitation reactor, experimental tests were carried out in stirred tank reactors and jars test, which were complemented with studies using computational fluid dynamics to integrate the information on the performance of the processes under the different scenarios tested.

Chapter two details the study carried out using computational fluid dynamics tools on the rotating rings electrochemical reactor, which has shown high removal efficiencies of hexavalent chromium in pollutant water. This part of the project shows the most appropriate modeling approach to simulate the hydrodynamics inside the reactor. Comparison of the results predicted by three variants of the κ - ϵ turbulence model (standard, RNG and realizable) coupled to the multi-reference frame model to simulate the electrode rotation is performed. The effect of position of the rotational reference frame boundaries relative to the stationary reference frame boundaries is also evaluated. It is shown that the prediction with the κ - ϵ realizable model in conjunction with the position at 0° generates the results with the closest approach to the experimental mixing time measurements obtaining a 6% error.

Chapter three shows the results of the incorporation of a novelty, which consists of a reactor equipped with the static electrode of electro-baffles agitated by two inclined vane impellers, known as PBT. The results of this modification are compared with those obtained with the performance of the electrochemical reactor equipped with the dynamic rotating ring electrode. The comparison is made theoretically to evaluate their differences in terms of hydrodynamic performance, and experimentally to know their efficiency against the reduction of hexavalent chromium. For the comparison, the reactors were operated at the same stirring speed and Reynolds number. The results of the hydrodynamic analysis show that the arrangement of static electro-baffles together with the pair of impellers improves the mixing time by 36%, increasing the hydraulic efficiency by 85% when the reactor is operated at the same Reynolds number. It is evident that the circulation capacity of the reactor directly affects the reduction rate of hexavalent chromium, since the treatment times have a similar trend to the axial circulation times. It is also shown that there is a reduction in energy consumption of at least 21% when the reactor is equipped with the electro-baffles and the two-impeller agitation system.

In chapter four, the operating conditions of the electrochemical reactor are evaluated, such as: geometric configuration of the electrode, stirring speed and current intensity. To evaluate the change in the electrode configuration, the static ring electrode and electro-baffles are used. When operating the electrode with static rings, the need to incorporate conventional baffles is also evaluated. The reactor agitation systems are composed of two PBT impellers, of which the separation between them is also evaluated. In performing the simulations, the interaction of the liquid-gas interface was considered. The results reveal that due to the position of the impellers it is necessary to take into account the liquid-air interaction in the model to obtain a more realistic prediction of the flow pattern in the electro-baffles configuration. As a result of the studies, it was found that the configuration with the lowest energy consumption was the electro-baffles with a separation between impellers equal to their diameter, since its geometrical and hydrodynamic characteristics allow it to be more efficient. The effect of agitation speed and current intensity was explored in this system. The agitation speed increases the reduction rate of hexavalent chromium, finding its limit at 300 rpm. At this agitation speed, the effect of the current intensity was explored, from which a linear dependence of the reactor energy consumption on this variable was found in the range evaluated.

In chapter five, the precipitation stage is studied. The studies are carried out in an agitated jar system with two types of impellers, one radial and the other axial. The evaluation of the effect of the pH at which the effluent is adjusted to perform precipitation at values of 4, 6, 7 and 9 is carried out. The results show that after precipitating the treated water at $\text{pH} = 9.0$, a clarified product with neutral pH is obtained and all species are precipitated. The hydrodynamic environment of the jars is also evaluated experimentally and numerically, determining that the radial impeller dissipates more turbulent energy than the axial impeller. Therefore, the axial impeller provides a favorable hydrodynamic environment for the development of flocs, which results in higher sedimentation velocities than those achieved when the jar is operated with the radial impeller. In addition, the axial impeller consumes only 50% of the energy consumed by the radial impeller.

Contenido

1	INTRODUCCIÓN	1
1.1	Motivación	1
1.2	Antecedentes	2
1.2.1	Panorama del cromo en la industria y el ambiente.....	3
1.2.2	Tecnologías de remoción de cromo en residuos líquidos.....	4
1.2.3	Métodos electroquímicos para la remoción de cromo.....	6
1.2.4	Electro-reducción utilizando electrodos de hierro bajo condiciones ácidas.....	8
1.2.5	Reactor Electroquímico.....	10
1.2.6	Análisis con dinámica de fluidos computacional de reactores electroquímicos	14
1.2.7	Separación de los hidróxidos.....	20
1.3	Justificación.....	22
1.4	Hipótesis.....	23
1.5	Objetivo General	23
1.6	Objetivos Específicos	23
2	ANÁLISIS DE LA HIDRODINÁMICA INDUCIDA POR EL ELECTRODO DE ANILLOS ROTATORIOS	25
2.1	Introducción	25
2.2	Metodología	28
2.2.1	Reactor electroquímico.....	28
2.2.2	Mediciones experimentales del tiempo de mezclado	28
2.2.3	Descripción de las ecuaciones del modelo	29
2.2.4	Detalles numéricos de la solución.....	32
2.3	Resultados	35
2.3.1	Desempeño de los modelos $\kappa-\varepsilon$	35
2.3.2	Caracterización del flujo con parámetros integrales	38

2.3.3	Análisis del patrón de flujo promedio	42
2.3.4	Identificación de las áreas de alta turbulencia.....	46
2.3.5	Tiempo de Mezclado	49
2.4	Conclusiones del capítulo.....	50
3	COMPARACIÓN DEL DESEMPEÑO DEL ELECTRODO DINÁMICO Y EL ELECTRODO ESTÁTICO	54
3.1	Introducción	54
3.2	Metodología	55
3.2.1	Descripción de los reactores electroquímicos	55
3.2.2	Modelo CFD.....	57
3.2.3	Generación y estudio de independencia de la malla.....	57
3.2.4	Aspectos numéricos de la solución de estado estacionario	59
3.2.5	Aspectos numéricos para la solución de estado transitorio	60
3.2.6	Mediciones experimentales de tiempo de mezclado	62
3.2.7	Experimentos de reducción electroquímica del Cr(VI).....	63
3.3	Resultados y discusión	64
3.3.1	Validación del modelo CFD.....	64
3.3.2	Comparación del patrón de flujo	65
3.3.3	Eficiencia hidráulica.....	68
3.3.4	Capacidad de homogeneización	70
3.3.5	Reducción electroquímica de cromo hexavalente	72
3.4	Conclusiones del capítulo.....	75
4	EVALUACIÓN DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN: EFECTO DE LA GEOMETRÍA DEL ELECTRODO, VELOCIDAD DE AGITACIÓN Y DENSIDAD DE CORRIENTE	78
4.1	Introducción	78
4.2	Metodología	80

4.2.1	Descripción de los casos evaluados.....	80
4.2.2	Montaje del sistema experimental.....	82
4.2.3	Mediciones del torque	82
4.2.4	Reducción electroquímica de Cr(VI)	83
4.2.5	Mediciones del tiempo de mezclado	84
4.2.6	Ecuaciones del modelo CFD	85
4.2.7	Detalles de la solución numérica.....	86
4.2.8	Independencia de malla.....	88
4.3	Resultados	92
4.3.1	Validación del modelo CFD.....	92
4.3.2	Efecto de la consideración en la interfase líquido-gas	93
4.3.3	Patrón de flujo desarrollado en las distintas configuraciones.....	95
4.3.4	Reducción electroquímica de Cr(VI)	99
4.3.5	Consumo energético de los casos estudiados	106
4.3.6	Efecto de la velocidad de agitación.....	108
4.3.7	Efecto de la densidad de corriente.....	113
4.4	Conclusiones	117
5	EFFECTO DE LA INTENSIDAD DE AGITACIÓN SOBRE EL PROCESO DE PRECIPITACIÓN DE LOS HIDRÓXIDOS METÁLICOS	120
5.1	Introducción	120
5.2	Metodología	122
5.2.1	Protocolo de la prueba de jarras	122
5.2.2	Velocidad de sedimentación e índice volumétrico de lodos.....	124
5.2.3	Determinación de sólidos totales.....	125
5.2.4	Análisis cualitativo por espectroscopía Raman.....	125
5.2.5	Análisis UV-Visible del agua clarificada.....	125

5.2.6	Análisis termodinámico de las zonas de predominio	125
5.2.7	Velocimetría de imagen de partículas	126
5.2.8	Estimación de la tasa de disipación de energía turbulenta	128
5.2.9	Modelo de dinámica computacional de fluidos.....	128
5.3	Resultados	131
5.3.1	Efecto del pH en el lodo residual generado.....	131
5.3.2	Resultados PIV y comparación con el modelo CFD.....	136
5.3.3	Análisis del ambiente hidrodinámico desarrollado en las jarras	145
5.3.4	Efecto del ambiente hidrodinámico sobre la sedimentación del lodo.	151
5.4	Conclusiones	153
6	CONCLUSIONES GENERALES	156
7	REFERENCIAS	159

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Motivación

Las soluciones crómicas son utilizadas en varios sectores industriales que como parte de sus procesos generan residuos líquidos y sólidos, los cuales por su alta toxicidad deben ser tratados y dispuestos. Particularmente los residuos líquidos que contienen cromo son de especial interés, puesto que los iones de este metal en su estado de oxidación hexavalente (Cr(VI)) permanecen solubles independientemente del pH. Por lo tanto, estas especies son altamente móviles y al no ser biodegradables se acumulan en la cadena alimenticia causando problemas nocivos en los seres vivos que los ingieren.

Industrialmente es común que este tipo de residuos líquidos sean tratados mediante coagulación química, no obstante, este método es poco eficiente y genera gran cantidad de residuo sólido, que en muchas ocasiones por su composición química se considera peligroso. Esta característica incrementa los costos de operación del tratamiento, lo que a su vez fomenta malas prácticas como el evitar tratar estos efluentes. Actualmente existe un amplio espectro de tecnologías propuestas para tratar los residuos líquidos contaminados con Cr(VI), sin embargo, la flexibilidad y la eficiencia del proceso de reducción electroquímica han conservado el interés en este tipo de tratamiento.

Utilizando electrodos de hierro y operando el sistema en pH ácido se obtienen tiempos de tratamiento cortos, reduciendo así el consumo energético y el costo de operación. Como se verá en los antecedentes (sección 1.2), la mayoría de los trabajos reportados dónde se emplea esta tecnología se investiga el efecto de la densidad de corriente y el pH con el objetivo de determinar los mecanismos homogéneos y heterogéneos de las reacciones electroquímicas. Otros trabajos se limitan solo a evaluar la aplicabilidad de este tratamiento a efluentes industriales reales, y conocer así, la capacidad de remoción de cromo y otros contaminantes presentes en el efluente problema. Por lo tanto, si bien es cierto que existen una amplia recopilación de literatura al respecto, hay muy pocos trabajos en los que se evalúen otros efectos de interés, como son el desempeño hidrodinámico de los sistemas de reacción y su impacto en el consumo energético global del proceso.

La remoción de cromo de efluentes contaminados utilizando la reducción electroquímica operada con electrodos de hierro y bajo condiciones ácidas se lleva a cabo en dos pasos; el primero consiste en la reducción del Cr(VI) a cromo trivalente (Cr(III)) por la acción del ion ferroso liberado del ánodo de sacrificio (Fe(II)), en el segundo, se desarrolla la precipitación del Cr(III) y los iones de

hierro (Fe(II) y Fe(III)) al provocar un incremento del pH del medio. La reducción del Cr(VI) es clave para asegurar que las especies de este metal no se reincorporen a un medio acuoso. Debido a la naturaleza de las reacciones de este proceso, es necesario que las especies estén en contacto tanto en la fase homogénea (iones solubles en el electrolito) como en la fase heterogénea (electrolito con la superficie del electrodo) durante la operación del reactor electroquímico. Por lo tanto, la dispersión uniforme de las especies dentro del reactor es una limitante en la velocidad de reducción.

Una vez que en el reactor electroquímico el Cr(VI) es totalmente reducido a Cr(III), el efluente se pasa a otro tanque donde se adiciona alguna base para elevar el pH del medio. Con la adición de la base, se forman los hidróxidos metálicos correspondientes que, inmediatamente después, forman agregados conocidos como flóculos los cuales tienden a precipitar en función de su tamaño (floculación). Clásicamente la operación se realiza bajo dos velocidades de agitación; primero, se aplica agitación rápida en un tiempo corto para homogeneizar la base con el efluente, seguido, se disminuye la velocidad para lograr que se formen grandes flóculos y evitar el rompimiento de estos por el cizallamiento ejercido por el sistema de agitación.

Lo anterior destaca que lograr un desempeño hidrodinámico adecuado en las unidades de este proceso es crucial para que las etapas se lleven de forma eficiente, factor que no se ha abordado con mucha profundidad en la literatura referente a este proceso en particular. Comenzar a dilucidar los efectos hidrodinámicos sobre el diseño y operación en este proceso permitiría intensificar las unidades del proceso favoreciendo la reducción del consumo energético global y haciendo más rentable el proceso para su aplicación a escala industrial.

1.2 Antecedentes

Esta sección comienza argumentando la importancia ambiental e industrial de la remoción de cromo proveniente en medios acuosos. Posteriormente, se realiza una revisión de los diferentes métodos propuestos para atacar este problema, para después profundizar en el proceso de reducción electroquímica con electrodos de bajo costo, el cual es el proceso central de este proyecto, por lo que se detalla su fundamento y los elementos clave en su operación identificados al momento. Asimismo, se revisan trabajos que evalúan el desempeño de reactores electroquímicos diseñados para este proceso. Por último, se analizan los datos reportados en la etapa de precipitación de los hidróxidos metálicos, así como los análisis fisicoquímicos realizados al lodo residual generado y el agua tratada que se generan como resultado del proceso.

1.2.1 *Panorama del cromo en la industria y el ambiente*

El cromo ocupa el lugar número 21 entre los elementos más comunes en la corteza terrestre, teniendo las mayores reservas mundiales los países de Kazakstán y Sudáfrica [1]. En suelos, el cromo se encuentra en su forma mineral como cromita férrica (FeCr_2O_4), que al desgastarse naturalmente produce especies de Cr(III), como el hidróxido de cromo (CrOH_3) [2]. En medios acuosos el cromo es estable en estados de oxidación Cr(III) y Cr(VI). Debido al arrastre fluvial, los iones de Cr(III) suelen estar presentes en concentraciones muy bajas (trazas) en cuerpos de agua, en cambio, la presencia de iones de Cr(VI) siempre es causada por alguna fuente antropogénica [3].

A pesar de ser el mismo elemento, el estado de oxidación brinda propiedades a los compuestos de cromo muy distintas. Los iones de Cr(III) son benéficos para los sistemas bioquímicos como micronutrientes, en contraste, los iones de Cr(VI) son altamente tóxicos, causando en mamíferos efectos nocivos. Por ejemplo, en humanos, los tiempos cortos de exposición causan irritación en piel y estómago, mientras que en tiempos prolongados causan dermatitis, daño hepático y renal [4], e inclusive es situado como compuesto carcinógeno [5]. En resumen, la toxicidad del Cr(VI) comparada con el Cr(III) es 500-1000 veces mayor [6].

Muchos sectores industriales importantes en la economía, tales como el textil, el galvánico y el curtido de cuero utilizan sales de cromo en sus procesos de manufactura. Un ejemplo bien documentado que dimensiona este problema ambiental es la industria del curtido de cuero. Se calcula que esta industria consume entre el 80-90% de los compuestos químicos de cromo producidos por la industria química, de los cuales el 40% es descargado como residuo líquido [2]. Otro ejemplo que ha sido objeto de exhaustivos estudios por parte de organismos públicos en colaboración con privados en México, es la industria de los recubrimientos electrolíticos. En estas industrias se realiza un acabado a las piezas metálicas con finas capas de cromo en la superficie que van de 100 a 500 μm a través de la electrodeposición utilizando soluciones de ácido crómico con concentraciones que oscilan entre los 250 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Después de la electrodeposición, las piezas atraviesan una serie de baños con agua corriente que retira los compuestos que no se adhirieron a la superficie generando efluentes con baja concentración de carga orgánica y alto contenido de Cr(VI) disuelto, cuya concentración cambia bruscamente de empresa a empresa dependiendo de la eficiencia de sus procesos [7]. El volumen estimado de generación de estos residuos líquidos en México por esta operación es de 803.5 $\text{m}^3\cdot\text{año}^{-1}$, de los cuales solo un 68% recibe un tratamiento previo a la descarga al drenaje municipal. Esto se debe principalmente a que la mayoría de las industrias son pequeñas o micro empresas que se les dificulta costear un sistema de tratamiento [8].

Todos los residuos líquidos con Cr(VI) deben ser tratados antes de verterse a un cuerpo de agua o al drenaje municipal, obligación que no siempre es bien atendida por el sector privado, lo que ha provocado la contaminación de ríos [9], y acuíferos [10]. Como resultado de estas acciones, las autoridades han generado normas que establecen el límite máximo permisible de estos compuestos en efluentes residuales descargados y en agua potable. En la **Tabla 1.1** se muestran los límites establecidos por los gobiernos norteamericanos y de la organización mundial de la salud (WHO, por sus siglas en inglés) en agua potable. En la zona de Norteamérica, la regulación más flexible es la de Estados Unidos, sin embargo, estados como el de California tienen regulaciones locales más estrictas debido a los problemas históricos de contaminación que han tenido con estos compuestos [3].

Tabla 1.1. Límites máximos de cromo en agua potable establecidos por la regulación internacional.

Gobierno	Cromo total en agua potable (mg L⁻¹)	Ref.
Estados Unidos	0.1	U.S. EPA
Canadá	0.05	HC
Internacional	0.05	WHO
México	0.05	NOM-127-SSA1-1994

Particularmente en el rubro de las aguas residuales la normatividad en México (NOM-002-SEMARNAT-1996) señala específicamente que el límite máximo permisible del promedio mensual de concentración de Cr(VI) es de 0.5 mg·L⁻¹, pues una descarga mayor contempla sanciones judiciales pertinentes a la empresa. Debido a la diversidad de efluentes que contienen concentraciones superiores a las permitidas, se requiere una tecnología que sea flexible, capaz de tratar grandes volúmenes de agua con baja concentración (<10 mg·L⁻¹) y volúmenes pequeños de agua con una gran concentración (>1000 mg·L⁻¹).

1.2.2 Tecnologías de remoción de cromo en residuos líquidos

Por la importancia ambiental e industrial de estos residuos, la revisión y discusión de las distintas alternativas tecnológicas encaminadas a resolver este problema ha sido abordada por varios autores. M. Owlad y colaboradores en 2009 [4] realizaron una revisión exhaustiva de las tecnologías más utilizadas a escala piloto e industrial para remover el cromo hexavalente presente en medios acuosos. Ellos argumentan que es muy difícil comparar sistemáticamente las tecnologías por las diferentes condiciones experimentales en las que se prueban (e.g. pH, concentración inicial, etc.), y también por las distintas maneras en las que se reporta su eficiencia. Como consecuencia, la

comparación sólo se limita a discutir las ventajas y desventajas de los diferentes métodos. Esta clase de comparación es utilizada por trabajos más recientes.

En 2012, C. Barrera y colaboradores [11] revisan los métodos químicos, electroquímicos y biológicos propuestos para la reducción de Cr(VI) acuoso. En este trabajo se incluyen tecnologías emergentes, tales como la fotocatalisis y la reducción biológica, no obstante, este tipo de tecnologías aún se encuentran en la fase de investigación a nivel laboratorio por lo que aún presentan diversos retos para su escalamiento. En la **Tabla 1.2** se presenta un resumen de las ventajas y desventajas de las tecnologías más aplicadas para el tratamiento de estos efluentes, exceptuando las tecnologías electroquímicas para su posterior discusión.

Como se comentó en la motivación de este proyecto, industrialmente el método que comúnmente se utiliza para tratar este tipo de residuos es la coagulación química, puesto que es sencillo de implementar y operar. La reducción del Cr(VI) a Cr(III) se realiza dispersando agentes químicos directamente sobre el efluente. Después, se dosifica una base fuerte para precipitar este metal por el incremento del pH y poder removerlo. A pesar de las ventajas de este método, la adición directa de sales reductoras es poco eficiente en relación con la cantidad estequiométrica [11]. Esto implica que se genere gran cantidad de residuo, el cual por composición química se clasifica como peligroso, derivando en un costo extra de disposición y confinamiento.

Un método que ha tomado relevancia para la solución de este problema es la adsorción química. Con el objetivo de disminuir el costo de este proceso, se han evaluado adsorbentes de varios tipos, sin embargo, el más rentable es el carbón activado [12]. Utilizando este agente, se han logrado rendimientos hasta de 170 mg-Cr(VI) por gramo de carbón activado [4]. Esta tecnología es efectiva, fácil de operar e implementar, pero su desventaja más importante es la disposición del empaque gastado. Lo anterior se debe a que no se asegura la reducción de Cr(VI) en la superficie del adsorbente, por lo que el empaque gastado debe ser clasificado como residuo peligroso. Además, si se desea recuperar el empaque, el costo de esta operación es elevado.

Por otro lado, el tratamiento por intercambio iónico y la filtración con membranas comparten algunas ventajas y desventajas. Ambos métodos requieren unidades que utilizan poco espacio en planta. Son selectivos para separar a las especies de cromo presentes en el efluente, logrando hasta el 99% de remoción. El consumo energético es bajo, puesto que solo se consume energía por el bombeo necesario para transportar al fluido. El problema con ambos métodos es el alto costo por el mantenimiento de sus componentes y la inversión necesaria para implementarlos [4].

Tabla 1.2. Comparación de los distintos tipos de tratamiento reportados a escalas piloto e industriales.

Tipo de Tratamiento	Principales Agentes	Ventajas	Desventajas	Ref.
Coagulación química	<ul style="list-style-type: none"> • Compuestos Sulfurados • Sales de Hierro 	<ul style="list-style-type: none"> • Bajo costo de inversión • Fácil de implementar 	<ul style="list-style-type: none"> • No efectivo en efluentes con concentraciones bajas (<100 mg L⁻¹) • Produce grandes cantidades de residuo sólido • Difícil recuperación del empaque adsorbente 	[2,11]
Adsorción	<ul style="list-style-type: none"> • Carbón Activado • Bio-adsorbente • Desechos industriales • Quitosano 	<ul style="list-style-type: none"> • Bajo costo de inversión • Viabilidad y factibilidad • Operación sencilla y eficiente 	<ul style="list-style-type: none"> • Para incrementar eficiencia algunos adsorbentes requieren modificaciones químicas 	[4,12]
Filtración con Membranas	<ul style="list-style-type: none"> • Membrana Inorgánica • Membrana Polimérica • Membrana Líquida 	<ul style="list-style-type: none"> • Requieren poco espacio • Bajo consumo energético • No genera residuo sólido 	<ul style="list-style-type: none"> • Poca estabilidad térmica y química • Control de pH para evitar rechazo de compuestos de Cr(VI) 	[4]
Intercambio Iónico	<ul style="list-style-type: none"> • Resinas 	<ul style="list-style-type: none"> • Alta selectividad • Bajo consumo energético • Posible recuperación del Cr 	<ul style="list-style-type: none"> • Alto costo de inversión y mantenimiento • Control riguroso de la concentración de Cr(VI) a la entrada • La alimentación debe ser calentada para mejorar la eficiencia • Diferentes etapas deben ser empleadas 	[3,4]

1.2.3 Métodos electroquímicos para la remoción de cromo

Los métodos electroquímicos han tomado relevancia entre los métodos alternativos por que se establecen como una tecnología versátil y ambientalmente compatible. Esto se fundamenta en que su principal agente, el electrón, es considerado un “reactivo limpio”, lo que facilita su aplicación industrial al ser compatible con las estrictas regulaciones ambientales actuales [11,13]. La aplicación de la electricidad para tratar efluentes residuales data de entre los años 70 y 80, por lo que se han generado una variedad de tecnologías para solucionar estos problemas [13]. En la **Tabla 1.3** se comparan las ventajas y desventajas de tres de las tecnologías electroquímicas que mayor impacto han tenido en el tratamiento de efluentes contaminados con compuestos de cromo.

Tabla 1.3. Tecnologías electroquímicas para la remoción de cromo.

Tecnología Electroquímica	Ventajas	Desventaja	Material de los Electroodos	Ref.
Electrodiálisis	<ul style="list-style-type: none"> Alta efectividad para efluentes con baja concentración Unidades pequeñas Posibilidad de recuperar el Cr 	<ul style="list-style-type: none"> Los costos de mantenimiento e inversión son altos Poca estabilidad térmica y química de las membranas Cambio del ánodo de sacrificio por el desgaste 	<ul style="list-style-type: none"> Acero Cobre 	[13,14]
Electrocoagulación	<ul style="list-style-type: none"> Alta eficiencia Fácil operación Flexibilidad 	<ul style="list-style-type: none"> No se asegura reducción al 100% Producción de lodo residual 	<ul style="list-style-type: none"> Hierro Aluminio Acero 	[11,13, 14]
Electro-reducción	<ul style="list-style-type: none"> Reducción directa Fácil implementación 	<ul style="list-style-type: none"> Alto costo de inversión Se requiere una segunda etapa para la precipitación 	<ul style="list-style-type: none"> Acero Oro Cobre Diamante Carbón y grafito Polímero conductor 	[11,13, 14]

La tecnología más reciente es la electrodiálisis, la cual surge como resultado de intensificar la filtración por membranas utilizando campos eléctricos para incrementar la selectividad de los iones acuosos [13]. El incremento en la selectividad brinda una ventaja sobre los otros métodos para remover cromo de efluentes con bajas concentraciones, lo que ha permitido aplicar este método a escala piloto para remediar sitios contaminados. Esta ventaja se invierte al tratar efluentes con concentraciones altas, puesto que se requiere incrementar la diferencia de potencial, acción que desestabiliza el material de las membranas e incrementa el consumo energético [4]. Además, si bien la electrodiálisis es una alternativa “limpia” pues permite recuperar los contaminantes en formas químicas que permiten su reúso, así como reutilizar el agua tratada, la principal desventaja de esta tecnología es el fuerte costo de inversión que se requiere para implementarlo.

La electrocoagulación es uno de los métodos electroquímicos con extensa aplicación industrial, debido a que es fácil de operar y los componentes para su implementación son económicos [15]. Aquí se utiliza un ánodo, comúnmente llamado de “sacrificio”, porque al pasar la corriente eléctrica, el metal se electro-diluye, reduciendo su masa en función del tiempo de electrólisis. Los iones metálicos que se generan “in situ” actúan como agentes desestabilizadores generando coágulos que tienden a

precipitar o a flotar por el arrastre del hidrógeno generado en el cátodo. Con esto se logra la remoción de cromo a medida que el proceso avanza. La naturaleza de este proceso es fuertemente dependiente del material de los electrodos, sin embargo, se ha probado que el hierro es el material más eficiente para lograr la remoción [16].

La electro-reducción es un método que surgió para evitar las desventajas de la electrocoagulación, particularmente, disminuir la cantidad de lodo residual generado [11]. En este método el Cr(VI) es reducido en la superficie del cátodo y posteriormente precipitado en otra etapa. Al sólo involucrar los iones de cromo en la solución electrolítica el residuo sólido obtenido al final del tratamiento es disminuido. El problema principal con este método es el alto consumo energético que demanda, ya que los tiempos de electrólisis son largos. Está reportado que el consumo energético es 10 veces mayor con esta tecnología en comparación con la electrocoagulación [14]. Además, si bien no es necesario reemplazar los electrodos, los materiales son altamente costosos. Alternativamente es posible emplear electrodos de hierro para llevar a cabo la electro-reducción de forma indirecta. Sin embargo, se requiere controlar ciertas condiciones de operación para que el proceso sea eficiente, este proceso es el objetivo de estudio de este proyecto por lo que se describe en la siguiente sección.

1.2.4 Electro-reducción utilizando electrodos de hierro bajo condiciones ácidas

El proceso de electro-reducción ha sido empleado con gran éxito en el tratamiento de aguas de enjuague de la industria galvanoplástica, pues este tipo de aguas contienen concentraciones elevadas de Cr(VI) y bajas concentraciones de otros contaminantes. Además, representa una alternativa factible para pequeñas y medianas empresas galvanoplásticas que no tienen la capacidad de invertir grandes montos en el sistema de tratamiento de las aguas de enjuague de sus procesos.

La naturaleza de la remoción de Cr(VI) depende de las condiciones de operación, como son el material de los electrodos y el pH del medio. Una característica que reduce los costos de inversión de este proceso es emplear electrodos de hierro [17], pues comúnmente estos materiales son baratos (e.g. acero al carbón). Sin embargo, un aspecto clave durante la operación es el control del pH de la solución, pues con ello se asegura que la remoción ocurra por electro-reducción y no por electrocoagulación [11]. La fuerte dependencia del pH es consecuencia de la solubilidad de las especies involucradas en el proceso [18]. Para ilustrar esto, en la **Figura 1.1** se muestran las regiones de predominancia para cada especie involucrada en el proceso.

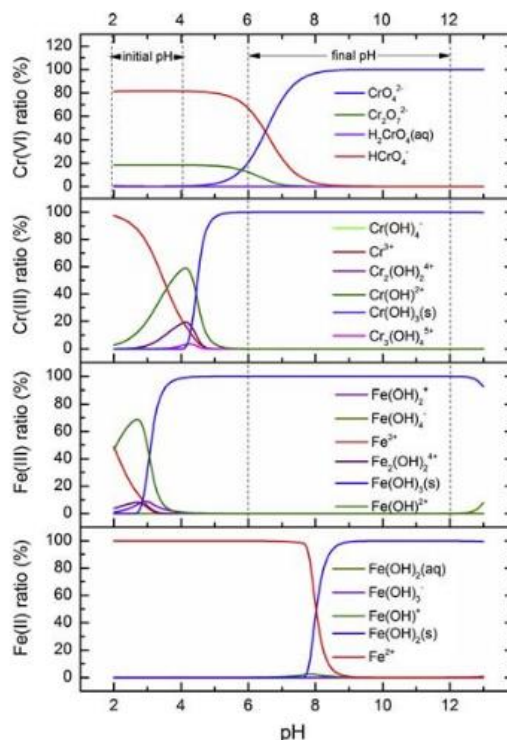
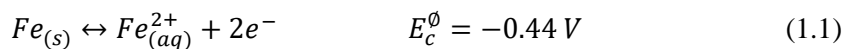
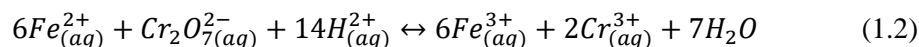


Figura 1.1. Zonas de predominancia para las especies de Cr(VI), Cr(III), Fe(III) y Fe(II). Fuente: [19]

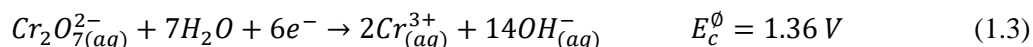
Como se comentó anteriormente, las especies de Cr(VI) permanecen solubles en todo el espectro del pH, mientras que el Cr(III), comienza a ser insoluble como Cr(OH)_3 a partir de las 4 unidades de pH (**Fig. 1.1**). Esto confirma la importancia de la reducción de Cr(VI) en cualquier tecnología enfocada a remover compuestos de cromo de medios acuosos, puesto que, en medios naturales el pH es neutro, lo que provoca que el Cr(III) precipite limitando su movilidad. Al utilizar electrodos de hierro en el proceso electroquímico, el material del ánodo se electro-diluye como ion ferroso (Fe(II)) en la solución por el paso de la corriente eléctrica (Ec. 1.1).



En la solución el Fe(II) actúa como agente reductor de las especies de Cr(VI), de aquí viene el nombre de reducción indirecta, pues en este proceso la reducción ocurre principalmente por esta vía que no necesariamente se da en la superficie del electrodo, sino más bien en el seno de la solución (Ec. 1.2).



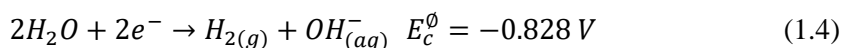
Según distintos autores [20,21], cuando la celda electroquímica es operada a altos potenciales es posible que ocurra la reducción catódica directa del Cr(VI) como se muestra en la Ec. 1.3.



Si el pH se mantiene en un valor máximo de 2.4 unidades, el Fe(III) generado en la Ec. 1.2 permanece soluble durante el proceso (**Fig. 1.1**), esto permite que se transporte a la superficie del cátodo para ser reducido, regenerando el agente reductor, el Fe(II) (Ec. 1.3). Esta reacción de regeneración, comprobada por Rodríguez y colaboradores [21], permite ahorrar el material del ánodo de sacrificio e incrementa la eficiencia global del proceso.



Por otro lado, la hidrólisis del agua en el cátodo genera iones hidroxilo (OH^-) e hidrógeno gaseoso (Ec. 1.4). Los OH^- incrementan el pH del medio conforme avanza el tiempo de electrólisis, para evitar que las especies precipiten por este factor, el pH es controlado con la adición de una solución ácida que, a su vez, sirve para incrementar la conductividad del medio.



Es importante remarcar la diferencia entre la reducción electroquímica indirecta y la electrocoagulación utilizando electrodos de hierro pues en algunos trabajos de revisión se clasifica esta tecnología como la misma (e.g. Oswald y colaboradores [4]). La diferencia entre el proceso de reducción electroquímica indirecta con respecto al proceso de electrocoagulación radica en el control del pH. Cuando hay un control del pH por debajo de las 2.4 unidades se favorecen las reacciones de presentadas en las ecuaciones 1.1 - 1.4, mientras que cuando no hay un control del pH durante la electrólisis la remoción de cromo se realizará por electrocoagulación al fomentar la precipitación de los metales por los iones OH^- . La ventaja de este proceso respecto a la electrocoagulación es que se logran tiempos de tratamiento más cortos, lo que se traduce en un menor consumo energético.

1.2.5 Reactor Electroquímico

La investigación del proceso de electro-reducción utilizando electrodos de hierro ha ido de la mano con la innovación en el diseño de los sistemas de reacción. En la **Figura 1.2 A** se muestra la celda electroquímica de placas paralelas con un volumen de 10 L empleada en los primeros estudios [22]. El tratamiento de agua residual real proveniente de baños de enjuague de la industria galvanizadora ($1700 \text{ mg-Cr(VI)} \cdot \text{L}^{-1}$) probó que la velocidad de reacción sigue una cinética de orden cero a altas concentraciones, mientras que, a bajas concentraciones, el proceso sigue una cinética de orden cero. Esto permitió ajustar los datos al modelo cinético de orden variable y con esto poder predecir los resultados de la remoción a distintas concentraciones iniciales.

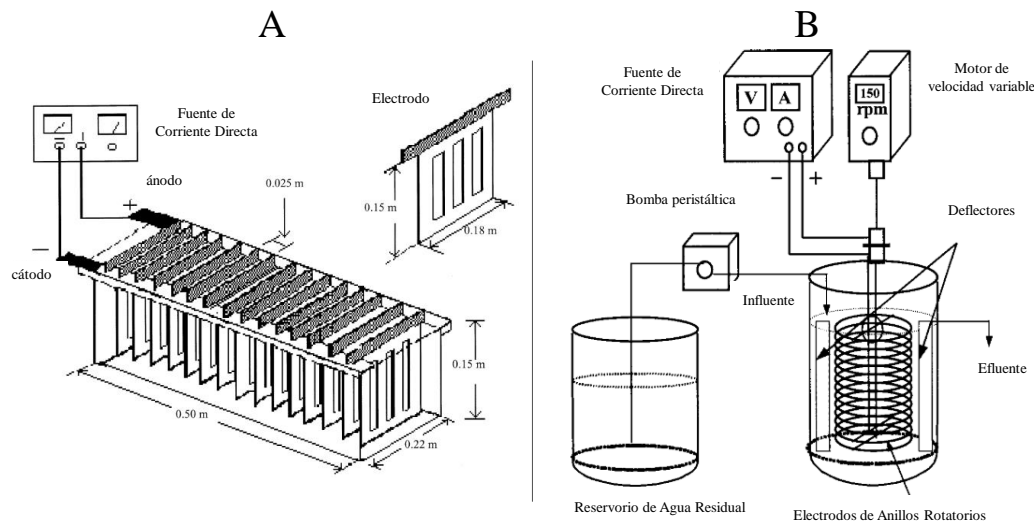


Figura 1.2. Sistemas de reacción utilizados para investigar la cinética de reducción de Cr(VI). (A) Celda electroquímica [22]. (B) Reactor de mezcla completa con electrodos de anillos rotatorios [21].

Además del modelo cinético, en este trabajo se señalaron otros dos aspectos importantes. Uno de ellos fue demostrar que la reducción de Cr(VI) también es causada por el hierro liberado por corrosión, con una constante de primer orden de $0.0062 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Por otra parte, la naturaleza de la celda electroquímica hacía que la difusión de las especies fuera pobre, lo que generaba una capa de óxidos en el ánodo, efecto conocido como pasivación, que incrementa el consumo energético en 50%.

Con el objetivo de mitigar los efectos de pasivación e incrementar la transferencia de masa en el sistema de reacción, posteriormente se propuso un reactor electroquímico de mezcla completa que utiliza un electrodo rotatorio operado a 150 rpm [21]. El electrodo estaba compuesto por 14 anillos, de los cuales siete actuaban como cátodos, y siete como ánodos (**Fig. 1.2 B**). Cada anillo contaba con un área específica de 125 cm^2 y el volumen operacional de este reactor era de 16 L. En este sistema se han identificado varios aspectos importantes de este proceso. Por la importancia del control del pH, en este sistema se demostró que el ácido sulfúrico es el que mejor desempeño presenta para controlar el proceso. Esto se debe a la alta conductividad del ion SO_4^{-2} que mejora el transporte de cargas en la solución en comparación a otros ácidos probados (**Fig. 1.3**).

Otro aspecto que se abordó en este trabajo fue la evaluación en continuo del reactor, para lo que se realizó un balance de masa para el Cr(VI) y el Fe(II). Las pruebas con trazadores de glucosa permitieron fundamentar el comportamiento de mezcla completa. El modelo de orden variable se utilizó como término de reacción para el balance de Cr(VI) y la ley de Faraday para el balance de Fe(II). Por lo tanto, el modelo constaba de un sistema de dos ecuaciones diferenciales ordinarias. El modelo se resolvió y se calibró utilizando los datos experimentales obtenidos por absorción atómica

de Fe(II), con lo que se demostró que la reducción es debida a la serie de mecanismos heterogéneos y homogéneos antes mencionados en la sección anterior.

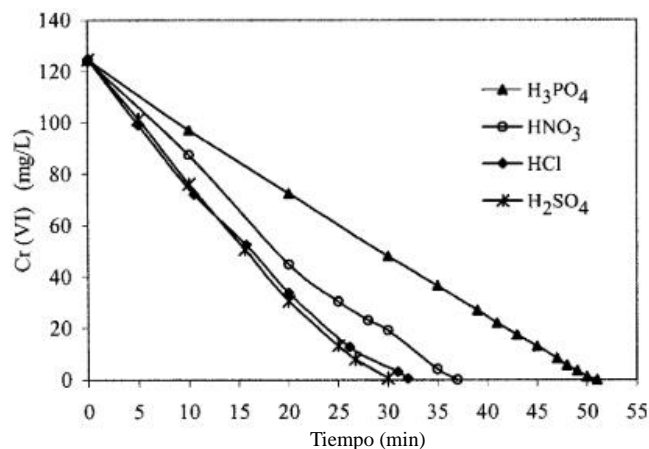


Figura 1.3. Efecto del tipo de ácido en la reducción electroquímica de Cr(VI) [21].

Una variable importante en todo proceso electroquímico es la densidad de corriente (J), la cual se define como la intensidad de corriente suministrada por unidad de área específica del electrodo. Con el objetivo de estudiar el impacto de J en el proceso en un trabajo posterior se realizaron pruebas en lote variando este parámetro. Como se muestra en la **Figura 1.4 A**, al incrementar la densidad de corriente, incrementa la velocidad de reducción. Cada serie de datos obtenidos a distintas J se ajustó al modelo cinético de orden variable y se obtuvo un modelo cinético global que dependía tanto de la concentración como de la densidad de corriente. Con este enfoque, se logró proponer modelos de flujo ideal (mezcla completa y flujo pistón) que contemplaban además de la concentración de cromo, la intensidad de corriente [23]. Esto fue de gran importancia puesto que permitía evaluar el consumo energético necesario para operar diferente número de reactores de mezcla completa en cascada y compararlos con el desempeño de un reactor flujo pistón. Con estos modelos se observó, como se muestra en la **Figura 1.4 B**, que a medida que se agregan más reactores de mezcla completa a la cascada de reactores en serie, se acercaba al comportamiento del reactor de flujo pistón reduciendo así el consumo energético del proceso. Estos resultados permitían inferir que el reactor de flujo pistón era el ideal para llevar a cabo este proceso, puesto que se consumía la menor cantidad de energía.

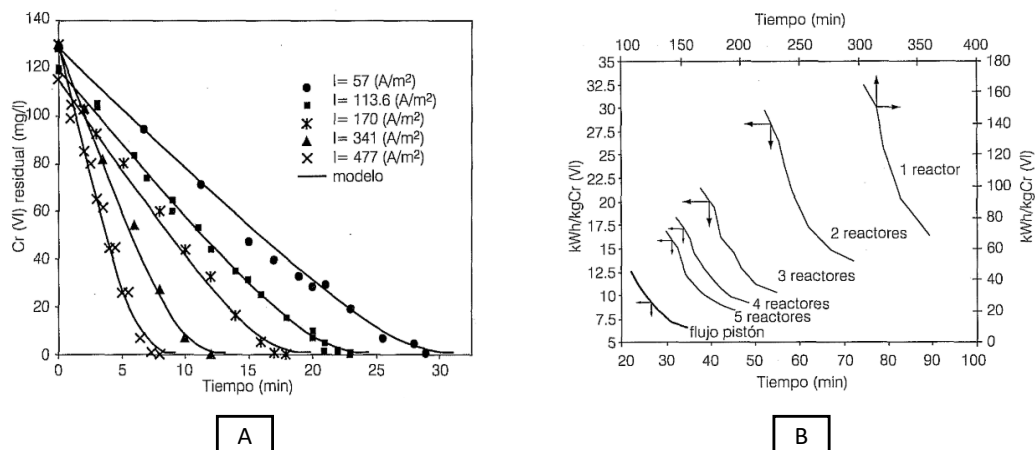


Figura 1.4. (A) Dependencia de la velocidad de reducción a la densidad de corriente. (B) Consumo energético en función del tiempo de tratamiento para reactores de mezcla completa en cascada y flujo pistón [24].

Para comprobar esto se propuso el reactor tubular mostrado en la **Figura 1.5** [18]. Este reactor cuenta con una longitud de 1.07 m y un diámetro interno de 0.054 m, lo que permitía operar un volumen de 2.3 L. El cátodo es una barra central de acero al carbón con un área de 0.0094 m², mientras que el ánodo es un espiral del mismo material de longitud de 3 m con un área de 0.05654 m². El flujo es inyectado por la parte baja para crear un flujo ascendente. La salida del fluido se da por toda el área transversal para evitar efectos de retro mezcla. Para muestrear a lo largo del reactor este tenía cuatro puertos intermedios. Debido a que el desempeño de cualquier reactor tubular debe ser evaluado tanto espacialmente como temporalmente, se utilizó el modelo de dispersión axial. Especial atención fue puesta en el comportamiento dinámico del pH, puesto que este cambiará a medida que la solución asciende, y como se ha discutido, su control es importante para la eficiencia de este proceso. Para considerar este efecto, se determinaron en pruebas en lote las relaciones empíricas que relacionan las constantes de reacción del modelo de orden variable con el pH [18], obteniendo así un modelo cinético en función de la concentración y el pH. El modelo dinámico consistía en dos ecuaciones diferenciales parciales, una para la concentración de Cr(VI) y otra para el pH. Este modelo se validó con resultados experimentales en continuo y se calibró utilizando el término de reacción de la ecuación para el pH. Este modelo predijo bien los tiempos de residencia en función del pH del influente, con lo que se dedujo una vez más que la capacidad del sistema para reducir el Cr(VI) está ligada al pH del influente. Este efecto se debe a que la acidez del influente actúa como “tapón” ante el alza del pH producido por los iones hidroxilo generados en el cátodo.

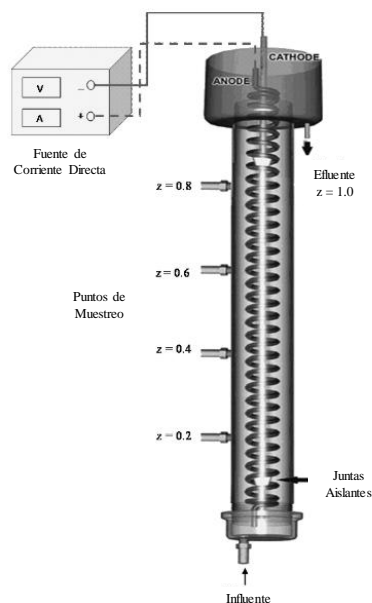


Figura 1.5. Reactor tubular para la remoción de Cr(VI) [18].

1.2.6 Análisis con dinámica de fluidos computacional de reactores electroquímicos

Para mejorar el análisis de los reactores y conocer cómo se desarrolla “*ambiente de reacción*” dentro de ellos, se ha optado por aplicar herramientas de dinámica computacional de fluidos (CFD, por sus siglas en inglés). El análisis CFD se ha establecido como una vía importante en la ingeniería de procesos químicos, ya que permite resolver las ecuaciones de conservación de momento, masa y energía dentro de los sistemas de interés, para estudiar a detalle el desarrollo espacial y temporal de los fenómenos de transporte. Utilizando CFD, se estudiaron las configuraciones de entrada central, lateral y tangencial del reactor tubular mostrado en la **Figura 1.5** (con una velocidad de $0.0481 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$). El objetivo de estos cambios en la posición de entrada fue disminuir la dispersión del reactor, ya que como indica la teoría del modelo de dispersión axial, esto incrementa su conversión [18,25].

Debido a las características del sistema, fue posible suponer flujo laminar e incompresible. La discretización se realizó con elementos tetraédricos de cuatro nodos debido a la complejidad geométrica que genera la superficie del ánodo espiral. Con este modelo, fue posible observar que la entrada central y lateral causan mayor dispersión que la entrada tangencial, pues por su posición promovía menos los efectos de retro mezcla causados por las velocidades negativas ascensionales como se observa en los contornos de la **Figura 1.6**.

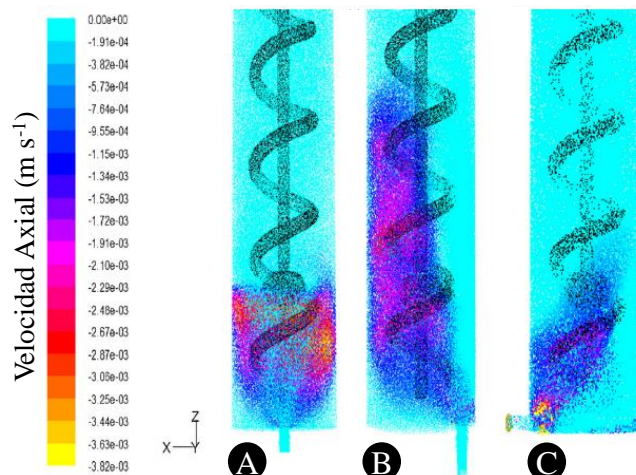


Figura 1.6. Contornos de velocidad axial para las entradas (A) central, (B) lateral y (C) tangencial [25].

Esta misma configuración demostró en otro estudio ser la de mejor desempeño a altas velocidades de operación. El incremento de la velocidad a $0.388 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ permitió disminuir, según los resultados del modelo de dispersión axial, 20% el tiempo de residencia en el reactor para lograr concentraciones en el efluente menores a las permitidas por la legislación mexicana [26]. También se determinó que la misma configuración geométrica del reactor no permitía disminuir la dispersión, puesto que las corrientes de flujos no seguían una línea recta debido a la forma espiral del ánodo que forzaba su deformación, como se observa en la **Figura 1.7**.

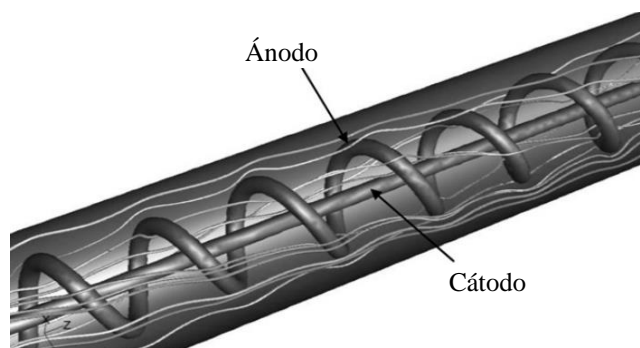


Figura 1.7. Líneas de trazador desarrolladas dentro del reactor tubular [26].

Este sistema ya optimizado en la configuración a la entrada (tangencial) y la velocidad de operación ($0.388 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) se utilizó en otros trabajos para que el ánodo actuase como electrodo dinámico. El argumento para realizar esto fue mejorar la transferencia de masa y mitigar los efectos de pasivación en el ánodo lo que a su vez se traduciría en un incremento en la velocidad de reducción del Cr(VI). Una forma de brindarle movimiento al ánodo, fue conectar en la parte superior de la

espiral seis piezoeléctricos con una frecuencia de 40 kHz. Esto generaba una vibración en el ánodo incrementando el mezclado local, mejorando la reducción hasta en 53.8%, sin embargo, el análisis CFD no contempló la vibración del ánodo y solo se empleó para evaluar las juntas aisladoras que separan los electrodos [27]. Otro trabajo utilizó el enfoque *single rotating reference frame* (SRF) para simular la rotación del electrodo a $6.28 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ [28], el cual utiliza una sola referencia móvil, en este caso la superficie del electrodo, de la cual parten las ecuaciones de momento para resolver el campo de flujo. Esta acción incrementó en un orden de magnitud las velocidades en la periferia del electrodo (**Fig. 1.8**), lo que permitió inferir que esto provocaría un incremento en el mezclado local resultando en una tasa de reducción de Cr(VI) más rápida.

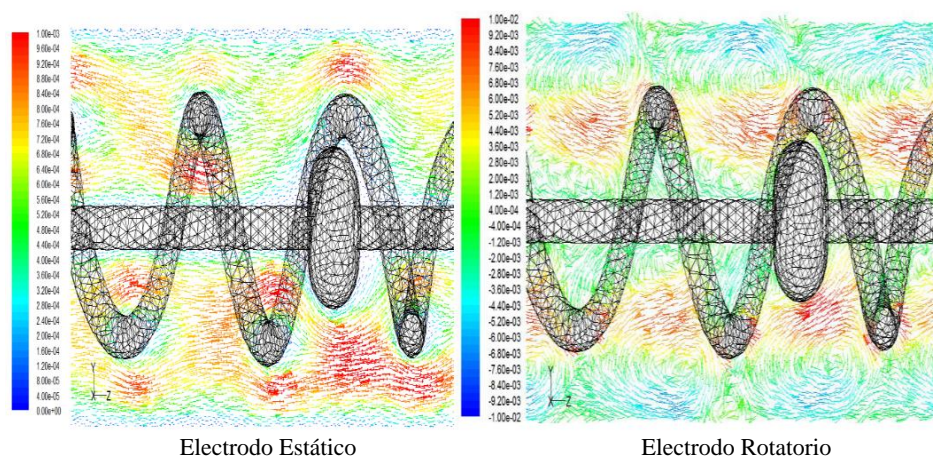


Figura 1.8. Campo de velocidad axial comparando los electrodos estático y rotatorio [28].

La mejora en el mezclado local fue motivo de redirigir las investigaciones a explorar estos efectos en el reactor de mezcla completa discutido anteriormente (**Fig. 1.2 B**). En este reactor fue posible demostrar experimentalmente que el incremento en la velocidad de agitación incrementa la velocidad de reducción (**Fig. 1.9 A**), lo que sugería la necesidad de una alta tasa de transferencia de masa en las unidades de reacción de este proceso. No obstante, la velocidad de reducción no aumenta linealmente en función de la velocidad de reducción, puesto que, al pasar de 150 rpm a 230 rpm, el tiempo necesario para llegar a una concentración menor que la permitida ($0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) sólo disminuye 2 min. Asimismo, como se muestra en la **Figura 1.9 B**, el consumo energético se incrementa en 82% principalmente por la potencia gastada para la agitación, lo que afecta la eficiencia del proceso [29].

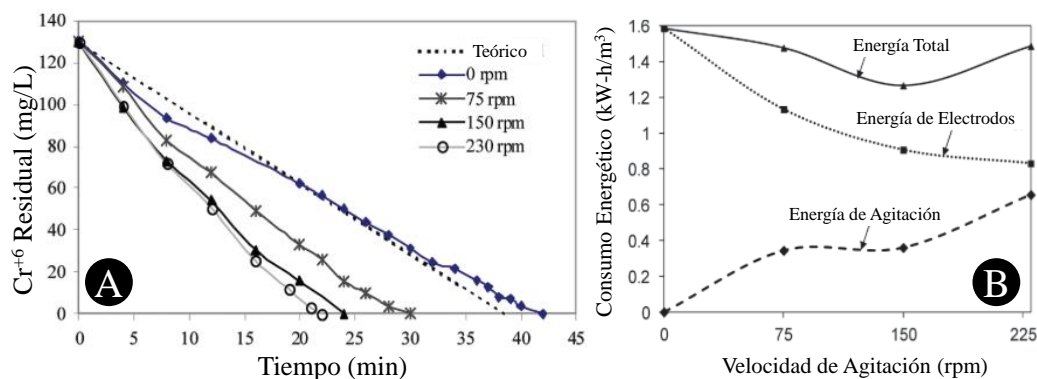


Figura 1.9. (A) Efecto de la velocidad de agitación sobre la remoción de Cr(VI). (B) Consumo energético del reactor electroquímico en función de la velocidad de agitación [29].

Para explicar este comportamiento, se realizaron diversos análisis CFD enfocados en diferentes propiedades de flujo. El modelo CFD, suponía flujo incompresible, y de una sola fase al despreciar la generación del hidrógeno en el cátodo. La malla que discretiza el dominio computacional contaba con 1.5 millones de elementos tetraédricos. El modelo κ - ϵ realizable fue utilizado para simular el fenómeno de turbulencia. En estos trabajos también se utilizó el enfoque SRF para lograr la rotación del electrodo a las diferentes velocidades de agitación de las pruebas experimentales (75-230 rpm) [29–31]. La evaluación del reactor se realizó en torno a los promedios volumétricos en todo el sistema de vorticidad y de la disipación turbulenta [30]. Como se muestra en la **Figura 1.10**, el incremento en la magnitud de vorticidad es dos veces mayor de 75 a 150 rpm en comparación del incremento de 150 a 230 rpm, lo que explica la poca mejora en el tiempo de tratamiento entre estas dos últimas velocidades de agitación. También se observa que, a partir de 100 rpm, la tasa de disipación crece de manera exponencial, lo que explica el alza en el consumo energético del reactor (**Fig. 1.9 B**).

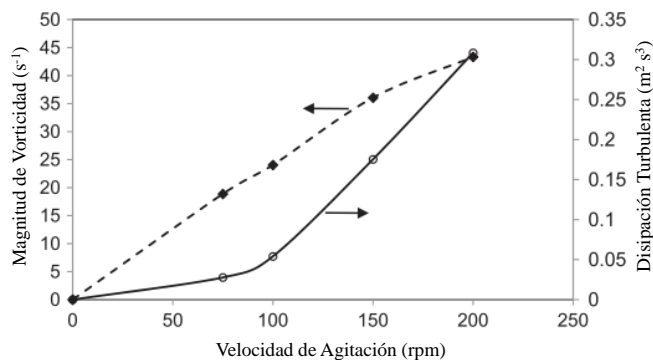


Figura 1.10. Magnitud de vorticidad y disipación turbulenta en función de la velocidad de agitación [30].

Posteriormente se reportó el detalle espacial de la intensidad de turbulencia provocada por los anillos [31]. Como la intensidad de turbulencia es calculada a partir de las fluctuaciones de velocidad, este parámetro es utilizado para estimar la intensidad del mezclado local. La **Figura 1.11** muestra que los perfiles de intensidad de turbulencia tomados a tres alturas diferentes del reactor son parecidos al interior de los anillos a velocidades de 150 y 230 rpm. Este hecho refleja un problema de diseño hidrodinámico del electrodo, puesto que la capacidad de circulación al interior de los anillos es limitada por la configuración geométrica del mismo.

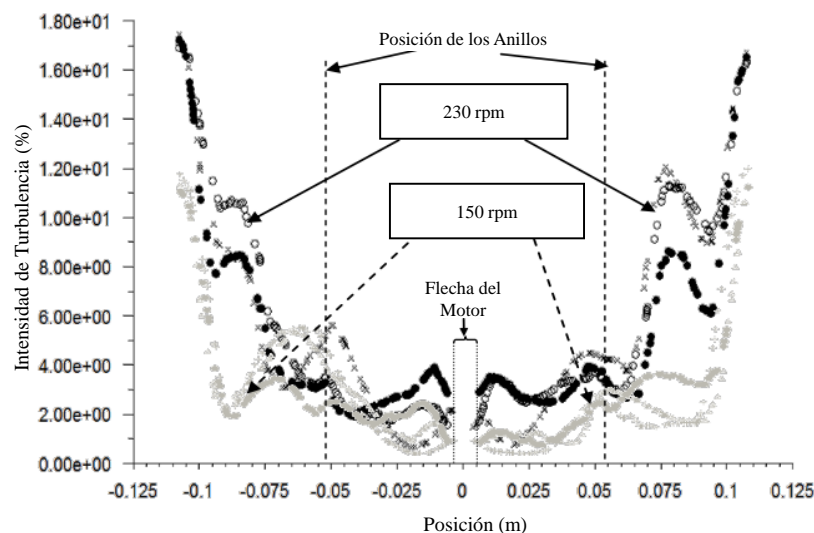


Figura 1.11. Perfiles de intensidad de turbulencia a las alturas de 0.03 m (o), 0.121 m (*), y 0.22 m (●) [31].

El último estudio realizado sobre esta configuración, utilizó el modelo para simular maquinaria rotativa conocido como *Multiple Reference Frame* (MRF) [32]. Con este enfoque se logró hacer con mayor detalle la caracterización de este sistema. La **Figura 1.12** muestra que en el reactor con anillos rotatorios se generan dos zonas principales de circulación. La zona primaria, forma un bucle de circulación alrededor de los anillos y la segunda en la zona baja de las paredes del tanque. El bucle superior se considera como el principal ya que se desarrolla en el 65% del fluido (óvalo rojo de la **Fig. 1.12**). Al aumentar la velocidad de rotación a 230 rpm, se intensifica en su magnitud sólo la zona principal de recirculación, lo que afirma la desconexión de la zona superior e inferior. Más aún, la zona muerta del fondo del tanque (óvalo azul de la **Fig. 1.12**) no desaparece con el aumento en la velocidad de agitación, lo que demuestra la limitación del diseño para eliminar estas zonas de estancamiento del fondo del tanque por su limitada circulación axial.

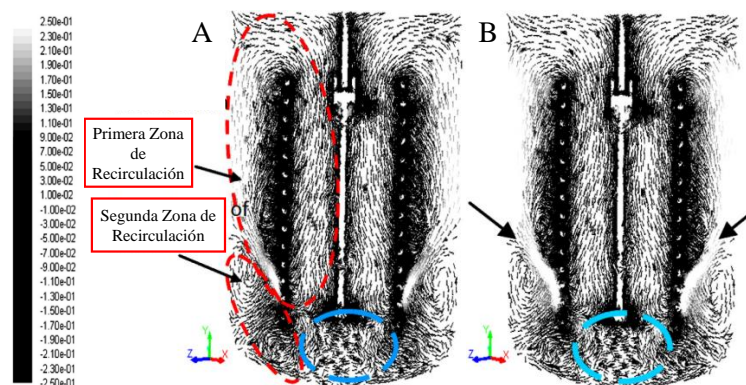


Figura 1.12. Campo de velocidades generado por los anillos rotatorios a (A) 150 rpm y (B) 230 rpm [32].

La limitación de la configuración de este diseño ha ocasionado generar cambios sobre los mismos anillos rotatorios [32,33]. Para valorar la mejora en el desempeño de los sistemas para dispersar las especies se ha utilizado el tiempo de mezclado, el cual es el tiempo que le toma al sistema llegar hasta un cierto grado de uniformidad la solución del tanque. Como se aprecia en la **Tabla 1.4**, se ha reducido el tiempo de mezclado a través de distintos cambios propuestos. Sin embargo, hay dos puntos débiles en estos trabajos; el primero de ellos es que sólo se realizaron simulaciones hidrodinámicas, por lo que no se corroboró experimentalmente el impacto de las mejoras en la reducción de Cr(VI), el segundo es que las configuraciones que logran el menor tiempo de mezclado resultan ser altamente complejas, lo cual no es beneficioso para la rentabilidad del proceso, ya que el ánodo utilizado en este método es de “sacrificio”, por lo que su manufactura y reemplazo resulta ser de alto costo. Por lo tanto, al diseñar los electrodos, se debe contemplar que estos deben ser lo más simples posibles en su configuración geométrica para disminuir los costos de manufactura y mantenimiento.

Recientemente publicamos los resultados de dos configuraciones de electrodos estáticos: la primera consistía en electrodos en forma de anillos, basada en la configuración original de anillos rotatorios y la segunda de electrodos tubulares que a su vez actúan como deflectores al movimiento del fluido [34]. El movimiento del fluido en ambos arreglos lo provocaba un arreglo de dos impulsores axiales tipo PBT. Para evaluar el desempeño del reactor electroquímico de mezcla completa se realizaron pruebas experimentales y simulaciones numéricas. Los tiempos de mezclado se redujeron al orden de los 8 s, lo que implicaba una mejora del 35% con respecto al desempeño reportado anteriormente para otros electrodos (**Tabla 1.4**). Se demostró que la configuración de electrodos tubulares tenía un mejor desempeño puesto que la configuración geométrica del electrodo permitía una alta circulación axial del fluido en el tanque, lo que promovía una mejora en la dispersión de las

especies involucradas en el proceso. Otro aspecto importante fue demostrar que los esfuerzos de pared que ejercía el fluido sobre la superficie del electrodo mitigaban la pasivación del electrodo. Asimismo, el consumo energético del reactor disminuye ($3.5 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$) al utilizar el sistema de agitación compuesto por los impulsores, ya que se reduce el tiempo de tratamiento y permitía un control más estable del pH.

Tabla 1.4. Tiempos de mezclado reportados con los cambios a la configuración de anillos rotatorios.

Configuración	Observaciones	Tiempo de Mezclado al 99% de uniformidad (s)
Anillos Rotatorios*	Configuración original	25.5 (150 rpm) 18 (230 rpm)
Cuatro barras internas*	Las barras internas se incorporan al interior de los anillos	13.5 (130 rpm) 12.0. (150 rpm)
Impulsor central con anillos rotatorios*	Un impulsor axial es fijado al centro en la flecha de los anillos.	21.0 (150 rpm)
Dos impulsores con anillos rotatorios**	Dos impulsores axiales se fijan en la flecha de los anillos	15.5 (150 rpm)
Dos impulsores**	Los impulsores giran mientras que los anillos permanecen estáticos	20 (500 rpm)
Anillos rotatorios y dos impulsores**	Los anillos rotatorios giran a 150 rpm, mientras que los impulsores giran a 500 rpm	12 (500rpm/150rpm)

*Referencia: [32]

**Referencia: [35]

1.2.7 Separación de los hidróxidos

La etapa de separación de los metales residuales que permanecen solubles después de la reducción electroquímica no ha sido abordada con profundidad como la etapa del reactor electroquímico. Esto puede deberse a la aparente simplicidad de la operación, ya que sólo se requiere agregar alguna solución básica para incrementar el pH y provocar la precipitación de los metales que han permanecido en solución durante la reacción. Algunos datos relevantes para esta etapa han sido reportados en términos del análisis químico del agua tratada y el residuo sólido en función de la normatividad vigente. Elevando el pH a 8 unidades del efluente proveniente de una celda electroquímica, se determinó una concentración residual de $2.21 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe y $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Cr en el agua tratada, mientras que en el lodo la relación de Fe-Cr era 3:1, por lo que ambos se clasificaban como no peligrosos [22]. En un trabajo posterior, el efluente proveniente de reactores semi-industriales que trataban aguas de enjuague de la industria galvanoplástica, fue trabajado bajo la prueba de jarras y se reportó la concentración de cromo total en el efluente líquido obtenido en función del pH al que se ajustaba dicho efluente. Como se observa en la **Figura 1.13**, concentraciones

menores al límite máximo permisible por la legislación ambiental se obtenían después de las 6 unidades de pH, obteniendo la concentración menor de Cr(VI) en 7 unidades de pH.

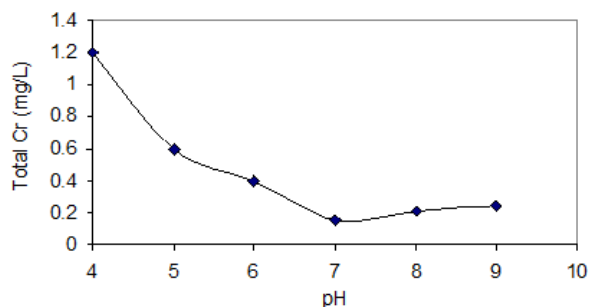


Figura 1.13. Concentración de cromo total en función del pH ajustado al efluente electroquímicamente tratado.

Las características de sedimentación del lodo generado a pH 7 se analizaron, y se reportó un índice volumétrico de lodos de $30 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ y una velocidad de sedimentación de $0.0046 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ [36]. Por otra parte, la prueba CRETIB resultó negativa, y la relación de Fe/Cr se encontraba entre 1.6 – 1.8, lo que permite clasificar al residuo como no peligroso. Los resultados permitían inferir que el manejo y disposición del lodo resultaría económico. El efluente tratado se sometió a una caracterización para ser comparada con el agua corriente de suministro, estos resultados se muestran en la **Tabla 1.5**. Como se muestra, la diferencia que resalta es la conductividad, pues por la naturaleza del agua de enjuague y el proceso de tratamiento esta agua contiene iones que incrementan su conductividad, lo que la hace un buen candidato para ser reutilizada en los procesos de electrodeposición.

Tabla 1.5. Comparación de parámetros de calidad entre el agua de suministro y el agua tratada [36].

Parámetro	Agua de suministro	Agua tratada electroquímicamente
Fe total ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.13	< 2.0
Cr total ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.09	< 0.2
Cloruros ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	6.0	7.1
Dureza ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	180	220
Alcalinidad ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	70	10
Conductividad ($\mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$)	140	1300
pH	7.1-7.5	7.0-7.5
Sulfuros ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.01	0.5

En sistemas de electrocoagulación, el lodo residual generado ha sido objeto de distintas pruebas con el fin de hallar una aplicación para su reciclaje. Por ejemplo, utilizando técnicas estandarizadas para la generación de pigmentos cerámicos se determinó que el lodo puede ser utilizado como un pigmento rojizo, compitiendo con la calidad de pigmentos comerciales [37]. Por otro lado, utilizando pruebas térmicas fue posible determinar que sus características refractarias hacen atractivo su uso como material de construcción [38]. Estos resultados muestran que el proceso electroquímico puede ser clasificado como 100% limpio, pues los residuos que genera (agua y lodo residual) pueden ser reutilizados evitando generar residuos que impacten al ambiente.

A pesar de los trabajos anteriores, el diseño y operación de la unidad para realizar la precipitación y separación de los hidróxidos metálicos no se ha definido, por lo que es necesario contemplar el mecanismo de floculación que naturalmente se da en la precipitación de estos compuestos. La floculación fomenta que los hidróxidos metálicos se aglomeren y formen partículas de mayor tamaño, las cuales por su densidad tienden a precipitar. Por lo tanto, es crucial brindar las condiciones hidrodinámicas durante este proceso para lograr la eficiente mezcla del efluente reducido con la solución básica, sin perder de vista que esta mezcla no debe ser vigorosa, pues podría fomentarse el rompimiento de los flóculos y que estos tengan una velocidad de sedimentación baja. La floculación es una operación bien descrita en el tratamiento de aguas residuales, por lo que es posible tomar esas bases de diseño para aplicarlas en este proceso en su diseño y operación.

1.3 Justificación

El proceso electroquímico en sus dos etapas (reducción y separación) depende fuertemente de la eficiente dispersión de las especies. En el reactor electroquímico es necesario mezclar la solución para fomentar que las especies circulen por todo el volumen del tanque, pues de ello dependerá procesos como: (1) el transporte del Fe(II) liberado por el ánodo al seno del líquido, (2) el contacto de las especies de Fe(II) con las especies de Cr(VI), y (3) la dispersión adecuada del H₂SO₄ para controlar el pH durante la electrólisis. Una vez reducido el Cr(VI) se requiere que el efluente tratado que sale del reactor se mezcle eficientemente con la solución básica para incrementar su pH, pero es necesario evitar que la agitación provoque el rompimiento de los flóculos para fomentar que estos precipiten. Este proyecto propone diseñar las unidades de reacción con un fundamento hidrodinámico empleando herramientas de CFD. Esta vía permitiría proponer diseños eficientes desde la perspectiva hidráulica que posteriormente se comprobarán de forma experimental para demostrar que se fomentan altas tasas de reacción y la energía utilizada para mezclar es usada de forma eficiente. Este trabajo encaminará a que el consumo energético global del proceso de remoción electroquímica de Cr(VI) se

vea reducido, lo que a su vez incrementará la rentabilidad del proceso para establecerse como una alternativa viable para las pequeñas y medianas industrias con procesos de cromado.

1.4 Hipótesis

El consumo energético del proceso de reducción electroquímica utilizando electrodos de hierro bajo condiciones ácidas para la remoción de Cr(VI) proveniente en residuos líquidos se disminuye al mejorar las características hidrodinámicas de los sistemas de reacción.

1.5 Objetivo General

Establecer estrategias para intensificar el funcionamiento de los procesos utilizados en la remoción de cromo presente en residuos líquidos mediante el proceso electroquímico.

1.6 Objetivos Específicos

- Caracterizar la hidrodinámica desarrollada por el electrodo de anillos rotatorios y los electro-deflectores utilizados en la remoción de Cr(VI).
- Comparar el desempeño del electrodo de anillos y los electro-deflectores en el proceso de remoción de Cr(VI) en medios acuosos.
- Evaluar la capacidad de remoción de Cr(VI) del reactor electroquímico de mezcla completa con los dos diferentes geometrías de electrodo, bajo distintas velocidades de agitación e intensidades de corriente.
- Determinar las condiciones hidrodinámicas para mejorar el proceso de precipitación-floculación en la separación de los hidróxidos metálicos del efluente del reactor electroquímico.

CAPÍTULO 2

ANÁLISIS DE LA HIDRODINÁMICA INDUCIDA POR EL ELECTRODO DE ANILLOS ROTATORIOS

Publicado como: Juan A. Yáñez-Varela, Israel González-Neria, Alejandro Alonzo-García, Gabriela Rivadeneyra-Romero, Sergio A. Martínez-Delgadillo, Numerical analysis of the hydrodynamics induced by rotating ring electrode using κ - ε models, Chemical Engineering and Processing - Process Intensification, Volume 158, 2020, 108203, ISSN 0255-2701, <https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.108203>.

2 ANÁLISIS DE LA HIDRODINÁMICA INDUCIDA POR EL ELECTRODO DE ANILLOS ROTATORIOS

2.1 Introducción

Una tecnología enfocada a la remoción de Cr(VI) desarrollada y patentada en la Universidad Autónoma Metropolitana es el reactor electroquímico de mezcla completa equipado con el electrodo de anillos rotatorios (EAR). Este electrodo es responsable de llevar a cabo las reacciones electroquímicas en su superficie y fomentar la adecuada dispersión de las especies en el reactor (ver *sección 1.2.5*). Durante la investigación experimental del efecto de agitación sobre el tiempo de tratamiento necesario para llegar a concentraciones de Cr(VI) permitidas por la legislación actual, se encontró que el incremento en la velocidad de rotación del electrodo incrementa la tasa de reducción de Cr(VI) [30]. Sin embargo, al incrementar de 150 rpm a 230 rpm la energía que consumía el proceso aumentaba exponencialmente (**Fig. 1.9**). Este mayor consumo de energía se debía al momento de torsión (o torque) necesario para rotar el electrodo, lo que indicaba que esta geometría podría mejorarse en términos de su capacidad de mezclado [29]. Como se comentó en la *sección 1.2.6*, este sistema ha sido sujeto de distintos análisis CFD con el objetivo de mejorar su capacidad de mezclado. Sin embargo, estos trabajos cuentan con algunas áreas de oportunidad para mejorar el análisis de esta geometría, pues la mayoría se enfocaba a caracterizar el flujo axial, y observar por separado la distribución de las variables de flujo al interior y al exterior de los anillos. Esto orientó a modificar la geometría original agregando partes como impulsores axiales o barras transversales al interior de los anillos [33]. Las modificaciones propuestas resultaban en tiempos de mezclado menores que la configuración original ya que incrementan el flujo axial. No obstante, estas modificaciones solo se realizaron en el modelo y no contaron con validación experimental, además no se corroboró que dichas mejoras aumentan la eficiencia en la operación de la reducción de Cr(VI).

Por otro parte, en el análisis CFD de reactores electroquímicos no existe un consenso en cuanto a la metodología de modelado de la dinámica de flujo que permita conocer cuáles son las pautas para caracterizar estos sistemas. El reactor de placas paralelas y el reactor de cilindro rotatorio son dos de las configuraciones más utilizadas en ingeniería electroquímica. Por su importancia y con el objetivo de entender mejor su desempeño hidrodinámico, ambas configuraciones se han evaluado con CFD. Algunos reportes en este campo se muestran en la **Tabla 2.1**, así como el tipo de modelo de turbulencia utilizado y las pruebas experimentales para validar los resultados de la simulación. Es interesante observar que en el caso del reactor de placas paralelas el rango del régimen de flujo

analizado ha sido amplio. Este hecho ha motivado explorar distintos tipos de modelos de turbulencia, pues a pesar de abordar regímenes de flujo bajos (i.e. régimen laminar), los autores afirman que el desarrollo de estructuras de remolino característicos de los “flujos reales” no es bien captado cuando se utiliza el modelo laminar, lo que repercute en el error de la simulación al comparar con los resultados experimentales [39]. En cuanto a la validación, estos sistemas al tener paredes sólidas suelen ser evaluados con parámetros globales como las correlaciones empíricas de caída de presión. No obstante existen trabajos donde las paredes del reactor se acoplan a paredes translucidas para utilizar técnicas visuales que comparan a detalle el movimiento del fluido al interior del reactor y permiten estimar de forma local los errores en la predicción, por ejemplo, utilizando modelo RNG se han encontrado errores por debajo del 10% en la predicción de flujo turbulento [40,41].

En el caso del reactor de cilindro rotatorio, el cual es común operar en régimen turbulento se ha optado por utilizar modelos de la familia κ - ϵ , tales como el standard y el RNG. No obstante, poco se ha discutido en literatura acerca de las implicaciones en los resultados de usar uno u otro modelo, y las validaciones en estos sistemas suelen ser de forma global (i.e. coeficientes de transferencia de masa) o con técnicas de estímulo-respuesta (i.e. distribución de tiempos de residencia). Además, las validaciones suelen ser poco cuantitativas para determinar el error del modelo respecto a los resultados experimentales, pues se limitan solo a comparar los perfiles de concentración a la salida del trazador.

Debido a lo discutido anteriormente, este capítulo está orientado a caracterizar el flujo inducido por el EAR utilizando parámetros tanto globales como locales utilizados comúnmente en la evaluación de tanques agitados. Además, se explorarán dos pasos importantes en el enfoque de modelado para determinar qué factores son los que favorecen resultados más confiables. Primero, se realizará la evaluación de los tres distintos modelos de turbulencia de la familia κ - ϵ , y así conocer cuál modelo predice de forma eficiente el flujo inducido por el EAR. En segundo lugar, se explorarán dos posiciones para utilizar el modelo estacionario de múltiples referencias rotatorias (MRF, por sus siglas en inglés). Este enfoque es ampliamente utilizado en la simulación de tanques mecánicamente agitados pues permite predecir un “flujo congelado” en un instante estacionario. Para utilizar el enfoque MRF se requiere que el dominio computacional sea dividido en dos distintas referencias: la referencia rotatoria, la cual es un volumen de revolución que envuelve a las paredes móviles (i.e. el impulsor en el caso de tanques agitados), y la referencia estática referente al volumen del resto del dominio que contiene las paredes estáticas (i.e. deflectores en el caso de tanques agitados). Durante la solución del modelo las paredes del sistema permanecen estáticas, lo que reduce el coste computacional de la simulación, sin embargo, la posición de las fronteras resulta ser importante a

considerar para la obtención de resultados más fiables. Por lo tanto, también se explorarán dos diferentes posiciones del electrodo respecto a los deflectores para conocer cuál es la más adecuada para simular este sistema. Por las complicaciones que conlleva implementar técnicas visuales en esta geometría como la velocimetría de imágenes de partículas (PIV, por sus siglas en inglés), se realizarán pruebas de tiempos de mezclado utilizando el método de conductividad. Estos resultados experimentales permitirán realizar una comparación con los resultados de la simulación y así conocer la validez de la metodología de modelado.

Tabla 2.1. Trabajos reportados en el análisis CFD de reactores electroquímicos clásicos.

Tipo de Reactor	Régimen de Flujo Analizado	Modelo de Turbulencia	Validación Experimental	Ref.
Placas paralelas	Laminar, Transición y Turbulento	Modelo de Bajos Reynolds Launder Sharma $\kappa-\epsilon$	Caída de Presión Coeficiente de transferencia de masa (medido con corriente límite)	[42]
	Laminar	$\kappa-\epsilon$ standard	Correlaciones de caída de presión	[39]
	Transición-Turbulento	$\kappa-\epsilon$ RNG	Distribución de tiempos de residencia Velocimetría de imagen de partículas	[41]
Cilindro Rotatorio	Turbulento	$\kappa-\epsilon$ RNG	Análisis digital de imágenes de partículas	[43]
	Turbulento	$\kappa-\epsilon$ standard	Dinámica de cobre en solución	[44]
	Turbulento	$\kappa-\epsilon$ standard	Distribución de tiempos de residencia	[45]

2.2 Metodología

2.2.1 Reactor electroquímico

El reactor electroquímico consta de un tanque cilíndrico de 16 L de capacidad. El diámetro del tanque (T) es 0.27 m y la altura que alcanza el líquido (H) es 0.295 m. Para evitar la formación del vórtice en el centro del tanque debido al dominio de la componente tangencial, el tanque cuenta con cuatro deflectores con un ancho de $T/10$. El EAR mostrado en la **Figura 2.1**, consta de 14 anillos con un diámetro (D) de 0.14 m. Siete anillos actúan como cátodos y siete como ánodos conectados de forma alternada (monopolar) mediante tres barras planas externas ubicadas al exterior de los anillos. Para soportar la estructura, cuatro barras internas se conectan con los anillos, dos barras con los dos anillos superiores y dos barras con los dos anillos inferiores. Estas barras internas también conducen la electricidad que proviene de las flechas centrales por la estructura del electrodo. Las flechas centrales se montan en el motor de velocidad variable y se conectan a la fuente de corriente directa para suministrar la agitación y la corriente necesaria para operar el sistema.

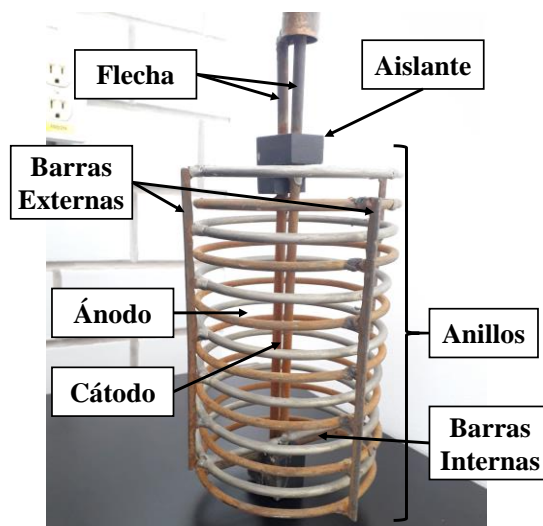


Figura 2.1. Fotografía del electrodo de anillos rotatorios.

2.2.2 Mediciones experimentales del tiempo de mezclado

El trazador utilizado en estas pruebas fue una solución de NaCl con una concentración de 250 g L⁻¹. Se inyectaron diez mililitros de la solución al reactor a través de un tubo de vidrio a 0.01 m debajo de la superficie del líquido para evitar los efectos de la tensión superficial. El cambio de conductividad se registró con el equipo multiparámetro CONSORT C3010. Se sumergieron dos sondas de conductividad a 0.1 m por debajo de la superficie del líquido. La ubicación de las sondas fue entre deflectores, a 45° entre sí. Las sondas de conductividad utilizadas, permiten un retraso

máximo en la medición de 0.3 s. Para evitar la incertidumbre por este efecto, el equipo fue programado para registrar datos cada 1 s. Se realizaron quince corridas experimentales, verificando la calibración de las sondas cada tres experimentos. Los datos de conductividad registrados se normalizaron y con ellos se calculó el coeficiente de variación, cuando cae por debajo del 5%, ese tiempo se toma como tiempo de mezcla ($\theta^{95\%}$).

2.2.3 Descripción de las ecuaciones del modelo

Dado que se desea resolver el problema en todo el dominio computacional del reactor, es decir, en las tres dimensiones, el modelo contempla inicialmente un sistema de cuatro ecuaciones diferenciales parciales, tres de ellas son las ecuaciones de Navier-Stokes en cada dirección y la cuarta es la ecuación de continuidad. Para conocer el régimen de flujo del reactor electroquímico, es posible utilizar el número de Reynolds (N_{Re}) definido para un sistema de agitación definido en la Ec. 2.1.

$$N_{Re} = \frac{\rho ND^2}{\mu} \quad (2.1)$$

Donde N es la velocidad angular en s^{-1} , D es el diámetro del electrodo en m, ρ y μ , son la densidad y viscosidad del agua a $25^\circ C$, respectivamente. Debido a que el electrodo será operado a velocidades superiores a 75 rpm ($N_{Re} > 10^4$), es necesario contemplar el flujo turbulento en el modelo. Para modelar este fenómeno, es común que en los problemas de ingeniería se utilicen las ecuaciones de Navier-Stokes con los promedios temporales de Reynolds, conocidas como ecuaciones RANS, por sus siglas en inglés. En este enfoque, las propiedades del flujo, como la velocidad (u), se reemplazan por la suma de la velocidad promedio (U) y su componente fluctuante (u'). Usando este enfoque y asumiendo un flujo incompresible, la ecuación de continuidad se define como en la Ec. 2.2.

$$\frac{\partial U_j}{\partial x_j} = 0 \quad (2.2)$$

Mientras que la ecuación del momento resulta (Ec. 2.3):

$$\frac{\partial}{\partial x_j} (U_i U_j) = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \bar{P}}{\partial x_j} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\frac{\mu}{\rho} \left(\frac{\partial U_i}{\partial x_j} + \frac{\partial U_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \frac{\partial U_i}{\partial x_i} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial x_j} (-\rho \overline{u'_i u'_j}) \quad (2.3)$$

Donde U es el vector de velocidad media en $m \cdot s^{-1}$, x es el vector de posición en coordenadas cartesianas (es decir, x , y , y z) en m, \bar{P} es la presión promedio en Pa y δ_{ij} es el delta de Kronecker. Escribiendo la ecuación de momento en la forma promediada (Ec. 2.3) aparece un nuevo término ($-\rho \overline{u'_i u'_j}$), que explica el producto medio de los movimientos fluctuantes de velocidad. Este término se conoce como los *esfuerzos de Reynolds*. Los modelos de clase “ κ - ϵ ” son modelos basados en la

hipótesis de Boussinesq (Eq. 2.4), la cual es una analogía a la ley de viscosidad de Newton y asume que los *esfuerzos de Reynolds* son función lineal de los gradientes de la velocidad promedio,

$$\overline{\rho u'_i u'_j} = \frac{2}{3} \rho \kappa \delta_{ij} + \left[\mu_t \left(\frac{\partial U_i}{\partial x_j} + \frac{\partial U_j}{\partial x_i} \right) \right] \quad (2.4)$$

También es en esta hipótesis en donde se presenta una nueva propiedad de flujo: la viscosidad turbulenta (μ_t), definida en la Eq. 2.5.

$$\mu_t = \rho C_\mu \frac{\kappa^2}{\varepsilon} \quad (2.5)$$

Esta nueva propiedad es una función de dos variables que son la energía cinética turbulenta (κ) y la tasa de disipación turbulenta (ε). Para modelar estas dos nuevas variables, se definen dos ecuaciones de conservación para cada propiedad (ecuaciones 2.6 y 2.7).

$$\frac{\partial(\rho\kappa)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho U_i \kappa) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\rho \frac{\nu_{eff}}{\sigma_\kappa} \frac{\partial \kappa}{\partial x_i} \right) + \rho(P_\kappa - \varepsilon) \quad (2.6)$$

$$\frac{\partial(\rho\varepsilon)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho U_i \varepsilon) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\rho \frac{\nu_{eff}}{\sigma_\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_i} \right) + S_\varepsilon \quad (2.7)$$

La viscosidad dinámica efectiva y la viscosidad cinemática efectiva consideradas por estas ecuaciones se definen como $\mu_{eff} = \mu + \mu_t$ y $\nu_{eff} = \mu_{eff} / \rho$, respectivamente. En la Ec. 2.6, P_κ representa la producción de energía cinética turbulenta en función del producto de los gradientes de velocidad y de la viscosidad cinemática turbulenta ($\nu_t = \mu_t / \rho$) según la Ec. 2.8:

$$P_\kappa = \nu_t \left(\frac{\partial U_i}{\partial x_j} + \frac{\partial U_j}{\partial x_i} \right) \frac{\partial U_i}{\partial x_j} \quad (2.8)$$

El término de generación de la Ec. 2.7 (S_ε) cambia en función del tipo de modelo “ κ - ε ” utilizado, así como del valor de las constantes empíricas C_μ , C_1 , C_2 , σ_κ , y σ_ε . Las formulaciones del término S_ε y el valor de las constantes empíricas para cada modelo se muestran en la **Tabla 2.2**. El primer modelo, fue el propuesto por Jones y Launder [46], conocido como el modelo κ - ε standard, el cual fue pionero en proponer dos ecuaciones de conservación para la generación de la energía turbulenta y la disipación de la misma. Este modelo es conocido por ser el de mayor aplicación a problemas de flujo turbulento, pues ofrece un buen balance entre el esfuerzo computacional para implementarlo y la precisión de sus resultados. El modelo contiene cinco constantes empíricas que fueron calibradas en flujos turbulentos altos en sistemas de flujo interior (rodeados de paredes sólidas) y exterior (flujos turbulentos libres). Posteriormente en 1986, Yakhot y Orszag utilizando la teoría del grupo de renormalización (RNG Theory) proponen el modelo κ - ε RNG [47], el cual difiere principalmente del modelo standard en la formulación del término S_ε . Esta nueva formulación le

confiere al modelo tener un mejor desempeño en flujos donde la tasa de deformación es alta, pues es bien conocido que el modelo standard tiende a ser muy disipativo y sub predice esta clase de flujos en donde las recirculaciones juegan un papel importante. La nueva formulación permite la inclusión de la tasa de deformación en el cálculo de S_ε y utiliza dos constantes extra, η_0 y β (**Tabla 2.2**). Estas características le confieren al modelo RNG predecir con mayor precisión flujos altamente deformables y con extensas regiones de recirculación. En 1998 se propone el modelo κ - ε realizable [48], el cual tenía como objetivo principal resolver el problema de los resultados “no realizables” generados por los modelos anteriores al predecir flujos con altas tasas de deformación. El término “realizable” se refiere a que, en flujos altamente deformados, los modelos predecían que los *esfuerzos de Reynolds* normales eran negativos, lo cual era físicamente no posible o “no realizable”. El modelo realizable se deduce a partir de la ecuación de transporte de las fluctuaciones de vorticidad promedio, lo que permite tomar en cuenta en la formulación de S_ε a la tasa de deformación. Además, como el lector notará, la constante C_μ no aparece en la **Tabla 2.2** para este modelo, pues este parámetro deja de ser una constante para convertirse en una función que depende de la tasa de deformación (S) y la rotación del fluido (Ω), y se calcula mediante las siguientes relaciones:

$$C_\mu = \frac{1}{A_0 + A_s \frac{\kappa U^*}{\varepsilon}} \quad (2.9)$$

$$U^* = \sqrt{S_{ij}S_{ij} + \widetilde{\Omega}_{ij}\widetilde{\Omega}_{ij}} \quad (2.10)$$

$$\widetilde{\Omega}_{ij} = \Omega_{ij} - 2\varepsilon_{ijk}\omega_k \quad (2.11)$$

$$\Omega_{ij} = \overline{\Omega}_{ij} - \varepsilon_{ijk}\omega_k \quad (2.12)$$

donde $\overline{\Omega}_{ij}$ es el promedio de la tasa de rotación del fluido en una referencia rotatoria con una velocidad angular ω_k . Los nuevos dos parámetros implícitos en el cálculo de C_μ son A_0 y A_s , y están dados por:

$$A_0 = 4.04 \quad (2.13)$$

$$A_s = \sqrt{6}\cos\phi \quad (2.14)$$

Esta modificación en C_μ asegura que los esfuerzos normales calculados siempre sean positivos. Al sumar las modificaciones en S_ε y C_μ se obtiene un modelo con mejor capacidad de predicción en flujos rotatorios y sometidos a separación.

Tabla 2.1. Término de generación de la ecuación de la tasa de disipación de energía turbulenta (Ec. 2.7) para los distintos modelos y los valores de las constantes empíricas.

Modelo κ - ε	Término S_ε	Constantes
Standard	$\rho \left(C_1 \frac{\varepsilon}{\kappa} P_\kappa - C_2 \frac{\varepsilon^2}{\kappa} \right)$	$C_\mu = 0.09, C_1 = 1.44, C_2 = 1.92,$ $\sigma_\kappa = 1.0, \sigma_\varepsilon = 1.3$
RNG	$\rho \left(C_1 \frac{\varepsilon}{\kappa} P_\kappa - \alpha \frac{\varepsilon^2}{\kappa} - C_2 \frac{\varepsilon^2}{\kappa} \right)$	$C_\mu = 0.0845, C_1 = 1.42, C_2 =$ $1.68, \sigma_\kappa = \sigma_\varepsilon = 0.719, \eta_0 = 4.38,$ $\eta = S \frac{\kappa}{\varepsilon}, \beta = 0.012 \alpha =$ $C_\mu \eta^3 \frac{1-\eta/\eta_0}{1+\beta\eta^3}$
Realizable	$\rho \left(C_1 S_\varepsilon - \frac{C_2 \varepsilon^2}{\kappa + \sqrt{v\varepsilon}} \right)$	$C_1 = \max \left[0.43; \frac{\eta}{\eta+5} \right], C_2 = 1.9,$ $\sigma_\kappa = 1, \sigma_\varepsilon = 1.2, \eta = S \frac{\kappa}{\varepsilon}, S =$ $\sqrt{2S_{ij}S_{ij}},$

2.2.4 Detalles numéricos de la solución.

La solución numérica de las ecuaciones se realizó mediante el método de volumen finito con el software Ansys Fluent®. Para simular el movimiento de rotación del EAR, se utilizó el enfoque de referencias múltiples (MRF, por sus siglas en inglés). Para aplicar este enfoque, se define una región del dominio computacional que rodea las paredes giratorias del sistema (paredes del EAR) dentro de un cilindro (zona azul en la **Fig. 2.2**), a esta región se le conoce como el marco de referencia rotatorio (MRR). Al inicio de la simulación, todas las celdas del MRR se fijan con la velocidad angular que se desea simular. El resto del dominio (zona verde en la **Fig. 2.2**) se considera como un marco de referencia estático (MRE), por lo que, al comienzo de la simulación, la velocidad angular en estas celdas se define igual a cero.

La condición frontera impuesta en la superficie del líquido fue la pared invicida ($\tau = 0$), esto es válido cuando se utilizan deflectores, los cuales evitan en gran medida la deformación de la superficie del líquido. Para todas las paredes sólidas se definió la condición de no deslizamiento, sin embargo, los deflectores y la pared del tanque se definieron como paredes estáticas ($u = 0$), mientras que las paredes de los electrodos, se consideraron como paredes móviles con velocidad relativa a la zona adyacente, es decir, la velocidad definida en la región del MRR. El tratamiento del flujo turbulento cerca de paredes sólidas se logró utilizando las “funciones de pared logarítmicas” propuestas por Launder y Spalding en 1974 [49]. Las consideraciones realizadas en este trabajo en las paredes sólidas del modelo han sido utilizadas en muchos trabajos dedicados al estudio del flujo desarrollado en tanques agitados [50]. Este enfoque es útil ya que es posible capturar gradientes de velocidad

desarrollados en superficies complejas como impulsores, y se demostró que tiene un buen acercamiento con las observaciones experimentales obtenidas con métodos detallados como la velocimetría de doble láser (LDV, por sus siglas en inglés) [51] o PIV [52].

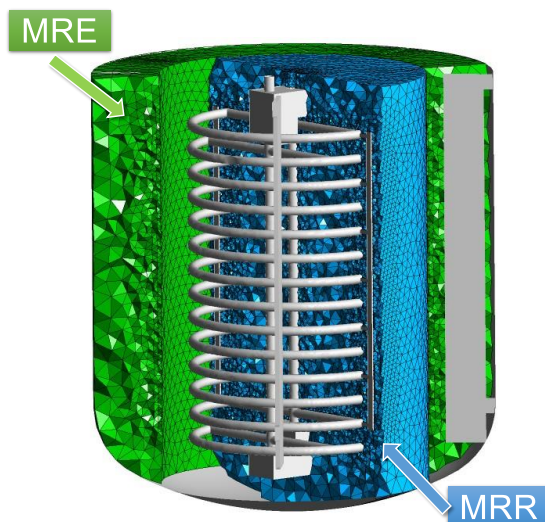


Figura 2.2. División del dominio computacional (Caso: Alineamiento a 45°).

Las ecuaciones diferenciales parciales del modelo descritas en la sección anterior, se convierten en un conjunto de ecuaciones algebraicas, que su tamaño dependerá del número de elementos de la malla y su forma de los esquemas de discretización. En todas las variables implícitas en el modelo (velocidad, presión y turbulencia) se utilizaron esquemas de discretización de segundo orden, por lo que las ecuaciones parciales toman la forma de un conjunto de ecuaciones algebraicas no lineales. Para resolver el conjunto de ecuaciones algebraicas resultante de la discretización se utilizó el algoritmo Semi-Implicit Pressure Linked Equation (SIMPLE, por sus siglas en inglés). Para asegurar que la solución del modelo sea independiente de la cantidad de elementos que contiene la malla, se construyeron tres mallas, adicionalmente, para evitar una falsa convergencia espacial, los tamaños de la malla se duplicaron secuencialmente.

Usando el enfoque MRF, se asume que la interacción entre la parte rotatoria (electrodo) y la parte estática (deflectores) es débil, lo que es factible para la mayoría de los tanques agitados debido a la relación entre el diámetro del impulsor y el diámetro del tanque es bajo ($D/T < 0.5$) [53]. El reactor electroquímico equipado con el EAR está ligeramente por encima de esa relación ($D/T = 0.52$), por lo que se examinará también, el efecto de simular el estado estacionario en dos posiciones diferentes de las barras externas con respecto a las posiciones de los deflectores. Para tal objetivo, se realizó una simulación con las barras externas alineadas con los deflectores, es decir a 0° (**Fig. 2.3 A**), y otra con las barras externas giradas 45° respecto los deflectores (**Fig. 2.3 B**).

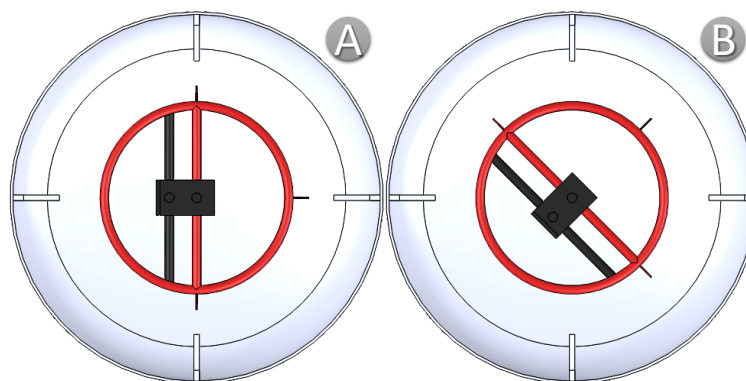


Figura 2.3. Alineamiento a (A) 0° y (B) 45° del electrodo en las simulaciones con el enfoque MRF.

Las mallas utilizadas en este análisis son mallas tetraédricas y conformacionales en todo el dominio del fluido (**Fig. 2.2**). Las mallas se hicieron en el módulo preprocesador Ansys Meshing[®] y se prestó atención para mantener los valores de calidad geométrica dentro del rango de celda aceptable. El refinamiento de las mallas consistió en incrementar la densidad de elementos cerca de las paredes rotatorias y dentro del volumen que considera el MRR. Las características de las mallas en el caso del alineamiento a 0° y 45° se muestran en la **Tabla 2.2**.

Tabla 2.2. Número de elementos y parámetros de calidad para las mallas de los distintos casos de alineamiento.

Malla	Celdas	Máxima oblicuidad	Mínima ortogonalidad
Caso: Alineamiento a 0°			
Gruesa	700 595	0.84	0.12
Media	1 435 505	0.80	0.15
Fina	2 939 175	0.78	0.13
Caso: Alineamiento a 45°			
Gruesa	880 895	0.85	0.20
Media	1 707 850	0.84	0.22
Fina	3 515 686	0.84	0.18

Una vez que se completó el cálculo del campo de flujo en estado estable, se resolvió el estado dinámico para predecir el tiempo de mezcla. Para ello, se marcó la malla con una esfera de volumen de 10 mL al inicio de la simulación en la misma posición que en la inyección de los experimentos (ver *sección 2.2.2*). Este parche ayuda a establecer la condición inicial en esas celdas de que la

fracción de masa del trazador es igual a 1 y el resto es 0. Se declararon varios puntos de muestreo, incluidas las ubicaciones de las sondas de conductividad, para muestrear la fracción de masa del trazador a tiempo. El intervalo de tiempo utilizado fue de 0,001 s con un máximo de 40 sub-iteraciones. El criterio de convergencia para cada intervalo de tiempo asignado fue 10^{-5} . La velocidad de agitación en la solución dinámica del trazador se realizó a 150 rpm.

2.3 Resultados

2.3.1 Desempeño de los modelos κ - ε

La comparación del desempeño de los tres modelos se realizó resolviendo con cada uno de ellos las tres mallas para el caso de 45° mostradas en la **Tabla 2.2** a la velocidad de 150 rpm. Cada solución se obtuvo al finalizar 4000 iteraciones. Para comparar los resultados, se extrajo el perfil de velocidades en una zona de altos gradientes, la cual fue una línea definida por los puntos P1 ($x=0$, $y=0.252$ y $z=0$) y P2 ($x=0.135$, $y=0.252$ y $z=0$). Los perfiles fueron muestreados en la parte superior del electrodo porque ahí se produce la succión del fluido hacia al interior de los anillos, dando lugar a gradientes altos de velocidad axial. Los perfiles de velocidad axial (V_{ax}) obtenidos con los tres tipos de modelos κ - ε se normalizaron dividiéndolos entre la velocidad típica del electrodo ($V_{tip} = \pi ND$) y se graficaron en función de la posición x normalizada con el radio del tanque ($0.5T$), los resultados se muestran en la **Figura 2.4**.

En el caso del modelo standard, los perfiles calculados con las mallas gruesa y mediana concuerdan bastante bien, pero el perfil de la malla fina predice valores más altos de velocidad axial negativa en la al interior de los anillos ($0.1 \leq x/0.5T \leq 0.6$), y de velocidad axial positiva en la zona del flujo ascendente provocada por el deflector ($0.64 \leq x/0.5T \leq 0.76$) (**Fig. 2.4 A**). Este comportamiento evita que con el modelo standard se obtenga una solución independiente de la malla. El modelo RNG muestra una tendencia de la velocidad axial negativa similar, no obstante, la malla fina muestra una tendencia ligeramente diferente en la pendiente de cambio de velocidad axial de negativa a positiva ($0.4 \leq x/0.5T \leq 0.6$), por otro lado, la magnitud y ubicación del pico de velocidad axial positiva es diferente entre las tres mallas ($0.53 \leq x/0.5T \leq 0.76$) (**Fig. 2.4 B**). Por último, los perfiles de velocidad obtenidos con el modelo realizable muestran una tendencia parecida con las tres mallas hasta la pared del deflector ($x/0.5T < 0.76$), además se observa el “*comportamiento típico*” de un estudio de independencia de malla, pues a medida que la malla contiene más elementos la solución tiende a los valores de la malla fina (**Fig. 2.4 C**).

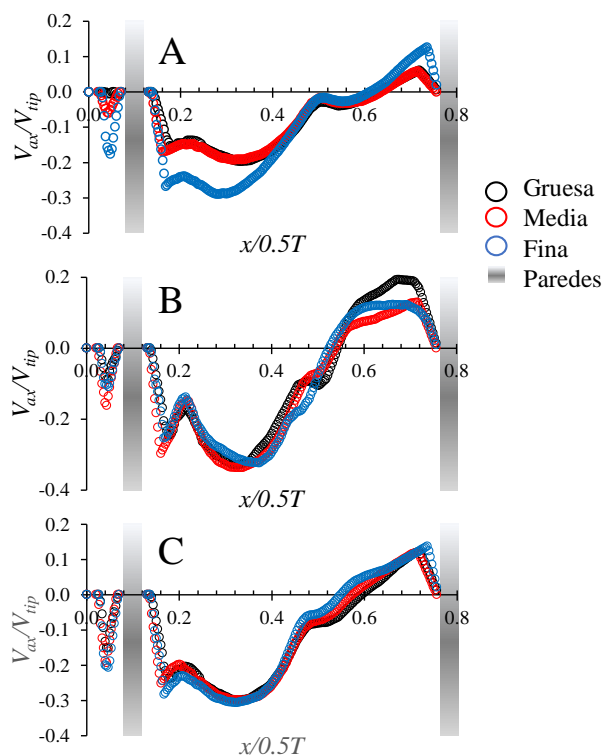


Figura 2.4. Perfiles normalizados de velocidad axial a lo largo del eje x normalizados utilizando los modelos κ - ε (A) standard, (B) RNG y (C) realizable a la velocidad de 150 rpm.

Los perfiles de velocidad mostrados en la Fig. 2.4 predichos por los diferentes modelos de turbulencia tienen una tendencia similar, en cambio, la predicción de variables turbulentas se ve afectada por la elección del modelo de turbulencia. El modelo standard predice valores de mayor magnitud de energía cinética turbulenta (κ) en comparación con los otros dos modelos porque el flujo tangencial predomina en la mayor parte del plano y solo es interrumpido por los deflectores (**Fig. 2.5 A**). En el caso del modelo RNG, los valores más altos de κ son generados por el barrido de las barras externas, pero el modelo falla en predecir la recirculación del fluido producido por el deflector superior, generando una desconexión de en la recirculación presente en esa zona que resulta en una sobre predicción de κ en esa área (**Fig. 2.5 B**). El comportamiento de κ predicho por el modelo realizable muestra una distribución con mejor sentido físico, ya que la mayor κ se genera en las estelas que se desprenden por el movimiento de las barras externas del electrodo. Este modelo predice líneas de corriente que no solo están dominadas por la componente tangencial, sino también por la componente radial, impulsando al fluido desde el centro hacia las paredes del tanque (**Fig. 2.5 C**). Las deficiencias en las predicciones de los modelos standard y RNG para predecir el flujo en esa zona donde hay una alta deformación del fluido provocado por el movimiento del EAR se pueden atribuir a sus limitaciones en su formulación. Pues la alta deformación del fluido que consecuentemente

resulta en distintos bucles de circulación sobrepasa las capacidades de estos modelos. Por el contrario, el modelo realizable genera una predicción mejor de las corrientes generadas por el EAR debido a las mejoras en la formulación de la ecuación de la tasa de disipación de energía en cuanto a la tasa de deformación del fluido y a la inclusión de la tasa de rotación en el cálculo de C_μ .

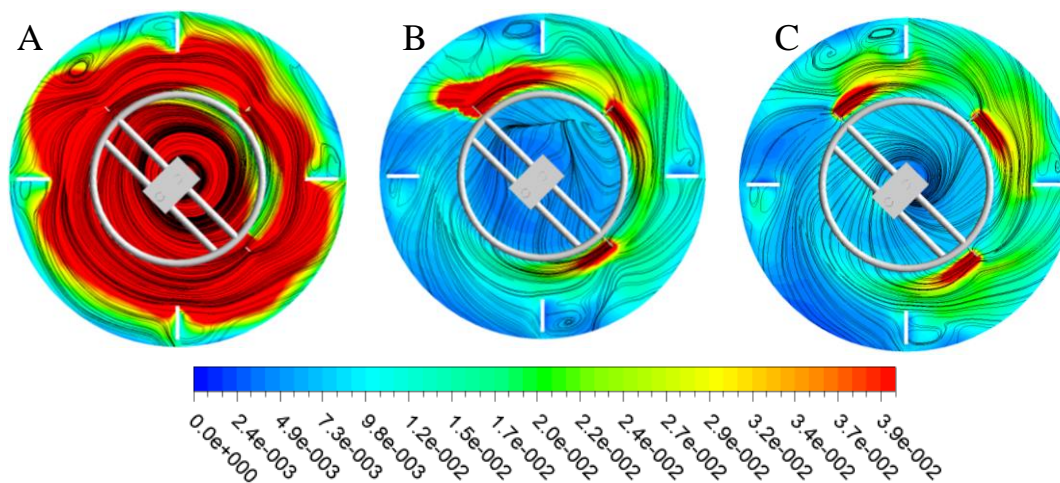


Figura 2.4. Contornos de κ en $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}$ y líneas de corriente en el plano medio transversal del tanque ($y/H = 0.5$) predichas por la malla media y el los modelos κ - ϵ (A) standard, (B) RNG y (C) realizable.

Un factor importante es la estabilidad numérica de la solución, pues de ella depende que se llegue a una convergencia aceptable utilizando de forma eficiente el recurso computacional. En la **Figura 2.5**, se muestran los residuales numéricos para las 5 variables de flujo calculadas en el estado estacionario con la malla media durante 4000 iteraciones. Como se observa, el modelo que presenta mayor inestabilidad es el modelo standard (**Fig. 2.5 A**), pues los valores de los residuales fluctúan en un intervalo extenso ($1 \times 10^{-3} \leq R \leq 1 \times 10^4$), lo que descarta su uso para este sistema. Los residuales calculados con el modelo RNG para las variables de momento y continuidad presentan oscilaciones bajas, en el orden de 1×10^{-3} , pero para las variables turbulentas, tanto el rango oscilación como el orden de es mayor, 1×10^{-2} (**Fig. 2.5 B**). Por último, resalta la estabilidad del modelo realizable, pues las variables de velocidad y κ alcanzan residuales de 1×10^{-4} en el intervalo mostrado, lo cual es una convergencia aceptable (**Fig. 2.5 C**). Los resultados mostrados en esta sección, conducen a elegir al modelo κ - ϵ realizable como el más adecuado para poder predecir el flujo inducido por el EAR, pues predice resultados físicamente razonables con una estabilidad eficiente por lo que con este modelo se procederá a realizar los siguientes análisis del presente capítulo.

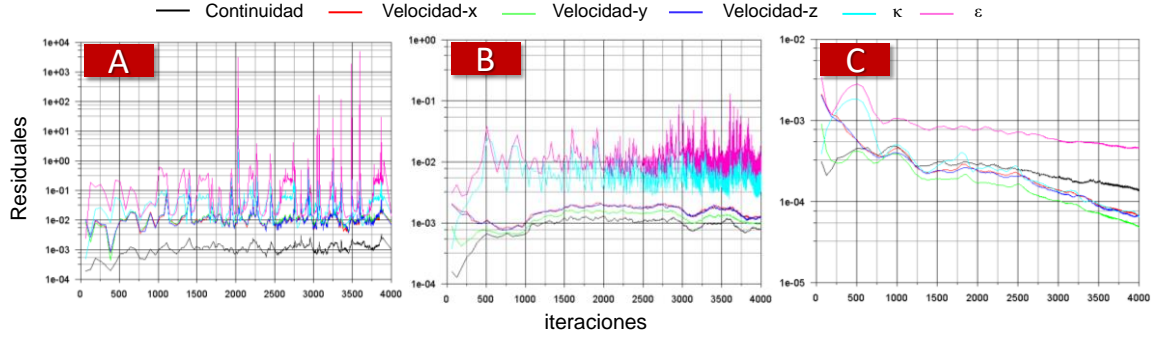


Figura 2.5. Residuales de las variables de flujo obtenidos durante las primeras 4000 iteraciones con los modelos κ - ϵ (A) standard, (B) RNG y (C) realizable.

2.3.2 Caracterización del flujo con parámetros integrales

Para evaluar la circulación inducida por impulsores helicoidales y sistemas con múltiples impulsores montados sobre una misma flecha se ha utilizado el flujo axial en todo el volumen del tanque [54], definido en la ecuación 2.15.

$$Q_{ax}(y) = \int_0^{0.5T} \int_0^{2\pi} |V_{ax}^+| d\theta dr = \int_0^{0.5T} \int_0^{2\pi} |V_{ax}^-| d\theta dr \quad (2.15)$$

donde $Q_{ax}(y)$ es el flujo en $m^3 \cdot s^{-1}$ obtenido al integrar la velocidad axial positiva o negativa (V_{ax}^+ o V_{ax}^-) en la superficie transversal del tanque ubicada a la altura y . Debido al movimiento radial que induce el EAR observado en la **Fig. 2.4**, también se propone calcular el flujo radial definido en la ecuación 2.16.

$$Q_{rad}(r) = \int_0^{2\pi} \int_0^H |V_{rad}^+| dy d\theta = \int_0^{2\pi} \int_0^H |V_{rad}^-| dy d\theta \quad (2.16)$$

donde $Q_{rad}(r)$ es el flujo en $m^3 \cdot s^{-1}$ obtenido al integrar la velocidad radial positiva o negativa (V_{rad}^+ o V_{rad}^-) en la superficie radial del tanque ubicada en el radio r . $Q_{ax}(y)$ se calculó sobre diez superficies transversales (**Fig. 2.6 A**) y $Q_{rad}(r)$ sobre diez superficies concéntricas (**Fig. 2.6 B**).

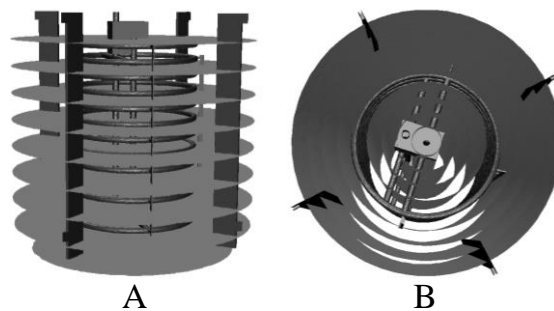


Figura 2.6. Superficies para calcular los flujos: (A) axiales y (B) radiales.

Como se aprecia en la **Fig. 2.7 A**, el perfil de $Q_{ax}(y)$ aumenta en magnitud al aumentar la velocidad de agitación, encontrando siempre su valor más bajo en el fondo del tanque ($y/H = 0.1$). Dos picos a de $Q_{ax}(y)$ están ubicados en y/H igual a 0.8 y 0.3, indicando que el flujo se divide axialmente en dos zonas de circulación principales. En la **Fig. 2.7 B** se observa que la magnitud de $Q_{rad}(r)$ aumenta a medida que alcanza la pared del tanque, alcanzando el valor más alto en $r/0.5T = 0.7$. Este perfil se debe a que las barras externas ubicadas en $r/0.5T = 0.52$ repelen el fluido hacia las paredes del tanque, generando altas velocidades entre los anillos y la pared del tanque, lo cual es consistente con las zonas de alta intensidad de turbulencia en el análisis local de Martínez. et al. [31]. Al contrastar los resultados obtenidos entre las simulaciones a los distintos alineamientos, se puede observar que para ambos caudales se obtienen valores más altos al colocar las barras externas de los deflectores a 45° , especialmente donde los caudales alcanzan sus valores máximos. Con base en los valores de la **Fig. 2.7** es posible calcular el flujo promedio axial ($Q_{V_{ax}}$) y el flujo promedio radial ($Q_{V_{rad}}$) usando las ecuaciones 2.17 y 2.18, respectivamente.

$$Q_{V_{ax}} = \frac{\int_0^H Q_{ax}(y) dy}{\int_0^H dy} \quad (2.17)$$

$$Q_{V_{rad}} = \frac{\int_0^{0.5T} Q_{rad}(r) dr}{\int_0^{0.5T} dr} \quad (2.18)$$

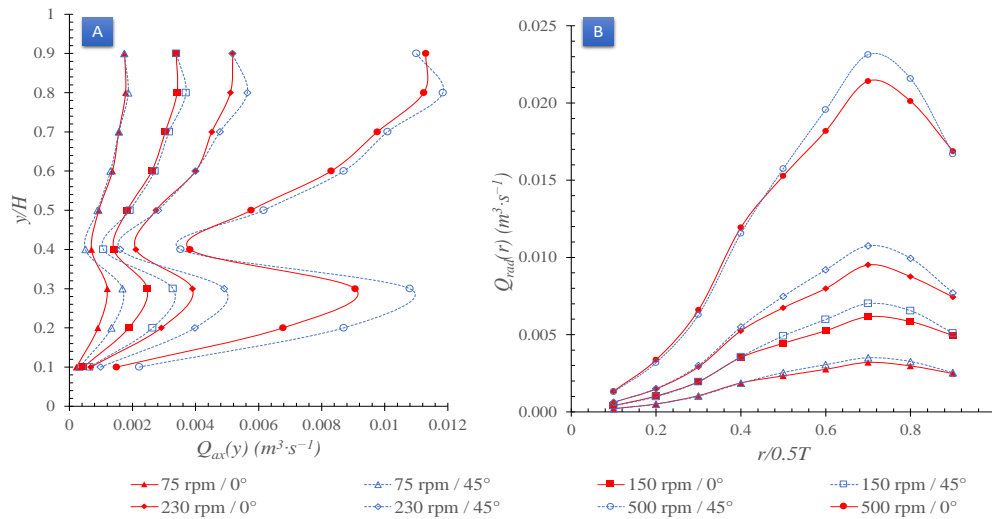


Figura 2.7. Perfiles de flujo (A) axial y (B) radial a diferentes velocidades de agitación obtenidas con las simulaciones MRF a los dos distintos alineamientos de 0° y 45° .

Para normalizar $Q_{V_{ax}}$ y $Q_{V_{rad}}$ los valores se dividen entre ND^3 , al realizar esta operación se obtienen los números de flujo axial ($N_{Q_{V_{ax}}}$) y radial ($N_{Q_{V_{rad}}}$), respectivamente, y se muestran en la

Tabla 2.3. El valor medio de $N_{Q_{V_{ax}}}$ disminuye a 230 rpm pero aumenta de nuevo a 500 rpm, mientras tanto, el valor medio de $N_{Q_{V_{rad}}}$ disminuye a partir de 230 rpm. La tendencia de ambos números indica que a altas velocidades ($N > 230$ rpm) no se puede mejorar la circulación del sistema. Como se observó en la **Fig. 2.7**, los valores de ambos flujos son mayores con las simulaciones a la posición de 45° , teniendo una diferencia promedio con las simulaciones a 0° de 8.6% para el flujo axial y de 7.0% para el flujo radial.

Tabla 2.3. Números de flujo axial y radial obtenidos a diferentes velocidades de agitación con las simulaciones a los dos distintos alineamientos (0° y 45°).

	0°	45°	Promedio	0°	45°	Promedio
N	$N_{Q_{V_{rad}}}$	$N_{Q_{V_{rad}}}$	$N_{Q_{V_{rad}}}$	$N_{Q_{V_{ax}}}$	$N_{Q_{V_{ax}}}$	$N_{Q_{V_{ax}}}$
rpm	-	-	-	-	-	-
75	0.56	0.60	0.58	0.34	0.36	0.35
150	0.54	0.59	0.57	0.33	0.36	0.35
230	0.54	0.59	0.56	0.33	0.36	0.34
500	0.56	0.58	0.57	0.33	0.35	0.34

Dividiendo el volumen del tanque entre los caudales promedio $Q_{V_{ax}}$, y $Q_{V_{rad}}$, se obtienen los tiempos de circulación axial y radial (t_{c-ax} y t_{c-rad}), respectivamente. La **Figura 2.8** muestra los tiempos de circulación axial y radial calculados con los valores generados por las simulaciones a 0° y 45° . Ambos tiempos de circulación muestran una tendencia de decaimiento logarítmico a medida que aumenta la velocidad de agitación, logrando t_{c-rad} más bajos con respecto a los t_{c-ax} . Este comportamiento en los tiempos de circulación indica que las partículas de fluido viajan más rápido por la sección radial del tanque que por la sección axial, manteniendo una diferencia de aproximadamente el 40% en todas las velocidades de agitación. Para comparar los tiempos de circulación axial obtenidos con el EAR con respecto a los reportados en otros sistemas de agitación, se calcula el producto $t_{c-ax} \cdot N$, obteniendo un valor promedio de 16.8 s. Este valor está en el rango del reportado para agitadores helicoidales ($14 < t_{c-ax} \cdot N < 18$) [54], mostrando que esta configuración de electrodo tiene capacidades similares a los dispositivos de mezclado usados convencionalmente.

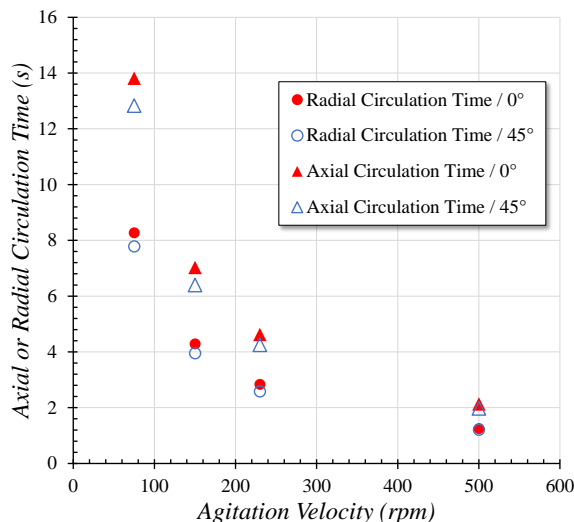


Figura 2.8. Tiempos de circulación axial y radial en función de la velocidad de agitación.

Al utilizar modelos tipo RANS, el número de potencia (N_P) generalmente se calcula usando la ecuación 2.19.

$$N_P = \frac{2\pi NM}{\rho N^3 D^5} \quad (2.19)$$

Donde M es el torque en N·m obtenido al integrar los esfuerzos normales y viscosos en la superficie de las paredes móviles usando el balance de momento angular. Otro número adicional importante para caracterizar los tanques agitados es el número de bombeo, que se define en la ecuación 2.20.

$$N_Q = \frac{Q}{ND^3} \quad (2.20)$$

Donde Q es el flujo en $m^3 \cdot s^{-1}$ que se obtiene al integrar la V_{rad}^+ sobre una superficie concéntrica que rodea el electrodo. El cociente de N_Q y N_P define la capacidad de bombeo (η_{pump}), un parámetro que indica cuánta energía de la que se suministra al sistema se utiliza para mover el fluido.

Tabla 2.4. Números de potencia y bombeo obtenidos a diferentes velocidades de agitación y con las simulaciones a diferentes alineamientos de las barras exteriores respecto a los deflectores.

N (rpm)	45°		0°		Promedio		
	N_P	N_Q	N_P	N_Q	N_P	N_Q	η_{pump}
75	4.79	0.84	4.28	0.74	4.53	0.79	0.17
150	4.63	0.81	4.29	0.72	4.46	0.77	0.17
230	4.57	0.81	4.26	0.71	4.42	0.76	0.17
500	4.53	0.79	4.31	0.75	4.42	0.77	0.17

Como se muestra en la **Tabla 2.4**, los valores de N_P varían en función de la posición de alineación, ya que a 75 rpm el valor es un 10% mayor a 45° , mientras que a 500 rpm el valor a 45° sigue siendo mayor en un 4.8%. Una tendencia similar ocurre con los valores de N_Q , aunque las diferencias son ligeramente mayores (12% a 75 rpm y 5% a 500 rpm). La dependencia de estos valores en función de la posición de alineación debe tenerse en cuenta en geometrías complejas al utilizar el enfoque MRF, ya que esto puede afectar las decisiones en el proceso de mejora del diseño utilizando herramientas CFD. Los valores promedio de N_P indican que a partir de 230 rpm se mantiene constante, algo que no ocurre con el N_Q promedio, ya que fluctúa ligeramente. Asimismo, los valores de η_{pump} permanecen constantes a medida que aumenta la velocidad de agitación, lo que sugiere que las capacidades de bombeo no se pueden mejorar al incrementar la velocidad del EAR. Sin embargo, el cálculo de N_Q solo considera el flujo radial descargado por el electrodo, lo cual es una desventaja para el flujo complejo que desarrolla este sistema, ya que, como se observa en la **Fig. 2.7 A**, este se divide axialmente en dos zonas de circulación. Este hecho evita que la relación entre N_Q y N_P descrita por el parámetro η_{pump} describa adecuadamente la eficiencia de este sistema. Por otro lado, el $N_{Q_{V_{ax}}}$ considera el transporte del fluido a través de estas diferentes zonas de circulación. Calculando el radio entre los valores medios de $N_{Q_{V_{ax}}}$ (**Tabla 2.3**) y N_P (**Tabla 2.4**), se obtuvo 0.0773, 0.0780, 0.0777 y 0.0772 para las velocidades de 75, 150, 230 y 500 rpm, respectivamente, lo que indica que la mejor eficiencia de las velocidades de agitación probadas se logra a 150 rpm. Este hecho concuerda con observaciones experimentales previas en la aplicación de este reactor electroquímico en la reducción de cromo hexavalente [29]. Otro aspecto interesante es que los valores de los parámetros promedio de la **Tabla 2.4** están en un orden similar a los reportados para impulsores radiales, por ejemplo, la turbina Rushton en un régimen turbulento reporta valores de números de potencia y bombeo en el rango de $4.13 < N_P < 6.07$ y $0.65 < N_Q < 0.75$, respectivamente [55], lo que da como resultado un rango de $0.12 < \eta_{pump} < 0.16$ para la capacidad de bombeo de este impulsor. Esto es particularmente importante ya que podría significar que las características de flujo de la Turbina Rushton, como el alto cizallamiento y los vórtices generados en las puntas de las palas, podrían aparecer en el flujo inducido por el EAR.

2.3.3 Análisis del patrón de flujo promedio

Para analizar cualitativamente el patrón desarrollado por el EAR, las líneas de corriente generadas a 150 rpm coloreadas por la velocidad axial para el alineamiento entre los deflectores y barras externas a 0° y 45° se muestran en la **Fig. 2.9 A** y **Fig. 2.9 B**, respectivamente. Como se puede apreciar, las barras externas del EAR son las que producen principalmente el movimiento del fluido impulsándolo hacia la pared lateral del tanque. Un aspecto interesante es la presencia de la corriente

axial positiva de color rosa proveniente de los bucles de circulación en el fondo del tanque hacia los bucles de circulación en la parte superior, como se muestra en la **Fig. 2.9 A**. Esta interacción entre los bucles de circulación superior e inferior no se predice con tal intensidad en el caso de la alineación de 45° (**Fig. 2.9 B**); porque en este caso el flujo está muy dominado por la corriente de descarga de las barras exteriores.

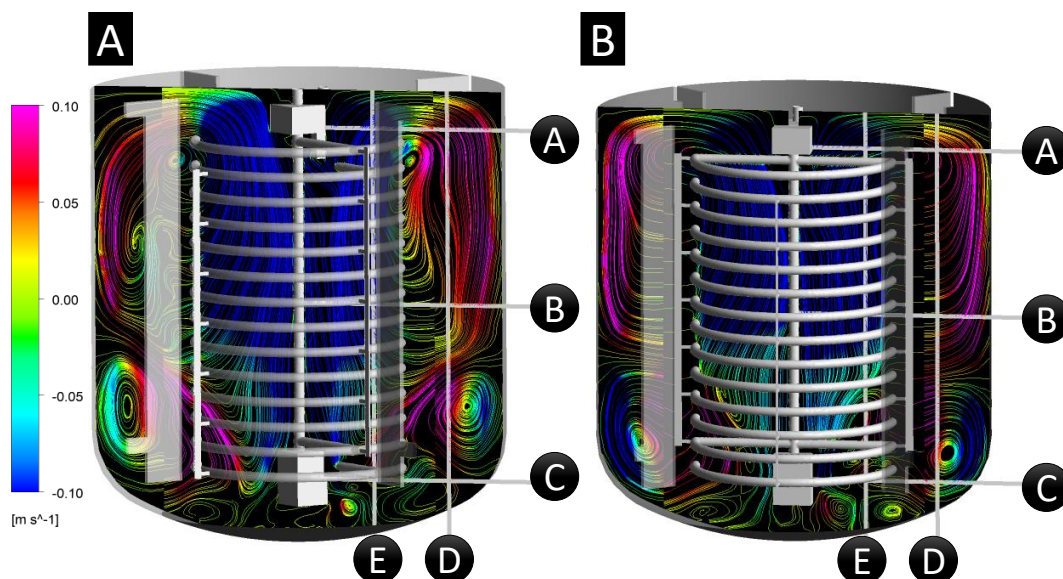


Figura 2.9. Líneas de corriente desarrolladas a 150 rpm coloreadas por la velocidad axial. (A) Alineamiento a 0° y (B) alineamiento a 45° .

La **Figura 2.10** muestra el detalle de los perfiles axiales muestreados en las líneas D (al exterior del electrodo) y E (al interior del electrodo) para mostrar el comportamiento del flujo alrededor de la superficie de los cátodos y ánodos. Como se ve, en el perfil de la velocidad radial de la **Fig. 2.10 D**, la velocidad radial alcanza su valor máximo a la altura de $y/H = 0.35$, y es justo ahí, donde el flujo se divide en dos principales bucles de recirculación laterales (**Fig. 2.9 B**). Los valores de velocidad radial de la **Fig. 2.10 D** a 45° de alineación fueron mayores con respecto a la alineación de 0° , debido a la presencia de las barras externas en el plano muestreado (**Fig. 2.9**). La velocidad axial en el perfil de la **Fig. 2.10 D** muestra dos picos que cambian de posición en función de la alineación. A 45° de alineación, los picos están ubicados en $y/H = 0.27$ e $y/H = 0.86$, teniendo ambos una magnitud de $0.08V_{tip}$, mientras que, a 0° de alineación, los picos se ubican ligeramente por encima, el primer pico en $y/H = 0.33$ y el segundo pico en $y/H = 0.88$ con una magnitud de $0.05V_{tip}$ y $0.07V_{tip}$, respectivamente. Estos picos representaban los límites de los dos bucles de recirculación laterales principales de la **Fig. 2.9**, los cuales visiblemente son diferentes en cada caso.

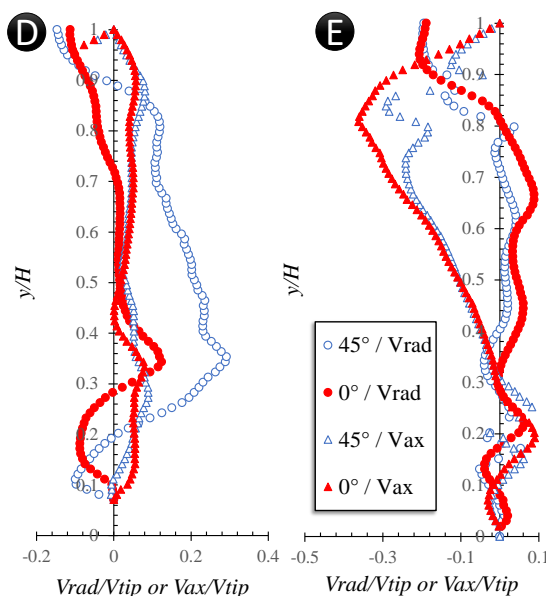


Figura 2.10. Perfiles axiales muestreados en la ubicación marcada de las líneas D y E de la **Fig. 2.8** de velocidad axial y radial.

La **Fig. 2.11** muestra el detalle de los perfiles radiales muestreados en las líneas A, B, C. La dirección de los dos bucles de recirculación laterales principales se puede inferir con los perfiles radiales de la **Fig. 2.11**. La velocidad axial de la **Fig. 2.11 B** es positiva fuera de los anillos ($x/0.5T > 0.52$) indicando que el fluido se transporta a la parte superior del tanque, mientras que dentro de los anillos ($x/0.5T < 0.52$) muestra una velocidad axial negativa. Los resultados obtenidos de las simulaciones en ambas alineaciones siguen la misma tendencia de velocidad axial. La velocidad radial de la **Fig. 2.11 B** en la alineación de 0° muestra velocidades positivas bajas con un pico en $x/0.5T = 0.5$, mientras que la alineación de 45° muestra un cambio brusco en $x/0.5T = 0.58$ debido al barrido de las barras externas. La tendencia de la velocidad axial de la **Fig. 2.11 A** es el mismo comportamiento que los perfiles de la **Fig. 2.11 B**, pero las velocidades negativas dentro del electrodo rotatorio fueron mayores ya que coinciden con la zona de succión del fluido. La velocidad radial de la **Fig. 2.11 A** es negativa, indicando que se produce la succión del fluido hacia adentro de los anillos. La velocidad radial de la **Fig. 2.11 A** en ambas alineaciones muestra una tendencia similar.

Por otro lado, los bucles de recirculación inferiores giran en la dirección opuesta a los superiores (líneas de corriente azules en la parte inferior de la pared del tanque de la **Fig. 2.9**). Dentro de los anillos, el flujo de descarga del bucle de recirculación superior domina hasta $y/H = 0.3$, donde las velocidades axiales y radiales son cercanas a cero (**Fig. 2.10 E**). Este hecho indica que las corrientes de la descarga del bucle de recirculación superior y las corrientes del bucle de recirculación inferior chocan, produciendo zonas de recirculación de baja velocidad axial (los pequeños bucles de

color amarillo en el fondo del tanque en la **Fig. 2.9**). Estas zonas de recirculación se conocen como zonas de estancamiento. Al comparar los perfiles de la velocidad axial que se muestran en la **Fig. 2.11 A y B** con respecto a los perfiles de la **Fig. 2.11 C**, se puede observar que la tendencia cambia drásticamente, ya que en esta última imagen existen valores negativos y positivos en el área exterior ($x/0.5T > 0.52$) e interior ($x/0.5T < 0.52$) de los anillos. Los picos de los valores de los perfiles de velocidad axial y radial de la **Fig. 2.11 C**, cambian fuertemente su posición en función de la alineación de las paredes estáticas con respecto a las paredes móviles, con lo que se puede inferir que las estructuras que allí se ubican, son complejas y tridimensionales. Este efecto también se observa en el fondo del tanque ($0 < y/H < 0.3$) en los perfiles axiales de la **Fig. 2.10**.

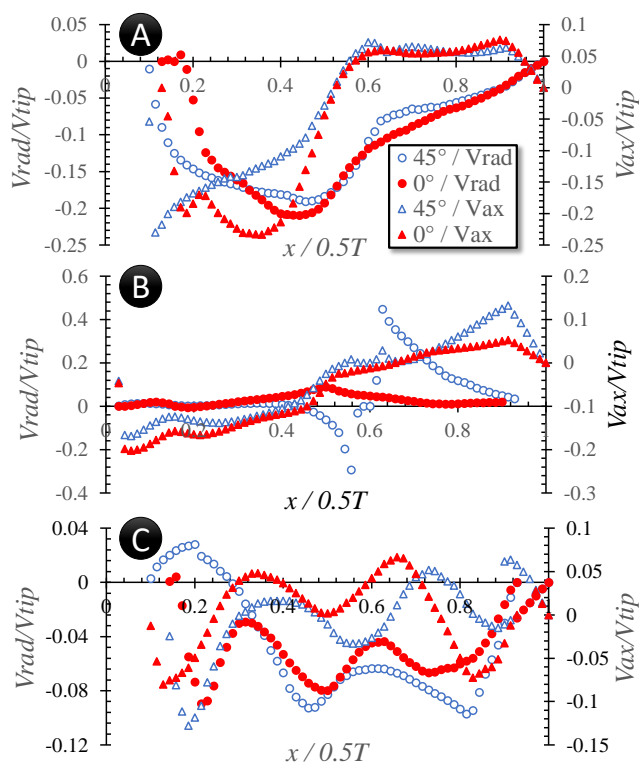


Figura 2.11. Perfiles radiales muestreados en la ubicación marcada de las líneas A, B y C de la **Fig. 2.8** de velocidad axial y radial.

La generación de las zonas de estancamiento puede explicar por qué, a pesar del aumento en la velocidad de agitación, el Q_{ax} no aumenta significativamente a la altura de $y/H = 0.1$ (**Fig. 2.7 A**). Este hecho también explica el comportamiento del reactor cuando este se evaluó experimentalmente para lograr la reducción electroquímica del cromo hexavalente, pues se encontró que al aumentar la velocidad de agitación más allá de 150 rpm, no se lograron reducciones considerables en el tiempo de tratamiento [29]. Además, los diferentes elementos integrados a la geometría, como barras internas

[32] o impulsores [33] en el interior de los anillos no lograron eliminar las zonas de estancamiento en el fondo del tanque, ya que no se consideró el flujo proveniente del bucle producido por el flujo radial.

2.3.4 Identificación de las áreas de alta turbulencia

Utilizando el modelo κ - ε realizable, es posible calcular la intensidad de la turbulencia (I). Al estimar I , es posible correlacionar los beneficios del macro mezclado en procesos electroquímicos, tal es el caso del proceso de hidrogenación de fenol electrocatalítico ya que se observó que la configuración hidráulica de la celda que promovió mayor I logró mejores rendimientos experimentales [56]. La intensidad de la turbulencia es la relación entre las fluctuaciones de velocidad causadas por el movimiento caótico turbulento y la velocidad promedio del flujo. Estas fluctuaciones de velocidad se calculan a partir de la energía cinética turbulenta (κ) como se muestra en la ecuación 2.21.

$$I = \frac{w_i}{U_i} = \frac{\sqrt{2/3\kappa}}{U_i} \quad (2.21)$$

Como regla general, una intensidad de turbulencia inferior al 10% se considera una intensidad de turbulencia baja, cuando supera el 15%, la intensidad de la turbulencia se considera alta [57]. En el histograma de la **Fig. 2.12** se puede ver que el pico de distribución se desplaza hacia la derecha a medida que aumenta la velocidad de agitación. A 75 rpm, el 100% de las celdas están por debajo del 10% de I . A 150 rpm, solo el 6% de las celdas superan el 15% de I , y aumentando la velocidad a 230 rpm, el 19% de las celdas superan el 15% de I . Cuando el reactor funciona a 500 rpm, el 3% de las celdas quedan por debajo del 15% de I . La diferencia entre la distribución de I entre la velocidad de agitación de 150 rpm y 230 rpm podría explicar lo observado experimentalmente por Mollinedo et al. [29] ya que solo hay una diferencia de 2 min entre los tiempos de electrólisis para lograr una reducción del 100% del cromo hexavalente de las aguas de enjuague de la industria de la galvanoplastia.

La **Fig. 2.13** muestra la distribución de I en el plano axial ubicado entre los deflectores con los resultados generados por las simulaciones de ambas alineaciones para observar los cambios en los valores locales. En ambas alineaciones, los valores más altos de I se ubican en la parte superior del EAR a las diferentes velocidades de agitación. Por otro lado, el fondo del tanque permanece con una I baja a pesar del aumento de rpm lo que denota una desconexión de las corrientes del flujo en la parte inferior al interior de los anillos. Las zonas de alta I mostradas en los contornos a 0° de alineación (**Fig. 2.13 A - D**) son menores que las zonas mostradas en las simulaciones a 45° (**Fig. 2.13 E - H**). La distribución de I se puede atribuir al hecho de que el campo de flujo congelado obtenido con la alineación de 45° está dominado por el flujo radial generado por las barras externas las cuales crean

una gran turbulencia en la periferia del electrodo. Por otro lado, el campo de flujo congelado predicho a 0° , el flujo generado por las barras externas es amortiguado por los deflectores provocando una disminución en las áreas de alta turbulencia en las zonas ubicadas junto a las barras externas.

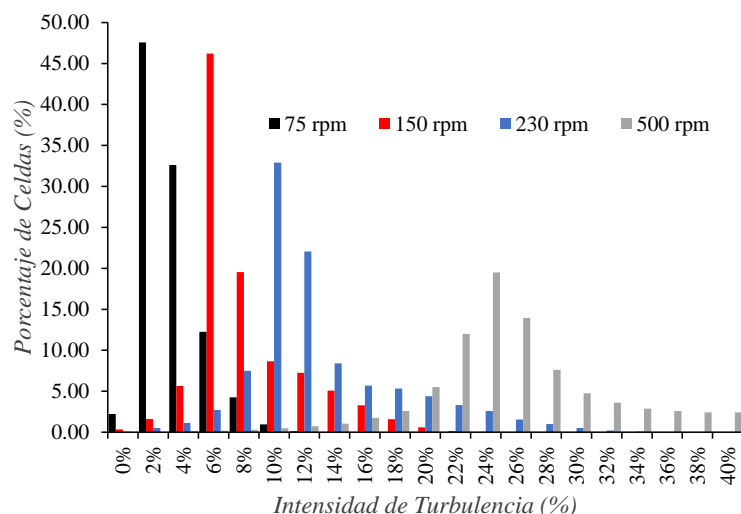


Fig. 2.12. Distribución de la intensidad turbulenta en el dominio computacional a las diferentes velocidades de agitación obtenidas con las simulaciones a 45° .

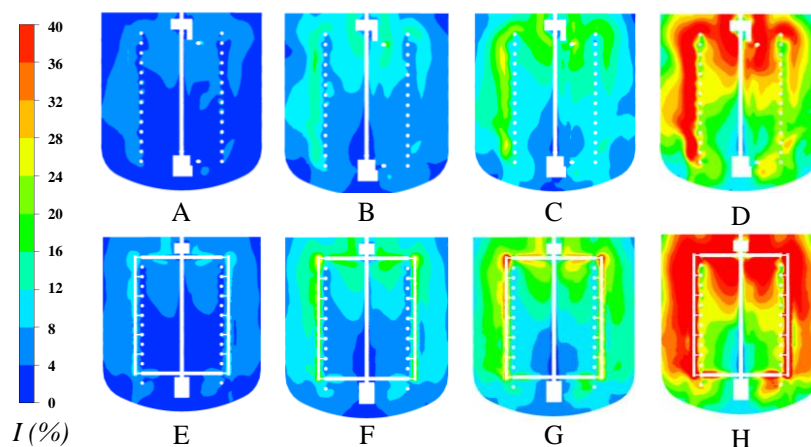


Fig. 2.13. Contornos de I en el plano axial ubicado entre deflectores. Alineación a 0° (A) 75 rpm, (B) 150 rpm, (C) 230 rpm y (D) 500 rpm. Alineación a 45° (E) 75 rpm, (F) 150 rpm, (G) 230 rpm y (H) 500 rpm.

Para mostrar las estructuras de las estelas de vórtice generadas por el electrodo rotatorio, se calculó el *criterio* Q , que se ha aplicado en diferentes sistemas de flujo incompresible para visualizar las regiones fluidas conectadas por el segundo término invariante del gradiente de velocidad. Aunque se sabe que los modelos RANS modelan todo el espectro de energía turbulenta, se ha informado que con ellos es posible predecir y visualizar las estructuras principales de los vórtices que se generan en

el fluido en los sistemas de tanques agitados [58]. El *criterio Q* se define en la ecuación 2.22, donde se aprecia que aquellas regiones donde prevalezca la magnitud de la vorticidad sobre la magnitud de la tasa de deformación serán las regiones consideradas para formar la estructura de la estela de vórtice [59].

$$Q = \frac{1}{2} (\|\omega\|^2 - \|S\|^2) > 0 \quad (2.22)$$

La **Figura 2.14** muestra la iso-superficie obtenida a la velocidad de agitación del electrodo a 500 rpm. Las iso-superficies generan estructuras tridimensionales que representan el valor límite, lo que permite la observación espacial de las áreas donde la variable está presente en esa magnitud. Es interesante notar que las estructuras de vórtice se desprenden de las puntas de las barras externas, que en el futuro podrían rediseñarse para reducir la disipación de energía. en esas áreas. Además, se puede observar que la agitación también genera vórtices en las barras internas superiores con zonas de alta intensidad de turbulencia, esto indica que estas barras actúan como un impulsor, ya que bombean el fluido hacia los anillos logrando los altos flujos axiales que se observaron en la **Fig. 2.7 A**, a la altura de $y/H = 0.8$. Desde el punto de vista del diseño, estas regiones de la geometría del electrodo se pueden mejorar para disipar menos energía y así lograr un aumento en la eficiencia hidráulica del EAR. Las simulaciones de MRF en la alineación de 0° muestran estructuras de vórtice más desarrolladas que las simulaciones a 45° . La diferencia se debe a que el campo de flujo congelado obtenido con la alineación a 0° está menos influenciado por el flujo de descarga de las barras exteriores, lo que permite describir mejor la interacción entre estructuras de circulación como se mostró en la **Fig. 2.9**.

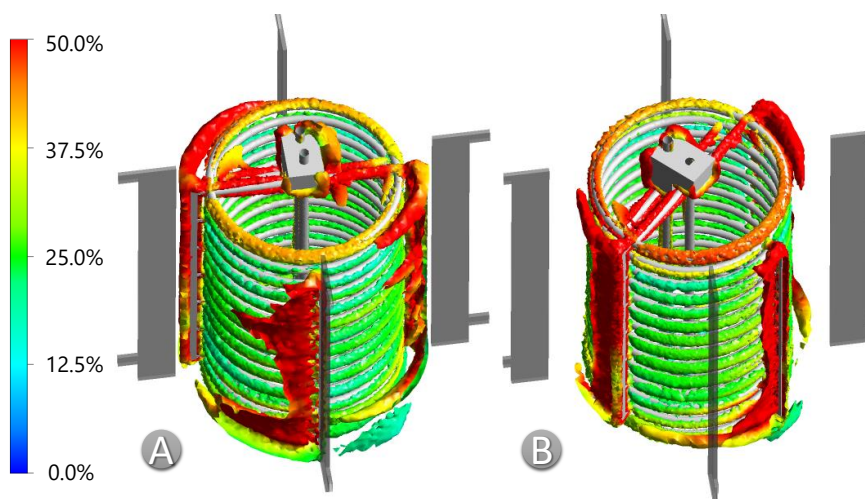


Fig. 2.14. Iso-superficies del *criterio Q* obtenidas con la simulación MRF a (A) 0° y (B) 45° a una velocidad de agitación de 500 rpm coloreadas por la intensidad de turbulencia, I (%). El valor límite es 4816 s^{-1} .

2.3.5 Tiempo de Mezclado

Esta sección presenta los resultados experimentales y de simulación para evaluar la mezcla de un trazador inerte a 150 rpm. La **Figura 2.15** muestra los valores experimentales promedio de las 15 pruebas, marcando la desviación estándar en cada punto por las barras de error. Como se ve en la **Fig. 2.15**, en un segundo, la simulación a 45° sobreestima ligeramente el rango de las medidas experimentales, mientras que a 0° la curva cae dentro del rango experimental. Entre 3 y 8 segundos, ambas simulaciones subestiman levemente los valores experimentales, siendo en este momento cuando el trazador tiende a la concentración final de la mezcla. Es posible observar que la subpredicción es levemente mayor en la simulación a 45° que en la simulación a 0° , lo que afecta el $\theta^{95\%}$ calculado para cada simulación, ya que como se muestra en la **Tabla 2.5**, la simulación a 45° predice el valor con mayor desviación experimental que la simulación a 0° . Sin embargo, el error experimental de ambas simulaciones (**Tabla 2.5**) está por debajo de los errores experimentales reportados para los sistemas de tanques agitados, ya que se ha reportado un error máximo del 20% [37].

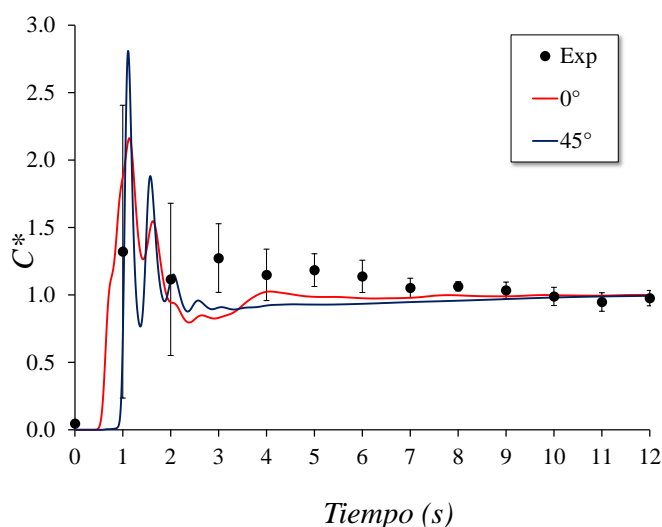


Fig. 2.15. Dinámica del trazador descrita por los experimentos y las simulaciones a 0° y 45° .

El error de la predicción del tiempo de mezclado respecto a los experimentos se atribuye principalmente en la literatura a la incapacidad de predecir adecuadamente la μ_t mediante modelos que asumen isotropía turbulenta como el modelo κ - ε realizable, ya que en la realidad se generan macro inestabilidades transitorias en el tanque entre los bucles de circulación que no son capturados por los modelos RANS [55]. No obstante, es bien conocido que la predicción del flujo medio mediante dichos modelos es buena y permite analizar las propiedades globales de la hidráulica con un buen

nivel de fiabilidad, manteniendo al mismo tiempo la ventaja de ingeniería de ahorrar en recursos computacionales [60].

Tabla 2.5. Tiempo de mezclado experimental y numérico, este último calculado con las simulaciones a diferentes alineamientos de las barras exteriores respecto a los deflectores.

	Alineamiento 45°	Alineamiento 0°	Promedio CFD	Experimental
$\theta^{95\%}$	10.46	9.13	9.80	8.6
Error	18%	6%	12%	-

Para explorar el detalle de la distribución del trazador en diferentes momentos, las gráficas de contorno de la fracción de masa del trazador en el plano axial entre deflectores se muestran en la **Fig. 2.16**. En el caso de 0° de alineación, a 0.5 s (**Fig. 2.16 A**), el trazador se transporta rápidamente al centro del tanque. Esto puede deberse a que el bucle superior está más influenciado por la velocidad axial negativa (**Fig. 2.9 A**). Por otro lado, en la alineación de 45°, a 0.5 s, el trazador se desplaza lentamente hacia el centro del tanque (**Fig. 2.16 D**) por la influencia de la componente radial (**Fig. 2.9 B**). Después de 2 s, el trazador se distribuye de manera más homogénea en el caso de 0° de alineación (**Fig. 2.16 B**), debido a que el campo de flujo está menos influenciado por la corriente de descarga de las barras exteriores y se observa una corriente de conexión entre la parte superior e inferior de los bucles de circulación, que aumentan el transporte convectivo del trazador. Al mismo tiempo, en el caso de 45° de alineación, el trazador se concentra en los bucles de circulación superiores (**Fig. 2.16 E**), ya que el campo de flujo congelado está dominado por el chorro de descarga de las barras exteriores, y generan bucles de circulación con poca conexión. Este comportamiento continúa hasta 4 s, donde el caso de alineación de 0° muestra una distribución del trazador en todo el plano axial (**Fig. 2.16 C**), y en el caso de alineación de 45°, hay una baja concentración del trazador en el fondo del tanque (zonas verdes, **Fig. 2.16 F**). La diferencia del campo de flujo congelado obtenido en ambas alineaciones provoca que el $\theta^{95\%}$ calculado con los datos de la simulación de alineación de 45° sea más largo que a 0° (Tabla 4). Los resultados muestran que $\theta^{95\%}$ a 0° está de acuerdo con los resultados experimentales (error 6%) en lugar de la alineación a 45°.

2.4 Conclusiones del capítulo

Del análisis del campo de flujo inducido por el electrodo de anillos rotatorios se pueden señalar varias conclusiones:

- Comparación entre modelos κ - ϵ : El modelo realizable muestra una mejor capacidad y estabilidad para predecir el flujo complejo inducido por el electrodo debido a las mejoras en su formulación con respecto a los otros dos modelos. Con este modelo se logra el análisis de la independencia de la malla respecto a los perfiles de flujo predichos.

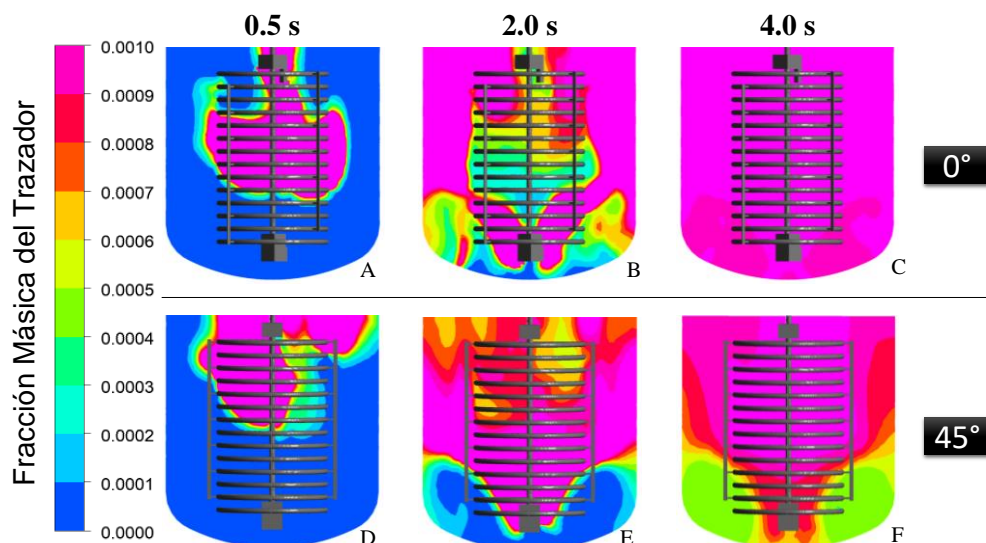


Fig. 2.16. Contornos de la fracción de masa del trazador en el plano axial entre deflectores en diferentes momentos. Simulación a 0° (A, B y C) y simulación a 45° (D, E y F).

- Análisis del patrón de flujo promedio: El patrón de flujo producido por el electrodo de anillos rotatorios es predominantemente radial, y es causado por las barras externas, ya que bombean el fluido hacia las paredes del tanque provocando la formación de cuatro bucles de circulación principales. Las barras internas promueven el flujo axial en el centro del tanque, provocando que las corrientes de los dos bucles inferiores colisionan con las descargadas por los bucles superiores, creando zonas de estancamiento en la parte inferior del reactor.

- Efecto de posición en las simulaciones de MRF: en el caso de la posición a 45°, las barras externas y los deflectores generan un campo de flujo congelado dominado por el flujo radial inducido por las barras exteriores, mientras que en la alineación 0° las corrientes radiales se amortiguan por la presencia de deflectores aun costado, permitiendo ver el desarrollo de otras estructuras en el flujo.

- Zonas con alta turbulencia: Las barras exteriores generan las zonas de alta turbulencia, que en un futuro podrían modificarse para mejorar el rendimiento hidráulico del electrodo y de ahí el rendimiento en el proceso electroquímico.

- Comparación de experimentos y simulaciones de tiempo de mezcla: La simulación a 45° sobre predice 18% el valor experimental de $\theta^{95\%}$, mientras que la simulación a 0° está en buena concordancia con los resultados experimentales (error 6%), lo que permite inferir que esta posición es la idónea para simular este sistema con el enfoque de los múltiples marcos de referencia.

CAPÍTULO 3

COMPARACIÓN DEL DESEMPEÑO DEL ELECTRODO DINÁMICO Y EL ELECTRODO ESTÁTICO

Publicado como: Juan A. Yáñez-Varela, Alejandro Alonzo-García, Israel González-Neria, Víctor Mendoza-Escamilla, Gabriela Rivadeneyra-Romero, Sergio A. Martínez-Delgadillo, Experimental and numerical evaluation of the performance of the electrochemical reactor operated with static and dynamic electrodes in the reduction of hexavalent chromium, Chemical Engineering Journal, Volume 390, 2020, 124575, ISSN 1385-8947, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124575>.

3 COMPARACIÓN DEL DESEMPEÑO DEL ELECTRODO DINÁMICO Y EL ELECTRODO ESTÁTICO

3.1 Introducción

Los reactores electroquímicos son una tecnología atractiva para mitigar los problemas ambientales porque su operación es flexible, fácil y segura. Además, al utilizar el reactivo limpio “el electrón” esta tecnología es más compatible con la normativa medioambiental vigente [61]. Los electrodos dinámicos se utilizan a menudo en reactores electroquímicos porque su movimiento aumenta la tasa de transferencia de masa y promueve el mezclado de la solución. Esta acción disminuye el grosor de la capa de difusión de Nernst mitigando efectos negativos en la operación del reactor como el fenómeno de pasivación del electrodo [62]. Una configuración estándar de electrodo dinámico es el electrodo de cilindro rotatorio, el cual se ha aplicado en el tratamiento de efluentes que contienen iones de metales pesados [44]. Una de las causas en la baja eficiencia del electrodo de cilindro rotatorio son las zonas de estancamiento desarrolladas por los vórtices de Taylor que se desarrollan entre la superficie del electrodo y las placas metálicas que se adjuntan para hacer el par ánodo cátodo, lo cual se ha observado en estudios donde analizan a detalle el flujo desarrollado alrededor de estas geometrías [45,63].

Con base en el diseño del electrodo de cilindro rotatorio, se han propuesto varios diseños de electrodos dinámicos para tratar de mejorar los puntos débiles de la configuración estándar. Por ejemplo, Samir-Naje y colaboradores [64] desarrollaron un ánodo en forma de impulsor con cátodos en forma de anillos para promover el flujo turbulento dentro de la celda de electrocoagulación. El objetivo era eliminar los contaminantes contenidos en las aguas residuales textiles. Ellos reportan un pico en la eficiencia de remoción cuando el impulsor funciona a 150 rpm (eliminación del 95% de la demanda química de oxígeno (DQO)). Sin embargo, operado a 250 rpm, no hubo mejora en la eficiencia. La no linealidad entre la eficiencia de remoción y la velocidad de agitación se atribuyó a la ruptura de los flóculos por las fuerzas de corte inducidas por la mayor velocidad de rotación del impulsor. Recientemente, Tian-Xi y colaboradores [65] propusieron un reactor de múltiples electrodos rotativos para electro-oxidar el fenol, e investigaron visualmente el efecto de pasivación debido a la formación de burbujas en la superficie del ánodo. El alto coeficiente de transferencia de masa del sistema mejoró 1.45 veces la tasa de degradación del fenol porque las burbujas se desprenden de la superficie del ánodo por el movimiento del electrodo.

Como se comentó previamente, en el caso de la reducción de Cr(VI) proveniente en aguas de enjuague de industrias galvanicas, se ha optado por aplicar reactores electroquímicos equipados con el electrodo de anillos rotatorios (EAR) para fomentar el mezclado. Sin embargo, como se demostró en el capítulo anterior, el EAR tiene algunas restricciones en sus capacidades de mezclado, pues la geometría provoca una baja eficiencia hidráulica a velocidades más altas que 150 rpm. Además, en el eje mecánico giratorio, esta configuración necesita un aislamiento especial para evitar el sobrecalentamiento debido al paso de la corriente eléctrica, lo que incrementa el costo en la manufactura del electrodo. Por lo previsto en trabajos previos, el diseño de electrodos dinámicos es un gran reto para los ingenieros electroquímicos, porque es necesario mantener un equilibrio entre los aspectos hidrodinámicos y electroquímicos, ya que se debe garantizar una mezcla eficiente de la solución con el área efectiva del electrodo lo más alta posible. En este capítulo se propone un enfoque alternativo, que consiste en incorporar electrodos estáticos en forma de deflectores al reactor electroquímico de mezcla completa, y utilizar impulsores convencionales para hacer circular el fluido en el tanque. La principal ventaja del electrodo estático es el incremento de la superficie del electrodo. Otra ventaja crucial en el sistema propuesto es el uso de impulsores, que mejoran la eficiencia hidráulica del tanque. Por lo tanto, en este capítulo se presenta la comparación del desempeño del reactor electroquímico de mezcla completa operado con electrodo estático y dinámico para reducir el Cr (VI). La comparación fue a 150 rpm, que es el punto de operación óptimo reportado para el EAR.

3.2 Metodología

3.2.1 Descripción de los reactores electroquímicos

El reactor consta de un recipiente cilíndrico de acero inoxidable con fondo cóncavo. El diámetro interno del tanque (T) es de 27 cm y el volumen de operación (V) fue de 16 L. El electrodo dinámico es el EAR, el cual se compone de siete ánodos y siete cátodos en forma de anillo colocados alternativamente con 1 cm de separación (**Fig. 3.1 A**). Este electrodo tiene un diámetro (D_E) de 0.14 m. El espacio libre entre el EAR y el fondo del tanque es de 3.5 cm. Cuatro deflectores convencionales fijados en las paredes del recipiente se colocan para evitar la formación del vórtice en la superficie del líquido. Para mayor referencia sobre la geometría del EAR se puede consultar la *sección 2.2.1*. Por otra parte, el electrodo estático está compuesto por ocho electrodos conectados de manera monopolar que también actúan como deflectores tubulares para interrumpir el flujo tangencial inducido por los impulsores (**Fig. 3.1 B**). Cada uno de los electro-deflectores (ED) está formado por dos barras de hierro de 6.3 mm de diámetro, y tienen 1 cm de distancia entre ánodo y cátodo. Este diseño está pensado en incrementar la circulación de la solución electrolítica en la coordenada axial del tanque, pues es bien conocido que los deflectores convencionales son agregados a tanques

agitados convencionales para evitar la rotación del fluido en la coordenada tangencial [66]. Este diseño de electro-deflectores evitaría la formación de zonas de estancamiento en el reactor y mejoraría la dispersión de las especies al promover la circulación del fluido. La agitación en este sistema es proporcionada por dos turbinas de palas inclinadas a 45° (PBT45, por sus siglas en inglés), las cuales cuentan con un diámetro (D_i) de $T/3$. El espacio entre los dos impulsores (S) es igual a D_i , y la distancia del impulsor inferior respecto al fondo del tanque es de $D_i/2$. La superficie total del electrodo dinámico y del electrodo estático fue de 0.15 m^2 y 0.2 m^2 , respectivamente.

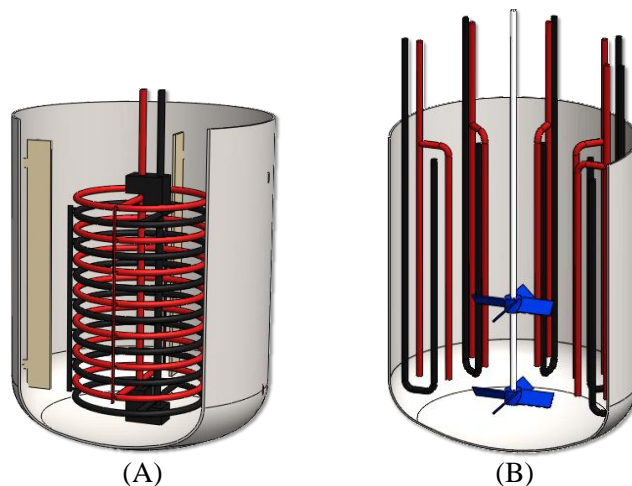


Figura 3.1. Sistemas de reactores electroquímicos. (A) Electrodo de anillos rotatorios y (B) Electro-deflectores tubulares. Las barras rojas actúan como cátodos y las barras negras actúan como ánodos; impulsores de color azul.

La comparación entre los sistemas equipados con el electrodo dinámico y el electrodo estático se realizó alrededor del punto de operación óptimo reportado para el EAR, es decir, a la velocidad de agitación de 150 rpm y una intensidad de corriente de 5 A [29]. Por lo tanto, en este capítulo se evaluará el desempeño del electrodo estático, es decir el sistema equipado con ED, en dos distintos puntos de operación. El primero corresponde a los impulsores girando a la misma velocidad de agitación que el sistema del EAR, mientras que el segundo corresponde a los impulsores girando a la velocidad de agitación que produce el mismo número de Reynolds (N_{Re}) del EAR, es decir, $N_{Re} = \rho N D_i^2 / \mu \approx 48 \times 10^3$. En el último caso, para igualar el N_{Re} producido por el EAR, se incrementó la velocidad de rotación de los impulsores a 362 rpm. En N_{Re} , N , ρ y μ son la velocidad de rotación en $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$, la densidad en $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ y la viscosidad dinámica del agua en $\text{Pa}\cdot\text{s}$ a 25°C , respectivamente. En el caso de D_i , i señala que el N_{Re} puede calcularse con D_E o D_I .

3.2.2 Modelo CFD

Para evaluar el desempeño hidrodinámico de ambos sistemas es necesario resolver las ecuaciones que rigen el transporte de momento y masa en todo volumen del reactor, para lo cual se utilizó el método de volumen finito con el software Ansys Fluent®. En ambos sistemas, el régimen de operación es netamente turbulento ($N_{Re} > 10^4$) de modo que para resolver el campo de presión y velocidad es necesario utilizar las ecuaciones RANS. Para resolver el término de los esfuerzos de Reynolds, se utilizó el modelo κ - ϵ realizable con funciones de pared estándar ya que como se ha demostrado, este enfoque tiene una buena eficiencia para resolver este tipo de problemas con mallas tetraédricas (ver *sección 2.2.3* y [67]). Para simular la rotación de los sistemas de agitación (electrodo dinámico y sistema de impulsores) se utilizó el modelo marcos de referencias múltiples, para lo cual se dividió el dominio en dos partes; la parte rotacional se envolvió en un cilindro y se tomó como el marco de referencia rotatorio (MRR) (cuerpos verdes, **Fig. 3.2**), y el resto del dominio se consideró como marco de referencia estático (MRE) (cuerpos grises, **Fig. 3.2**). Los detalles de la generación de la malla y de los aspectos de la simulación se dan en las siguientes tres secciones.

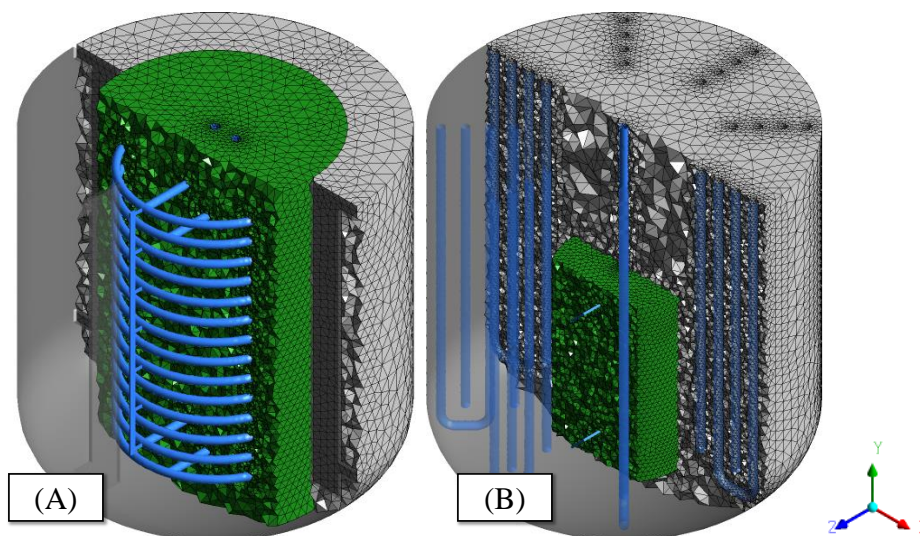


Figura 3.2. Vista isométrica de las mallas medias para los casos: (A) Electrodo de anillos rotatorios y (B) Electro-deflectores tubulares

3.2.3 Generación y estudio de independencia de la malla

El dominio geométrico se digitalizó en el módulo de Ansys Design Modeler®, para luego exportarlo al módulo Ansys Meshing®, con el fin de generar la malla numérica. La superficie compleja de las geometrías de los electrodos en 3D se delimitó utilizando el algoritmo de Delaunay para generar una malla no estructurada compuesta por elementos tetraédricos (**Fig. 3.2**). Para ambas configuraciones se realizaron tres mallas con un incremento de dos veces de la malla más gruesa ($r =$

2). Se prestó especial atención en lograr un valor bajo en el parámetro de oblicuidad para asegurar la máxima calidad geométrica posible de los elementos (**Tabla 3.1**).

Tabla 3.1. Características de las mallas generadas para ambos sistemas.

Número GCI	Caso – Malla	Número de Elementos	Max. Oblicuidad
3	EAR – Gruesa	700 595	0.84
2	EAR – Media	1 435 505	0.80
1	EAR – Fina	2 939 175	0.78
3	ED – Gruesa	527 156	0.79
2	ED – Media	1 057 306	0.78
1	ED – Fina	2 295 565	0.79

La prueba de independencia de la malla se realizó utilizando el índice de convergencia de la malla (GCI, por sus siglas en inglés) [68]. Para aplicar este índice, se procedió a resolver las mallas a 150 rpm con el procedimiento numérico descrito en la *sección 3.2.4*. Una vez resuelto el problema con cada malla, se tomó como parámetro respuesta (f), el torque, pues representa la integración de las fuerzas de presión y viscosas sobre las paredes móviles. Con estos datos es posible calcular el orden de convergencia de la solución (m) definido en la ecuación 3.1.

$$m = \ln \left(\frac{f_3 - f_2}{f_2 - f_1} \right) \frac{1}{\ln(r)} \quad (3.1)$$

donde f_i es el torque obtenido con el i -ésimo número de identificación de la malla mostrado en la **Tabla 3.1**. La extrapolación de Richardson permite predecir el “valor exacto” de f obtenido con un espaciado entre los nodos de la malla igual a cero mediante la siguiente expresión:

$$f_0 = f_1 + \frac{(f_1 - f_2)}{r^{m-1}} \quad (3.2)$$

Por lo tanto, el GCI se puede calcular con la ecuación 3.3 para indicar el cambio en la solución respecto al incremento en la resolución. Cuando hay tres soluciones disponibles, el valor del factor de seguridad (F_s) recomendado es de 1.25 [68,69].

$$GCI_{ij} = \frac{F_s}{r^{m-1}} \left| \frac{(f_i - f_j)}{f_i} \right| \quad (3.3)$$

Si el rango asintótico de convergencia es aproximadamente 1 (Ec. 3.4) es indicio que la solución de las mallas tiene el error esperado, por lo que con la malla 2 (mediana) es posible continuar con los cálculos.

$$asyR = \frac{GCI_{23}}{r^m GCI_{12}} \approx 1 \quad (3.4)$$

La **Tabla 3.2** muestra los resultados del análisis con el GCI. Se observa que el rango asintótico se alcanza para los dos distintos casos, lo que indica también que la malla media tiene suficiente resolución para resolver el campo de flujo.

Tabla 3.2. Parámetros de GCI para el estudio de independencia de la malla.

Caso	r	m	GCI_{12}	GCI_{23}	$asyR$
EAR	2	1.13	1.20%	2.60%	0.9887
ED	2	3.68	0.23%	3.00%	1.0221

3.2.4 Aspectos numéricos de la solución de estado estacionario

De acuerdo con el estudio de independencia de malla, la malla media en ambos casos contiene la resolución suficiente para continuar con el análisis. Por las condiciones de operación del reactor electroquímico, como la baja densidad de corriente ($< 33 \text{ A}\cdot\text{m}^2$), es posible asumir que no se liberan suficientes burbujas del electrodo para interrumpir el flujo generado por la agitación. Por lo tanto, es posible asumir que las perturbaciones del líquido provienen principalmente por la agitación mecánica, por lo que solo se consideró la fase líquida utilizando las propiedades estándar del agua a 25°C [26]. Las paredes internas del recipiente, como son los impulsores y electrodos se declararon con condición de no deslizamiento, mientras que, la superficie superior se asumió como una pared invicida debido a que se desprecia su deformación por la presencia de deflectores. La velocidad angular en las paredes móviles se estableció relativa al marco de referencia móvil. Se utilizó el algoritmo SIMPLE con la evaluación de gradiente Green-Gauss basada en el nodo para resolver el sistema de ecuaciones algebraicas resultante de la discretización.

Los cálculos numéricos que se realizaron para lograr el criterio de convergencia impuesto (10^{-5} en las variables de momento) se desarrollaron en dos pasos. Primero, durante 1500 iteraciones se utilizó el esquema estándar para presión, y el esquema *Firts Order Upwind* para el resto de variables, aplicando un valor de relajación de 0.5 para las variables de momento. Al finalizar las primeras 1500 iteraciones, el esquema utilizado se cambió para las variables de momento por el esquema QUICK y

se utilizó el esquema *Second Order Upwind* para el resto de las variables. Además, el parámetro de relajación se elevó a 0.7. El comportamiento de la solución también se monitorea siguiendo el valor promedio de presión dinámica en ambas regiones del dominio computacional, ya que al asegurar que este valor sea prácticamente constante, se declara que la solución alcanzó el estado estacionario. Por lo tanto, los cálculos fueron detenidos cuando estos monitores no variaron más allá del 5% durante 100 iteraciones seguidas. La dinámica de estos monitores de presión dinámica se muestra en la **Fig. 3.3**.

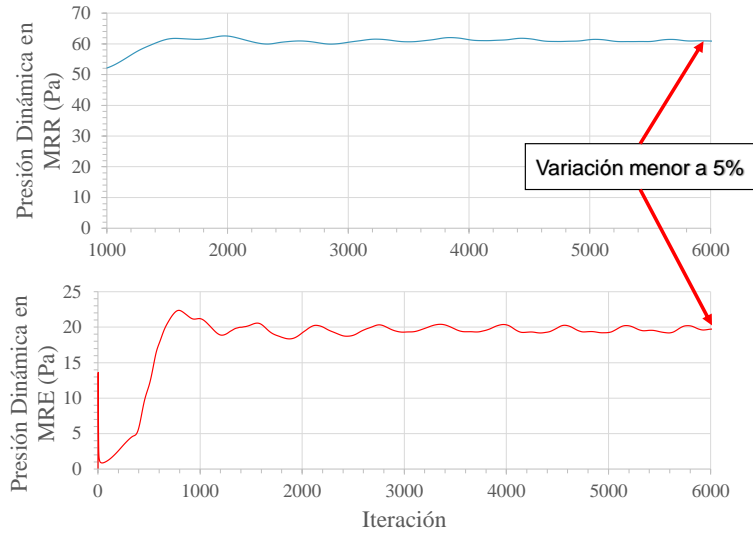


Figura 3.3. Variación de la presión dinámica promedio en las dos regiones del dominio computacional durante los cálculos.

3.2.5 Aspectos numéricos para la solución de estado transitorio

Para predecir el tiempo de mezclado con el modelo CFD, es necesario resolver el campo de concentración escalar no reactivo en estado transitorio mediante la ecuación de transporte de especies (Ec. 3.5).

$$\frac{\partial \rho \phi}{\partial t} + \nabla \rho \bar{\mathbf{U}} \phi = \nabla [(\Gamma + \Gamma_t) \nabla \phi] \quad (3.5)$$

donde ϕ es la fracción másica de la especie i (w_i), $\bar{\mathbf{U}}$ es el vector de velocidad promedio, ρ es la densidad del agua, Γ es la difusividad molecular de la mezcla, que se estableció con un valor de $10^{-9} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, valor estándar para líquidos, y Γ_t es la difusividad turbulenta. Para resolver la ecuación 3.5, se asume la hipótesis del *gradiente-difusión* descrita por la ecuación 3.6 [70].

$$\nabla \bar{\mathbf{u}} \phi = \Gamma_t \nabla \phi \quad (3.6)$$

De acuerdo con la ecuación 3.6, el flux turbulento del escalar es linealmente proporcional al gradiente escalar promedio, lo que implica que ambos campos vectoriales estarían alineados con una diferencia proporcional a Γ_t . Por lo tanto, para cerrar el sistema de ecuaciones es necesario especificar Γ_t , para lo cual en este trabajo se calcula a partir de la relación de viscosidad turbulenta (μ_t) y el número turbulento de Schmidt (σ_t) cuya definición es:

$$\sigma_t = \frac{\mu_t}{\rho\Gamma_t} \quad (3.7)$$

El valor σ_t en este trabajo se fijó en 0.7, ya que en sistemas de tanques agitados es el valor que se ha sugerido al comparar los resultados del modelo con resultados experimentales [71]. El trazador fue un material especificado por el usuario con las mismas propiedades del agua. Posteriormente se hizo un parche esférico de 10 mL con el centro ubicado a 0.08 m del centro del tanque y 0.01 m debajo de la superficie del líquido. El parche se utilizó para establecer como condición inicial la fracción másica del trazador igual a 1 en los elementos dentro de la esfera, mientras que en el resto del dominio la fracción másica del trazador se estableció igual a 0, es decir, en el resto del dominio el fluido es agua. La solución del estado estacionario de las ecuaciones RANS se utilizó como condición inicial del campo de velocidad para resolver el transporte escalar. Se utilizó el algoritmo de la Presión Implícita con Divisor de Operadores, (PISO, por sus siglas en inglés) para resolver las ecuaciones algebraicas resultantes de la discretización y se utilizó un esquema de segundo orden para la discretización del término temporal de la Ec. 3.5. El esquema PISO se utilizó para aprovechar su capacidad predictor-corrector para el término temporal y tener mayor robustez en la solución.

Para tener mayor certeza de los cálculos en estado transitorio, se realizó la verificación del tamaño del paso de tiempo utilizando tres diferentes tamaños. El caso de la configuración de electro-deflectores con impulsores girando a 362 rpm fue el utilizado para llevar a cabo esta exploración, debido a que en este caso tienen se tiene la mayor frecuencia de rotación de los impulsores. Los tamaños de pasos de tiempo evaluados fueron 0,01 s que corresponde a 22 grados de rotación, 0,001 s que corresponde a 2 grados de rotación y 0,0005 s que corresponde a 1 grado de rotación. La solución se obtuvo con 30 iteraciones máximas por cada paso de tiempo. El criterio de convergencia en cada paso de tiempo para la concentración fue 10^{-5} . La media de las fracciones másicas del trazador muestreada en los mismos cuatro puntos ubicados a diferentes alturas se muestra en la **Figura 3.4**.

De la **Figura 3.4**, es posible ver que los resultados obtenidos con los pasos más pequeños (0.001 s y 0.0005 s) son muy similares, pero el tiempo de cómputo necesario para obtener la solución con el tamaño de paso de 0.0005 s es el doble que el que requiere el tamaño de paso de 0.001 s. Además, en la **Figura 3.4**, es posible observar que los resultados con el paso de tiempo más grande

(0.01 s) solo difieren en el pico de concentración registrado a 1 s, pero a medida que el trazador se mezcla los perfiles tienden a ser similares. La diferencia entre el tiempo de mezclado calculado con los pasos de tiempo más grandes y más pequeños es solo del 2%, pero el costo computacional es mucho mayor. Con base en estos resultados, optamos por resolver todos los casos con el intervalo de tiempo de 0.01 s.

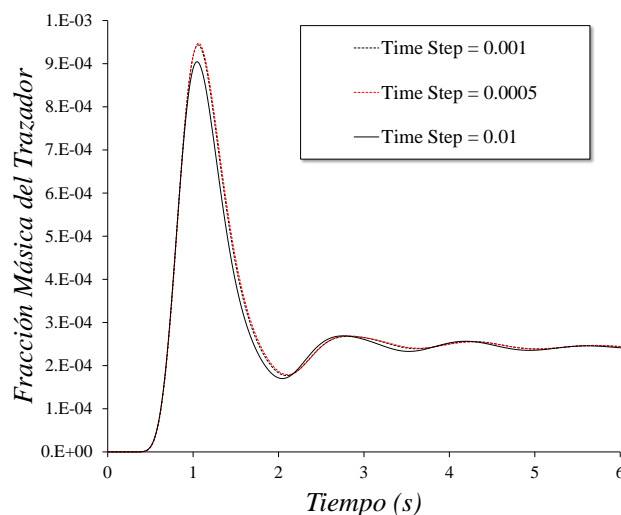


Figura 3.4. Verificación del tamaño de paso para la solución del caso de Electro-Deflectores con impulsores girando a 362 rpm. Las curvas muestran el promedio de la fracción másica en cuatro puntos.

En la solución de todos los casos, se definieron varios puntos, incluidas las ubicaciones de las sondas de conductividad durante el experimento (ver *sección 3.2.6*) para monitorear la fracción másica del trazador. Los datos se normalizaron para compararlos con los resultados experimentales de la siguiente manera:

$$c^*(t) = \frac{w_t(t)}{w_t(t_\infty)} \quad (3.8)$$

donde $c^*(t)$ es la concentración adimensional en el tiempo t , $w_t(t)$ es la fracción de masa del trazador en el tiempo t , y $w_t(t_\infty)$ es la fracción de masa del trazador final de la simulación (concentración homogénea).

3.2.6 Mediciones experimentales de tiempo de mezclado

Para validar el modelo CFD, se realizaron mediciones del tiempo de mezclado utilizando la técnica de conductividad. Durante estas mediciones, no se suministró corriente a los electrodos. Se utilizó una solución trazadora inerte preparada con KCl ($20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$). La inyección del trazador se hizo 1 cm por debajo de la superficie del líquido para evitar la resistencia de la tensión superficial. Se

fijaron dos sondas de conductividad a 45° en el lado izquierdo y derecho del punto de inyección. Los cambios de conductividad se registraron en línea utilizando el equipo multiparámetro Consort C3010. Las mediciones para calcular el tiempo de mezclado se repitieron diez veces. Los datos de la concentración se normalizaron de acuerdo a la ecuación 3.9:

$$c^*(t) = \frac{c(t) - c(t_0)}{c(t_\infty) - c(t_0)} \quad (3.9)$$

donde $c^*(t)$ es la concentración adimensional en el tiempo t , $c(t)$ es la concentración de KCl al mismo tiempo en $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $c(t_0)$ es la concentración de KCl al comienzo del experimento en $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, y $c(t_\infty)$ es la concentración final al final del experimento en $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Con estas concentraciones normalizadas, fue posible calcular la uniformidad como se muestra en la ecuación 3.10.

$$U = 1 - \frac{\sigma_{c^*(t)}}{\overline{c^*(t)}} \quad (3.10)$$

donde $\sigma_{c^*(t)}$ representa la desviación estándar de la concentración normalizada y $\overline{c^*(t)}$ la media de las diez mediciones de la concentración normalizada. Al tiempo donde la solución alcanza un 95% de uniformidad se declara como tiempo de mezclado ($\theta^{95\%}$).

3.2.7 Experimentos de reducción electroquímica del Cr(VI)

La reducción electroquímica se llevó a cabo para evaluar la tasa de reducción de Cr (VI) obtenida en los dos diferentes sistemas. Para este fin se preparó agua residual sintética con agua corriente y dicromato de potasio. La concentración inicial de Cr(VI) fue de $130 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. El pH fue ajustado a 2.0 unidades, con ácido sulfúrico. El material del electrodo en ambos sistemas fue el acero al carbón. Los electrodos se enjuagaron con una solución 3 M de ácido sulfúrico antes de las pruebas para limpiar las impurezas en la superficie del electrodo. El eje del sistema de impulsores se montó en un motor de velocidad variable con el cual se ajustó la velocidad de agitación deseada. La corriente fue suministrada por una fuente de alimentación de corriente directa y se mantuvo en $5 \pm 0.1 \text{ A}$ durante los experimentos. El voltaje se registró cada dos minutos durante la operación para calcular el consumo de energía de los electrodos (P_E). El pH se controló con una solución 3 M de ácido sulfúrico dosificado por una bomba peristáltica para mantener el parámetro en el rango de 2.0 ± 0.2 unidades. Se tomaron muestras en diferentes tiempos del tratamiento. Para cada muestra, se elevó el pH a 9.0 unidades para precipitar las especies de hidróxidos metálicos, dejando el Cr (VI) en el sobrenadante, midiendo su concentración por el método de difenilcarbazida [72]. El tiempo de tratamiento (t_i) se determinó cuando la concentración residual de Cr(VI) en el reactor era menor de $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, debido a que esa concentración es la concentración máxima permitida por la normativa ambiental mexicana [73].

3.3 Resultados y discusión

3.3.1 Validación del modelo CFD

En esta sección se muestra la comparación de los resultados sobre el tiempo de mezclado predichos por la simulación y los obtenidos con los experimentos. La dinámica del comportamiento del trazador en el caso del reactor electroquímico equipado con los electro-deflectores y el sistema con dos impulsores PBT45 es mostrada en la **Fig. 3.5**. El caso del EAR ya fue validado en capítulo anterior (ver *sección 2.3.5*). De la **Fig. 3.5** se aprecia que en ambas velocidades de agitación el modelo logra describir los resultados experimentales.

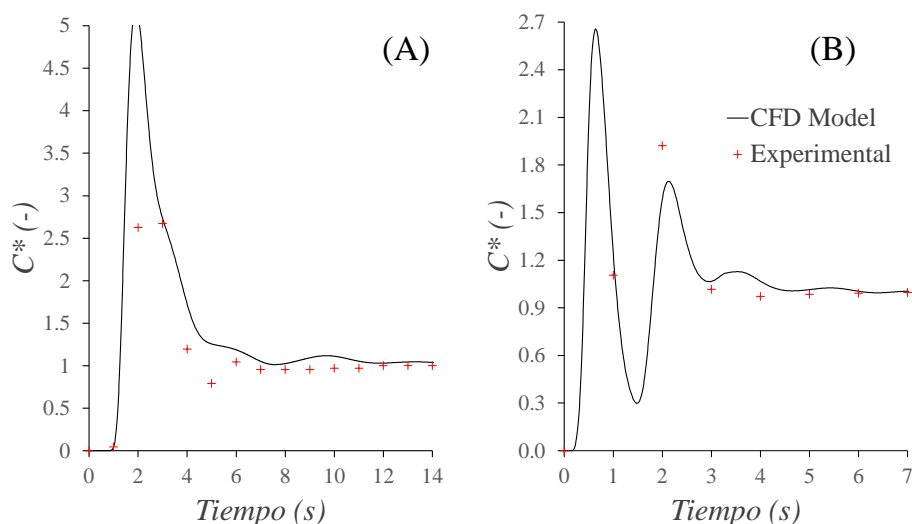


Fig. 3.5. Dinámica del trazador predicha por la simulación y obtenida con los experimentos en el caso de electro-deflectores con impulsores girando a **(A)** 150 rpm y **(B)** 362 rpm.

La buena predicción de la dinámica del trazador se refleja en el cálculo del tiempo de mezclado a la uniformidad del 95%. Como se observa en la **Tabla 3.3**, el error de los valores predichos por el modelo con respecto al experimento en ambos casos está por debajo del 6%. Este error experimental brinda buena confianza de los resultados del modelo CFD. La buena reproducibilidad de los resultados experimentales por parte del modelo puede atribuirse al tipo de flujo que se desarrolla en sistemas con impulsores PBT; previamente han reconocido altos niveles de anisotropía turbulenta en los vórtices desprendidos de la punta de los álabes, sin embargo, esta zona es lejana a la corriente principal de descarga del impulsor, dónde experimentalmente se ha demostrado la isotropía turbulenta en esta región del flujo [74]. Esta isotropía turbulenta es suficientemente bien reproducida por modelos RANS, como el modelo κ - ϵ realizable utilizado para simular el flujo desarrollado por el reactor electroquímico en este trabajo.

Tabla 3.3. Tiempos de mezclado calculados con el modelo y los resultados experimentales para el caso del reactor electroquímico con electro-deflectores e impulsores.

Sistema	Modelo CFD $\theta_{95\%}$ (s)	Experimental $\theta_{95\%}$ (s)	Error (%)
Electro-Deflectores			
$N = 150$ rpm	9.86	10.3 ± 1.1	4.8%
$N_{Re} = 2.0 \times 10^4$			
Electro-Deflectores			
$N = 362$ rpm	4.77	4.3 ± 0.5	6%
$N_{Re} = 4.8 \times 10^4$			

3.3.2 Comparación del patrón de flujo

Usando los resultados del estado estacionario obtenido con las mallas medianas se procede a analizar los patrones de flujo de cada configuración. En la **Fig. 3.6** se muestra el campo vectorial en el plano transversal a la altura adimensional de $y/H = 0.5$, de donde resalta que, para el EAR, el patrón de flujo es dominado por la velocidad tangencial y radial (**Fig. 3.6 C**) lo que demuestra que esta geometría promueve la rotación del fluido. En contraste, el patrón de flujo en el caso del ED (**Fig. 3.6 A y B**), muestra que el fluido tiende al centro del tanque atraído por la succión que genera el sistema de impulsores PBT45. Este hecho se debe a que los electro-deflectores disminuyen rápidamente la velocidad tangencial en la periferia del impulsor lo que demuestra su capacidad de impedir la rotación del fluido incluso a la velocidad de 362 rpm (**Fig. 3.6 B**).

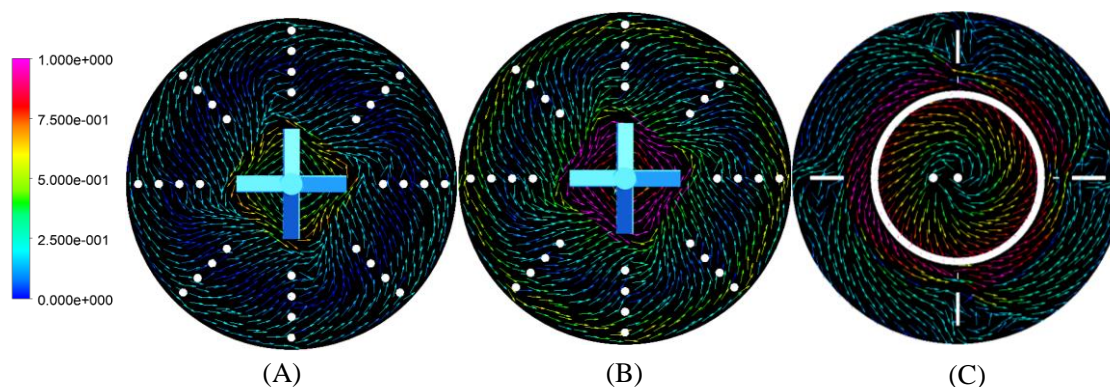


Fig. 3.6. Vectores de velocidad coloreados por la magnitud de velocidad en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ en el plano transversal a la altura de $z/H=0.5$: (A) ED a 150 rpm, (B) ED a 362 rpm y (C) EAR a 150 rpm.

Para visualizar el comportamiento de la velocidad a lo largo del tanque, en la **Fig. 3.7** se muestran los campos de velocidad en el plano axial. En el caso de los impulsores axiales con el ED (**Fig. 3.7 B y C**), el patrón de flujo se muestra predominantemente axial ya que el fluido baja

rápido por la succión de los impulsores, impactando con el fondo cóncavo para ascender por la zona aleada a las paredes laterales. Cuando la velocidad se incrementa a 362 rpm, la velocidad axial del bucle de circulación incrementa, llegando a cubrir en extensión casi toda la altura del tanque (círculo blanco, **Fig. 3.7 C**). No obstante, en la zona superior se observan vectores azules pues la velocidad se ve disminuida por la presencia de los electro-deflectores. En el caso del EAR, la tendencia del patrón de flujo es predominantemente radial, puesto que, como se discutió en el Capítulo 2, las barras exteriores que conectan a los anillos empujan al fluido hacia las paredes del tanque lo que permite que se formen dos bucles de circulación laterales (círculos blancos, **Fig. 3.7 A**). Otro aspecto importante es que en la zona inferior al electrodo se genera un choque entre el fluido que proviene de los dos bucles de circulación al exterior de los anillos y el flujo de descarga del electrodo rotatorio, lo que genera zonas de estancamiento en esa zona.

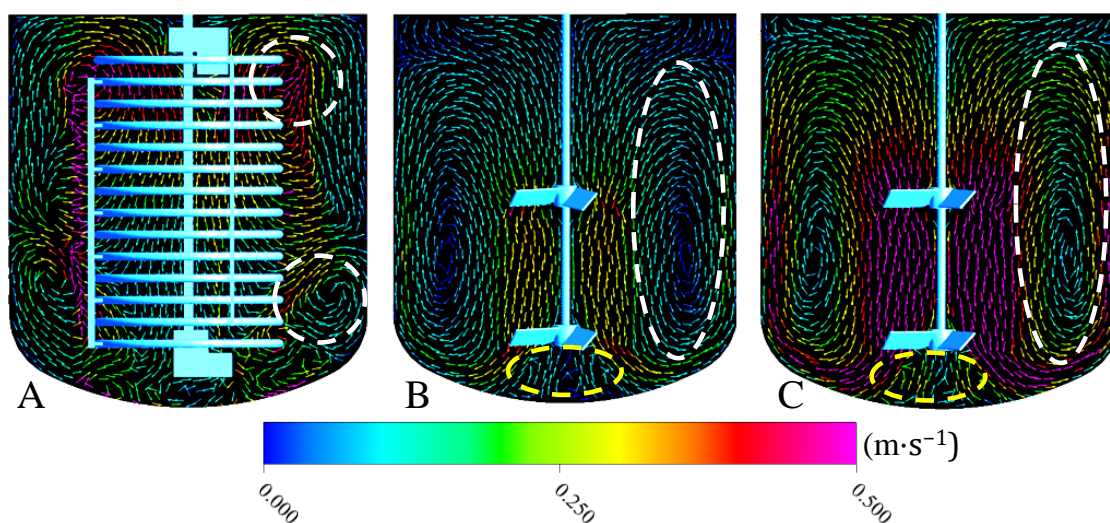


Fig. 3.7. Vectores de velocidad coloreados por la magnitud de velocidad en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ en el plano axial libre de deflectores: (A) EAR a 150 rpm, (B) ED a 150 rpm, y (C) ED a 362 rpm.

Para cuantificar el comportamiento hidráulico de los distintos arreglos, se calculó el $Q_{ax}(y)$, asimismo este resultado se normaliza dividiendo entre ND^3 para obtener el número de flujo axial ($N_{Q_{ax}}$), los perfiles de estos parámetros se muestran en la **Fig. 3.8**. Como se aprecia, el EAR produce mayor flujo axial en la parte superior del tanque ($y/H > 0.85$) debido a la succión del fluido por la parte superior del electrodo que generan las barras internas de geometría del electrodo (**Fig. 3.7 A**). A la altura adimensional de $y/H = 0.4$, la circulación axial decae, pues el flujo se desvía radialmente hacia las paredes laterales del tanque. El flujo axial vuelve a aumentar a $y/H = 0.3$ porque comienza a dominar el flujo axial negativo producido por el bucle de circulación inferior, pero su magnitud decae drásticamente a medida que se desplaza hacia el fondo del tanque.

En el caso de la configuración con ED, el flujo axial presenta un perfil parabólico con un pico en $y/H = 0.4$. El bombeo axial del impulsor superior y el efecto de succión del inferior provoca el pico, pues está ubicado entre los impulsores. Una tendencia similar aparece cuando el sistema con ED opera al mismo N_{Re} que el EAR (362 rpm), pero los valores de $Q_{ax}(y)$ tienen un incremento del 59% (**Fig. 3.8 A**). Los perfiles del N_{Qax} del sistema con ED tienen la misma magnitud en la parte inferior del tanque ($y/H < 0.4$), pues el flujo axial producido es proporcional a la velocidad de rotación del impulsor, manteniendo la relación entre el $Q_{ax}(y)$ y N , casi igual a las dos velocidades de agitación (**Fig. 3.8 B**). El perfil a 150 rpm tiene valores más bajos en la zona superior del tanque en comparación con 362 rpm, debido a la pérdida de la velocidad ascendente observada en el campo de velocidad que reduce la altura del bucle formado (círculos blancos, **Fig. 3.7 B y C**).

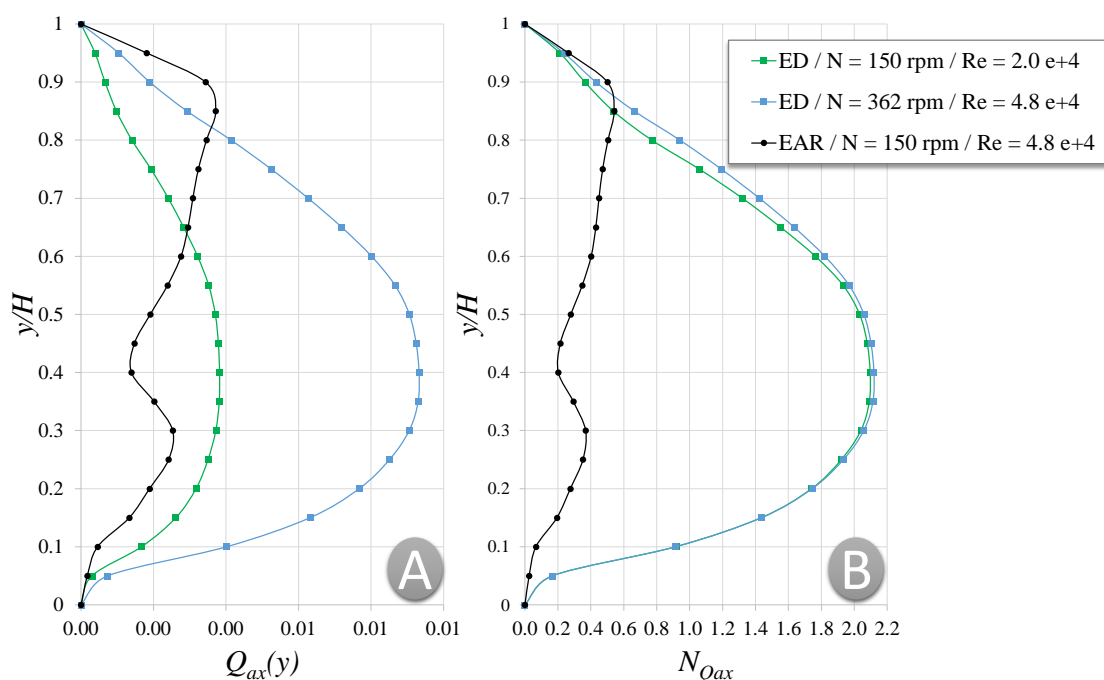


Fig. 3.8. Perfiles de (A) flujo axial y (B) número de flujo axial en función de altura del tanque.

En la **Tabla 3.4** se presentan los valores promedio de los perfiles de la **Fig. 3.8**, para caracterizar de forma global cada sistema. El primer aspecto que resalta es el incremento en 12% del $Q_{ax}(y)$ cuando el sistema está equipado con el ED e impulsores opera a la misma velocidad que el EAR, y en un 64% cuando se opera al mismo N_{Re} . Este mismo comportamiento se refleja en el valor de N_{Qax} que está en un orden de magnitud mayor en el caso del reactor equipado con ED. Por otro lado, el tiempo de circulación axial no se reduce significativamente (0.72 s) por el sistema ED a la misma N , pero disminuye 4.4 s cuando la velocidad de los impulsores aumenta a 362 rpm. Por lo tanto, a partir de ambas comparaciones, se puede considerar que el reactor con ED e impulsores

incrementa considerablemente la circulación del fluido y el bombeo en comparación con el reactor con el EAR.

Tabla 3.4. Parámetros globales de flujo axial.

Parámetro	Sistema		
	EAR	ED	ED
	$N = 150 \text{ rpm};$	$N = 150 \text{ rpm};$	$N = 362 \text{ rpm};$
	$N_{Re} = 4.8 \times 10^4$	$N_{Re} = 2.0 \times 10^4$	$N_{Re} = 4.8 \times 10^4$
$Q_{ax}(y) \text{ (m}^3 \text{ s}^{-1}\text{)}$	0.0022	0.0025	0.0062
N_{Qax}	0.32	1.37	1.41
$t_{c-ax} \text{ (s)}$	6.85	6.13	2.45

3.3.3 Eficiencia hidráulica

Para explorar a detalle cómo se distribuyen los esfuerzos en las paredes de los sistemas de agitación, la **Tabla 3.5** desglosa la potencia consumida por la agitación (P_A) calculada a partir del torque (M), como se muestra en la ecuación 3.11.

$$P_A = 2\pi NM \tag{3.11}$$

De la **Tabla 3.5** se observa que en el EAR, las barras exteriores a los anillos consumen el 86% de la potencia total, lo que permite inferir que esta sección aporta la mayor parte de la energía al fluido. Lo anterior se puede corroborar en el gráfico de la **Fig. 3.9**, ya que esta sección de la geometría concentra los valores más altos de disipación de energía. Asimismo, las barras internas ubicadas en la parte superior del EAR se muestran como regiones altamente disipativas, lo que se puede atribuir a que esta parte de la geometría es la que fomenta la succión del fluido hacia el interior del electrodo (**Fig. 3.7 A**). Por el contrario, en la parte inferior del tanque, las barras internas no muestran una gran disipación de energía, pues ahí es la zona de estancamiento del fluido (**Fig. 3.7 A**).

En el caso del sistema con ED, los impulsores PBT45 son los que agitan el fluido. A la velocidad de agitación de 150 rpm, el impulsor inferior demanda solo un 0.82% más de energía que el impulsor superior, pero cuando la velocidad del impulsor aumenta a 362 rpm, la diferencia en el consumo de energía aumenta en 2.5% (**Tabla 3.5**). Esta tendencia se atribuye a que el flujo que descarga el impulsor inferior choca con el fondo cóncavo del tanque generando un reflujo que se opone a las corrientes de descarga (óvalos amarillos, **Fig. 3.7 B y C**) y que aumenta en magnitud

conforme la velocidad de agitación. Como se muestra en la **Tabla 3.5**, el N_P para cada impulsor PBT45 es menor que 1.27, el cual es el valor reportado para tanques agitados con un solo impulsor PBT45 [75]. Los valores bajos de N_P para cada impulsor se atribuyen a la distancia que hay entre impulsores ($S=D$), pues esta separación parece favorecer la conexión entre los impulsores. Esta conexión es a través de que el flujo de descarga del impulsor superior alimenta al impulsor inferior, disminuyendo la energía necesaria para succionar el fluido. El N_P permanece constante a pesar del aumento en la velocidad de agitación porque en régimen turbulento este parámetro es independiente del N_{Re} . El consumo de energía en el caso de los impulsores PBT45 es menor que en el EAR, teniendo una reducción del 95% y 33% para las velocidades de 150 rpm y 362 rpm, respectivamente.

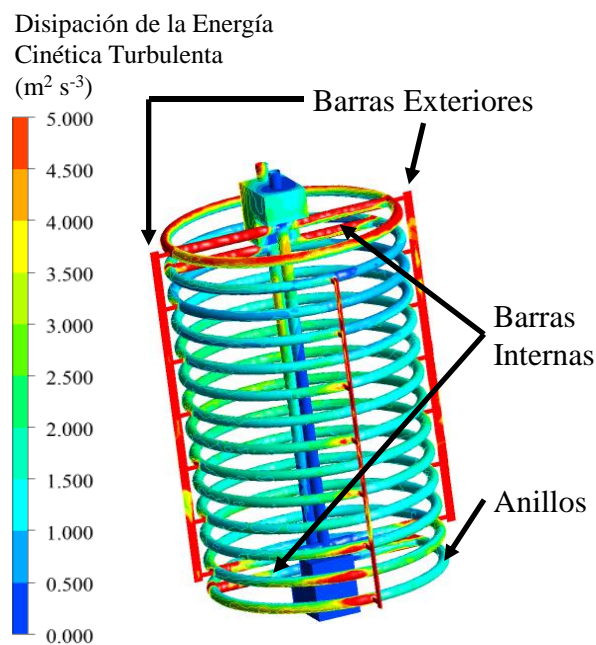


Fig. 3.9. Contorno de la disipación energía cinética turbulenta sobre la superficie del EAR.

El flujo característico del sistema de agitación se reporta como, el número de bombeo (N_Q), el cual es también calculado y se presenta en la quinta columna de la **Tabla 3.5**. En el caso de los impulsores PBT45, el flujo de descarga (Q) se calcula como la integral de las velocidades axiales negativas en una superficie ubicada a la altura de las paredes inferiores de los impulsores, mientras que en el caso de EAR, Q es la integral de las velocidades radiales positivas en una superficie concéntrica que envuelve las paredes del EAR. La última columna de la **Tabla 3.5** muestra la efectividad del bombeo (η_Q), la cual se define como la relación entre el número de bombeo y el número de potencia ($\eta_Q = N_Q/N_P$). El EAR muestra la eficiencia hidráulica más baja porque el consumo de energía es mayor que la capacidad de bombeo. En contraste, el uso de impulsores PBT45

junto con ED mejora el η_Q en un 86% al aprovechar mejor la energía que se inserta al sistema para provocar el movimiento del fluido.

Tabla 3.5. Parámetros de eficiencia hidráulica de los sistemas de agitación.

Sistema	Superficie	P_A (W)	N_p	N_Q	η_Q
EAR	Anillos	0.4899	3.70	-	-
$N = 150$ rpm	Barras	3.1010	0.58	-	-
$N_{Re} = 4.8 \times 10^4$	Total	3.5908	4.28	0.51	0.12
ED	PBT45-Inferior	0.0845	0.92	0.62	0.67
$N = 150$ rpm	PBT45-Superior	0.0838	0.91	0.84	0.92
$N_{Re} = 2.0 \times 10^4$	Total	0.1683	1.83	1.46	0.80
ED	PBT45-Inferior	1.2021	0.92	0.62	0.67
$N = 362$ rpm	PBT45-Superior	1.1716	0.91	0.85	0.94
$N_{Re} = 4.8 \times 10^4$	Total	2.3737	1.83	1.47	0.80

3.3.4 Capacidad de homogeneización

Para conocer que sistema ofrece mejor capacidad de homogeneizar la solución del tanque se evaluó el tiempo de mezclado. La **Fig. 3.10** muestra los perfiles de uniformidad calculados para cada caso, y con una línea roja se indica la uniformidad del 95%, pues a esa uniformidad se considera mezclada la solución. Los perfiles que presentan un retraso en llegar a uniformidades positivas son los de los sistemas girando a la misma N . Después se observa que a partir de 1 s la dinámica de la uniformidad es parecida en los casos que operan al mismo N_{Re} , alcanzando ambos perfiles el 95% de uniformidad cerca de los 5 s. Sin embargo, la uniformidad del caso con el EAR decae nuevamente por debajo de 95% después de los 6 s. También se observa que el caso con ED e impulsores girando a 150 rpm tarda más tiempo en establecerse por encima del 95%. El tiempo de mezclado para el EAR fue de 7.48 s, mientras que para el sistema con ED e impulsores PBT45 fue de 9.86 s y 4.77 s para las velocidades de agitación de 150 rpm y 362 rpm, respectivamente. Es importante resaltar que, aunque se observa una dinámica similar de la uniformidad, el EAR tarda 2.71 s más en llegar a una uniformidad constante por arriba del 95% que el sistema con ED operando a el mismo N_{Re} lo que se puede atribuir a las mejoras en la eficiencia hidráulica discutidas en la sección anterior. Este hecho

se invierte cuando el sistema con ED e impulsores PBT45 operan a la misma N , pues la diferencia entre los tiempos de mezclado está en el mismo orden (2.38 s).

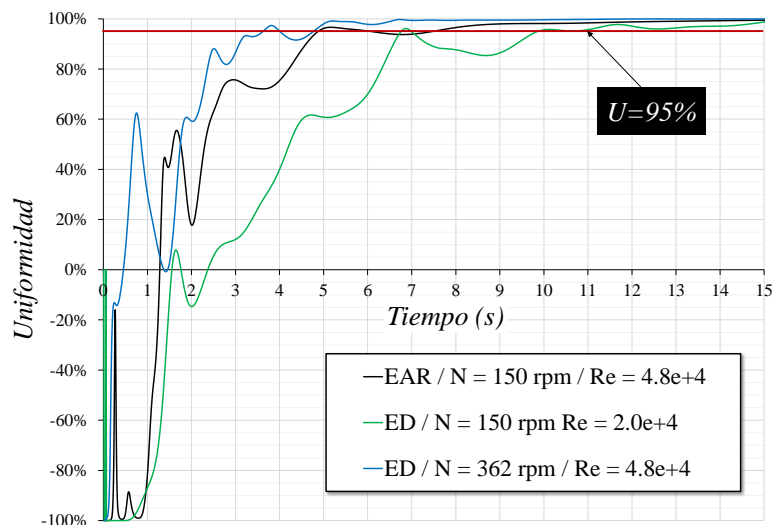


Fig. 3.10. Perfiles de uniformidad.

Para explorar el detalle de la distribución del trazador, la **Fig. 3.11** muestra los gráficos de contorno en diferentes instantes después de la inyección del trazador. El EAR succiona el trazador rápidamente desde el punto de inyección al centro del tanque (**Fig. 3.11 A**), para después de 2 s expulsar el trazador hacia la periferia de los anillos (**Fig. 3.11 D**). Después de tres segundos, el trazador se concentra en la parte superior e inferior del tanque debido a la desconexión de los bucles de circulación discutida en el capítulo anterior (**Fig. 3.11 G**). En el caso de los ED e impulsores PBT45 girando a 150 rpm, el trazador es succionado bruscamente por el impulsor superior a los 0.5 s (**Fig. 3.11 B**), para posteriormente descargarlo por el impulsor inferior, lo que desarrolla una corriente principal que concentra el trazador hasta los 2 s (**Fig. 3.11 E**) y 3 s (**Fig. 3.11 H**) en el centro del tanque. Cuando la velocidad de los impulsores es de 362 rpm, el trazador desciende rápidamente al fondo del tanque (**Fig. 3.11 C**) y sube por la sección cercana a las paredes laterales del tanque (**Fig. 3.11 H**). La alta circulación axial del sistema a esta velocidad de agitación permite lograr una alta uniformidad (86%) a los 3 s (**Fig. 3.11 I**). Esto permite inferir que la capacidad de mezclado del sistema con ED e impulsores PBT45 es similar a la del EAR cuando se opera a la misma N , sin embargo, al operar los impulsores al mismo N_{Re} la capacidad de homogeneización se incrementa en 36% lo que tendría un impacto positivo en la capacidad de transferencia de masa del reactor electroquímico de mezcla completa.

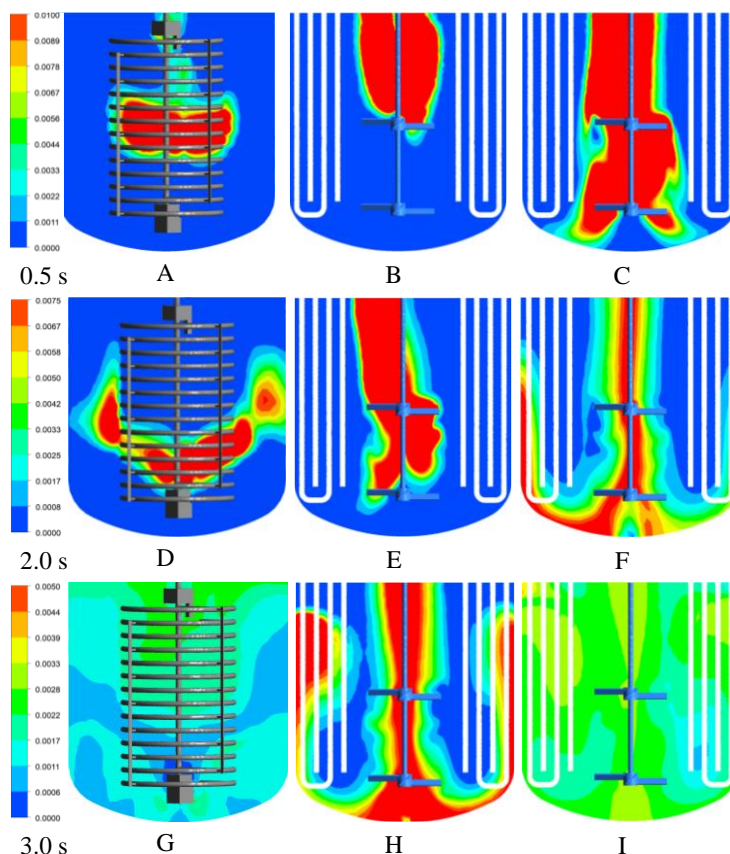


Figura 3.11. Contornos de la fracción másica del trazador en diferentes momentos después de la inyección. **A, D y G** son el campo inducido por RRE a 150 rpm ($N_{Re} = 4.8 \times 10^4$). **B, E y H** son el campo inducido por ED a 150 rpm ($N_{Re} = 2.0 \times 10^4$). **C, F e I** son los campos inducidos por ED a 362 rpm ($N_{Re} = 4.8 \times 10^4$).

3.3.5 Reducción electroquímica de cromo hexavalente

Esta sección muestra los resultados experimentales en los sistemas probados en este capítulo en cuanto a la tasa de reducción de Cr(VI). La **Fig. 3.12** muestra los resultados experimentales de la reducción de Cr (VI), dónde se observa que el tiempo necesario para llegar a concentraciones permitidas por la normatividad ($< 0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) fue de 38 min para el EAR, mientras que para el sistema con ED e impulsores a la misma velocidad de agitación fue de 37 min y al mismo N_{Re} (362 rpm), fue de 30 min. Es interesante notar que el tiempo de electrólisis necesario para reducir el Cr(VI) presente en el sistema tiene una tendencia similar a los tiempos de circulación axial (t_{c-ax}) que producen en el fluido los sistemas de agitación (**Tabla 3.4**). Por ejemplo, la diferencia que hay entre desempeño del EAR con respecto a los ED con impulsores PBT45 operando a la misma N , es muy pequeña, pues solo se reduce el tiempo de electrólisis en 1 min, al igual que el tiempo de circulación solo es reducido en 0.72 s. Pero cuando los impulsores operan al mismo N_{Re} se incrementa el t_{c-ax} lo que se traduce en un tiempo de electrólisis más corto. La similitud entre el desempeño de los sistemas a la misma N

puede asociarse también a que a pesar de que el EAR logra un tiempo de mezclado menor, la poca conexión entre las regiones de circulación superior e inferior del tanque no logran distribuir en todo el volumen del tanque las especies involucradas en el proceso (**Fig. 3.11 G**), en contraste el sistema con ED, logra una distribución más uniforme, pero en un menor tiempo (**Fig. 3.11 H**). Por ello cuando se incrementa la velocidad de agitación de los impulsores PBT45 la tasa de reducción se incrementa.

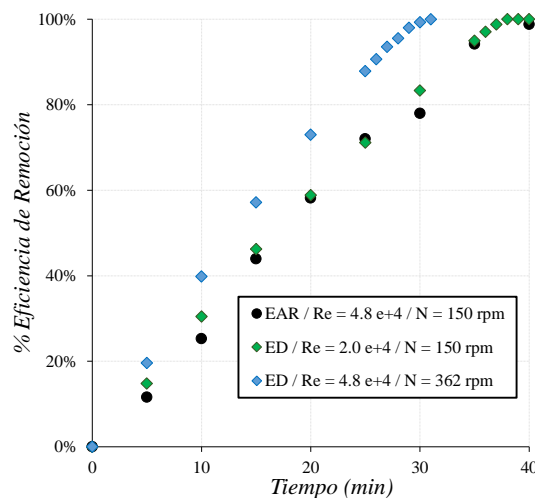


Figura 3.12. Eficiencia de remoción de Cr(VI) por los distintos casos.

El aumento de la velocidad de agitación tiene tres efectos positivos: disminuye la capa de difusión, aumenta la transferencia de masa y la mezcla en el seno del líquido. Como se muestra en la **Fig. 3.13**, el incremento de la agitación aumenta la velocidad en sus tres componentes cerca de la superficie del electrodo, reduciendo así la capa de difusión, y favoreciendo las reacciones electroquímicas que promueven la reducción del Cr(VI). Pero no solo el incremento de la velocidad adyacente a la pared del electrodo favorece el proceso. Previamente se ha mostrado que la velocidad cerca de las paredes del EAR alcanzan valores de $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ [31], lo cual en comparación con los observados en la **Fig. 3.13**, son valores 3 veces más altos. Sin embargo, esto no toma en consideración la circulación global del fluido, que como se ha discutido aquí, el EAR logra una baja eficiencia hidráulica. Por otro lado, al mejorar la eficiencia hidráulica del reactor se aumenta la transferencia de masa en todo el volumen del reactor, lo que resulta en lograr tiempos de circulación más rápidos (**Tabla 3.4**) y tiempos de mezclado más cortos (**Fig. 3.10**). Todo lo anterior se conjunta para mejorar el proceso, debido a que el agente reductor (Fe(II)) se libera del ánodo y se transporta por la convección forzada al seno del líquido en donde reacciona con el Cr(VI) para reducirlo a Cr(III). De lo contrario, la reducción de Cr(VI) solo sería efectiva cerca de los electrodos y la reacción estaría dominada por la difusión de las especies cerca de esa zona.

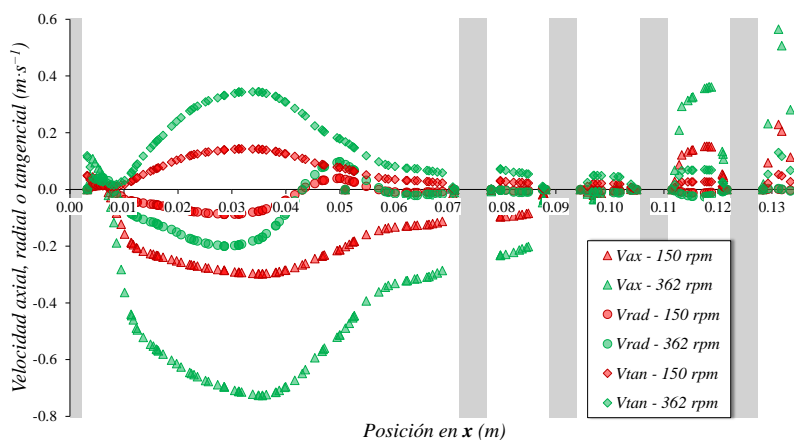


Figura 3.12. Perfiles de velocidad axial, radial y tangencial a la altura de $y/H = 0.5$ para el sistema con ED e impulsores girando a 150 rpm y 362 rpm. Las barras grises señalan las paredes del sistema (flecha y electrodos).

El consumo energético de cada sistema se reporta como la energía específica total (E_t). La E_t se calculó sumando la energía requerida durante el tiempo de electrólisis por agitación (P_A) y la corriente eléctrica (P_E) dividida entre la cantidad de Cr(VI) removido. De la **Tabla 3.6** se observa que el reactor electroquímico equipado con ED e impulsores PBT45 reduce la energía total específica en comparación con el reactor equipado con el EAR. La reducción es del 21% cuando se opera a la misma N , y de 39% cuando se opera al mismo N_{Re} . Esto se puede atribuir a que el sistema de agitación con impulsores PBT45 es más eficiente que el EAR, lo que disminuye la P_A en al menos 33%. Además, al promover una mejor dispersión de las especies, se reduce el tiempo de tratamiento (t_i) necesario para llegar a las concentraciones permitidas por la regulación ambiental. Otra ventaja potencial del arreglo con ED es que su construcción es menos laboriosa, lo que disminuiría los costos por manufactura. Esto es especialmente importante en procesos donde los electrodos son de “sacrificio”, pues a medida que se utilizan los electrodos, estos se diluyen, lo que implica que estos deben cambiarse periódicamente, repercutiendo en los costos de operación del proceso. También los ED, cuentan con un área específica mayor que el EAR, lo que conlleva una ventaja para las reacciones electroquímicas. Implementar un área mayor en el electrodo dinámico (i.e. EAR) conlleva incrementar el arrastre del fluido en su superficie lo que se traduciría en una mayor P_A . Por lo tanto, la estrategia de incorporar un electrodo estático utilizando agitadores convencionales en el reactor electroquímico de mezcla completa parece ser una buena opción para reducir el consumo energético en este proceso en particular.

Al comparar la E_t de los sistemas evaluados en este capítulo con respecto a algunos reportados en literatura es posible determinar que estos sistemas tienen un consumo energético bajo. Por ejemplo,

el reactor de electrocoagulación de columna optimizado con técnicas estadísticas propuesto por Khan y colaboradores [76] consume $12.9 \text{ kW}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}\cdot\text{Cr(VI)}^{-1}$, lo que es 2.8 veces el consumo del EAR. Otro ejemplo son los trabajos en la reducción de Cr(VI) reportados por el grupo de investigación de Chi-Wang Li utilizando celdas electroquímicas de electrocoagulación, donde el consumo energético reportado varía de entre 38 a $93 \text{ kW}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}\cdot\text{Cr(VI)}^{-1}$ [77,78], los cuales están más de diez veces por encima de los reportados en la **Tabla 3.6**.

Tabla 3.6. Parámetros de eficiencia hidráulica de los sistemas de agitación.

Sistema	P_E (W)	P_A (W)	t_t (min)	E_t ($\text{kW}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}\cdot\text{Cr(VI)}^{-1}$)
AR				
N = 150 rpm	11.5	3.59	38	4.6
Re = 4.8×10^4				
EE				
N = 150 rpm	12.5	0.17	37	3.8
Re = 2.0×10^4				
EE				
N = 362 rpm	11.5	2.37	30	3.3
Re = 4.8×10^4				

3.4 Conclusiones del capítulo

De la comparación del desempeño de los electrodos estático (EAR) y dinámico (ED) en el reactor electroquímico de mezcla completa se pueden concluir los siguientes puntos:

- Eficiencia hidráulica: La capacidad de bombeo del electrodo de anillos rotatorios está limitado por su geometría, ya que disipa mucha de la potencia suministrada por el motor en las barras exteriores a los anillos, afectando su capacidad para hacer circular el fluido por todo el volumen del reactor. Por otro lado, la eficiencia hidráulica del reactor de mezcla completa se aumenta en 85% al utilizar los electro-deflectores con los impulsores PBT45. El uso de impulsores permite un eficiente uso de la energía consumida por la agitación, mientras que la geometría de los electrodos fomenta una adecuada circulación dentro del tanque y sobre las paredes del electrodo.

• Eficiencia en la remoción de Cr(VI): La eficiencia hidráulica del reactor electroquímico de mezcla completa es proporcional a la capacidad del sistema para remover el Cr(VI). Prueba de ello, es que el tiempo de tratamiento necesario para llegar a concentraciones por debajo de $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ tiene una tendencia parecida a los tiempos de circulación axial. Este hecho demuestra que si la capacidad hidráulica del reactor es mejorada también lo será su capacidad de reducción de Cr(VI).

• Consumo energético: El sistema que promueve el menor consumo energético es el reactor electroquímico equipado con electro-deflectores e impulsores PBT45, ya que los impulsores promueven el uso de la potencia suministrada para la agitación de forma más eficiente que el electrodo de anillos rotatorios. Además los electro-deflectores permiten incorporar mayor área superficial lo que intensifica la tasa de reducción de Cr(VI), y son geoméricamente más simples lo que reduciría el costo de manufactura. Por último, se reporta que los sistemas que aquí se evalúan demandan menos energía que los reportados por otras tecnologías electroquímicas similares a las que aquí se emplean.

CAPÍTULO 4

EVALUACIÓN DE LAS

CONDICIONES DE OPERACIÓN:

EFECTO DE LA GEOMETRÍA DEL

ELECTRODO, VELOCIDAD DE

AGITACIÓN Y DENSIDAD DE

CORRIENTE

4 EVALUACIÓN DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN: EFECTO DE LA GEOMETRÍA DEL ELECTRODO, VELOCIDAD DE AGITACIÓN Y DENSIDAD DE CORRIENTE

4.1 Introducción

El interés por generar tecnologías que sean capaces de remover el Cr(VI) presente en distintos tipos de medios acuosos no ha cedido en los últimos años, pues cada vez surgen nuevos métodos y tecnologías dedicadas a resolver este problema. Una alternativa ya establecida por distintos trabajos de revisión de las últimas dos décadas (ver ref. [4,11,13,14]) son los métodos electroquímicos. Sin embargo, el consumo energético afecta la rentabilidad del tratamiento, provocando que las industrias, en especial pequeñas y medianas, opten por tecnologías baratas, pero poco efectivas como la coagulación química [79].

Por la estrecha relación que hay entre distintas variables en los procesos electroquímicos (p. ej. eléctricas, fisicoquímicas, termodinámicas, etc.) es común encontrar en la literatura que la mejora de estas tecnologías se realice a través de optimización empírica [76]. En este enfoque se aplican métodos estadísticos que, en conjunto a la experimentación, permiten obtener factores clave y puntos óptimos en la operación de los reactores. Usando este enfoque se ha identificado la relación lineal entre el consumo energético del reactor electroquímico y la densidad de corriente, pues de ella depende tanto la tasa de remoción como la energía necesaria para operar los electrodos [80]. La dependencia de la densidad de corriente es particularmente fuerte cuando la remoción del Cr(VI) se debe solo a la reducción catódica, lo que sumado a la limitada eficiencia de remoción (72%) [81], lo hace un proceso poco eficiente. Cuando la remoción de Cr(VI) es realizada utilizando métodos electroquímicos que conllevan otros procesos (p. ej. coagulación, adsorción o reducción química) el consumo energético depende también de parámetros como, la conductividad de la solución, el pH, el espacio inter electrodo y la transferencia de masa [38].

Recientemente se ha documentado el incremento en la aplicación de herramientas CFD en el análisis de reactores electroquímicos, lo que ha permitido estudiar a detalle tres tipos de fenomenologías: el flujo de fluidos, el transporte de masa y, la distribución de corriente y potencial [82]. Idealmente el análisis matemático de un reactor electroquímico debe abarcar estas tres

fenomenologías, no obstante, esto demanda un esfuerzo computacional considerable para poder acoplar todas las ecuaciones de transporte y resolverlas. Además, se requieren distintos parámetros que a priori es difícil conocer sin previa caracterización experimental, tales como los potenciales de electrodo o la pendiente catódica de Tafel [82,83]. Otro enfoque opta por analizar una o dos fenomenologías por separado, lo que permite obtener información muy útil para la optimización de los reactores y su posterior aplicación a procesos específicos. Tal es el caso del reactor de placas paralelas, el cual ha sido mejorado en distintos aspectos al modificar su geometría usando el análisis de flujo de fluidos [39,40,84]. En sistemas con electrodos dinámicos también ha sido ampliamente aplicado en el análisis del flujo de fluidos (ver **Tabla 2.1**). Al analizar el flujo desarrollado alrededor del electrodo de disco rotatorio, González y colaboradores [85,86] reportan que considerando los efectos en la interfase líquido-aire se mejora la predicción del flujo asimétrico visualizado con mediciones experimentales del patrón de flujo, lo que a su vez les permitió sugerir modificaciones a correlaciones empíricas clásicamente utilizadas para esta configuración para mejorar su ajuste a los datos experimentales.

En el caso del proceso de reducción electroquímica utilizado en este proyecto se ha comprobado que la reducción del Cr(VI) es mayormente causada por el Fe(II) liberado del ánodo [18]. De ahí que en el proceso haya participación tanto de reacciones químicas como de reacciones electroquímicas (Ecuaciones 1.1-1.4). Teniendo en cuenta la discusión anterior, resulta necesario considerar en el modelado matemático de los sistemas aplicados a este proceso la interacción líquido-aire por distintas razones. La primera sería para lograr una predicción del campo de flujo físicamente más real, pues la consideración de que esta superficie permanece sin deformación da por hecho que el transporte de momento se focaliza solo en el seno del líquido, causando fallas en la predicción de corrientes asimétricas como las reportadas por González y colaboradores [85]. Por otro lado, es conocido que la deformación de la superficie fomenta la entrada de aire al sistema, incrementando la concentración oxígeno disuelto en el líquido, el cual oxidará parte del Fe(II) presente en solución, lo que a su vez disminuiría la eficiencia en la reducción del Cr(VI). Por lo tanto, si en este análisis matemático en el futuro se pretende acoplar las reacciones de este proceso, sería necesario considerar tales efectos.

En el capítulo anterior se presentó la configuración de Electro-Deflectores, la cual mostró ser energéticamente menos demandante que la configuración de anillos rotatorios. Vale la pena señalar que los tanques agitados con deflectores tubulares han sido poco estudiados en literatura con herramientas CFD en comparación con las configuraciones convencionales de deflectores. Y en los pocos casos que se encontraron en bibliografía (ver ref. [87,88]), prevalece la consideración de la

superficie líquida sin deformación. Esto motiva aún más explorar los sistemas de este proyecto considerando la interacción líquido-gas.

En el presente capítulo se evalúa el desempeño de cinco casos del reactor electroquímico de mezcla completa. La configuración de Electro-Deflectores y de Anillos Estáticos son evaluadas para examinar el efecto de la geometría del electrodo estático en el reactor de mezcla completa. Por otro lado, se utilizan dos distintas distancias entre los impulsores que conforman el sistema de agitación, para evaluar el efecto que tiene sobre la potencia requerida para la agitación y sobre el desempeño de la reducción de Cr(VI). Al utilizar el electrodo de Anillos Estáticos se equipan cuatro deflectores convencionales al tanque, sin embargo, en un caso extra se evalúa si el propio electrodo es capaz de fomentar una buena distribución del fluido. Los cinco casos se comparan a la misma velocidad de agitación e intensidad de corriente (500 rpm y 5 A). En el caso que resulta con el menor consumo energético se explora el efecto de la velocidad de agitación en el rango de 0 a 500 rpm. Una vez que se conoce el caso y la velocidad de agitación que favorecen un menor consumo energético se realizaron pruebas experimentales a distintas intensidades de corriente en el intervalo de 2.5 a 10 A. Esto permitió determinar la configuración que fomentan el menor consumo energético junto con la velocidad de agitación e intensidad de corriente necesarias para su operación.

4.2 Metodología

4.2.1 Descripción de los casos evaluados

En este capítulo dos distintas configuraciones de electrodos estáticos son utilizadas. La primera es la configuración de Anillos Estáticos (AE), la cual basa su diseño en el electrodo de anillos rotatorios. Este electrodo estático consta de 14 anillos de 0.14 m de diámetro localizados a lo largo del eje axial del tanque, dejando un espacio libre con respecto al fondo del tanque de 0.035 m. El soporte de los anillos funciona a su vez como las conexiones del electrodo, lo que permite ubicar alternativamente los ánodos y cátodos con 0.01 m de separación. El área específica total de esta configuración es de 0.15 m². En la segunda configuración se utilizan ocho Electro-Deflectores (ED) con un área específica total de 0.2 m², descritos en el capítulo anterior (ver *sección 3.2.1*). Ambos electrodos están hechos de acero al carbón tipo “*colled rod*”, material de bajo costo.

El tanque del reactor es de acero inoxidable calidad 316 recubierto con una capa de hule que funciona como aislante eléctrico. El diámetro del tanque (T) es de 0.27 m y la altura que alcanza el líquido (H) a partir de su fondo cóncavo es de 0.35 m. El reactor se equipa con cuatro deflectores convencionales con un grosor de 3 mm y un ancho de $T/10$. Es importante resaltar que los deflectores convencionales sólo son equipados al tanque cuando se utiliza la configuración del electrodo AE.

El sistema de agitación está compuesto por dos impulsores tipo “*pitched blade turbine*” (PBT), fijados con opresores Allen a una flecha montada en el motor de velocidad variable. Los impulsores PBT son impulsores axiales que tienen cuatro álabes inclinados a 45° , resultando en un diámetro (D) de $T/3$. Estos impulsores se construyeron en material PLA mediante impresión 3D. El espacio libre entre el impulsor inferior con respecto al fondo del tanque (C) fue fijado en $D/2$. El espacio entre impulsores (S) se evaluó en dos distintas distancias: $S=D$ y $S=2D$. En la **Tabla 4.1** se describen brevemente las cinco configuraciones que se evalúan en este capítulo y se indica la forma como se referirá a ellas en todo el capítulo.

Tabla 4.1. Descripción de las configuraciones del reactor electroquímico de mezcla completa.

Configuración	Descripción
AE-SD	La configuración está equipada con los anillos estáticos y en la que los impulsores están separados una vez el diámetro del impulsor.
AE-S2D	La configuración está equipada con los anillos estáticos y en la que los impulsores están separados dos veces el diámetro del impulsor.
AE-SD sin D	La configuración está equipada con los anillos estáticos y en la que los impulsores están separados una vez el diámetro del impulsor. En este arreglo el tanque no cuenta con los deflectores convencionales.
ED-SD	La configuración está equipada con los ocho Electro-Deflectores y en la que los impulsores están separados una vez el diámetro del impulsor.
ED-S2D	La configuración está equipada con los ocho Electro-Deflectores y en la que los impulsores están separados dos veces el diámetro del impulsor.

Por otro lado, en la **Fig. 4.1** están los esquemas de cada configuración cortados con plano transversal para visualizar las estructuras internas, como son: deflectores, electrodos y agitadores. En la geometría de los electrodos el color rojo representa los ánodos y el color negro los cátodos.

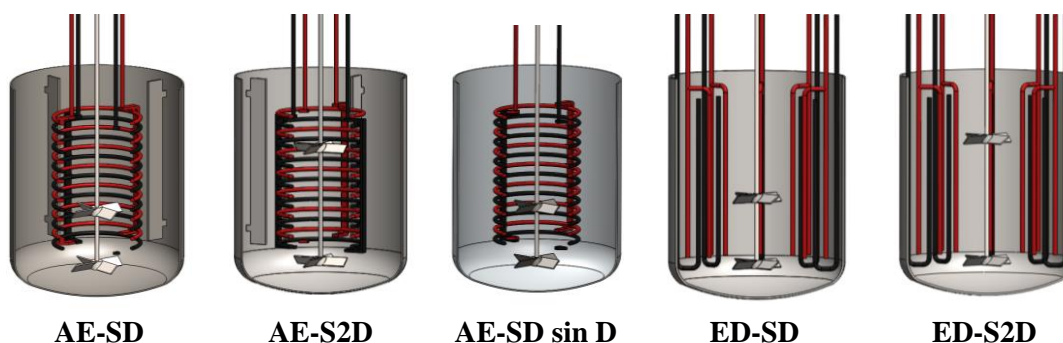


Fig. 4.1. Configuraciones del reactor electroquímico de mezcla completa.

4.2.2 Montaje del sistema experimental

En la **Fig. 4.2** se muestra el montaje del sistema experimental que se utilizó durante los experimentos en el reactor electroquímico. Ambos electrodos son sujetos por una tapa de madera que se sostiene por el tanque y aísla la corriente eléctrica. El eje de los impulsores se monta en el torquímetro para medir el consumo de energía que demanda el sistema de agitación. Este torquímetro se conecta al motor de velocidad variable el cual tiene un control digital que permite ajustar la velocidad angular deseada con un error de ± 5 rpm. Al reactor se le incorpora también un muestreador para recolectar líquido y realizar las distintas mediciones requeridas durante los experimentos. Los electrodos se conectan a una fuente de corriente directa que cuenta con un control analógico para suministrar la intensidad de corriente requerida. A la conexión positiva se conecta un multímetro en serie para medir el amperaje (A), y en ambas conexiones se conecta un multímetro en paralelo para medir el voltaje de celda (V) durante el experimento. Además, en la conexión a la corriente eléctrica de la fuente de poder se instaló un vatímetro (W) para registrar el consumo de energía efectiva de la fuente de poder.

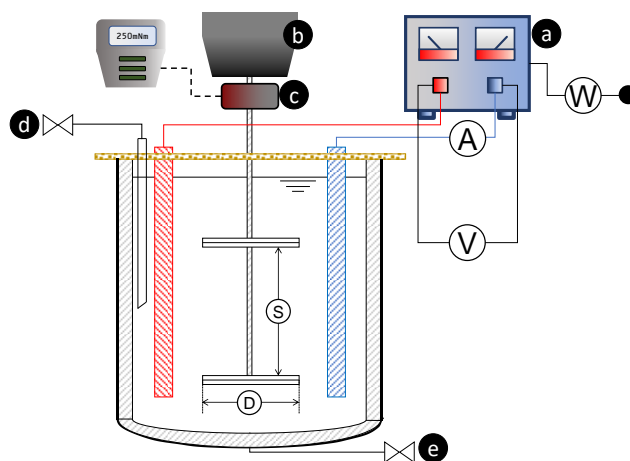


Fig. 4.2. Montaje del sistema experimental. (a) fuente de corriente directa, (b) motor de velocidad variable, (c) torquímetro, (d) toma de muestras, (e) purga.

4.2.3 Mediciones del torque

Para calcular el consumo energético del sistema de agitación se empleó la ecuación 3.11:

$$P_A = 2\pi NM \quad (3.11)$$

Dónde P_A es la potencia de agitación en W, N es la velocidad angular en s^{-1} , y M es el torque en N·m. Este torque es obtenido con el sistema experimental descrito en la sección anterior. El sensor de par o torquímetro, es de la marca FUTEK modelo TRH300-FHH1980 el cual posee una

sensibilidad de hasta 0.0005 N·m. La sensibilidad del equipo requiere precaución en varios aspectos para asegurar que la medición sea lo más precisa posible. Para minimizar el error provocado por las vibraciones del equipo tanto el motor como el torquímetro fueron sujetos a soportes fijados al suelo. También la flecha de 6.3 mm fue adaptada al torquímetro con un cople hexagonal para evitar que la medición se perdiera por arrastre mecánico. Los datos se recopilaban con el software SENSIFT® que se conecta al equipo a través de un data logger y de ahí se transfiere la información al computador, donde se procesan los datos en Excel®. Durante las mediciones se tomaron 100 muestras por segundo, lo que permitía estimar tanto el error de la medición como la dispersión de los datos.

4.2.4 Reducción electroquímica de Cr(VI)

Los experimentos de remoción se realizaron utilizando el mismo procedimiento que los descritos en la sección 3.2.7 del capítulo anterior. Para comparar el desempeño de las distintas configuraciones las pruebas en el reactor se llevaron a cabo operando los impulsores a la velocidad de agitación de 500 rpm, y suministrando a los electrodos una corriente constante de 5 ± 0.2 A. Después, sobre las configuraciones que mostraron el menor consumo energético se realizaron pruebas variando la velocidad de agitación en el rango de 150 a 500 rpm. Al conocer la velocidad de agitación que promueve un menor consumo energético se realizaron pruebas variando la intensidad de corriente desde 2.5 a 10 A para conocer su efecto sobre el proceso. Todas las pruebas se realizaron por triplicado.

Con la información de los experimentos de remoción de Cr(VI), fue posible calcular distintos parámetros. Con los datos de voltaje y amperaje medidos con el sistema experimental de la Fig. 4.2 se calculó el consumo energético promedio de los electrodos que demandan durante la operación del reactor electroquímico usando la ecuación 4.1.

$$P_E = \int_{t_0}^t U \cdot i \cdot dt \quad (4.1)$$

Donde P_E es el consumo energético suministrado a los electrodos en W, U es la diferencia de potencial en V, e i es la intensidad de corriente en A. Al conocer el consumo energético requerido por los electrodos y por el sistema de agitación, es posible calcular el consumo energético específico (E_t) del reactor electroquímico en $\text{kW} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Ec. 4.2):

$$E_t = \frac{(P_A + P_E) \cdot t_t}{m_{Cr(VI)}} \quad (4.2)$$

Donde, t_t es el tiempo de tratamiento requerido en el proceso para reducir la concentración de Cr(VI) por debajo de $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ y $m_{Cr(VI)}$ es la masa en kg de Cr(VI) reducida a Cr(III) durante la

operación del reactor electroquímico. Por otro lado, los datos de la concentración de Cr(VI) obtenidos en diferentes momentos de las pruebas fueron ajustados a una cinética de orden variable (Ec. 4.3)

$$\frac{dC}{dt} = \frac{k_1 C}{1+k_2 C} \quad (4.3)$$

dónde C representa la concentración de Cr(VI) residual en mg L^{-1} , k_1 (min^{-1}) y k_2 (L mg^{-1}) son las constantes cinéticas de reacción, y t es el tiempo de electrólisis en min. Se utilizó esta cinética para describir el comportamiento de la reducción de Cr(VI) ya que previamente se ha demostrado que en este proceso se tiende a una cinética de orden cero a bajas concentraciones, y al disminuir la concentración de Cr(VI), el comportamiento cambia a una cinética de primer orden (ver *sección 1.2.5*).

En aplicaciones ambientales como la remoción de contaminantes orgánicos [89] e inorgánicos [90] presentes en medios acuosos es común evaluar las tecnologías electroquímicas con la Eficiencia de Corriente Instantánea (ICE, por sus siglas en inglés). Específicamente en la remoción de Cr(VI) de medios acuosos, Lakshmiathiraj y colaboradores [91] aplicaron este concepto para caracterizar su reactor electroquímico mediante la ecuación:

$$ICE = \frac{z \cdot F \cdot V \cdot \left(-\frac{dC}{dt}\right)}{M \cdot i} \quad (4.4)$$

dónde z es el número de electrones que interfieren en la reducción del Cr(VI), siendo $z = 3$, F es la constante de Faraday (96500 C/mol), V es el volumen de la solución electrolítica contenida en el reactor en L, M es el peso molecular del cromo (51.996 g/mol), i es la intensidad de corriente suministrada al reactor en A y $-dC/dt$ es el decaimiento de la concentración de Cr(VI), que en este trabajo estará descrito por la cinética de orden variable (Ec. 4.3). Conociendo la dinámica del ICE es posible calcular la eficiencia de corriente promedio ($\bar{\eta}$) mediante la Ec. 4.5.

$$\bar{\eta} = \frac{\int_{t_0}^{t_t} ICE(t) dt}{t_t} \quad (4.5)$$

Conocer la eficiencia de corriente es importante porque permite conocer cuánta de la energía suministrada a los electrodos es utilizada para llevar a cabo la reacción deseada.

4.2.5 Mediciones del tiempo de mezclado

Las mediciones del tiempo de mezclado en las distintas configuraciones y a las distintas velocidades de agitación se realizaron con el procedimiento descrito en la *sección 3.2.6* del capítulo anterior.

4.2.6 Ecuaciones del modelo CFD

Como se mencionó al inicio del capítulo, se plantea resolver el patrón de flujo desarrollado en las distintas configuraciones del reactor electroquímico considerando la interacción que se da en la interfase líquido-gas. La predicción de la deformación de la interfase que divide a dos fluidos estratificados ha sido un reto para físicos e ingenieros que ha resultado en el desarrollo distintas metodologías para modelar este fenómeno [92]. Una de las problemáticas al realizar estas aproximaciones es el incremento en el recurso computacional, pues en los problemas multifásicos se resuelven las ecuaciones de transporte por cada una de las fases (o fluidos) presentes en el sistema.

En la predicción de la interface líquido-gas en maquinaria rotativa como electrodos dinámicos [85] o tanques agitados [93] un enfoque ampliamente aplicado es el método Euleriano-Euleriano de fases homogéneas nombrado como Volumen de Fluido (VOF, por sus siglas en inglés). El método VOF se basa en la malla Euleriana (malla fija) que divide al dominio computacional para rastrear la forma de la interfase que divide a los dos fluidos [94]. La ventaja de este método es que ambos fluidos comparten el campo de flujo, lo que permite resolver todo el dominio con el mismo sistema de ecuaciones de transporte. Para ello, las ecuaciones de transporte se escriben en términos de una nueva propiedad de flujo, conocida como la fracción de volumen de fluido (α_k), la cual representa la fracción volumen que ocupa la fase k (o fluido) en la celda local. Por lo tanto, la fracción de volumen de fluido está sujeta a la siguiente restricción:

$$\sum_k \alpha_k = 1 \quad (4.6)$$

Las fases involucradas en el reactor electroquímico son el aire atmosférico, y la solución electrolítica contenida en el reactor, la cual se asumió con las mismas propiedades del agua. Las propiedades de ambos fluidos (agua y aire) se consideraron en condiciones estándar. Además, el sistema se consideró isotérmico. Por estas consideraciones, sólo hay tres posibles escenarios que la fracción de volumen puede describir:

- $\alpha_k=1$, la celda está enteramente ocupada por la fase primaria, en este caso es el agua.
- $\alpha_k=0$, la celda solo está llena por la fase secundaria, en este caso es el aire.
- $0 < \alpha_k < 1$, la celda contiene la interface agua-aire

A su vez, la fracción de volumen permite que las propiedades de los fluidos como la viscosidad (Ec. 4.7) y la densidad (Ec. 4.8) se calculen con promedios ponderados de volumen.

$$\mu_m = \sum \mu_k \alpha_k \quad (4.7)$$

$$\rho_m = \sum \rho_k \alpha_k \quad (4.8)$$

Una vez definida la fracción de volumen y las propiedades del flujo como las de una mezcla se puede reescribir la ecuación de continuidad (Ec. 2.2) para el campo de flujo que concierne a ambos fluidos como se muestra a continuación:

$$\frac{\partial}{\partial x_i} (\rho_m U_i) = 0 \quad (4.9)$$

De igual manera, la ecuación de momento (Ec. 2.3) se reescribe de la siguiente forma:

$$\frac{\partial}{\partial x_i} (\rho_m U_i U_j) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\mu_m \left(\frac{\partial U_i}{\partial x_j} + \frac{\partial U_j}{\partial x_i} \right) \right] - \frac{\partial P}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_i} (-\rho_m \overline{u'_i u'_j}) + \rho_m g_j + S_{i,s} \quad (4.10)$$

El término de los *esfuerzos de Reynolds* ($\rho_m \overline{u'_i u'_j}$) se resolverá utilizando el modelo de turbulencia de dos ecuaciones “κ-ε realizable” descrito en la *sección 2.2.3*. El término ρg representa la gravedad atmosférica. Y el quinto término ($S_{i,s}$) representa la tensión superficial que se considera solo en la interface de los fluidos. La dirección de la tensión superficial depende del vector normal a la superficie de la interfaz, y su magnitud depende de su curvatura [95]. La dirección normal a la interfase se calcula con el gradiente de la fracción de volumen (Ec. 4.11).

$$n_i = \frac{\partial \alpha / \partial x_i}{|\sum_j \partial \alpha / \partial x_j|} \quad (4.11)$$

Para incluir la tensión superficial entre los dos fluidos, el método VOF define una función continua de tensión superficial como:

$$S_{i,s} = \frac{n_i \rho \kappa \sigma \Gamma}{\frac{1}{2}(\rho_1 + \rho_2)} \quad (4.12)$$

Donde σ es la tensión superficial, que aquí se asume constante con el valor de $0.072 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, Γ es una función que indica la altura de la interfase de los fluidos y κ es la curvatura de la interfase, ambas propiedades se definen en las ecuaciones 4.13 y 4.14, respectivamente.

$$\Gamma = |\sum_j \partial \alpha / \partial x_j| \quad (4.13)$$

$$\kappa = -\frac{\partial n_i}{\partial x_i} \quad (4.14)$$

4.2.7 Detalles de la solución numérica

Las distintas partes del reactor electroquímico de mezcla completa fueron dibujadas y ensambladas en el software CAD SolidWorks® versión 2013. Después los ensambles de cada configuración se exportaron al módulo Design Modeler® para generar el dominio computacional concerniente al fluido a partir de los sólidos del sistema. Una vez dibujado el dominio concerniente a

la fase líquida, este extendió 5 cm en altura para considerar la fase gas. Debido a que la rotación del sistema agitación se simuló con el modelo MRF, la geometría concerniente a la fase líquida se dividió en dos secciones que consideran los marcos de referencia rotatorios (MRR) y una tercera que considera el marco de referencia estacionario (MRE). La división del dominio computacional se muestra en la **Fig. 4.3**. Una vez construido y dividido el dominio computacional concerniente a las dos fases, la geometría se exportó al módulo Ansys Meshing® para discretizar espacialmente los cuerpos y generar las mallas numéricas. El procedimiento iterativo para lograr la independencia de la solución con respecto a la densidad de elementos que conforman la malla se detalla en la siguiente sección.

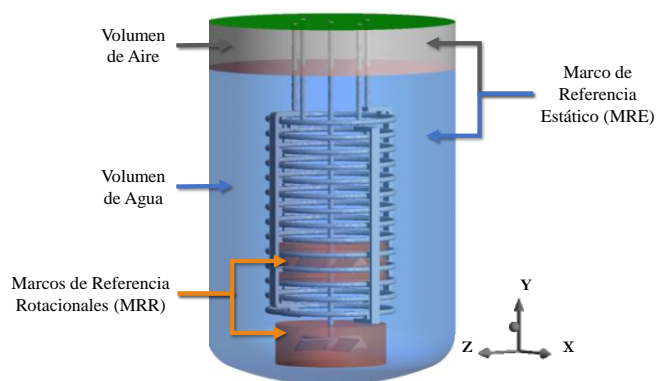


Fig. 4.3. Dominio computacional. Se utiliza el Caso AE-SD sin D como ejemplo.

La velocidad angular a la que se desea simular el sistema de agitación se fijó en las celdas que contienen los cuerpos de los MRR. Las paredes de los impulsores y las partes del eje que envuelven los cuerpos de los MRR, se definieron como paredes móviles rotacionales con velocidad relativa a la zona de celdas adyacentes. El resto de la superficie de la flecha que se encuentra en la zona del MRE también se declaró como una frontera móvil rotacional con velocidad absoluta, para evitar resultados sin sentido físico en cuanto a la velocidad tangencial del fluido alrededor al eje. Las paredes del tanque y de los electrodos se declararon como fronteras estáticas. En todas las paredes se asumió la condición de no deslizamiento, y se utilizaron funciones de pared logarítmicas acopladas al modelo de turbulencia κ - ε realizable, las cuales permiten resolver los esfuerzos viscosos y turbulentos cerca de las fronteras. La frontera superior del dominio (superficie verde, **Fig. 4.3**), se definió como una pared invicida, en la cual se asume que los esfuerzos de corte son cero. Para utilizar el método VOF fue necesario definir que $\alpha_k = 1$ en $0 < y < H$, lo que indica la altura del líquido y, en $y > H$ que $\alpha_k = 0$, para indicar que ese volumen es ocupado por el aire.

Debido a que la interacción líquido-gas genera macro inestabilidades que dependen del tiempo, la predicción del movimiento del fluido requirió de un enfoque especial para obtener resultados

físicamente razonables. El objetivo de este procedimiento fue obtener una solución del flujo *pseudo estacionaria* con una convergencia aceptable, lo cual requirió de dos pasos clave. En el primero se procedió a obtener una solución *pseudo transitoria*, en la que para discretizar las ecuaciones de continuidad, momento y turbulencia se utilizaron esquemas de primer orden (First Order Upwind), los cuales permiten avanzar rápidamente en las iteraciones. Para plantear la solución del método VOF se utilizó para su formulación el método implícito. El sistema de ecuaciones algebraicas resultantes de la discretización se resolvió con el algoritmo estándar de acoplamiento de velocidad-presión (Coupled Algorithm), el cual permite resolver de manera conjunta las distintas variables de momento, turbulencia y fracción volumen en cada iteración. El criterio de convergencia para todas las variables fue de 10^{-4} . La solución también se monitoreó con el seguimiento del momento en las paredes móviles y la integración de la presión dinámica promedio en todo el volumen del MRE. Cuando estas variables permanecieron constantes durante al menos 500 iteraciones, se obtuvo la solución *pseudo transitoria*, la cual sirvió posteriormente de condición inicial. En el segundo paso se procedió a obtener una solución transitoria, en la cual se empleó una formulación explícita para aplicar el método VOF. Las ecuaciones de continuidad, momento y turbulencia se discretizan con esquemas de segundo orden, los cuales permiten mayor estabilidad numérica y evitan errores de truncamiento. El término temporal se discretizó con un esquema de primer orden. Se aplicó el algoritmo PISO (Pressure-Implicit with Splitting of Operators) para aprovechar sus características predictor-corrector en la solución dinámica. El paso de integración fue de 0.0001 s, lo que permitía obtener en los diferentes casos números de Courant aproximadamente de uno. Cuando los residuales de la solución dinámica convergen a valores debajo de 10^{-6} se comenzó con el muestreo estadístico de la solución para obtener los valores promedios y fluctuantes de las variables del campo de flujo. Los cálculos se continuaron hasta el tiempo real equivalente a tres vueltas del sistema de agitación. Por lo tanto, los resultados que se presentan con respecto al patrón de flujo son la solución *pseudo estacionaria* obtenida a lo largo de ese intervalo de tiempo.

4.2.8 Independencia de malla

El mallado de los distintos casos se realizó utilizando elementos tetraédricos dado que facilitan su adaptación a geometrías complejas como las superficies de los electrodos. Durante el desarrollo de las mallas se promovió que más elementos cubrieran las zonas cercanas a las paredes de interés como los impulsores y electrodos. De acuerdo a distintos autores que han aplicado el método VOF a tanques agitados [96,97], también es recomendable emplear un mallado fino en la zona donde se declara inicialmente la interfase entre los fluidos, por lo que esta zona también fue considerada prioritaria. Una vez obtenida una malla con el menor número de elementos posible (Malla Gruesa),

se realizaron refinamientos consecutivos para incrementar la cantidad de elementos. En la segunda malla (Malla Media) se condiciono la longitud máxima de la celda de cara a la zona de la interfase con elementos no mayores a 8 mm, y se disminuyó el ángulo normal de curvatura para refinar los elementos cercanos a las paredes de los electrodos. La tercera malla (Malla Fina) se obtuvo a partir de la solución de la Malla Media. Esto permitió ubicar las zonas del dominio que concentran los gradientes de velocidad más altos, y es justo en esas zonas en donde se dobló la cantidad de elementos. El incremento en la densidad de elementos en las zonas de interés se puede observar en las mallas Gruesa y Fina mostradas en las **Fig. 4.5 A** y **Fig. 4.5 B**, respectivamente.

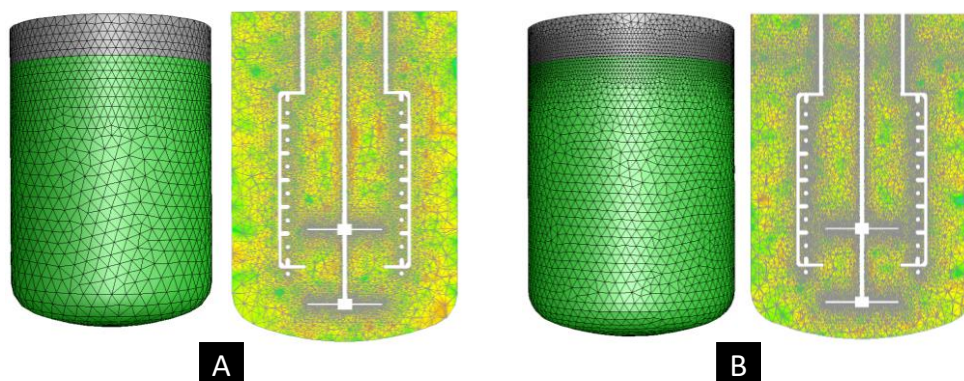


Fig. 4.5. Mallas sobre la pared del tanque y en el plano axial medio. (A) Malla Gruesa y (B) Fina. Se utiliza el Caso AE-SD sin D como ejemplo.

En la **Tabla 4.2** se muestra la densidad de elementos de cada malla para los casos con $S=D$, de donde se observa que el rango de elementos fue de los miles hasta un par de millones. Es importante resaltar que con el objetivo de ahorrar recursos computacionales en el estudio de independencia de malla solo se resolvieron las mallas hasta la solución *pseudo transitoria* descrita en la sección anterior. El incremento en el número de elementos resultó también en un incremento en el tiempo de cómputo necesario para llegar a la convergencia establecida para la solución, siendo para las Mallas Gruesas de 10 h, para las Medias de 16 h, y para las Finas de 36 h.

Tabla 4.2. Densidad de elementos de las mallas de los casos $S=D$.

Configuración	Número de Elementos		
	Malla Gruesa	Malla Media	Malla Fina
AE-SD	608 873	1 387001	2 114 668
ED-SD	436 880	918 503	1 856 520
AE-SD sin D	829 098	1 563 483	1 937 880

A diferencia del análisis utilizando el índice de convergencia de malla descrito en la *sección* 3.2.3, aquí se decidió observar los cambios en la solución en las dos distintas fases con respecto al número de elementos. Para realizar esto en cada una de las mallas se obtuvo un perfil axial que va desde el fondo del tanque hasta la frontera superior del dominio, apartado a 0.0225 m del eje central. Se muestrearon las variables velocidad axial (V_{ax}) y de la energía cinética turbulenta (TKE) normalizándolas con la velocidad típica del impulsor ($V_{tip}=\pi ND$) en función de la altura adimensional y/H .

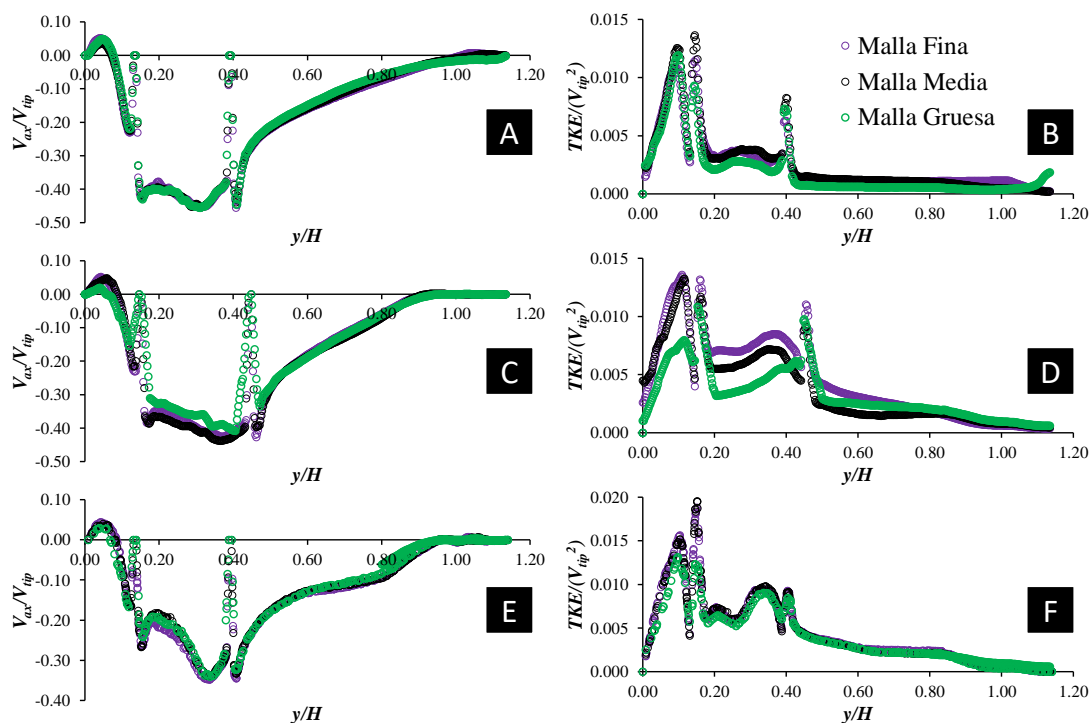


Fig. 4.6. Perfiles axiales normalizados de velocidad axial y de energía cinética turbulenta. (A) y (B) caso AE-SD. (C) y (D) caso ED-SD. (E) y (F) caso AE-SD sin D.

Como se aprecia en la **Fig. 4.6**, los perfiles de V_{ax} y TKE de los casos con $S=D$ no muestran un cambio brusco al incrementar el número de elementos. En el caso ED-SD, el perfil de TKE (**Fig. 4.6 D**), muestra un cambio más evidente justo en la región entre impulsores ($0.18 \leq y/H \leq 0.44$). No obstante, el comportamiento de la solución es el típico, pues a medida que se incrementa el número de elementos, la solución tiende a la de la Malla Fina. Esto permite determinar que la solución del patrón de flujo de los casos con $S=D$ es independiente del número de elementos con la resolución alcanzada por las Mallas Medias.

Tabla 4.3. Densidad de elementos de las mallas de los casos $S=2D$.

Configuración	Número de Elementos			
	Malla Gruesa	Malla Media	Malla Fina	Malla Muy Fina
AE-S2D	360 182	623 532	1 478 691	1 714 318
ED-S2D	621 372	1 247 710	1 654 487	2 470 436

En la **Tabla 4.3** se muestran las densidades de malla que se utilizaron en los casos con $S=2D$. Como se puede observar, en estos dos casos se utilizaron cuatro mallas debido a que la solución requería refinar, además de las zonas comentadas anteriormente, el espacio entre impulsores. Aquí fue especialmente útil el procedimiento de refinación a partir de la solución de la malla menos densa, pues permitía encontrar las zonas que necesitaban elementos más pequeños ya que estaban sujetas a gradientes de velocidad bruscos ($\Delta U_i/\Delta x_i \approx 1$ m/s). En la **Fig. 4.7** se muestra como ejemplo las zonas ubicadas con gradientes de velocidad altos en el caso ED-S2D después de resolver las mallas. En la **Fig. 4.7 A**, se muestran los elementos de la malla sujetos a altos gradientes de velocidad predichos a partir de resolver la Malla Media. Por otro lado, en la **Fig. 4.7 B** se muestran las zonas ubicadas a partir de resolver la Malla Fina, los cuales se refinaron aún más para lograr así la Malla Muy Fina.

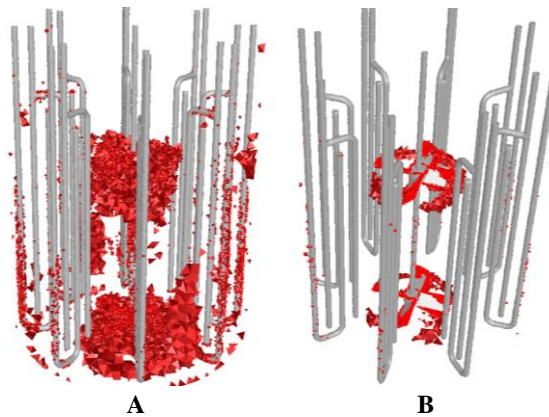


Fig. 4.7. Celdas con gradientes de velocidad altos seleccionadas para refinar. **(A)** Celdas detectadas a partir de la solución de la Malla Media. **(B)** Celdas detectadas a partir de la solución de la Malla Fina.

En la **Fig. 4.8** se muestran los perfiles de V_{ax} y TKE para los casos con $S=2D$. Como se aprecia en los perfiles de V_{ax} (**Fig. 4.8 A y C**), la solución es poco afectada al incrementar el número de elementos de la malla, en contraste, en los perfiles de TKE (**Fig. 4.8 B y D**) se aprecia un efecto significativo. Los valores que cambian en mayor medida son los ubicados en el espacio entre impulsores ($0.18 \leq y/H \leq 0.75$), lo que es esperado pues es la región en donde hay mayor movimiento caótico del fluido por la descarga y succión del impulsor superior e inferior. La **Fig. 4.8 B** evidencia

que la Malla Media del caso AS-S2D no tiene la resolución necesaria para este sistema, pues los valores que se obtienen son más parecidos a los obtenidos con la Malla Gruesa, y ambos permanecen alejados a los valores de las mallas más densas. Entre las Mallas Fina y Muy Fina del caso AS-S2D, la solución es muy parecida, por lo que es posible utilizar la Malla Fina para continuar con el análisis de esta configuración. La **Fig. 4.8 D** muestra que el perfil de *TKE* es muy cambiante en función de la densidad de elementos por encima del impulsor inferior ($y/H > 0.2$), sin embargo, la Malla Fina reproduce bastante bien la tendencia de las mallas Media y Muy Fina, por lo que es posible utilizar esta para continuar con el análisis de la configuración ED-S2D.

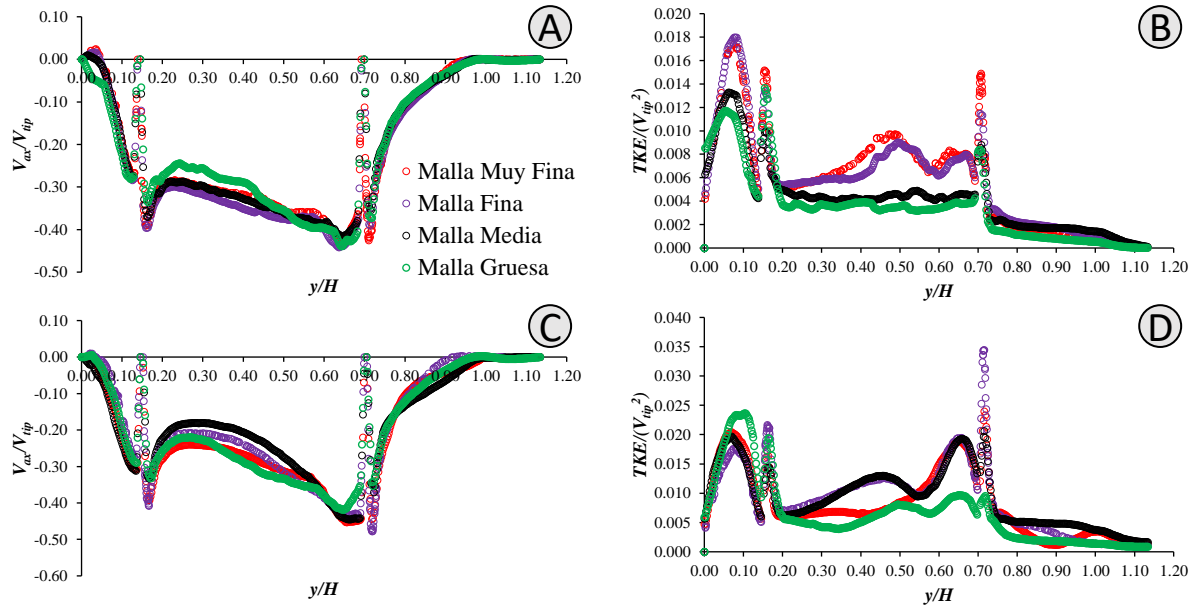


Fig. 4.8. Perfiles axiales normalizados de velocidad axial y de energía cinética turbulenta. (A) y (B) caso AE-S2D. (C) y (D) caso ED-S2D.

4.3 Resultados

4.3.1 Validación del modelo CFD

De acuerdo con Marti Cortada y colaboradores [98], cuando los modelos CFD están encaminados a evaluar tanques agitados existen tres tipos de mediciones experimentales con los que es posible validar un modelo CFD: (a) consumo energético de los impulsores, (b) perfiles de velocidad y (c) el cambio de propiedades en el tiempo. Probablemente la opción (a) es la más empleada, pues usando el modelo CFD es posible calcular el torque (M) implicado en la Ec. 3.11, mediante la siguiente expresión:

$$M = \int r \times (\Pi \cdot n) dA \quad (4.15)$$

donde M es el torque global respecto al eje de rotación (eje- y) en $N\cdot m$, Π es el tensor de esfuerzos en $N\cdot m^{-2}$, el cual representa la suma de los esfuerzos normales y los esfuerzos viscosos ($\Pi = pI + \tau_{ij}$), r es el vector de posición en m , n es el vector normal a la superficie A , que es la superficie del impulsor en m^2 .

La **Fig. 4.9** muestra el torque obtenido con las simulaciones CFD y las mediciones experimentales realizadas con el torquímetro en los diferentes casos. Como se observa, la predicción de la simulación se aproxima de manera adecuada al rango del valor medido en los experimentos. El menor error experimental respecto a la media del experimento es registrado para el caso AE-SD sin D (2.1 %), mientras que los valores más alejados a la media experimental se dan para los casos con la ubicación de los impulsores de $S=D$ (10%). Esto puede deberse a que en estas configuraciones el acercamiento de impulsores provoca que en esa zona ocurran altos gradientes velocidad, provocando una sub predicción de los esfuerzos viscosos (τ_{ij}) calculados con el modelo de turbulencia $\kappa-\epsilon$ realizable. Sin embargo, el error en estos casos es reducido hasta un 5% si se compara respecto al valor inferior del rango experimental. Estos argumentos permiten asumir valido el uso de los resultados predichos por el modelo CFD en los diferentes casos para analizar a detalle la hidrodinámica de estos sistemas.

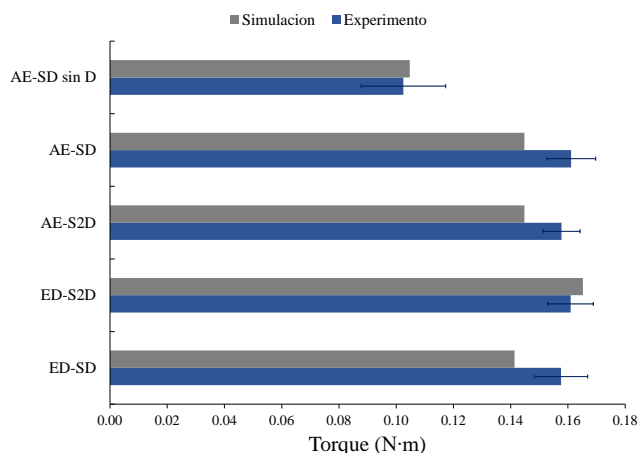


Fig. 4.9. Valores de torque obtenidos con el modelo CFD y las mediciones experimentales para cada configuración. Las barras de error representan la desviación estándar de las mediciones.

4.3.2 Efecto de la consideración en la interfase líquido-gas

El efecto de la interfase líquido-gas es discutido en esta sección utilizando los casos con $S=2D$. Los resultados de considerar la superficie del líquido como no deformable al asumirla como una frontera invicida ($\tau = 0$) y aislada serán tomados de Yáñez et al. [34]. En la **Figura 4.10** se muestran los campos de velocidad en el plano axial junto con la forma de la superficie del líquido en los casos

AE-S2D y ED-S2D predichos con ambas consideraciones en la superficie del líquido. Es interesante observar que en el caso AE-S2D el considerar la interacción del líquido con el aire atmosférico utilizando el modelo VOF para rastrear la interfase no representa un cambio significativo en el patrón de flujo, pues se desarrollan las mismas estructuras de circulación. Esto se debe a que los deflectores convencionales del caso AE-S2D evitan la deformación de la superficie del líquido, tal como lo predice el método VOF. Por otro lado, el caso ED-S2D si presenta un cambio en las estructuras de circulación que describen los vectores de velocidad. Los bucles de circulación laterales desarrollados por los impulsores no recorren toda la altura del líquido como lo predice el modelo que no contempla la deformación de la superficie del líquido, sino que se limitan solo a la zona de descarga y succión de los impulsores. Esto ocasiona que en la zona superior del líquido se formen bucles de circulación que interactúan tanto con las corrientes principales de circulación provocadas por los impulsores como con el aire, causando deformaciones en la superficie.

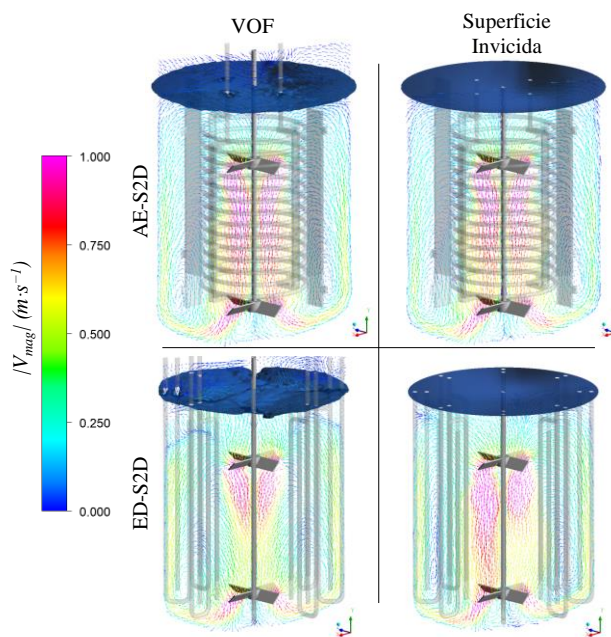


Fig. 4.10. Campos de velocidad coloreados por la magnitud de velocidad obtenidos con los distintos enfoques de modelado en la superficie del líquido para los casos con $S=2D$.

Para determinar la diferencia observada en los campos de velocidad de la **Fig. 4.10** de forma cuantitativa se calculó el número de flujo axial (N_{Qax}) a diferentes alturas del tanque como se mostró en la *sección* 2.3.2. En concordancia con lo previsto en los campos de velocidad, los perfiles de N_{Qax} en el caso AE-S2D muestran que el cambio que la consideración de la interacción del líquido con el aire no afecta los resultados predichos por el modelo (**Fig. 4.11 A**). En cambio, en el caso ED-S2D (**Fig. 4.11 B**) si se muestra un cambio de la tendencia de los valores de N_{Qax} a la altura media del

líquido ($0.2 < y/H < 0.6$) que confirma la diferencia entre las estructuras de circulación previstas en los campos de velocidad. Al comparar los torques calculados mediante la Ec. 4.15 respecto a los obtenidos durante las mediciones experimentales se mantiene la tendencia de las diferencias entre los resultados prevista en el patrón de flujo. En el caso AE-S2D el error del torque predicho respecto a la media experimental por el modelo que considera la interacción entre el líquido y el aire es de 8.2%, mientras que el modelo que desprecia esta interacción el error es de 8.5%. Esto permite deducir que para las configuraciones con deflectores convencionales es suficiente utilizar la consideración de la superficie no deformable, pues el cambio en los resultados es mínimo. En el caso ED-S2D el error del modelo CFD cuando se asume que la superficie del líquido es plana es de 8%, mientras que al utilizar el método VOF el error se disminuye a 2.6%. Esta mejora es debido a que este enfoque de modelado si contempla las deformaciones causadas por la interacción entre el líquido y el aire, por lo que en este tipo de geometrías de deflectores tal efecto sí debe ser considerado.

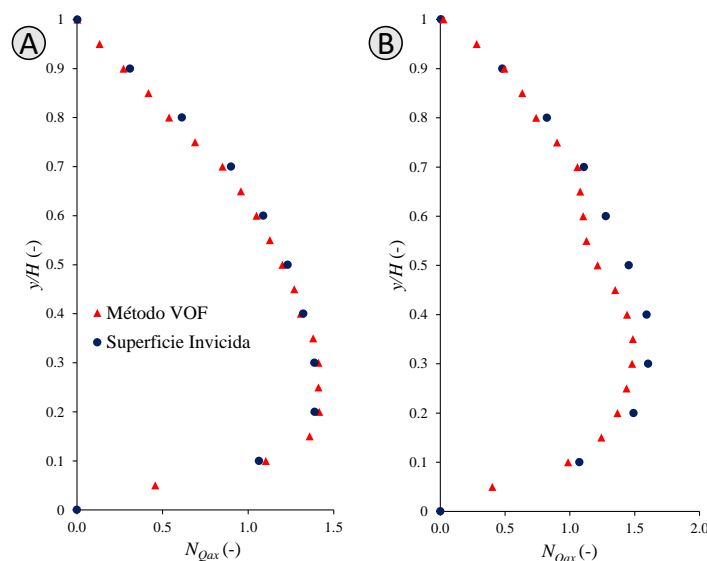


Fig. 4.11. Perfiles de flujo axial en función de la altura del reactor usando ambas consideraciones en la superficie del líquido para los casos (A) AE-S2D y (B) ED-S2D.

4.3.3 Patrón de flujo desarrollado en las distintas configuraciones

En la **Fig. 4.12** se muestran las líneas de corriente desarrolladas en los distintos casos. Es interesante notar que en el caso sin deflectores (AE-SD sin D) las estructuras de flujo que se desarrollan en el volumen que concierne al líquido se dividen en dos secciones a lo largo del eje axial. La primera se genera gracias al trabajo de los impulsores PBT que succionan y descargan el fluido, provocando que sea la estructura con mayor elongación a lo largo del eje axial. Debido a la ausencia de deflectores, la componente de la velocidad tangencial provocada en el fluido por el giro de los

impulsores no se ve disminuida, por lo que se crean corrientes secundarias que tienden a rotar en la periferia de los AE. La segunda estructura desarrollada en el líquido está ubicada en la parte superior, y es mayormente dominada por la componente tangencial, favoreciendo la rotación del fluido. La interacción de las corrientes del líquido con el aire hace que el flujo desarrollado en el volumen de esa fase rote formando una estructura en forma de dona y provocando la formación de un vórtice concéntrico (caso AE-SD sin D, **Fig. 4.12**).

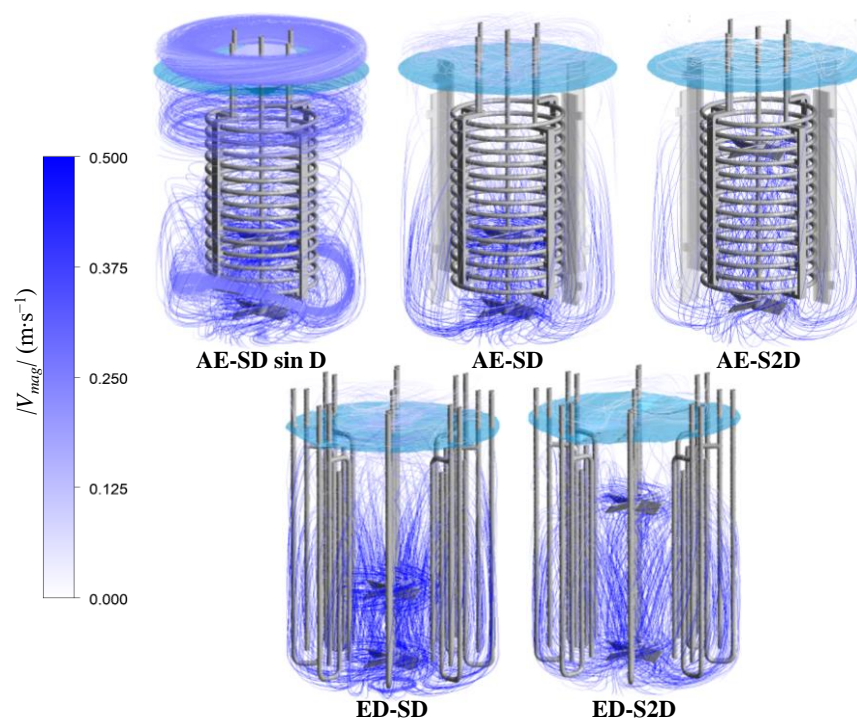


Fig. 4.12. Líneas de corriente coloreadas por la magnitud de velocidad desarrolladas por el flujo en los distintos casos.

Al incluir en el reactor además de la estructura de AE a los cuatro deflectores convencionales (casos AE-SD y AE-S2D, **Fig. 4.12**), el alargamiento de las estructuras toroidales creadas por los impulsores a lo largo del eje axial se incrementa, ya que la componente axial de la velocidad del líquido se ve favorecida al desviar la componente tangencial de la velocidad hacia esa dirección. La inclusión de los deflectores también evita la aparición de estructuras que tiendan a rotar causando la disminución de la interacción entre fases y logrando que la superficie de líquido permanezca prácticamente sin deformación. La forma de las estructuras de flujo cuando el reactor es equipado con los ED (casos ED-SD y ED-S2D, **Fig. 4.12**) es parecido al observado en los casos AE-SD y AE-S2D. No obstante, la magnitud de velocidad de estas líneas de corriente es mayor que en los casos con deflectores convencionales, provocando una mayor deformación de la superficie del líquido.

En la **Fig. 4.13** se muestra la interfase agua-aire predicha por el modelo en cada uno de los casos. Esta interacción de agua aire es importante porque podría fomentar la entrada de aire que incrementa la concentración de oxígeno disuelto en el líquido. La presencia de oxígeno disuelto, que se transfiere del aire hacia el líquido en la parte superior del reactor, fomentaría la oxidación del hierro liberado por el ánodo (Ec 1.1) de la siguiente forma [99]:

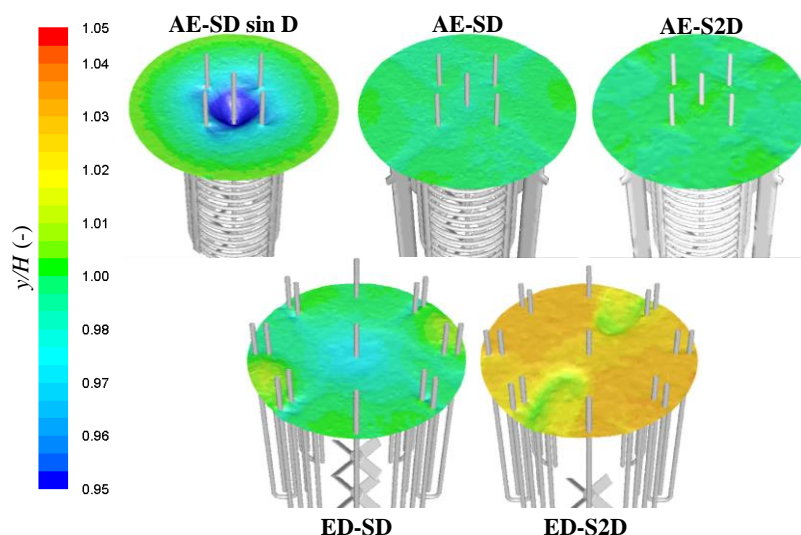
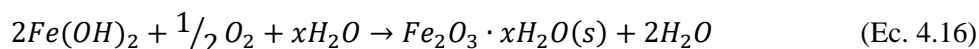


Fig. 4.13. Iso-superficie de la fracción volumen ($\alpha=0.5$) que muestra la interfase del agua-aire en las distintas configuraciones coloreada por la altura adimensional.

El caso AE-SD sin D es el único que produce la formación de un vórtice concéntrico debido a que fomenta la rotación del fluido, fenómeno previsto en la **Fig. 4.12**. Al incluir los deflectores convencionales se evita la deformación de la superficie de (casos AE-SD y AE-S2D, **Fig. 4.13**), lo que explica por qué en estas configuraciones es posible asumir que la superficie del líquido es plana, como se demostró en la sección anterior. En los casos con ED, la configuración con un espaciamiento entre impulsores menor muestra ligeros cambios en la altura de líquido, particularmente entre los Electro-Deflectores (caso ED-SD, **Fig. 4.13**), mientras que, al incrementar las distancia entre impulsores, la deformación de la superficie se incrementa (caso ED-S2D, **Fig. 4.13**). Esto se debe a que las estructuras de circulación desarrolladas en líquido mantienen una velocidad alta cerca de la interfase debido a la influencia del impulsor PBT superior, lo que provoca mayores cambios de altura en la superficie del líquido.

Letellier y colaboradores [100] sugieren que en sistemas de agitación compuestos por más de un impulsor (conocidos como Multi-Stage Systems) se utilicen parámetros globales de flujo axial

para caracterizarlos, pues estos proveen información del comportamiento del fluido en todo el volumen del líquido, y no se limitan solo a la zona periférica del impulsor, como el número de bombeo (Ec. 2.20). Más aún, debido a que las configuraciones utilizan impulsores axiales y la coordenada axial de la velocidad es clave para lograr una alta circulación del fluido en el tanque agitado [101], se optó por calcular el N_{Qax} a distintas alturas del tanque.

Los perfiles de N_{Qax} de la **Fig. 4.14** muestran que en todas las configuraciones se logra un comportamiento parabólico con vértice sesgado por debajo de la altura media del líquido. El perfil del caso AE-SD sin D muestra que los valores más altos de N_{Qax} se logran hacia el fondo del tanque, indicando que solo en la mitad del líquido ($0 < y/H < 0.5$) se logra una buena circulación. Esta alta circulación axial es resultado del trabajo de los impulsores pues son los que en esa parte promueven el movimiento axial del fluido (caso AE-SD sin D, **Fig. 4.12**).

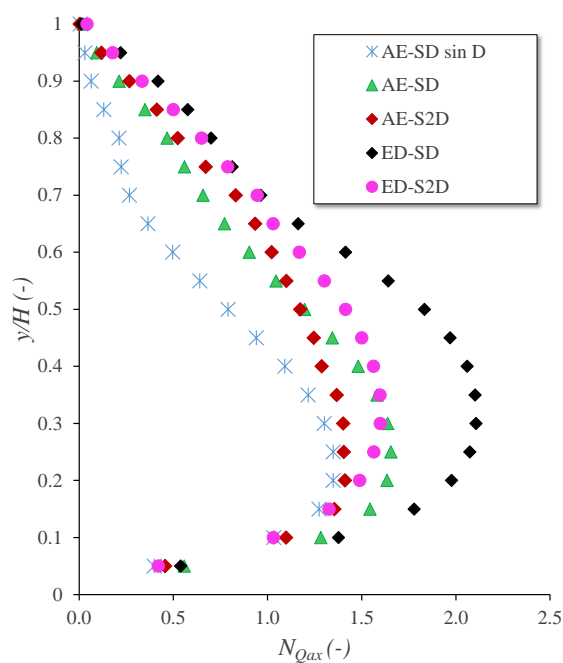


Fig. 4.14. Perfiles del número de flujo axial en función de la altura del tanque de las distintas configuraciones.

Con la misma posición de los impulsores y equipando también al reactor con los deflectores convencionales (caso AE-SD) el perfil de N_{Qax} tiene una tendencia similar, sin embargo, la magnitud de los valores son en promedio 44% más altos, resultado del incremento en la componente axial de la velocidad por la presencia de los deflectores convencionales (caso AE-SD, **Fig. 4.12**). Al incrementar la distancia entre impulsores (caso AE-S2D) el valor ubicado en el vértice del perfil parabólico ($y/H = 0.25$) es 14% menor, sin embargo, en promedio los valores son solo 5% más bajos.

También de la **Fig. 4.14** se observa que la configuración equipada con los ED y el menor espaciamiento entre impulsores (caso ED-SD) logra los valores más altos de N_{Qax} en toda la altura del tanque, alcanzando su máximo valor (2.1) en $y/H = 0.3$. Esto se debe a que los bucles de circulación axial generados por los impulsores adquieren mayor velocidad pues los Electro-Deflectores no generan una obstrucción tan abrupta como los deflectores convencionales, lo cual también se puede observar en la **Fig. 4.12**. Por otra parte, al incrementar el espaciamiento de impulsores (caso ES-S2D) el perfil tiene una tendencia similar, aunque con valores más bajos, pues el valor máximo en $y/H = 0.3$ se disminuye en 22% con respecto al caso ED-SD.

En la primera fila de la **Tabla 4.4** se reporta el $\overline{N_{Qax}}$ calculado a partir del promedio de los valores reportados en la **Fig. 4.14**. El $\overline{N_{Qax}}$ más bajo es para la configuración sin deflectores (AE-SD sin D), mientras que, usando los deflectores convencionales (caso AE-SD), se logra un $\overline{N_{Qax}}$ 26% más alto. Los resultados de la **Tabla 4.4** también muestran en usando el electrodo AE e incrementando el espaciamiento entre impulsores no hay una mejora significativa en $\overline{N_{Qax}}$ pues disminuye en 5% (caso AE-S2D). En contraste usando el electrodo ED, el $\overline{N_{Qax}}$ se incrementa especialmente para el caso ED-SD, lo que indica que al reducir el espaciamiento entre impulsores mejora la circulación del fluido en un 20%.

Tabla 4.4. Parámetros de flujo en las distintas configuraciones.

Parámetro	ED-S2D	ED-SD	AE-S2D	AE-SD	AE-SD sin D
$\overline{N_{Qax}}$	1.02	1.29	0.90	0.95	0.66
t_{c-ax}	3.06	2.43	3.46	3.29	4.75

En la segunda fila de la **Tabla 4.4** se muestra el tiempo de circulación axial (t_{c-ax}), el cual describe el tiempo que tarda el fluido en recorrer toda la altura del tanque. Debido a que el fluido tiende a rotar el caso AE-SD sin D es el que produce el mayor t_{c-ax} . También se observa que al incluir a los deflectores convencionales se reduce poco más de un segundo el t_{c-ax} (casos AE-SD y AE-S2D). El caso ED-S2D logra t_{c-ax} en el mismo orden que los casos con el electrodo AE, no obstante, al reducir la distancia entre impulsores (caso ES-SD) se reduce el t_{c-ax} , lo que se podía esperar observando los perfiles de la **Fig. 4.14**.

4.3.4 Reducción electroquímica de Cr(VI)

En la **Tabla 4.5** se muestran los parámetros del modelo cinético de orden variable (Ec. 4.3) calculados mediante el ajuste de los datos experimentales generados durante los experimentos de

reducción de Cr(VI) en las distintas configuraciones del reactor de mezcla completa, así como el coeficiente de correlación R^2 para cada caso.

Tabla 4.5. Parámetros de la ecuación de orden variable (Ec. 4.3) calculados para los diferentes casos.

Configuración	k_1 (min ⁻¹)	k_2 (L mg ⁻¹)	R^2
AE-SD	0.44152	0.1311	0.9065
AE-S2D	0.4302	0.0777	0.9836
AE-SD sin D	0.4687	0.1373	0.9649
ED-SD	0.6004	0.101	0.9829
ED-S2D	0.4202	0.0492	0.9965

Los valores de las constantes cinéticas mostradas en la **Tabla 4.5** están en el orden de los reportados para sistemas de reducción de Cr(VI), ya que en el reactor de placas planas se reportaron valores de 1.75 min⁻¹ y 0.275 L mg⁻¹ para k_1 y k_2 , respectivamente [102]. Asimismo, para el reactor equipado con el electrodo de anillos rotatorios los valores reportados de k_1 y k_2 fueron de 0.78 min⁻¹ y 0.155 L mg⁻¹ [21].

En la **Fig. 4.15** se muestran los gráficos de dispersión de los datos experimentales de la concentración residual de Cr(VI) obtenidos en las diferentes configuraciones del reactor, así como la curva que predice el modelo de orden variable con los parámetros de la **Tabla 4.4**. Como se aprecia, el modelo de orden variable predice adecuadamente el comportamiento de la reducción de Cr(VI) durante los experimentos en lote.

Durante los experimentos de reducción de Cr(VI) se observó que la reducción comienza desde que se monta el sistema experimental, es decir, previo al suministro de corriente eléctrica a los electrodos. Esto se debe a que la solución se encuentra en condiciones ácidas (pH ≈ 2.0) y promueve la liberación de Fe(II) por corrosión (Ec. 4.17), que después reduce químicamente al Cr(VI).



Este fenómeno fue previamente reportado por Martínez y colaboradores [102], e inclusive los autores observan que se da con un comportamiento cinético de primer orden. A pesar de que la variación en la concentración inicial entre los casos al momento de encender la fuente de corriente directa fue baja (≈ 8 mg·L⁻¹), se opta por realizar una comparación más precisa utilizando los parámetros de la ecuación de orden variable para simular la reducción de Cr(VI) con el mismo valor de la concentración inicial.

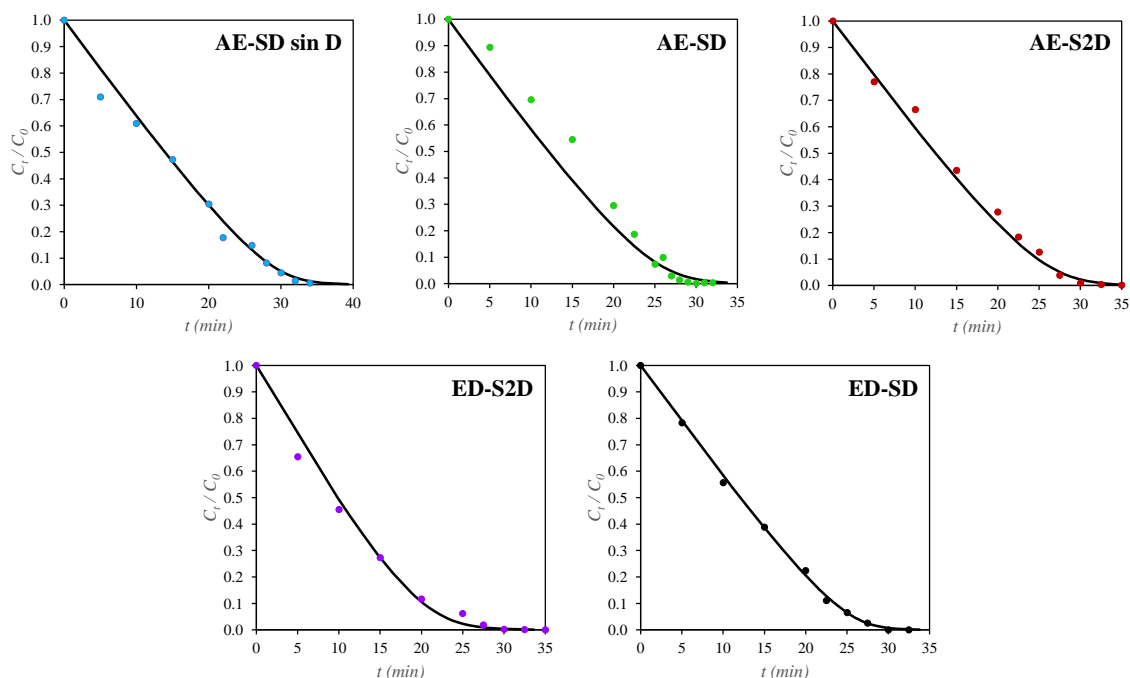


Fig. 4.15. Dinámica de la concentración de Cr(VI) residual obtenida con las distintas configuraciones del reactor electroquímico. Puntos representa el promedio de las mediciones experimentales y la línea negra el ajuste del modelo de orden variable (Ec. 4.3).

La **Fig. 4.16 A** muestra los resultados predichos por el modelo a partir de una concentración de $130 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. La tendencia de los tiempos de tratamiento (t_t) de las distintas configuraciones de mayor a menor son AE-SD sin D > AE-SD > AE-S2D > ED-SD > ED-S2D.

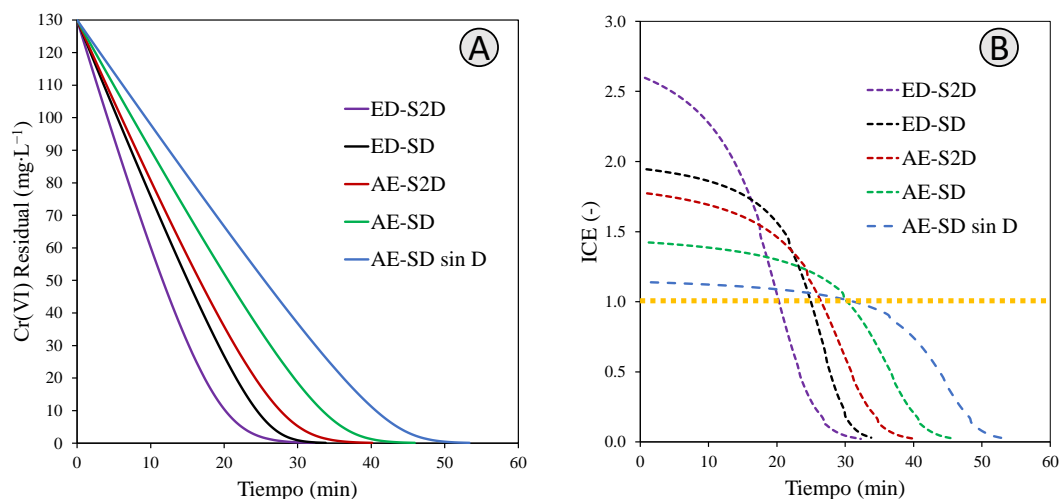


Fig. 4.16. (A) Dinámica de la concentración de Cr(VI) residual obtenida con el modelo de orden variable. (B) Dinámica de la eficiencia de corriente.

En la **Fig. 4.16 B**, se también muestra la dinámica de la ICE calculada con la Ec. 4.4, de dónde resalta que al inicio del proceso se logran ICE mayores a uno. Valores similares a los de la son **Fig. 4.16 B** reportados por Lakshmipathiraj y colaboradores [91]. Estas altas eficiencias son debidas a que el proceso de reducción de Cr(VI) utilizando electrodos de Fe, no se da solo por vías electroquímicas (reducción catódica, Ec. 1.3), sino que se realiza gracias al acoplamiento de reacciones electroquímicas (electro dilución del Fe(II), Ec, 1.1) con reacciones químicas (reducción del Cr(VI), Ec. 1.2).

Distintos autores [91,103] proponen que con la ICE es posible calcular la densidad de corriente límite (j_{lim}) en $A \cdot m^{-2}$ usando la Ec. 4.18:

$$j_{lim} = ICE \cdot j_{ap} \quad (4.18)$$

dónde j_{ap} es la densidad de corriente aplicada al reactor electroquímico en $A \cdot m^{-2}$. Estos parámetros permiten caracterizar de manera general los procesos electroquímicos bajo condiciones galvanostáticas para conocer los dos diferentes regímenes de operación. El primer régimen es cuando el proceso es controlado por la corriente, ya que en la solución electrolítica la especie a reducir abunda, y el decaimiento en su concentración es prácticamente constante, en este momento $j_{ap} < j_{lim}$. El segundo régimen es cuando el proceso se encuentra controlado por la transferencia de masa, debido a que en este punto la concentración de la especie a reducir es mínima y su reducción depende de su capacidad de transportarse, lo que ocurre cuando $j_{ap} > j_{lim}$. El momento justo en el que ocurre el cambio de un régimen a otro ($j_{ap} = j_{lim}$), se le conoce como el tiempo crítico (t_{cr}). Esta discusión hace evidente que el t_{cr} es justo cuando el valor de la ICE decae por debajo del valor de 1, y a partir de ese tiempo, el proceso pasa de estar controlado por la corriente a estar controlado por la transferencia de masa (línea naranja en el gráfico de la ICE, **Fig. 4.16 B**).

En la **Tabla 4.6** se reportan los tiempos de tratamiento (t_t), tiempos críticos (t_{cr}) y la eficiencia de corriente promedio ($\bar{\eta}$) alcanzados por cada configuración. Las diferencias entre el t_t y el t_{cr} representan el tiempo que el proceso estuvo dominado por la transferencia de masa. De los datos de la **Tabla 4.6** es posible deducir que la configuración AE-SD sin D es la que tiene el desempeño más bajo, pues logra concentraciones de Cr(VI) permisibles por la norma ($< 5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) en el tiempo más largo. Aunado a esto, este caso no logra una buena dispersión de las especies, pues el proceso se encuentra controlado por la transferencia de masa 35% del t_t (17 min) resultando en la $\bar{\eta}$ más baja de entre todos los casos.

Tabla 4.6. Tiempo crítico, tiempo de tratamiento y eficiencia de corriente promedio de los diferentes casos estudiados.

Configuración	t_{cr} (min)	t_t (min)	$\bar{\eta}$
AE-SD sin D	32.42	49.80	0.71
AE-SD	30.56	42.23	0.84
AE-S2D	26.85	36.32	0.99
ED-S2D	20.52	28.40	1.32
ED-SD	25.15	31.05	1.15

El bajo desempeño del caso AE-SD sin D se puede atribuir a que, como se discutió en la sección anterior, el fluido tiende a rotar tangencialmente por el movimiento de los impulsores impidiendo que el fluido se transporte axialmente en el tanque, lo que a su vez impide la adecuada dispersión de las especies involucradas en la reducción de Cr(VI). Este argumento se refuerza porque al incluir los deflectores, que como se comentó arriba mejoran la circulación del fluido (caso AE-SD), se llega más rápido a concentraciones residuales de Cr(VI) permisibles, y el tiempo en el que el proceso se encuentra controlado por la transferencia de masa es de solo el 28% del t_t incrementando también 15% la $\bar{\eta}$.

Al incrementar la distancia entre los impulsores (S) en el mismo electrodo (caso AE-S2D) el desempeño del reactor se ve favorecido, pues como se muestra en la **Tabla 4.6**, se disminuye 9 min el t_t e incrementa 15% la $\bar{\eta}$. Las mejoras en el desempeño al incrementar S pueden explicarse observando el perfil axial de la intensidad de turbulencia (Ec. 2.21) tomado entre los electrodos (**Fig. 4.17 A**). El incremento de la distancia entre impulsores de $S=D$ a $S=2D$ promueve que los seis electrodos ubicados en parte inferior del tanque en el caso AE-S2D se vean rodeados por valores más altos de I ($0 < y/H < 0.5$).

La distribución de la intensidad de turbulencia en las celdas del dominio computacional de los casos con el electrodo AE se muestran empalmados en la **Fig. 4.17 B**. Como se observa, el pico más alto para ambos casos se da en un valor de I de entre 7% y 8%, aunque en el caso AE-S2D se genera una curva secundaria con pico en valores de alta intensidad de turbulencia ($I > 15\%$). El incremento de los valores de I en el flujo se asocia al aumento de la transferencia de masa, lo que podría explicar la mejora del desempeño del reactor al modificar el parámetro geométrico S en el sistema de agitación.

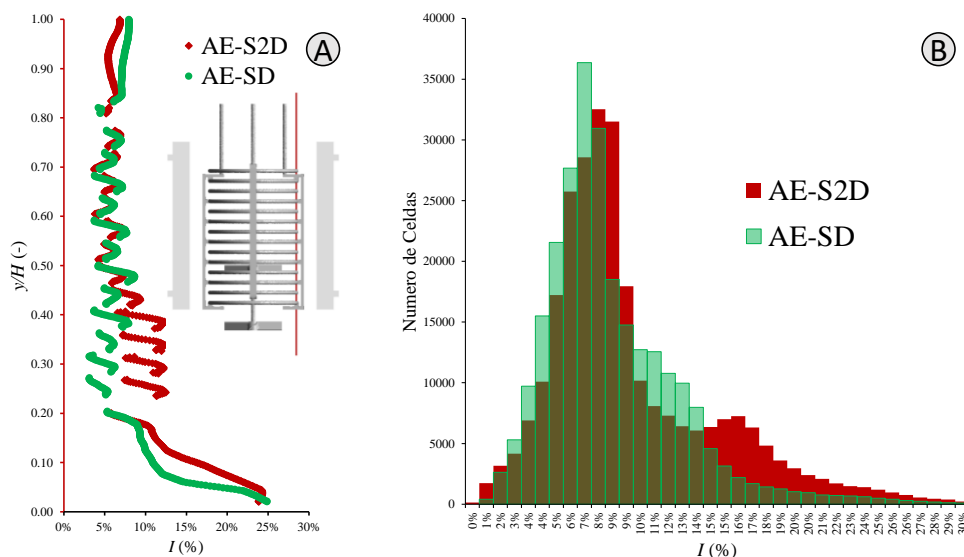


Fig. 4.17. (A) Perfil axial de la intensidad de turbulencia en los electrodos AE. La imagen integrada muestra la ubicación del perfil. (B) Distribuciones de la intensidad de turbulencia en las celdas computacionales de los casos con los electrodos AE con $S=D$ y $S=2D$.

El efecto de la distancia entre impulsores es similar al utilizar el electrodo de ED, ya que como lo muestra la **Tabla 4.6**, el caso ED-S2D logra disminuir en 2.6 min el t_i , lo que resulta en un incremento del 12% de la $\bar{\eta}$ con respecto a los valores reportados para el caso ED-SD. De la **Tabla 4.6** también es posible deducir que la mejora en el desempeño del reactor al incrementar S usando el electrodo ED se da en menor magnitud que cuando el reactor se opera con el electrodo AE.

En la **Fig. 4.18** se muestran los perfiles radiales de intensidad de turbulencia muestreados en tres distintas alturas del tanque en la zona de los deflectores. Es posible observar de la **Fig. 4.18** que la turbulencia del flujo alrededor a los electrodos tiene una magnitud similar ($5\% < I < 15\%$) a la alcanzada en el electrodo AE (**Fig. 4.17 A**), por lo que las diferencias locales en el flujo no parecen estar relacionadas a las diferencias observadas en el desempeño entre ambos electrodos AE y ED.

Como se observó en la **Fig. 4.12**, el patrón de flujo que se desarrolla en el reactor cuando se equipa con el electrodo ED, es mayormente causado por la succión del sistema de agitación que impulsa al fluido por el eje central hacia el fondo cóncavo, generando un “jet” que asciende cerca de las paredes del tanque. Este jet ascendente ha sido ampliamente estudiado por Kresta y colaboradores [66,104] en tanques convencionales de mezclado y se conoce que es el movimiento característico del fluido debido a la interacción del con impulsor axial con el deflector. El comportamiento de la turbulencia del jet generado en el electrodo ED puede observarse mediante los perfiles de la **Fig. 4.18**. De acuerdo a la **Figura 4.18 C** la turbulencia al inicio del ascenso del jet incrementa a medida que se

acerca a la pared del tanque ($0.5 < x/(T/2) < 1$) y sigue la misma tendencia en la región de los deflectores en ambos casos (ED-SD y ED-S2D). En la mitad del líquido (**Fig. 4.18 B**), la I es mayor en la zona central del tanque ($0 < x/(T/2) < 0.55$) para el caso ED-SD, debido a que es la región de succión del impulsor superior, pero la turbulencia que se desarrolla entre los primeros tres electrodos ($0.55 < x/(T/2) < 0.8$) es mayor debido al jet ascendente generado por el caso ED-S2D. En la parte superior del líquido (**Fig. 4.18 A**) la presencia cercana del impulsor superior incrementa ligeramente la I en la zona aledaña a los electrodos ($0.55 < x/(T/2) < 1$).

Por otro parte, la curva de la distribución de la I en las celdas del dominio computacional (**Fig. 4.19**) al colocar los impulsores con una separación mayor (ED-S2D) tiene un pico en el valor de 6% con un gran sesgo hacia valores de intensidad de turbulencia alta ($I > 15\%$). Mientras que la distribución de I en el caso ED-SD el 85% de las celdas caen en un valor moderado ($4\% < I < 14\%$), y solo el 10% tienen una intensidad alta. Por lo que al igual que en electrodo AE, el incremento en la I debida al incremento de S podría ser la razón de la mejora en el desempeño del reactor previsto en la **Tabla 4.6**.

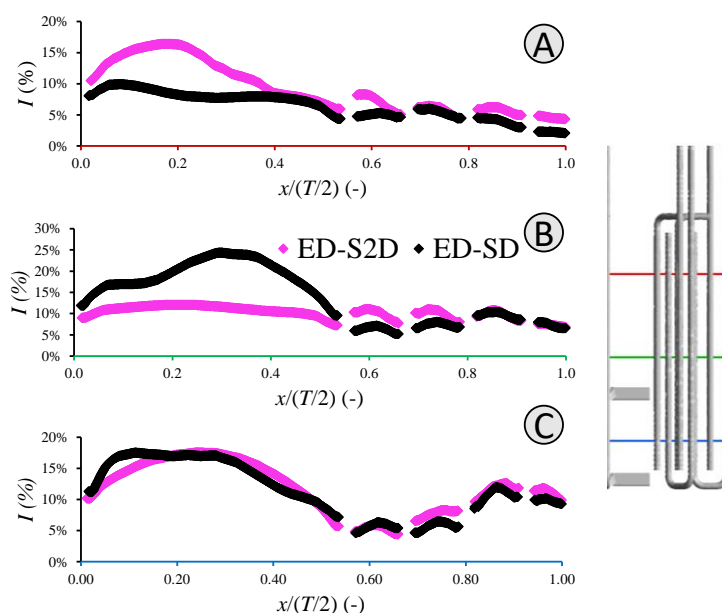


Fig. 4.18. Perfiles radiales de la intensidad de turbulencia en los electrodos ED a las alturas de (A) $y/H=0.75$, (B) $y/H=0.5$ y (C) $y/H=0.25$ La imagen integrada muestra la ubicación de los perfiles.

Estas observaciones en el patrón de flujo local y en los resultados experimentales de la **Tabla 4.6** permiten inferir que el incremento en S permite una mejor distribución de la intensidad de turbulencia en el volumen del líquido, favoreciendo al mezclado local y la mejora en el desempeño del reactor. Este efecto muestra que la reducción de Cr(VI) no necesariamente se intensifica al

incrementar la circulación axial del fluido al acercar los impulsores utilizando el mismo electrodo (Tabla 4.4).

Sin embargo, en términos de la estructura del electrodo, es interesante notar que el electrodo ED favorece una mayor circulación axial del fluido (Tabla 4.4), que a su vez es aprovechada por su estructura geométrica, pues el jet ascendente característico generado por la deflexión del flujo tangencial homogeniza la intensidad de turbulencia en toda el área superficial del electrodo, logrando valores de entre 5% y 10% de I (Fig. 4.18). Mientras que en el electrodo AE los valores más altos de I se concentran en la mitad baja del líquido ($0 < y/H < 0.5$) logrando una distribución menos homogénea de la intensidad de turbulencia (Fig. 4.17 A) y tiempos de circulación más bajos (Tabla 4.4). Mantener valores similares de turbulencia en la toda región de la superficie de los electrodos favorece la adecuada transferencia de masa en las reacciones electroquímicas del proceso (Ec. 1.1 y 1.3), mientras que la mejora en la circulación axial favorece la dispersión de las especies incrementando la reducción química de Cr(VI) en el seno del líquido (Ec. 1.2). Estos hechos explicarían por que la geometría del electrodo ED intensifica la reducción de Cr(VI) en el reactor electroquímico.

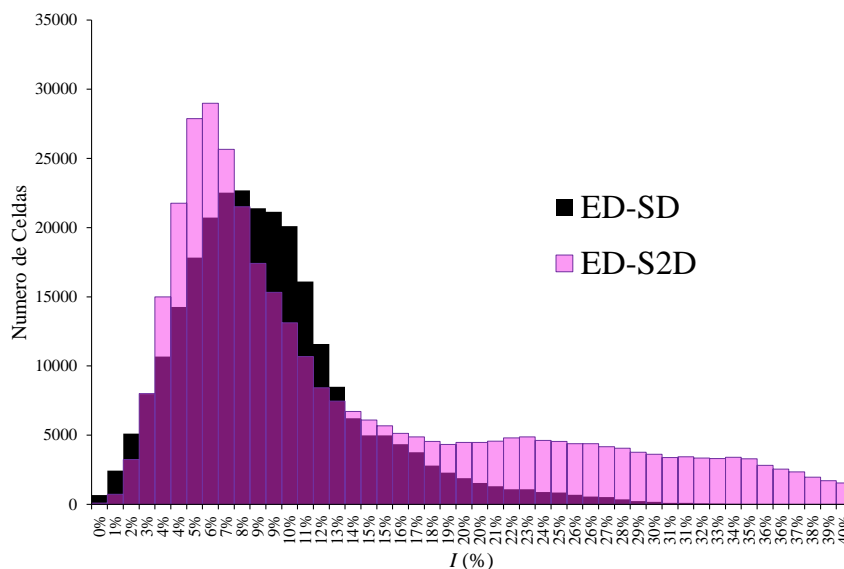


Fig. 4.19. Distribuciones de la intensidad de turbulencia en las celdas computacionales de los casos AE-SD y AE-S2D.

4.3.5 Consumo energético de los casos estudiados

En la Fig. 4.20 se reporta el consumo energético específico (calculado con la Ec. 4.2) registrado por cada uno de los casos estudiados. Las barras de la Fig. 4.20 son divididas para observar la

contribución al consumo energético específico por la demanda energética del sistema de agitación (P_A) y la energía necesaria para operar los electrodos (P_E).

El caso AE-SD sin D, es el que menor P_A demanda (5.5 W), puesto que el flujo que provoca el sistema de agitación no presenta obstrucciones. En contraste, es el sistema que demanda mayor suministro de P_E a los electrodos (14.9 W), hecho que se puede atribuir a que el vórtice concéntrico provoca un incremento en el oxígeno disuelto en el agua, lo que a su vez promueve la formación de óxidos metálicos (Ec 4.16) que pasivan los electrodos. Además la baja eficiencia de circulación que se genera en este sistema (**Tabla 4.4**) hace que tarde más tiempo en llegar a concentraciones de Cr(VI) permisibles por la norma por lo que es la configuración que mayor E_t requiere.

Usando el mismo electrodo (AE) junto con los deflectores convencionales (caso AE-SD) aumenta a 7.6 W la P_A , lo que se puede atribuir al incremento en el arrastre por las paredes estáticas (o deflectores). Por otra parte, se disminuye P_E a 10.5 W, ya que este sistema evita la entrada de aire al mantener la superficie del líquido prácticamente plana (**Fig. 4.13**), impidiendo la formación de óxidos metálicos. Este mejor equilibrio entre P_A y P_E sumado a un mejor desempeño en la circulación (**Tabla 4.4**) que provoca un menor t_i , disminuyen en 29% la E_t con respecto al caso AE-SD sin D. Incrementando S (caso AE-S2D) se consume la misma energía en el sistema de agitación, pero se reduce a 8.3 W la P_E , lo que se puede atribuir a las mejoras en el mezclado local discutidas de la **Fig. 4.17 A**.

Usando el electrodo ED, la configuración con la mayor separación entre impulsores (caso ED-S2D) consume mayor P_A (8.6 W) en comparación con el caso ED-SD (7.4 W). Este comportamiento se puede atribuir a que el flujo que descarga el impulsor superior es aprovechado de mejor manera por el impulsor inferior al estar a una menor distancia, lo que permite que trabajen como dos bombas conectadas. En términos de P_E el consumo del caso ED-S2D fue de 10.9 W, mientras que para el caso ED-SD fue de 7.5 W. El menor consumo de P_E en el caso ED-SD se puede explicar porque este sistema produce una circulación axial más rápida (**Tabla 4.4**) y uniforme en toda la superficie del electrodo (**Fig. 4.19**). Además, el caso ED-SD evita la deformación de la superficie del agua impidiendo el incremento en la concentración de oxígeno disuelto en la fase líquida, algo que no se logra con el caso ED-S2D (**Fig. 4.13**). Estas características hacen que el caso ED-SD demande 16% menos E_t que el caso ED-S2D, por lo que en general las configuraciones con el electrodo ED son las que logran el menor consumo energético y con ellas se evaluará el efecto de la velocidad de agitación en la siguiente sección.

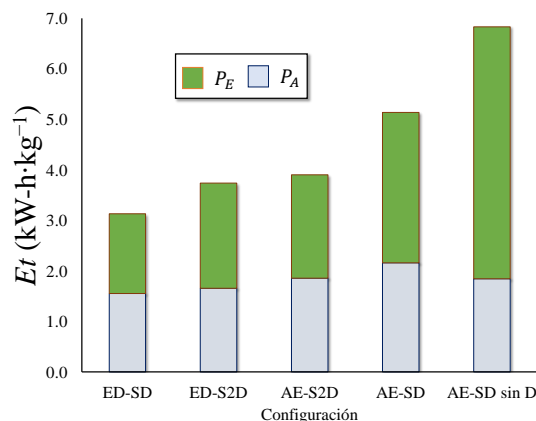


Fig. 4.20. Consumo energético específico de los diferentes arreglos.

4.3.6 Efecto de la velocidad de agitación

La Fig. 4.21 muestra el efecto de la velocidad de agitación (N) sobre la velocidad de reducción de Cr(VI). Es interesante notar que se sigue una tendencia similar a la observada previamente en el reactor de anillos rotatorios [29], pues a medida que se incrementa la velocidad de agitación, se incrementa la tasa de reducción de Cr(VI). También en la Fig. 4.21 se muestra la curva que genera el ajuste de los datos experimentales a la ecuación cinética de orden variable (Ec. 4.3).

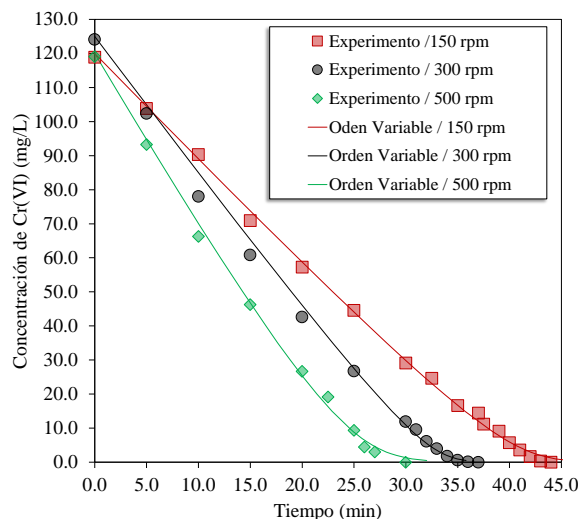


Fig. 4.21. Dinámica de la concentración de Cr(VI) residual obtenida con la configuración ED-SD operada a 5 A y variando la velocidad de agitación

En la Tabla 4.6 se muestran los parámetros de la ecuación cinética de orden variable, así como los coeficientes R^2 , de los cuales se puede observar que los datos se ajustan bien a este comportamiento cinético bajo distintas velocidades de agitación. Estos parámetros se utilizaron para calcular el tiempo de tratamiento necesario para llegar a una concentración de $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en cada

velocidad de agitación a partir de una concentración inicial de $130 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Los tiempos de tratamiento calculados con la Ec. 4.3 son de 48.9 min a 150 rpm, de 37 min a 300 rpm y de 34 min a 500 rpm.

Tabla 4.6. Parámetros de la ecuación de orden variable para el caso ED-SD operando a 5 A y diferentes velocidades de agitación.

$N \text{ (rpm)}$	$k_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$k_2 \text{ (L mg}^{-1}\text{)}$	R^2
150	0.6105	0.1877	0.9483
300	0.9258	0.2219	0.9907
500	0.6004	0.101	0.9829

Usando el modelo CFD se realizaron simulaciones a las velocidades de agitación que se utilizaron en los experimentos (150 – 500 rpm) para observar el efecto de la velocidad de agitación sobre el macro mezclado del líquido. En la **Fig. 4.22** se muestran los perfiles del número de flujo axial (N_{Qax}) calculados a distintas alturas del reactor de mezcla completa.

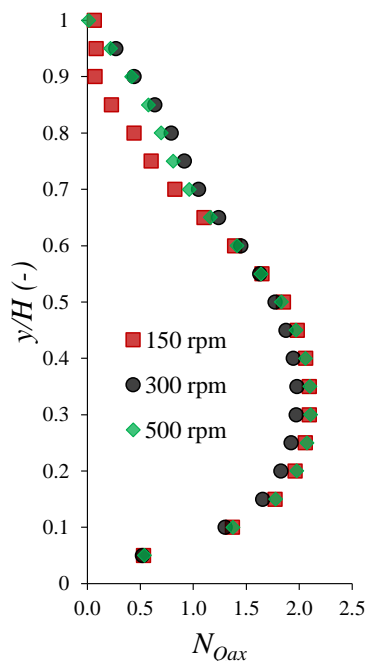


Fig. 4.22. Número de flujo axial a distintas alturas del tanque evaluado en a diferentes velocidades de agitación para el caso ED-SD.

Para las tres velocidades de agitación se observa un comportamiento muy similar ya que los perfiles alcanzan su valor máximo en $y/H = 0.3$. No obstante, por arriba de la altura de $y/H = 0.65$ el

perfil a 150 rpm se separa de los otros dos perfiles produciendo valores menores de flujo axial, lo que impide que se mantenga la relación velocidad de agitación-flujo en la parte alta del tanque.

En la **Fig. 4.23** se muestran los contornos de la velocidad de magnitud normalizada y de intensidad de turbulencia (I) para cada una de las velocidades de agitación. Como se puede observar a 150 rpm (**Fig. 4.23 A**), la magnitud de velocidad disminuye en la parte superior del tanque provocando que en esa zona se genere una baja circulación, como se mostró en la **Fig. 4.22**. La baja velocidad que alcanza el fluido en la zona superior del tanque se traduce en una baja intensidad de turbulencia ($I < 2.8\%$) (**Fig. 4.23 D**), lo que implicaría que esa zona provocaría zonas de estancamiento de las especies involucradas en la reducción de Cr(VI), y explicando también por que en esa velocidad de agitación se obtienen el tiempo de tratamiento más largo.

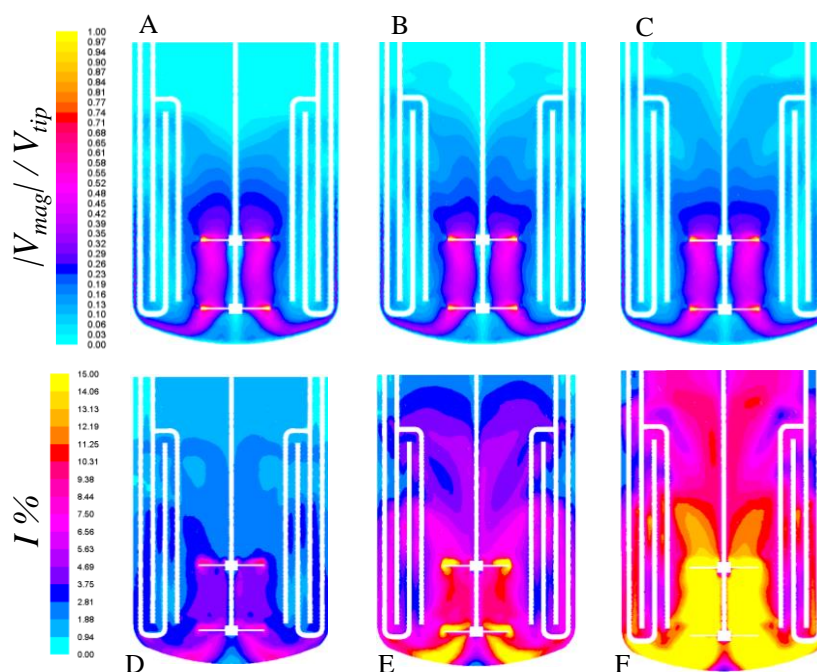


Fig. 4.23. Gráficos de contorno de la magnitud de velocidad normalizada e intensidad de turbulencia a diferentes velocidades de agitación. Magnitud de velocidad normalizada a (A) 150 rpm, (B) 300 rpm y (C) 500 rpm. Intensidad de turbulencia a (D) 150 rpm, (E) 300 rpm y (F) 500 rpm.

Al incrementar la velocidad de agitación a 300 rpm (**Fig. 4.23 B**), se observa que la magnitud de velocidad tiene una distribución muy similar a la mostrada bajo la velocidad de agitación de 500 rpm (**Fig. 4.23 C**), lo cual coincide con lo previsto en los perfiles del flujo axial de la **Fig. 4.22**. Esto implica que el reactor a la velocidad de agitación de 300 rpm tiene un desempeño hidrodinámico similar al alcanzado a 500 rpm, con la ventaja del ahorro en la P_A , pues el sistema de agitación a 300 rpm consume 79% menos energía que a 500 rpm. Por otra parte, el incremento en la velocidad de

agitación a 500 rpm permite alcanzar intensidades de turbulencia muy altas ($I > 15\%$) en la zona de descarga y succión entre impulsores (**Fig. 23 F**), lo que permite que el flujo en todo el tanque tenga una intensidad de turbulencia alta ($I > 10\%$). Con este hecho se explica por qué en esta velocidad de agitación se logra una mayor circulación y por lo tanto un menor tiempo de tratamiento.

La discusión del efecto de la velocidad de agitación sobre el proceso de reducción de Cr(VI) hasta el momento ha planteado que mientras el reactor fomente una buena circulación se incrementa la velocidad de reacción. No obstante, el consumo energético del reactor no sigue esta misma relación con respecto a la velocidad de agitación. En la **Fig. 4.24** se muestran los datos del voltaje registrado durante la operación del reactor electroquímico bajo las distintas velocidades de agitación.

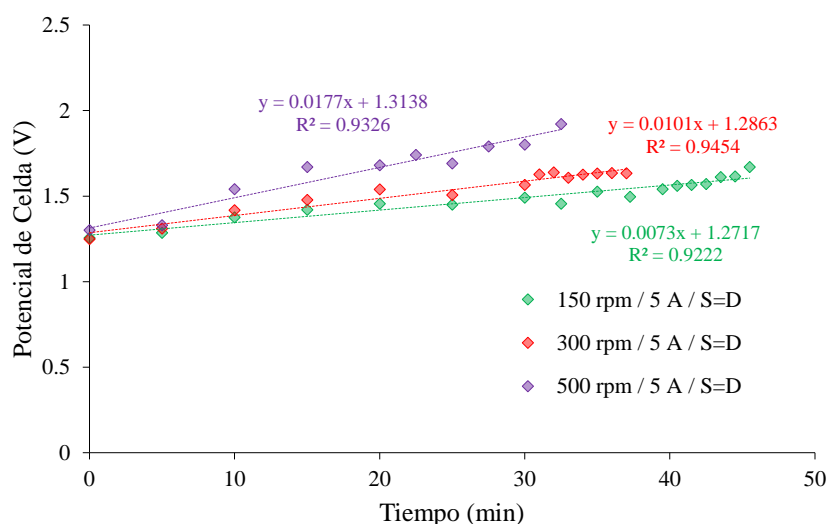


Fig. 4.24. Dinámica del potencial de celda durante el proceso a las distintas velocidades de agitación utilizando la configuración ED-SD.

Es interesante notar cómo a medida que la velocidad de agitación se incrementa, los datos del potencial de celda tienden a incrementar más rápido, por lo que para analizar este efecto los datos se ajustaron a la ecuación de una línea recta. Las pendientes de incremento de potencial para 150, 300 y 500 rpm son de 0.0073, 0.0101 y 0.0177 respectivamente. Por otro lado, el consumo energético para los electrodos (P_E) calculado con la Ec. 4.1 resulta de 7.45, 7.66 y 8.23 W para las velocidades de agitación de 150, 300 y 500 rpm, respectivamente.

El aumento en el consumo energético debido al incremento del potencial de celda se puede atribuir a la formación de especies como los óxidos metálicos, tales como el óxido de hierro (Ec. 4.16) que actúan como especies pasivantes al adherirse al electrodo incrementando a su vez la resistencia del reactor electroquímico. La formación de estas especies pasivantes se ve favorecida al

incrementar la velocidad de agitación, ya que como se notó en las **Figs. 4.22 y 4.23**, esto aumenta la velocidad en la zona cercana a la superficie del líquido. En la **Fig. 4.25** se muestra la interfase agua-aire a diferentes velocidades de agitación, de donde se observa que el aumento en la velocidad de los impulsores provoca mayores inestabilidades en la superficie del líquido lo que fomenta el incremento en la concentración de oxígeno disuelto en el líquido.

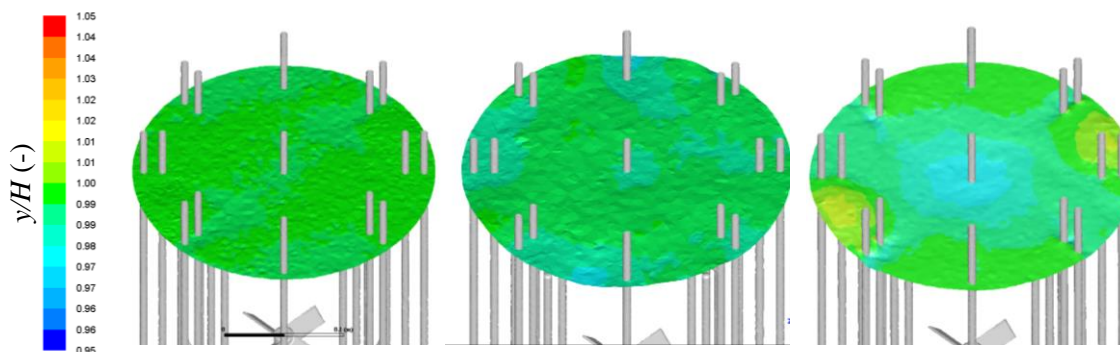


Fig. 4.25. Dinámica del potencial de celda durante el proceso a las distintas velocidades de agitación utilizando la configuración ED-SD.

En la **Fig. 4.26** se grafica el consumo energético específico necesario para operar el reactor electroquímico a las distintas velocidades de agitación dividido por la contribución del consumo de energía por agitación (P_A) y por los electrodos (P_E). Como se puede observar la relación entre el consumo energético específico y la velocidad de agitación no es lineal, pues el menor consumo energético se logra a la velocidad de agitación de 300 rpm. Esto se debe a que en este punto de operación se disminuye en 79% P_A , y se evita la deformación de la superficie del líquido por lo que no se incrementa rápidamente P_E (**Fig. 4.24**). Además de que la relación del consumo de energía respecto al tiempo de tratamiento es mejor, pues si bien es cierto que el proceso no se lleva a cabo tan rápido como a 500 rpm, se reduce la demanda energética en 48% al operar a 300 rpm. A 75 rpm el consumo tanto de P_A como de P_E es más bajo, sin embargo, en este punto de operación el largo tiempo de tratamiento hace que disminuya su aplicabilidad. Estas características sumadas a la pobre circulación en la zona superior del tanque hacen de este punto de operación el menos eficiente. Estos datos permiten determinar que la velocidad de agitación de 300 rpm es la que fomenta un mejor desempeño hidrodinámico y un menor consumo energético, por lo que en la siguiente sección se utilizará esta velocidad para evaluar el efecto de la intensidad de corriente.

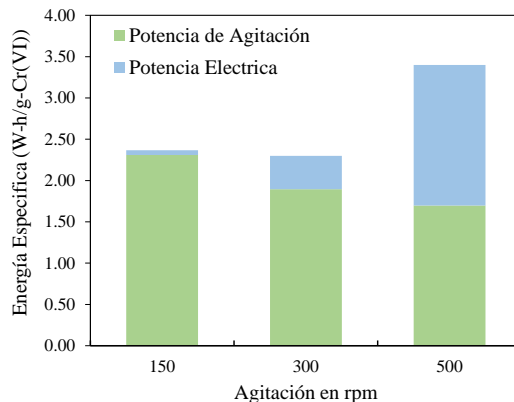


Fig. 4.26. Consumo energético específico necesario para operar el reactor electroquímico a las distintas velocidades de agitación utilizando la configuración ED-SD.

4.3.7 Efecto de la densidad de corriente

En la **Fig. 4.27** se muestra la variación de la concentración de Cr(VI) en los experimentos en lote en el reactor electroquímico usando la configuración ED-SD a la velocidad de agitación de 300 rpm y a diferentes intensidades de corriente (i). También en la **Fig. 4.27** se muestran las curvas que predice el modelo de orden variable con los parámetros obtenidos del ajuste a los datos experimentales (**Tabla. 4.7**), que como se puede observar, representan bastante bien la dinámica del proceso. De la **Fig. 4.27** resalta la alta dependencia de la velocidad de reacción por i , ya que a medida que se incrementa i la velocidad de reducción también se incrementa, lo que está de acuerdo con distintos reportes previos [23,105].

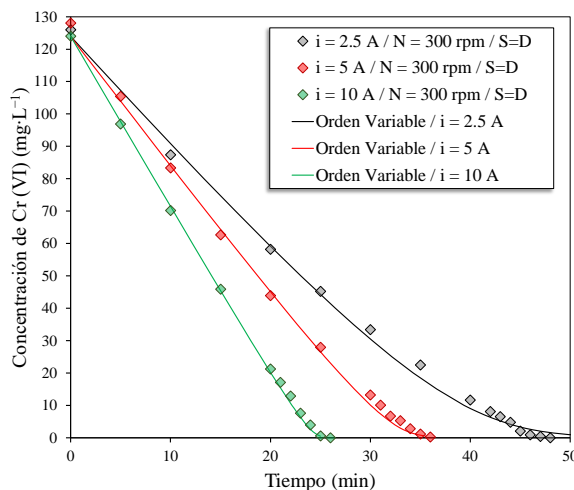


Fig. 4.27. Concentración de Cr(VI) en los experimentos realizados en el caso ED-SD a diferentes intensidades de corriente a la velocidad de agitación constante de 300 rpm.

Con la ley de Faraday es posible calcular el tiempo teórico de electrólisis para que el ánodo libere la masa de Fe(II) necesaria para cumplir la relación estequiométrica dada por la Ec. 1.1 para reducir al Cr(VI) presente al inicio en solución. Para los experimentos a 2.5, 5 y 10 A, el tiempo teórico de tratamiento calculado con la Ley de Faraday resulta de 170, 85 y 45 min respectivamente. Mientras que con los parámetros del modelo de orden variable obtenido a partir de los resultados experimentales resulta un tiempo de tratamiento de 52.4, 35.5 y 25 min operando el reactor con una i de 2.5, 5 y 10 A, respectivamente.

Tabla 4.7. Parámetros de la ecuación de orden variable para el caso ED-SD a la velocidad de agitación de 300 rpm y diferentes i .

i (A)	k_1 (min^{-1})	k_2 (L mg^{-1})	R^2
2.5	0.2864	0.0769	0.9243
5	0.9258	0.2219	0.9907
10	2.8007	0.5224	0.9849

Las diferencias entre los tiempos de tratamiento teóricos y los experimentales soportan la idea de que la reducción de Cr(VI) no solo se da por el Fe(II) liberado del ánodo (Ec. 1.1), sino también por las reacciones electroquímicas como la reducción catódica de Cr(VI) (Ec. 1.3) y la regeneración del ion ferroso (Ec. 1.4). Esto ha sido ampliamente discutido previamente [18,21,102,106] y los resultados observados en esta tesis concuerdan con estas observaciones.

En la **Fig. 4.28** se muestra la dinámica del potencial de celda obtenida en los experimentos a diferentes i . Los distintos experimentos parten de diferentes potenciales de celda iniciales puesto que para suministrar mayor i se requiere un potencial mayor. Los datos del potencial de celda de los distintos experimentos muestran también que a medida que el proceso avanza, el potencial tiende a incrementar (**Fig. 4.28**). Para cuantificar este incremento, los datos experimentales de la diferencia de potencial en cada uno de los experimentos se ajustaron a una línea recta para cuantificar la velocidad (pendiente) con la que incrementan. Las pendientes de los experimentos muestran que a medida que el reactor se opera a mayor i , más rápido tenderá a aumentar el voltaje necesario para operar la celda. De acuerdo a la ley de Ohm, un incremento en el voltaje necesario para suministrar una i constante se debe al aumento en la resistencia del circuito. Tal incremento en la resistencia se puede deber a diversos factores. Uno de ellos puede ser la formación de especies pasivantes, pues a medida que el electrodo opera a mayor potencial, en el ánodo se puede dar lugar a la formación de oxígeno, que a su vez forme óxidos de hierro que se incrusten en la superficie de los electrodos. También el incremento en el potencial es posible incrementar la generación de hidrógeno en el cátodo,

el cual puede actuar como una capa aislante y generar puntos de baja conductividad eléctrica, incrementando el potencial necesario para mantener la intensidad de corriente constante necesaria para operar los electrodos.

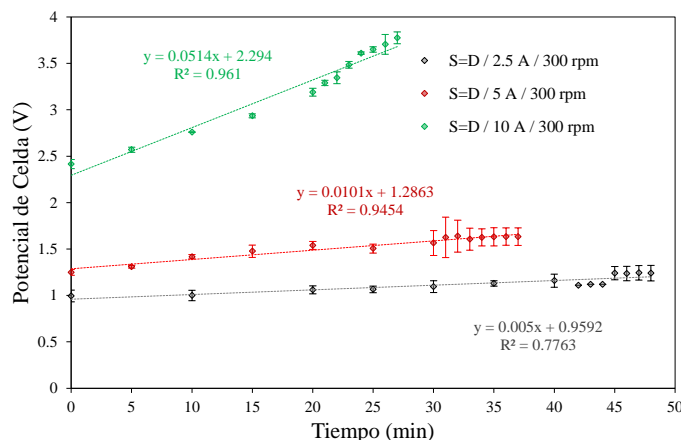


Fig. 4.28. Dinámica del potencial de celda de Cr(VI) en los experimentos realizados en el caso ED-SD a diferentes intensidades de corriente a la velocidad de agitación constante de 300 rpm.

En la **Fig. 4.30** se muestra el consumo energético específico a cada i evaluada. Como se observa, la relación entre la intensidad de corriente y la energía específica tiene una tendencia lineal, pues a medida que el reactor se opera con mayor i se demanda mayor energía. El consumo de energía necesaria para operar los electrodos representa un 96% del consumo energético total a 10 A, del 83% a 5 A, y del 62.8% a 2.5 A. Evidentemente el menor consumo energético se logra a 2.5 A, puesto que se logra un mejor equilibrio entre el tiempo de tratamiento, y la energía que se demanda para operar el reactor electroquímico.

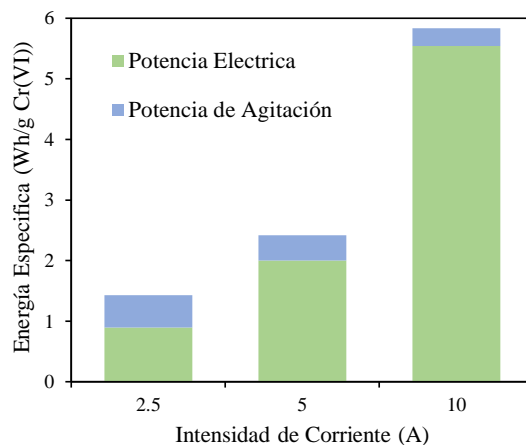


Fig. 4.30. Energía específica requerida para operar el reactor electroquímico bajo las distintas intensidades de corrientes usando la configuración ED-SD.

Al comparar los consumos energéticos necesarios para operar los reactores evaluados en este capítulo respecto a los reportados por otras tecnologías similares que se muestran en la **Tabla 4.8** se puede deducir que los reactores electroquímicos en esta tesis fomentan una intensificación del proceso, pues demandan menos energía lo que promueve una mayor factibilidad de este método de remoción.

Tabla 4.8. Consumo energético reportado para sistemas de electrocoagulación y electro-reducción utilizando electrodos de hierro.

Tipo de Efluente	Características del sistema	Consumo energético (kW-h/kg-Cr(VI))	Ref.
<i>Sistemas de electrocoagulación con electrodos de Fe</i>			
Agua residual real diluida [Cr ⁺⁶] ₀ = 111.36 mg L ⁻¹	Volumen del Reactor: 2.5 L Ánodo: Viruta de hierro Área del ánodo: 212 cm ² Agitación magnética	38.85	[78]
Agua residual real diluida [Cr ⁺⁶] ₀ = 111.36 mg L ⁻¹	Volumen del Reactor: 3 L Ánodo: Placa de hierro Área del ánodo: 20.7 cm ² Agitación magnética	93.08	[77]
Agua residual sintética preparada con K ₂ Cr ₂ O ₇ [Cr ⁺⁶] ₀ = 49.96 mg L ⁻¹	Volumen del Reactor: 4 L Ánodo: Placa de hierro Área del ánodo: 390 cm ² Sin agitación	12.97	[76]
<i>Sistemas de reducción electroquímica con electrodos de Fe</i>			
Agua residual sintética preparada con K ₂ Cr ₂ O ₇ [Cr ⁺⁶] ₀ = 130 mg L ⁻¹	Volumen del Reactor: 16 L Ánodo: Anillos rotatorios Área del ánodo: 440 cm ² Agitación con anillos rotatorios (150 rpm) pH 2.0	7.88	[24]
Agua residual real [Cr ⁺⁶] ₀ = 500 mg L ⁻¹	Volumen del Reactor: 170 L Ánodo: Anillos rotatorios Área del ánodo: 1800 cm ² Agitación con anillos rotatorios (30 rpm) pH 1.5	1.182	[36]
Agua residual sintética preparada con K ₂ Cr ₂ O ₇ [Cr ⁺⁶] ₀ = 130 mg L ⁻¹	Volumen del Reactor: 19 L Ánodo: Deflectores tubulares Área del ánodo: 500 cm ² Agitación con impulsores (500 rpm) pH 2.5	3.52	[34]
Agua residual real diluida [Cr ⁺⁶] ₀ = 100 mg L ⁻¹	Volumen del Reactor: 0.5 L Ánodo: Viruta de hierro Área del ánodo: N.R. Agitación magnética	20.18	[105]

N.R. = No reportado

4.4 Conclusiones

Al analizar el efecto de la configuración del electrodo, de la velocidad de agitación y de la densidad de corriente sobre el desempeño del reactor electroquímico de mezcla completa es posible hacer distintas conclusiones:

- Las interacciones que ocurren en la interfase líquido-aire deben ser consideradas en el modelo CFD para el caso del reactor con Electro-Deflectores, ya que estos al no oponerse tan bruscamente al flujo tangencial si permiten la aparición de deformaciones en la superficie del líquido. Cuando el reactor se opera con deflectores convencionales esta interacción si puede despreciarse pues la interacción líquido-aire es mínima. Por su puesto, al no incorporar ninguna clase de deflectores es necesario considerar esta interacción porque se promueve la formación de un vórtice concéntrico.
- La configuración del electrodo estático juega un papel importante en el desempeño del reactor electroquímico, puesto que debe estar acorde al tipo de patrón de flujo que promueven los impulsores. En el caso del electrodo de Anillos Estáticos se demostró que es necesario también equipar al reactor con deflectores convencionales, ya que su estructura en sí misma no es capaz de fomentar una buena circulación en todo el tanque. En contraste, la configuración de Electro-Deflectores aprovecha mejor el flujo axial producido por los impulsores y de manera conjunta logran crear un patrón de flujo con una circulación 26% más rápida respecto a la alcanzada con los Anillos Estáticos.
- El efecto de la distancia entre impulsores (S) se probó en dos niveles, $S=D$ y $S=2D$. Los resultados muestran que la distancia $S=2D$ logra una velocidad de flujo más homogénea en toda la zona aledaña a la superficie de los electrodos, lo que le confiere la capacidad al reactor de aprovechar toda el área expuesta del electrodo traduciéndose en tiempos de tratamiento más cortos; 14% para el electrodo de Anillos Estáticos y 10% con los Electro-Deflectores.
- Se demostró que se favorece la tasa de reducción de Cr(VI) al incrementar la velocidad de agitación de los impulsores en el intervalo estudiado (0-500 rpm). A partir de 300 rpm el perfil de circulación del tanque no cambia significativamente, por lo que se decide operar el reactor a 300 rpm. La dinámica de los datos del voltaje de celda permite identificar que, a mayor velocidad de agitación, el voltaje requerido tiende a incrementar más rápido para lograr el suministro constante de intensidad de corriente. Este incremento en el potencial de celda se atribuye a que a mayor velocidad de

agitación se favorece la deformación de la superficie de líquido fomentando la entrada de aire e incrementando el oxígeno disuelto en el líquido. El incremento de O_2 disuelto puede ser responsable por la formación de especies pasivantes como óxidos de hierro que actúan como una resistencia en el circuito, por lo que se debe incrementar el voltaje para mantener la intensidad de corriente constante durante la operación.

- La evaluación del efecto de la intensidad de corriente sobre el desempeño del reactor corroboró que el consumo energético del proceso tiene una dependencia lineal respecto a esta variable. Además, fue posible mostrar que a mayor intensidad de corriente la dinámica del potencial de la celda tiende a aumentar, efecto atribuido a la formación de capas pasivantes.

Los diseños de reactores electroquímicos probados en este capítulo muestran un consumo energético menor a los reportados por otros trabajos (**Tabla 4.8**). Sin embargo, es necesario acotar que las pruebas a estos diseños se realizaron a concentraciones bajas ($130 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), lo que deja aún la puerta abierta a futuras pruebas de su desempeño respecto a esta variable. A pesar de lo anterior, el buen desempeño de estos sistemas motiva a evaluar otro tipo de condiciones para identificar su potencial.

CAPÍTULO 5

EFECTO DE LA INTENSIDAD DE AGITACIÓN SOBRE EL PROCESO DE PRECIPITACIÓN DE LOS HIDRÓXIDOS METÁLICOS

5 EFECTO DE LA INTENSIDAD DE AGITACIÓN SOBRE EL PROCESO DE PRECIPITACIÓN DE LOS HIDRÓXIDOS METÁLICOS

5.1 Introducción

Durante la operación del reactor electroquímico el pH es controlado para evitar que este supere el valor máximo de 2 unidades, permitiendo que todos los iones metálicos (Fe(II), Fe(III), Cr(III) y Cr(VI)) implicados en las diferentes reacciones químicas y electroquímicas estén solubles. Dicha acción ocasiona que al finalizar la etapa del reactor todas las especies permanezcan aún en solución. Por lo tanto, para obtener un efluente tratado y libre de iones metálicos es necesario precipitar a los distintos metales. Como se discutió en la *sección 1.2.7*, han existido distintos esfuerzos por analizar y utilizar el lodo residual. No obstante, el diseño y operación de esta etapa no se han definido claramente. Para abordar este problema es importante contemplar el mecanismo de floculación que naturalmente se da en la precipitación de los hidróxidos metálicos. La floculación fomenta que las distintas partículas se aglomeren y formen partículas de mayor tamaño, las cuales por su densidad tienden a precipitar. Durante el crecimiento de los flóculos las colisiones entre ellos son relevantes puesto que determinarán el tamaño que alcanzan, lo que hace necesario lograr un equilibrio entre las fuerzas que provocan estos fenómenos para evitar que la tasa de rompimiento domine sobre la tasa de crecimiento [107]. Las colisiones se deben principalmente a tres mecanismos de transporte dependiendo del tamaño alcanzado por el flóculo. Para partículas menores a $1\mu\text{m}$ es el movimiento Browniano, para partículas en el rango de $1\text{-}40\mu\text{m}$ es el corte del fluido o la ortocinética, y para partículas mayores a $40\mu\text{m}$ es el asentamiento diferencial [108].

El mecanismo de ortocinética que domina la mayoría de los procesos de electrocoagulación enfocados a la remoción de metales pesados por el tamaño de flóculos producidos [109], es comúnmente producido por la acción de la convección forzada, ya sea por un mezclado neumático o mecánico [108]. La agitación de partículas suspendidas en un medio líquido induce la agregación de partículas por el esfuerzo de corte ejercido en el fluido. El gradiente de velocidad o tasa de corte del fluido depende del régimen de flujo. Cuando la agitación es laminar, el gradiente de velocidad tiende a ser homogéneo en todo el volumen del floculador, en cambio, cuando es régimen de flujo es turbulento hay fluctuaciones bruscas en el gradiente de velocidad de un punto a otro. Consecuentemente el gradiente de velocidad es función del espacio y tiempo. Camps y Stein [110]

propusieron el concepto del gradiente de velocidad a partir del análisis de la deformación de un volumen de fluido por esfuerzos tangenciales. Esto condujo a expresar matemáticamente con la ecuación 5.1 el gradiente de velocidad (G) en unidades de s^{-1} .

$$G = \left\{ \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right)^2 \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial z} \right)^2 \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right)^2 \right\}^{1/2} \quad (5.1)$$

donde u , v y w , son las componentes de la velocidad en un sistema de coordenadas cuadrático descrito por las componentes espaciales x , y y z . En la práctica, es difícil medir las propiedades locales de flujo, por lo que se ha propuesto evaluar el gradiente de velocidad promedio (G_A) el cual se determina a partir de parámetros globales del sistema tales como la potencia de agitación (P), la viscosidad el fluido (μ), y el volumen de operación (V), como se muestra en la ecuación 5.2 [111].

$$G_A = \sqrt{\frac{P}{\mu V}} \quad (5.2)$$

Este parámetro ha sido utilizado clásicamente para establecer las condiciones de operación y diseño de las unidades de floculación por los ingenieros ambientales. Sin embargo, estudios recientes donde se utilizan herramientas CFD y análisis experimental de fluidos han corroborado que no se consideran los esfuerzos de corte locales a los que el flóculo es sometido, especialmente en regímenes de flujo turbulentos [112]. Por ello se ha propuesto evaluar el gradiente de velocidad local (G_L) como se expresa a continuación:

$$G_L = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\nu}} \quad (5.3)$$

donde ε es la tasa de disipación turbulenta de energía, y ν es la viscosidad cinemática del fluido. Este parámetro tiene los mismos inconvenientes prácticos de la ecuación 5.1, pues estimar localmente la ε es una tarea difícil. Una alternativa a los inconvenientes prácticos es el análisis numérico, pues los modelos CFD han sido útiles para analizar distintos tipos de floculadores para poder mejorar su desempeño empleando modelos de turbulencia tipo RANS o LES [112,113]. Un problema ya reportado con este tipo de modelos es que tienden a subestimar los valores reales de ε [114], pues la disipación de energía se da en las escalas más pequeñas, las cuales demandan altos recursos computacionales que superan el interés ingenieril. Aunado a las limitaciones numéricas, experimentalmente la estimación de ε depende fuertemente de la resolución espacial y temporal de los instrumentos con los que se realicen las mediciones. Bouyer y colaboradores [115–117] trabajaron fuertemente en caracterizar experimentalmente mediante velocimetría de imagen de partículas el ambiente hidrodinámico de una jarra. Para estimar la ε ellos realizaron un balance de la energía

cinética turbulenta descomponiendo el flujo en sus componentes promedio, fluctuante y periódica. Sin embargo, estudios en tanques agitados han revelado que este tiende a subestimar el valor de ε respecto a los valores medidos con otras técnicas como anemometría Doppler láser (LDA, por sus siglas en inglés) o anemometría de hilo caliente [118,119].

En este capítulo se realizará una evaluación a nivel laboratorio de las condiciones hidrodinámicas que favorecen la precipitación de los hidróxidos metálicos provenientes en el efluente del reactor. Este trabajo se realizará a nivel laboratorio utilizando el sistema experimental clásico de la prueba de jarras. Se realiza la caracterización hidrodinámica numérica y experimental del sistema de jarras. Con ambos enfoques se pretende estimar ε , lo que a su vez permite correlacionar el desempeño del proceso de floculación con el ambiente hidrodinámico desarrollado en la jarra. También se analiza el residuo sólido generado y el agua tratada para conocer las características fisicoquímicas de los productos del proceso.

5.2 Metodología

5.2.1 Protocolo de la prueba de jarras

El equipo empleado para esta prueba fue un sistema de jarras Phipps & Bird, modelo PB-700 (Fig. 5.1). Este sistema cuenta con un motor de velocidad variable que opera en el rango de 0 a 300 rpm y utiliza un control digital que permite programar un valor para la velocidad de mezclado rápido y un valor para la velocidad de mezclado lento. Las jarras de este sistema son pequeños tanques agitados de volumen máximo de operación de 2 L, los cuales se caracterizan por su sección transversal cuadrada con una longitud en sus lados (T) de 0.11 m. Cada jarra contiene una válvula que permite purgar el contenido de la misma para realizar la toma de muestras.

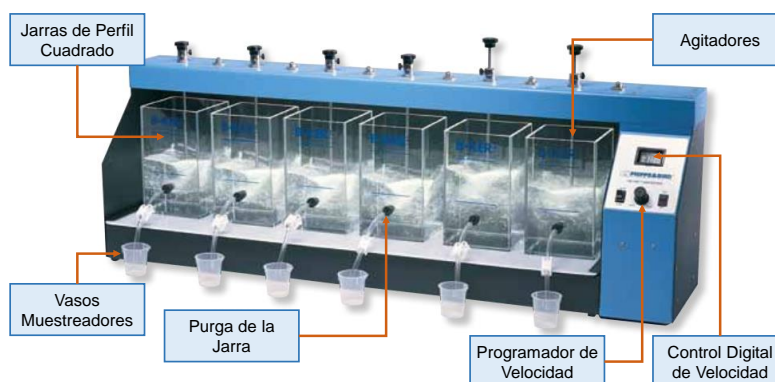


Fig. 5.1. Sistema de jarras.

Los agitadores con los que este sistema viene equipado son del tipo doble paleta (DP). Este tipo de propelas son geoméricamente sencillas, como se muestran en la **Fig. 5.2**, pues se componen por una lámina rectangular de 0.077 m de largo o diámetro del impulsor (D), 0.025 m de alto y 0.5 mm de ancho. La flecha de estas propelas se monta a soportes que están conectados entre sí al motor de velocidad variable, dejando un espacio entre el agitador y el fondo de la jarra de 0.026 m. El agitador DP es un agitador radial, por lo que para conocer el efecto de la geometría del impulsor sobre la velocidad de sedimentación se utilizó también un impulsor axial tipo PBT. Las geometría del impulsor PBT tiene un diámetro de 0.078 m, y sus detalles geoméricos son idénticos a los reportados por Chapple y colaboradores [120].

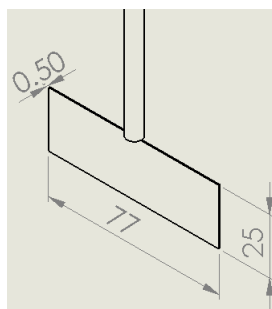


Fig. 5.2. Dimensiones en milímetros de agitador de doble paleta.

Para realizar el proceso de precipitación de los hidróxidos metálicos se llenaron las jarras a 2 L con agua tratada proveniente del reactor electroquímico. Típicamente, la prueba de jarras se realiza a una velocidad de mezclado rápido, y una velocidad de mezclado lento. Durante las pruebas para evaluar el efecto del pH sobre el proceso de precipitación, el sistema de jarras se programó para la velocidad de mezclado rápido (N_{max}) el valor de 150 rpm y para la velocidad de mezclado (N_{min}) lento el valor de 50 rpm. Durante el mezclado rápido y antes de verter cualquier sustancia a la jarra se midió el pH y la conductividad del efluente con electrodos previamente calibrados usando el equipo CONSORT C3010. Para incrementar el pH y fomentar la precipitación de los metales en solución se utilizó una solución de NaOH a 5 M. La prueba comenzó en el instante que se agrega la base para fomentar la precipitación, para promover que el volumen agregado de la base se homogenice con todo el líquido de la jarra se dejó 1 min operar a la N_{max} . Inmediatamente después se disminuyó la velocidad de agitación al valor de N_{min} durante un tiempo determinado, el cual se nombra como tiempo de floculación (t_f). El rango del tiempo de floculación en las pruebas estuvo en el rango de 5 a 40 min. Estas pruebas se realizaron por duplicado para verificar la reproducibilidad de los resultados. El perfil de operación de la velocidad de agitación de las jarras durante el procedimiento se resume en la **Fig. 5.3**.

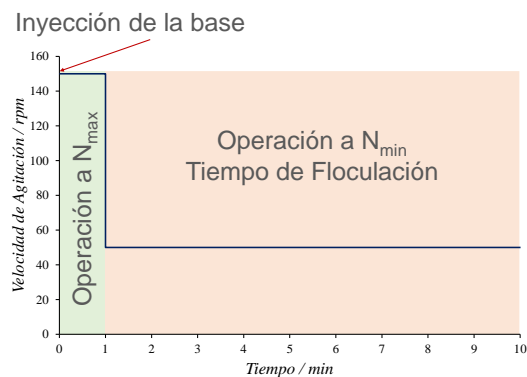


Fig. 5.3. Perfil de operación de la velocidad de agitación en las pruebas de jarras.

5.2.2 Velocidad de sedimentación e índice volumétrico de lodos

La velocidad de sedimentación es un parámetro sencillo y económico de medir en las plantas de tratamiento, que además se asocia con el tamaño de partícula del flóculo, pues mientras mayor sea su valor, mayor será el tamaño del flóculo. Para determinar la velocidad de sedimentación de los hidróxidos metálicos formados al momento de finalizar el tiempo de floculación, de forma cuidadosa y utilizando la purga de la jarra se vertió su contenido en una probeta de 250 mL (V_i). Durante 30 minutos se registró el volumen que ocupaba el lodo en la probeta con los que se genera un gráfico típico mostrado en la **Fig. 5.4**.

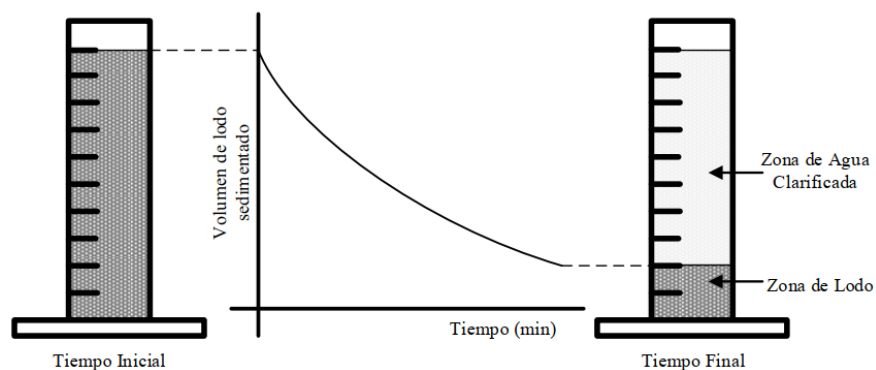


Fig. 5.4. Construcción del gráfico para el cálculo de la velocidad de sedimentación e índice volumétrico de lodo.

Estos datos junto con la ecuación 5.4 permiten calcular la velocidad de sedimentación.

$$v_s = \frac{m_g}{\pi \cdot r^2} \quad (5.4)$$

Donde v_s es la velocidad de sedimentación en $m \cdot h^{-1}$, m_g es el valor absoluto de la pendiente máxima de los datos de volumen sedimentado en $mL \cdot min^{-1}$ y r es el radio de la probeta en m.

5.2.3 *Determinación de sólidos totales*

Para conocer la concentración de sólidos totales presentes en el residuo sólido, el lodo que precipitó en las probetas de 250 mL (V_t) se filtró utilizando papel filtro de poro medio (8 μ m) previamente ambientado a peso constante y registrado como masa del filtro (m_f). El residuo que permaneció en el papel filtro se secó a 105°C hasta llegar a un peso constante en la estufa. Se dejó enfriar en un desecador por 15 min, y se registró el peso registrado como masa seca (m_s). Esto permitió conocer la concentración de sólidos totales (ST) en g·L⁻¹, de acuerdo a la Ec. 5.5.

$$ST = \frac{m_s - m_f}{V_t} \quad (5.5)$$

5.2.4 *Análisis cualitativo por espectroscopía Raman*

El residuo sólido seco fue almacenado para posteriormente tomar una pequeña muestra (\approx 20 mg) y someterla a la espectroscopía Raman utilizando el equipo Renishaw in Via Microscope. Durante la prueba se utilizan dos láseres, uno de Helio-Neón y otro de Argón. Las fuentes de luz están conectadas a una fibra óptica que guía al láser al cabezal óptico, donde al llegar al monocromador la luz es separada espacial y espectralmente. Usando el láser con longitud de onda verde (532 nm), y 100% de potencia (19 mW) durante 10 acumulaciones de 5 s cada una, la muestra fue irradiada en un rango de 0 a 1200 cm⁻¹. Los fotones de la luz dispersada son detectados por un sensor CCD que envía los datos a un ordenador.

5.2.5 *Análisis UV-Visible del agua clarificada*

Con el objetivo de caracterizar el agua resultante del tratamiento, se utilizó un espectrofotómetro UV-Visible marca DLAB, Modelo SP-UV1100 para realizar un barrido de longitudes de onda en el rango de 200 a 900 nm. Con esto se obtuvieron las curvas de absorción de luz tanto del agua sintética preparada para ser tratada en el reactor, como del agua ya tratada y de los clarificados resultantes después del proceso de precipitación.

5.2.6 *Análisis termodinámico de las zonas de predominio*

Para predecir la distribución de los componentes metálicos en el sistema estudiado a los distintos valores de pH ensayados, se realizó un análisis teórico termodinámico que permitió dar como resultado los diagramas de las zonas de predominio. Con este fin se utilizaron las bases de datos de HYDRA y NIST para conocer los valores de las constantes de equilibrio de las reacciones que se forman en un medio acuoso para los sistemas Fe(II)-SO₄, Fe(III)-SO₄ y Cr(III)-SO₄. La interacción de los tres metales con respecto al ion SO₄ fue tomada en cuenta debido a que en el reactor el control del pH se realizó con H₂SO₄, compuesto que podría formar complejos en la solución con las especies

metálicas. Los diagramas se construyeron en el software MEDUSA, el cual se basa en el algoritmo de Ericksson [121]. Este método toma en cuenta todos los equilibrios termodinámicos en los que intervienen los componentes. Luego, calcula la energía libre de Gibbs para cada reacción en una malla construida con los cambios de concentración de dos componentes dados. El algoritmo asigna el predominio a la especie que se formó con el mínimo de energía libre para cada punto en la malla, dando como resultado final un diagrama bidimensional de predominio.

5.2.7 Velocimetría de imagen de partículas

Para examinar experimentalmente el campo de velocidades se utilizó un sistema de velocimetría de imágenes de partículas de dos dimensiones (2D-PIV, por sus siglas en inglés) mostrado en la **Fig. 5.5**. El sistema cuenta con un láser de doble pulso Nd:YAG EverGreen, que emite un haz de luz con una longitud de onda de 532 nm y un pulso de 75 mJ. El arreglo óptico del láser tiene dos prismas cilíndricos que permiten emitir una hoja de 1 mm de espesor. La cámara del sistema (PowerView 4MP-LS modelo 630090) tiene una resolución de 2360 x 1776 píxeles. La capacidad de la cámara permite tomar pares de fotos con una diferencia de 195 ns a una frecuencia de 16 fotos por segundo. El láser y la cámara están acoplados a un sincronizador, que permite ajustar el pulso del láser con la captura de las imágenes.

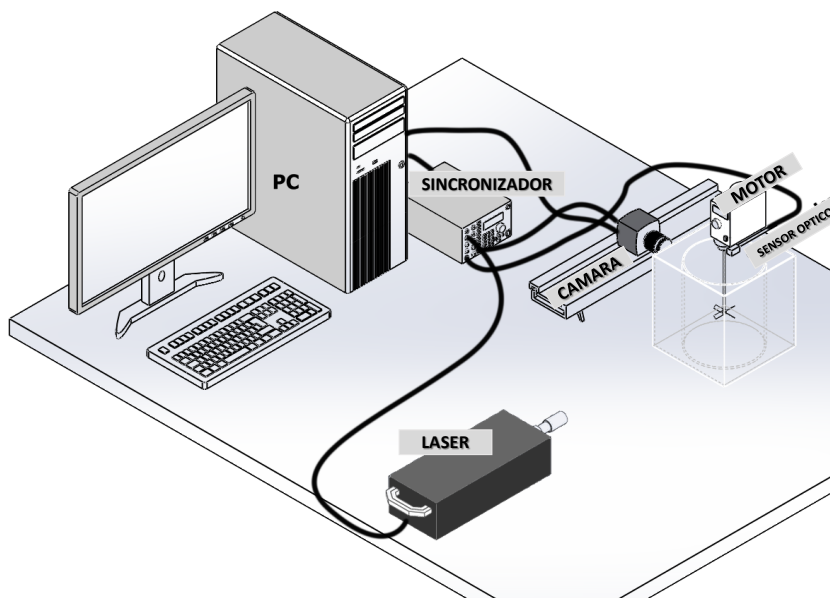


Fig. 5.5. Sistema experimental de velocimetría de imagen de partículas en dos dimensiones.

Como partículas trazadoras se utilizaron esferas de vidrio huecas recubiertas de plata. Las partículas tienen un diámetro de 8 μm a 12 μm en promedio con densidades que varían de 1015 a 1050 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$. El tamaño del área de interrogación o área de estudio fue de 0.07 m x 0.12 m localizado

en el plano medio del tanque, justo en la flecha del impulsor. En las pruebas se aseguró que por cada ventana de 16x16 píxeles la densidad de partículas rondará entre 15 y 20. La captura del campo de flujo se realizó a las velocidades de agitación de 100 y 150 rpm para ambos impulsores DP y PBT. El procesamiento de las imágenes se realizó con el software INSIGHT 4G 11.2 que viene incorporado en el sistema 2D-PIV. Por cada par de fotos obtenidas en el experimento se calcula un campo de flujo instantáneo.

En este trabajo se utilizó la técnica “Time Resolved 2D PIV” la cual permite obtener un campo de flujo promedio calculado a partir de campos de flujo instantáneos, por lo que no se sincronizó el pulso del láser para obtener un plano constante en el impulsor, sino más bien se optó por obtener imágenes durante todo el giro del impulsor (cada 10°). La ventaja de esta técnica es que evita filtrar las fluctuaciones periódicas que naturalmente se dan en un tanque de mezclado por el movimiento periódico del impulsor. Se obtuvieron 800 pares de fotos de los cuales aquí se reporta el promedio de los 400 campos de flujo instantáneos. En la **Fig. 5.6** se muestran algunas de las imágenes tomadas a diferentes instantes de rotación del experimento con el impulsor DP.

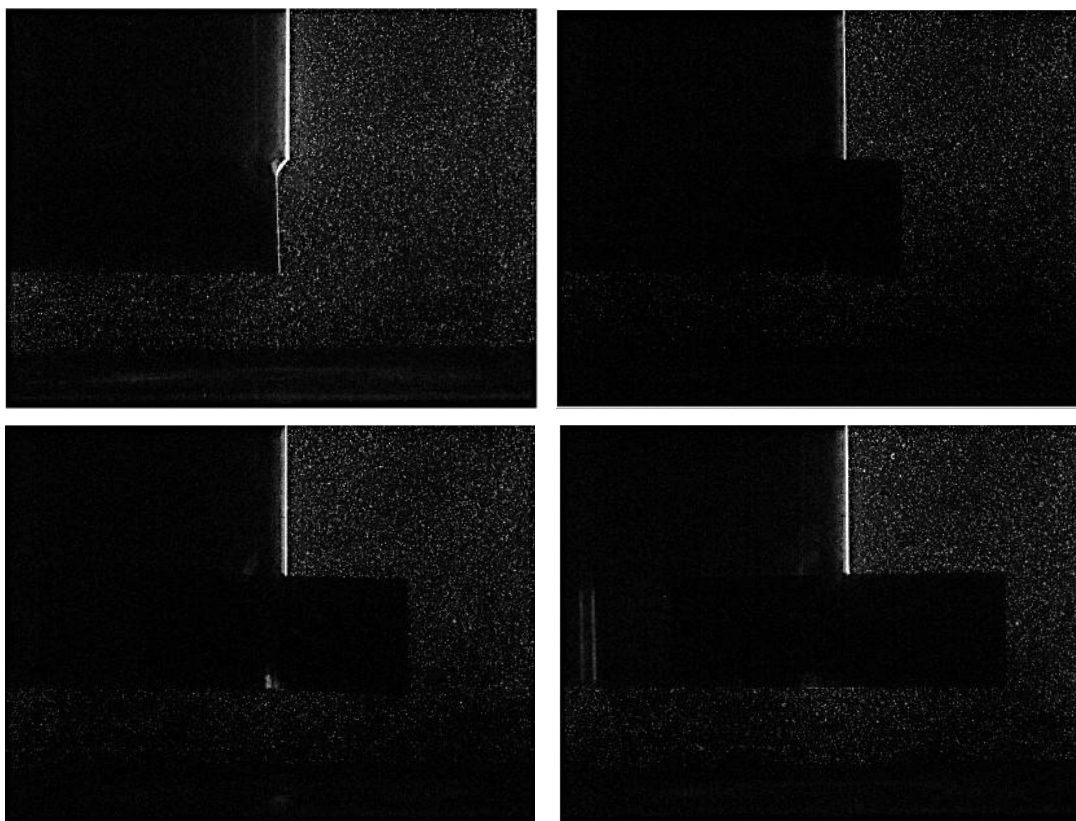


Fig. 5.6. Imágenes tomadas a distintos instantes en la experimentación con el impulsor DP.

5.2.8 Estimación de la tasa de disipación de energía turbulenta

Los experimentos de 2D-PIV dan como resultado los campos de flujo en dos dimensiones, los cuales son cantidades instantáneas y promedios de las velocidades axiales (v) y radiales (u). En un sistema tridimensional, como lo es un tanque agitado, la estimación ε implica la medición de las tres componentes de la velocidad fluctuante y el cálculo correspondiente de sus tres derivadas espaciales (12 términos) [122]. Dado que el sistema 2D-PIV utilizado solo permite la medición de dos componentes de velocidad, solo es posible determinar 5 términos de las derivadas espaciales, lo que hace necesario considerar algunos supuestos. Comúnmente, la turbulencia se considera no homogénea pero estadísticamente isotrópica. Acoplado a la isotropía turbulenta se ha propuesto un método de cálculo que permite considerar las limitantes en la resolución del experimento. Por su formulación, el enfoque de los grandes remolinos una alternativa mejorada que compensa el cálculo de ε cuando existen problemas de resolución espacial en PIV [123]. De acuerdo con este método, es posible estimar la contribución de las escalas no medidas más pequeñas que el tamaño de la ventana de interrogación experimental, mediante un modelo de sub-malla, de manera análoga a las simulaciones de los grandes remolinos (LES, por sus siglas en inglés). En coordenadas cartesianas, la tasa de disipación de energía turbulenta puede aproximarse usando la ecuación 5.6 [124].

$$\varepsilon = (C_s \Delta)^2 \left(4 \overline{\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2} + 4 \overline{\left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)^2} + 2 \overline{\left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)^2} + 2 \overline{\left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)^2} \right)^{3/2} \quad (5.6)$$

Donde Δ es la resolución espacial de los datos registrados, y C_s es la constante de Smagorinsky. Meyers y Sagaut [125] sugieren que C_s debe ajustarse dependiendo de la relación Δ/λ_K de las condiciones experimentales, donde $\lambda_K = (v^3/\bar{\varepsilon}_T)^{1/4}$. En la relación anterior, $\bar{\varepsilon}_T$ representa la potencia promedio disipada en el tanque de mezclado la cual se puede obtener de la potencia disipada por unidad de volumen ($P/\rho V$), la cual fácilmente se puede obtener de los números de potencia reportados para ambos impulsores (DP [117] y PBT [107]). Con este procedimiento se obtuvo un valor de $C_s = 0.173$ para nuestras mediciones de PIV, usando $\Delta/\lambda_K \approx 46$.

5.2.9 Modelo de dinámica computacional de fluidos

Para conocer cómo se desarrolla el ambiente hidrodinámico dentro de las jarras en las tres direcciones espaciales, se aplicaron modelos de dinámica computacional de fluidos en estado estacionario. Las geometrías de los contenedores de las jarras, eje e impulsores se digitalizaron mediante el software CAD SolidWorks, para después exportarlas al módulo preprocesador DesignModeler de ANSYS®. En este módulo se generaron los dominios computacionales concernientes al fluido a partir de los cuerpos sólidos desarrollados en SolidWorks. Con el objetivo

de aplicar el modelo de múltiples marcos de referencia (MRF, por sus siglas en inglés) para simular el movimiento del impulsor, se dividió el dominio computacional en dos regiones, la primera que concierne al fluido ubicado en la zona periférica al impulsor (marco de referencia rotatorio) y la segunda región que incluye el resto del líquido (marco de referencia estático).

Finalizada la construcción y preparación del dominio computacional en el módulo ANSYS Meshing® se realizaron las mallas computacionales para discretizar espacialmente en pequeños elementos tetraédricos. Para ambas geometrías de agitadores (impulsor PBT y DP) se realizaron mallas con seis densidades de elementos diferentes, identificando a M1 como la menos densa, hasta M6 como la malla más densa de elementos. El número de elementos para las mallas del impulsor PBT estuvieron en el rango de 115 mil a 1.5 millones de elementos, mientras que para el impulsor DP fueron de 47 mil a 1.6 millones de elementos.

Para predecir el patrón de flujo dentro de la jarra en la literatura se ha propuesto resolver las ecuaciones de flujo incompresible de momento y continuidad acoplados a modelos de turbulencia. Por ejemplo en 2008, Bridgeman y colaboradores [126] caracterizaron el patrón de flujo del sistema de jarras usando modelos de turbulencia RANS y LES acoplados a los modelos MRF y de malla deslizante para simular el movimiento del impulsor. Estos autores indican un acercamiento razonablemente bueno entre los resultados del modelo RANS y datos experimentales obtenidos mediante la técnica LDA. Por otra parte en un trabajo más reciente, Balemans y colaboradores [127] utilizan el modelo κ - ϵ standard para caracterizar el patrón de flujo desarrollado dentro de la jarra agitada con un impulsor radial y axial. Los autores afirman que con los resultados del modelo CFD es posible evaluar el comportamiento real del floculador. Es interesante notar que en ambos trabajos el número de Reynolds (N_{Re}) simulado está en el rango de 2300 a 15000. Comúnmente en un tanque agitado se afirma régimen turbulento por encima de un valor de 20 000, ya que a partir de ese valor los parámetros adimensionales característicos del impulsor (i.e. N_P o N_Q) permanecen constantes [128]. Por lo tanto, el régimen de flujo simulado por estos autores se consideraría estado transitorio o flujo turbulento parcialmente desarrollado [129]. A pesar de ese hecho los autores de ambas referencias aseveran buenas aproximaciones a valores experimentales, por lo que, teniendo esta información presente aquí se utilizó el modelo κ - ϵ realizable descrito anteriormente (*sección 2.2.3*) para predecir el comportamiento hidrodinámico dentro de la jarra.

Las características asignadas al fluido a simular se asumieron idénticas que las del agua en condiciones estándar. Las condiciones de frontera del dominio se especificaron de la siguiente forma; la condición de no deslizamiento, junto con funciones de pared estándar se aplicaron en todas las paredes sólidas del sistema (i.e. paredes del recipiente, eje e impulsor), mientras que la condición de

frontera invicida fue fijada en la cara de las celdas que están hacia la parte superior del líquido, ya que en las condiciones de experimentación la superficie del líquido no presenta deformación. La única frontera móvil del sistema fue la pared del impulsor, y su velocidad angular se determinó respecto a las celdas adyacentes (celdas ubicadas en el marco de referencia rotacional). La discretización de las variables de presión, momento y turbulencia se realizó con esquemas de segundo orden. Las ecuaciones algebraicas resultantes de los esquemas de discretización se resolvieron con el algoritmo iterativo SIMPLE. El criterio de convergencia para los cálculos del estado estacionario se determinó cuando los residuales de las variables de velocidad y turbulencia caían por debajo de 10^{-5} .

Con el objetivo de realizar el análisis de sensibilidad de la solución del modelo respecto a la densidad de elementos presentes en la malla computacional, las seis mallas para ambos agitadores se resolvieron fijando la velocidad angular del impulsor en 150 rpm. Con este objetivo se evaluó la magnitud de velocidad (V_{mag}) para el impulsor DP sobre una línea axial (**Fig. 5.7 A**), y sobre una línea radial para el impulsor PBT (**Fig. 5.7 B**). En el **Fig. 5.7 A**, se observa que a medida que la malla es más densa la solución se asemeja más, en consecuencia, los perfiles generados con las mallas M5 y M6 son muy parecidos. Esto permite declarar la solución de la malla M5 como independiente. En el caso del sistema agitado por el impulsor PBT el perfil que más se aleja del resto, es el de la malla M1, mientras que el resto de mallas generan perfiles muy similares en magnitud (**Fig. 5.7 B**). Debido a lo anterior, en el impulsor PBT se decide utilizar también la malla M5 para continuar con el análisis.

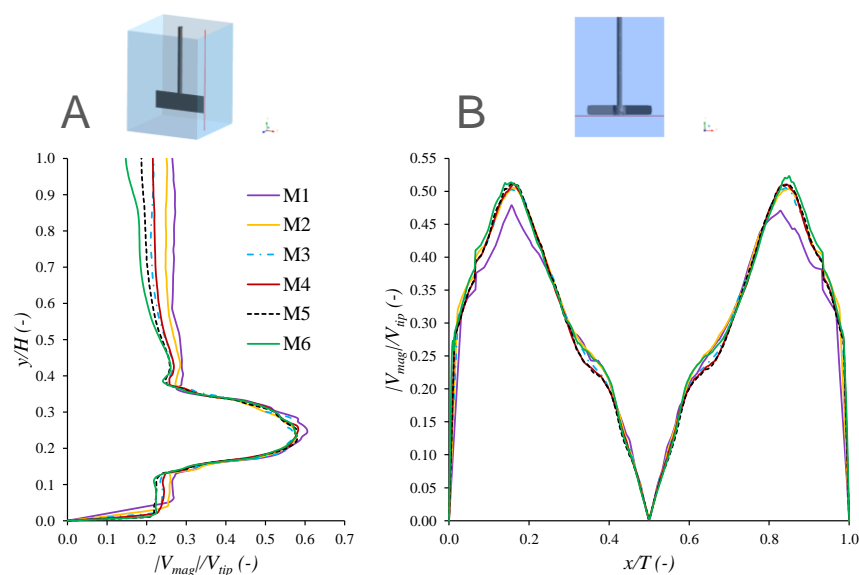


Fig. 5.7. Perfiles de la magnitud de velocidad normalizada tomados en las seis distintas mallas para el agitador (A) DP y el (B) PBT. Las imágenes adjuntas muestran la ubicación espacial de la línea utilizada para muestrear el perfil en cada impulsor.

5.3 Resultados

5.3.1 Efecto del pH en el lodo residual generado

Para explorar el efecto del pH sobre las características fisicoquímicas del lodo residual generado, se promovió la precipitación de los hidróxidos metálicos al incrementar el pH del agua proveniente del reactor electroquímico a los valores de 4, 6, 7 y 9. En la **Fig. 5.8** se muestran las curvas del volumen sedimentado (V_s) de forma normalizada dividiéndolas entre el volumen total contenido en las probetas (V_t). La primera fase característica de estas curvas es la fase log, donde la materia adquiere una baja velocidad de sedimentación. Esta fase log, la cual en la mayoría de los experimentos duró un lapso de 2.5 min, se ve reducida en al menos 1 min en los experimentos a pH 7 (**Fig. 5.8**). Al término de la fase log, las curvas experimentan una pendiente más brusca, indicando la zona de sedimentación. Seguido los datos adquieren una tendencia a disminuir su pendiente, pues la materia se adentra a la fase de transición, en donde el lodo comienza a disminuir su volumen lentamente principalmente por el efecto de compactación.

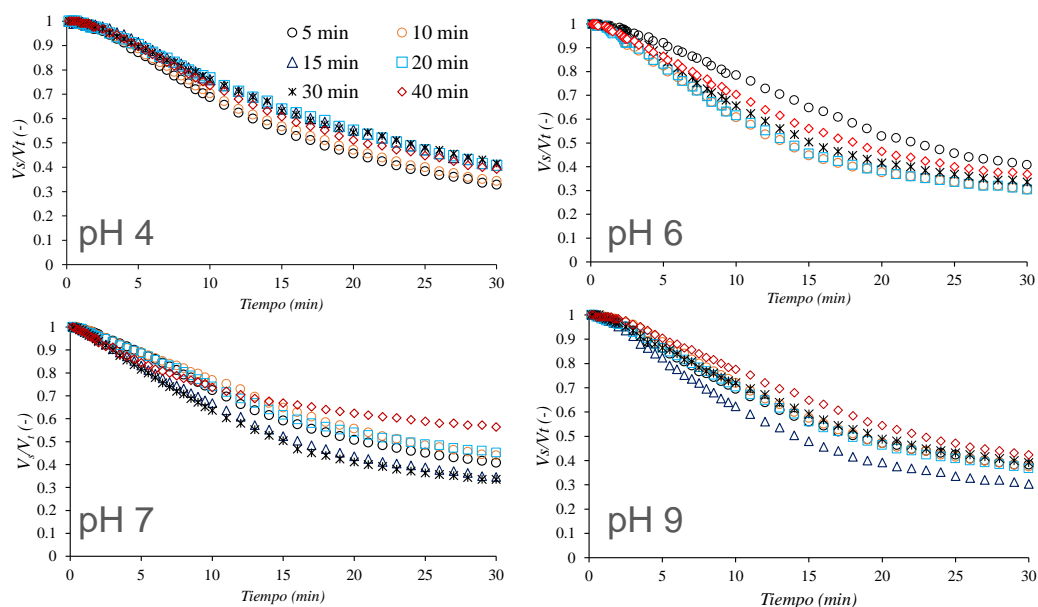


Fig. 5.8. Curvas de sedimentación del lodo residual a distintos valores de pH y distintos tiempos de floculación.

Los datos de la zona de la fase de sedimentación fueron tomados para calcular la velocidad de sedimentación de cada uno de los experimentos. En la **Fig. 5.9** se muestra la velocidad de sedimentación (v_s) obtenida en función del tiempo de floculación (t_f) para los distintos valores de pH evaluados.

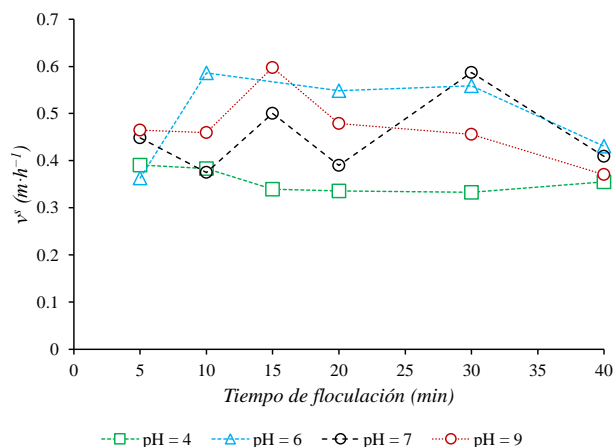


Fig. 5.9. Velocidad de sedimentación en función del tiempo de floculación para los distintos valores de pH evaluados.

Como se esperaba desde la **Fig. 5.8**, las v_s más bajas se obtienen al realizar la precipitación a pH 4 (**Fig. 5.9**), y permanecen prácticamente constantes en todo el rango del t_f probado. La dinámica de los datos de los experimentos a pH 6 es más característica del desarrollo de flóculos, ya que comienza con una v_s baja ($0.36 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$), pero incrementa al incrementar t_f a 10 min, permaneciendo prácticamente constante hasta decaer a los 40 min de t_f . A pH 7 se observa una dinámica de desarrollo de los flóculos más lenta, pues alcanzan su máxima v_s ($0.58 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$) hasta los 30 min de t_f . Por último, los datos a pH 9, muestran que los flóculos alcanzan su valor máximo a los 15 min ($0.59 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$) para de ahí disminuir lentamente.

La diferencia entre los comportamientos de la v_s en los distintos valores de pH probados puede ser atribuido a las especies que predominan al operar el sistema en esas condiciones. Los diagramas bidimensionales de las zonas de predominio generados a partir del análisis termodinámico para los iones metálicos que salen del reactor se presentan en la **Fig. 5.10**. Estos diagramas se realizaron con una concentración de 20 mM de SO_4 , debido al H_2SO_4 añadido durante la operación del reactor electroquímico para controlar el pH. En los diagramas se presentan dos líneas rojas horizontales que indican la concentración calculada al final de la etapa del reactor para cada compuesto ($\text{Log}[\text{Fe}] = -2.2$ y $\text{Log}[\text{Cr(III)}] = -2.6$).

Como se observa en la **Fig. 5.10**, las especies que predominan a pH 4 son el FeSO_4 , Fe(OH)_3 y CrOHSO_4 . De estos compuestos solo el Fe(OH)_3 se presenta como un sólido, lo que explicaría por qué en este pH se logran los valores de v_s más bajos (**Fig. 5.9**). En pH 6 y 7, las especies que predominan son las mismas, las cuales son FeSO_4 , Fe(OH)_3 y Cr(OH)_3 (**Fig. 5.10**). Este hecho está de acuerdo con los datos de la **Fig. 5.9** a pH 6 y 7, pues tienen una tendencia y valores en magnitud

similares. Por último, en pH 9 las especies predominantes son los hidróxidos metálicos sólidos ($\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y $\text{Cr}(\text{OH})_3$), lo cual podría explicar por qué los valores de v_s no sufren cambios tan bruscos como los valores a otros pH, ya que se producen flóculos más estables.

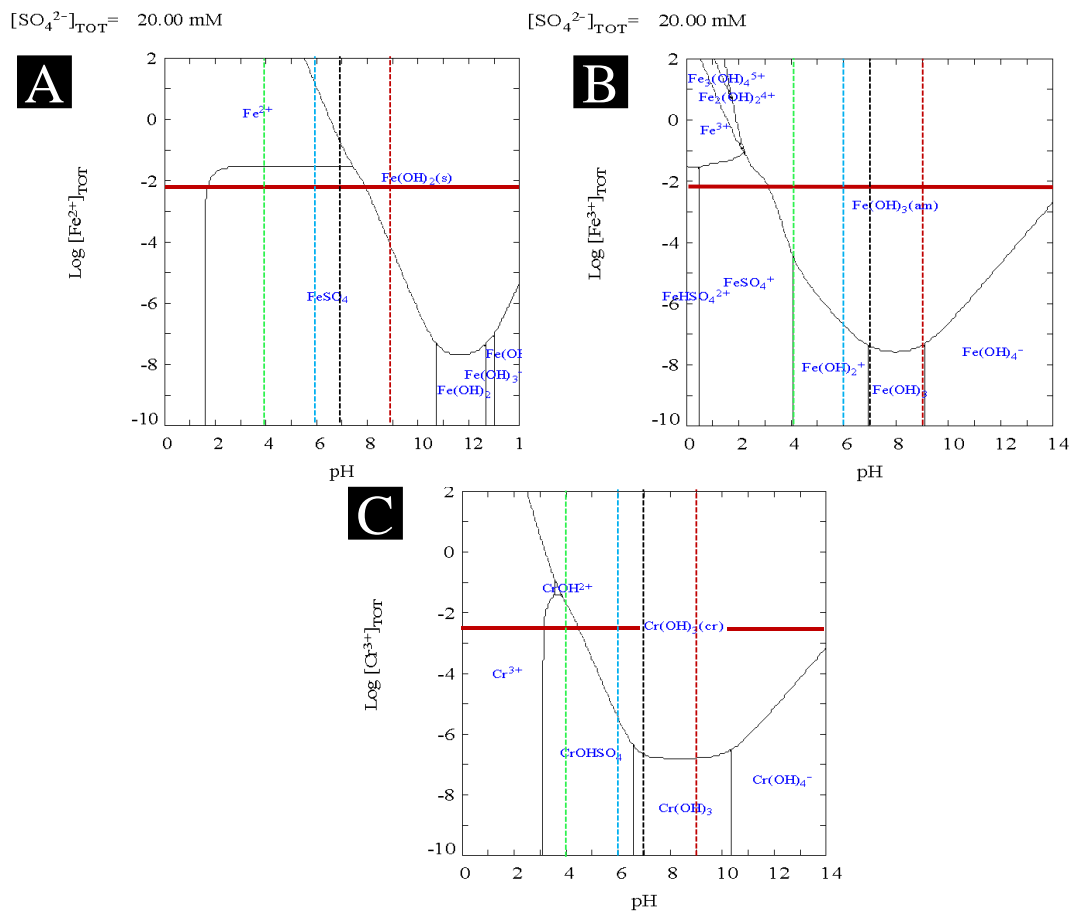


Fig. 5.10. Diagramas de las zonas de predominio de las especies para el sistema M- SO_4 . Siendo (A) $\text{M}=\text{Fe}(\text{II})$, (B) $\text{M}=\text{Fe}(\text{III})$ y (C) $\text{M}=\text{Cr}(\text{III})$. Los diagramas están elaborados considerando $[\text{SO}_4] = 20 \text{ mM}$.

En la **Fig. 5.11 A** se muestran los espectros Raman del residuo sólido obtenido al realizar la precipitación a los valores de pH 4, 6 y 9. El pico más prominente para el residuo precipitado a pH 9 aparece en la banda de 670 cm^{-1} , mientras que, para los residuos precipitados a pH 6 y 4, el pico se desplaza ligeramente hacia la derecha. En la **Fig. 5.11 A** también se marca la banda a 700 cm^{-1} el cual es representativo para el mineral oxihidróxido de Fe(III) (Lepidocrita) [130], ya que a valores más bajos de pH los picos del residuo parecieran tener una tendencia hacia este compuesto. Otras bandas que también muestran picos se ubican a 520 y 1610 cm^{-1} los cuales son característicos del hidróxido de Cr(III) y del óxido de Fe(III), respectivamente [130]. La presencia de estos compuestos está de acuerdo con las especies observadas en los diagramas bidimensionales de la **Fig. 5.10 B y C**. En la **Fig 5.11 B** se muestran los datos de la **Fig. 5.11 A** pero añadiendo el espectro de Raman de la

cromita, debido a que reportes previos [1,91] indican la presencia de este mineral en los residuos sólidos de este proceso. Se observa que el pico característico de la cromita se da en la banda de 650 cm^{-1} [130,131], siendo el espectro del residuo precipitado a pH 9 el que más se asemeja al este.

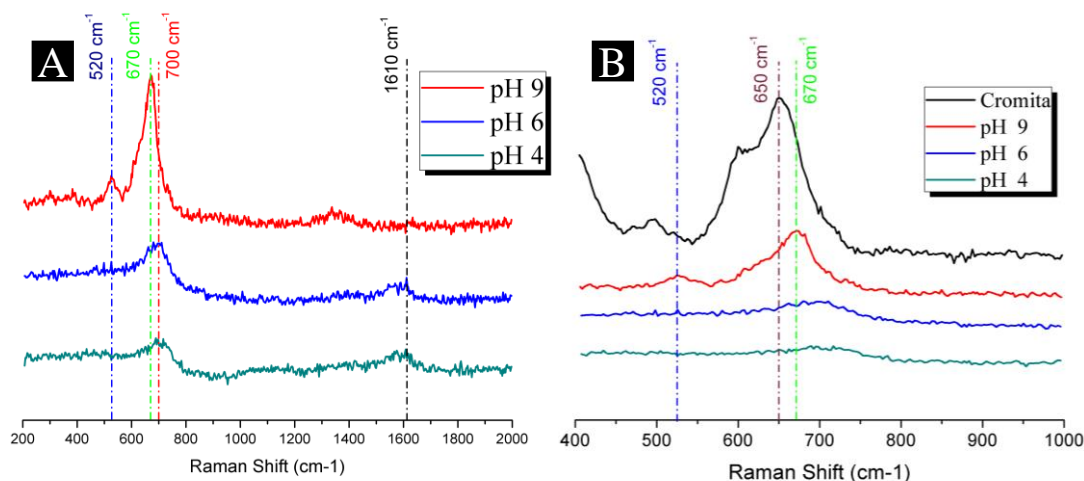


Fig. 5.11. (A) Espectros Raman del residuo sólido precipitado a los diferentes pH. (B) Espectros Raman de los residuos sólidos precipitados a los diferentes pH junto con el espectro de cromita.

En la **Fig. 5.12** se muestra el espectro UV-Vis de las soluciones que intervienen el proceso como son la solución de Cr(VI) que ingresa al reactor electroquímico, el agua tratada que sale del reactor electroquímico, así como de los clarificados obtenidos después del proceso de precipitación. De la **Fig. 5.12 A** se observa que la solución de Cr(VI) muestra el pico característico para el Cr(VI) en la banda de 350 nm [132]. Por otro lado, en el agua tratada se muestran las bandas para las especies de Fe(III) (FeSO_4^+) y Fe(II) (Fe^{2+}) que absorben a las longitudes de onda de 315 nm [133] y 340 nm [134], respectivamente, pues estas predominan en medio ácido (pH 1.8) como se discutió en la **Fig. 5.10 A y B**. Con el fin de observar con mayor detalle los espectros de los clarificados obtenidos a los distintos pH en los que se realizó la precipitación, estos se muestran por separado en la **Fig. 5.12 B**. Destaca el hecho de que la intensidad de absorción de luz del espectro disminuye a medida que aumenta el pH. Como se observa, la especie que presenta el mayor pico de absorción es la del Fe(III) ($\text{Fe}(\text{OH})_2^+$) en 290 nm [135], lo que coincide con la información del diagrama de la **Fig. 5.10 B** a concentraciones bajas de Fe(III). En todos los espectros también hay un ligero pico a 340 nm que se atribuye a la especie del Fe(II) (Fe^{2+}), puesto que este pico disminuye a medida que aumenta el pH. Por último es posible observar que en el único espectro donde hay una respuesta en la banda de 408 nm es el de pH 4, pues esta banda se atribuye a las especies de Cr(III) [136] que no precipitan en este pH de acuerdo con el diagrama de la **Fig. 5.10 C**.

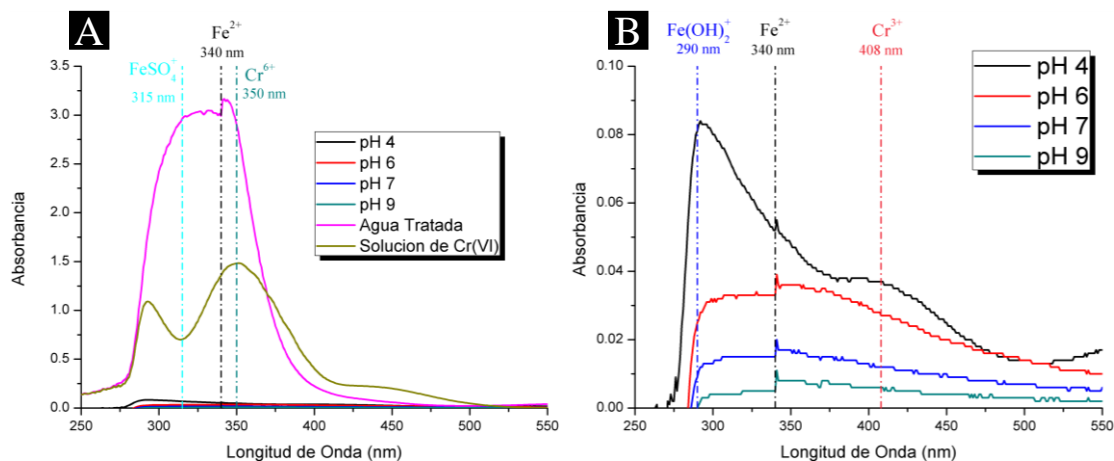


Fig. 5.12. (A) Espectro visible de todas las soluciones que intervienen en el proceso. Solución Cr(VI) se refiere a la solución que entra al reactor, Agua tratada se refiere al agua que sale al término del tratamiento en el reactor, y los pH 4, 6, 7 y 9 indican el agua clarificada que se obtuvo al precipitar a esos valores de pH. (B) Espectro visible a detalle de los clarificados a los pH de 4, 6, 7 y 9.

En la **Tabla 5.1** es posible observar el efecto del pH al que se realizó la precipitación sobre las características fisicoquímicas del clarificado obtenido y la concentración de sólidos en el lodo. Estos valores no variaron más allá del 6% respecto al tiempo de floculación. En la segunda columna de la **Tabla 5.1** se muestra que la conductividad del clarificado aumenta ligeramente a medida que la precipitación se realiza a mayor pH, lo que puede ser atribuido a la mayor adición de base. Otro punto importante es que la conductividad del líquido es alta, característica que podría hacer atractiva su reutilización en los procesos de galvanoplastia.

Tabla 5.1. Características del agua clarificada obtenida a los distintos pH de precipitación ensayados y concentración de sólidos totales en el residuo sólido.

pH de precipitación	Conductividad (mS·cm ⁻¹)	pH del clarificado	Sólidos Totales (mg·L ⁻¹)
4	3.31	3.70	536
6	3.43	4.79	716
7	3.46	6.07	820
9	3.75	7.25	864

La tercera columna de la **Tabla 5.1** muestra el pH final del agua clarificada, el cual tiene una tendencia clara a ser menor al pH al que se ajustó la jarra para lograr la precipitación. Este comportamiento se puede atribuir a que en el proceso de floculación los hidróxidos metálicos tienden a formar redes que acomplejan y adsorben a iones presentes en el medio tales como los OH⁻ [137].

La última columna de la **Tabla 5.1**, muestra que la concentración de sólidos totales en el residuo sólido incrementa junto con el pH seleccionado para realizar la precipitación. Este comportamiento está de acuerdo con el análisis termodinámico de la **Fig. 5.10**, pues a medida que el pH incrementa, se fomenta la formación de especies sólidas.

5.3.2 Resultados PIV y comparación con el modelo CFD

Con el fin de comparar los resultados experimentales obtenidos con reportes previos, y así validar la metodología PIV que se empleó en este trabajo, en la **Fig. 5.13** se muestra un perfil de velocidad radial muestreado en una línea axial ubicada a una distancia de 40 mm respecto al eje central. Los datos obtenidos en este trabajo son comparados con los reportados por D. Bouyer y colaboradores [117], los cuales realizaron una caracterización experimental con la técnica PIV de un sistema de jarras cilíndricas agitadas por un impulsor de doble paleta tomados a 10° respecto al plano del impulsor.

De la **Fig. 5.13** se observa que los datos obtenidos en este trabajo a las dos distintas velocidades de agitación conservan la estructura del jet característico de un impulsor radial. Este hecho concuerda con la afirmación por parte de otros autores [117,126,138,139] de que las estructuras se mantienen independientes del régimen de flujo en el rango de $2300 < N_{Re} < 15000$.

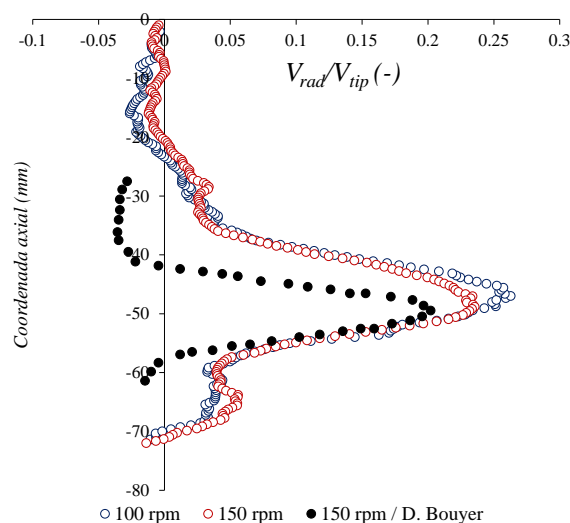


Fig. 5.13. Perfil de velocidad radial normalizado a 40 mm del eje central. Los datos en círculos con relleno blanco son los obtenidos en este trabajo, mientras que los datos en círculos negros son los obtenidos por D. Bouyer y colaboradores [117] a 10° del plano de la paleta.

También se observa en la **Fig. 5.13** que la tendencia de los datos generados aquí en comparación con los de la referencia tomada son similares, no obstante, los datos de este trabajo son

en magnitud más grandes. Este hecho puede atribuirse al tipo de técnica 2D-PIV utilizada en cada trabajo, pues mientras que en la referencia tomada las mediciones se realizaron en un plano el cual la posición del impulsor permaneció fija durante la captura de imágenes (técnica de resolución angular), aquí se utilizó la técnica de resolución temporal. Además, los valores máximos de V_{rad}/V_{tip} de los datos de la **Fig. 5.13** están en el rango de 0.23 a 0.26, mientras que Stanley y Smith [138] reportan valores máximos de V_{rad}/V_{tip} entre 0.3 y 0.35 con LDA en el plano coincidente con la paleta del impulsor. La concordancia en el orden de los valores de V_{rad}/V_{tip} validan la técnica experimental utilizada en este trabajo. Es importante resaltar que hasta donde se alcanzó a revisar no se encontró ninguna referencia que evalué experimentalmente al impulsor PBT en un sistema de jarras, por lo que no fue posible comparar estos datos.

En la **Fig. 5.14** se muestran los campos de velocidad obtenidos con la técnica de resolución temporal con equipo 2D-PIV para el impulsor de doble paleta (DP). El impulsor DP genera un campo de flujo radial, pues impulsa al fluido desde sus álabes hasta la pared de la jarra, generando el jet característico para los impulsores radiales, donde las velocidades más intensas se localizan en el centro del ancho de la paleta. Al impactarse el fluido con la pared de la jarra, el flujo es dividido en dos corrientes, una ascendente y otra descendente, generando dos bucles laterales de circulación.

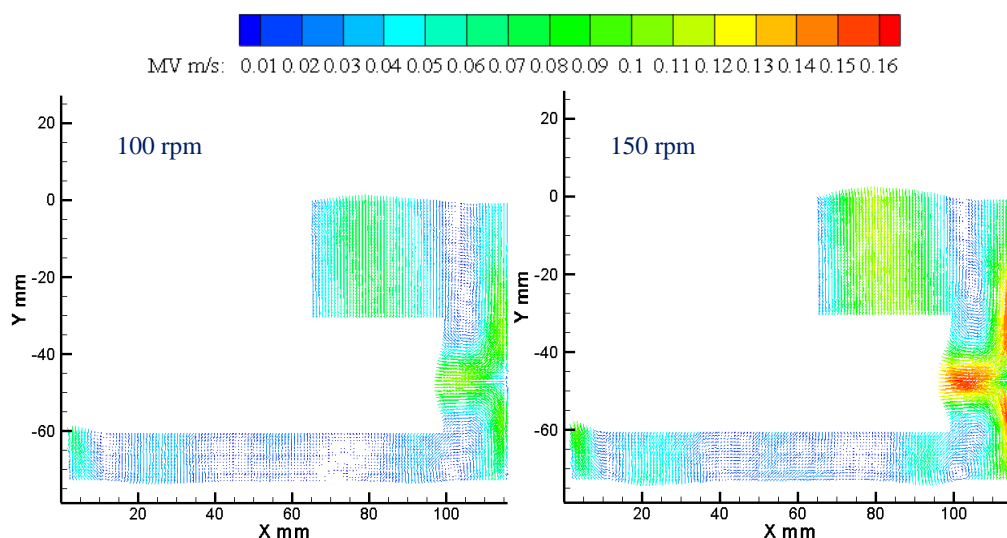


Fig. 5.14. Campos de velocidad coloreados por la magnitud de velocidad generados por el impulsor DP observados experimentalmente con 2D-PIV.

En la **Fig. 5.15** se reportan los campos de velocidad obtenidos experimentalmente para el impulsor PBT. El comportamiento del campo de velocidades se muestra predominantemente axial por arriba del impulsor. En contraste la descarga del impulsor muestra un patrón de flujo mixto, ya que el fluido sale de manera lateral (radial) y por debajo del impulsor (axial). El flujo mixto radial-

axial, puede atribuirse al régimen de flujo en el que se está operando la jarra ($N_{Re} \approx 15\,000$), ya que Bakker y colaboradores [140] observaron este tipo de patrón de flujo en sus estudios experimentales con LDV en un tanque agitado convencional a un número de Reynolds de 10 000. Sumado a la anterior, las relaciones geométricas de la jarra no son las convencionales a las utilizadas en tanques agitados, por lo que la cercanía los álabes del impulsor respecto a las paredes del tanque pueden ser un factor que contribuya a este comportamiento.

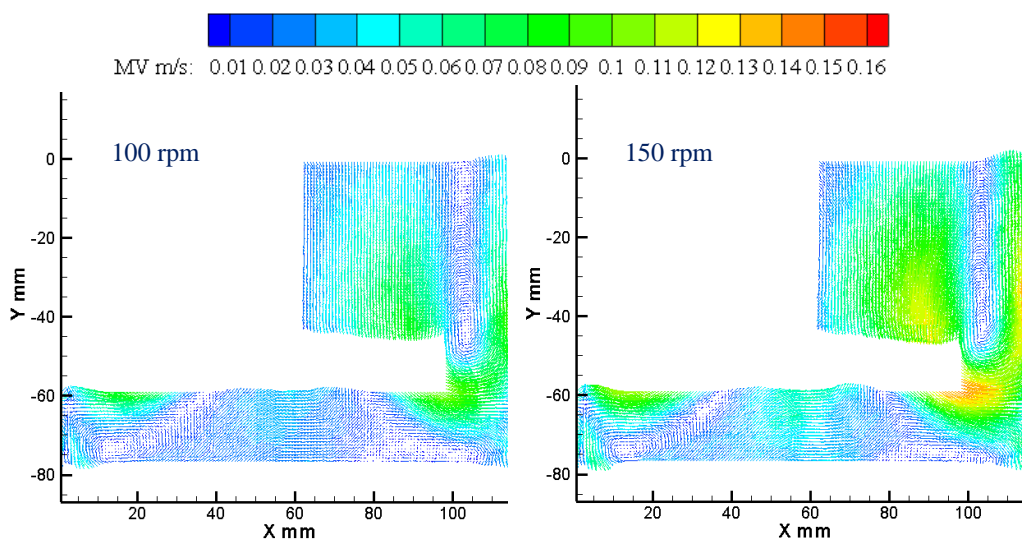


Fig. 5.15. Campos de velocidad coloreados por la magnitud de velocidad generados por el impulsor PBT observados experimentalmente con 2D-PIV.

El movimiento periódico del impulsor y los bucles de circulación que se generan por las corrientes de descarga forman zonas de alta vorticidad en el seno del líquido. Estas zonas requieren de especial atención porque ahí el fluido sufre mayor deformación, lo que pudiera causar mayor estrés hidrodinámico en los flóculos. Como lo muestra la **Fig. 5.16**, el impulsor DP forma dos zonas de alta vorticidad, las cuales son causadas por el flujo de descarga radial. Estas zonas se encuentran en la cercanía de las puntas del impulsor. Las zonas que aparecen iluminadas de color azul son aquellas que rotan en el sentido de las manecillas del reloj, mientras que las zonas de color rojo rotan en forma contraria a las manecillas del reloj. El incremento en la velocidad de agitación produce que los valores de alta vorticidad (10 s^{-1}) se expandan en la periferia del impulsor. Por otra parte, de los contornos de vorticidad generados por el impulsor PBT de la **Fig. 5.16**, se observa que también se forman dos zonas laterales de alta vorticidad. La zona de vorticidad superior (zona roja), cubre mayor área que la zona inferior, debido a que se genera por la acción de succión y descarga del impulsor. La zona inferior (zona azul) se forma por las corrientes de *backmixing* que son causadas por el impacto del fluido con el fondo de la jarra, por lo que aparecen como una región menos intensa y más dispersa.

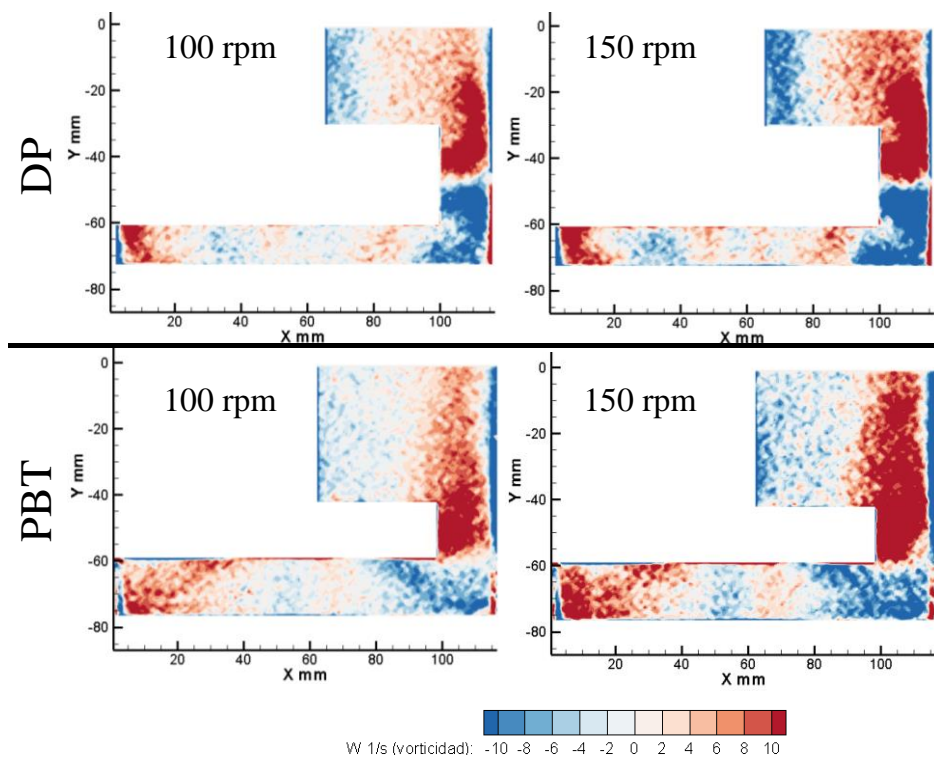


Fig. 5.16. Contornos de vorticidad experimentales para el impulsor DP y PBT.

Otra variable importante que se calculó con los datos obtenidos con el 2D-PIV es la energía cinética turbulenta (κ), definida en la Ec. 5.7.

$$\kappa = \frac{3}{4}(\overline{u'^2} + \overline{v'^2}) \quad (5.7)$$

La Ec. 5.7 asume isotropía turbulenta en tercera coordenada debido a la limitante 2D del experimento, por lo que está en función del cuadrado de las fluctuaciones de velocidad en la coordenada x y y , representadas como u' y v' . La distribución de κ que genera el impulsor DP en el fluido se representa en el contorno de la **Fig. 5.17**, de donde se aprecia que esta variable se concentra en dos sitios cercanos al costado de la paleta del impulsor, las cuales son regiones en donde la velocidad tiende a fluctuar con mayor magnitud. Estas observaciones concuerdan con los contornos reportados para la distribución de κ por D. Bouyer y colaboradores [117]. Las regiones de alta fluctuación concuerdan con lo previsto en la **Fig. 5.14**, ya que en las zonas de mayor magnitud hay un cambio brusco de velocidad debido al jet que genera la descarga del impulsor. Algo que también se puede observar en los contornos de la **Fig. 5.17** es que la distribución de esta variable no cambia al aumentar la velocidad de agitación, pues las regiones con los valores más intensos se dan entre la paleta del impulsor y la pared lateral de la jarra.

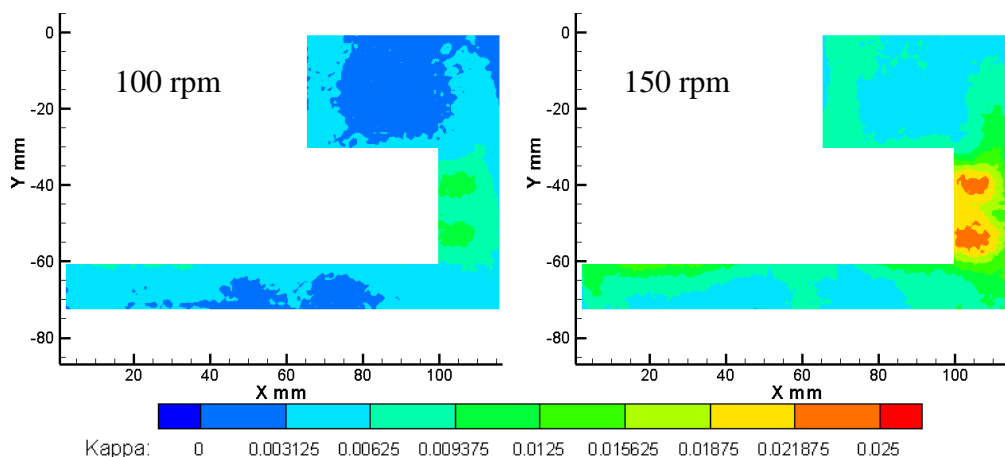


Fig. 5.17. Contornos de energía cinética turbulenta experimentales para el impulsor DP.

En la **Fig. 5.18** se presenta el contorno de κ calculado para el flujo desarrollado por el impulsor PBT. Los valores de mayor magnitud se focalizan a un costado del álabe del impulsor, puesto que esa región sufre las fluctuaciones de velocidad más altas debido al brusco cambio de la componente axial de la velocidad a la componente radial, hecho observado en la **Fig. 5.15**. Al igual que la en el impulsor DP, se puede deducir que la distribución de κ es similar a ambas velocidades de agitación evaluadas. Un hecho importante que resalta, es que el impulsor PBT genera en menor magnitud κ con respecto al impulsor DP (**Fig. 5.17**).

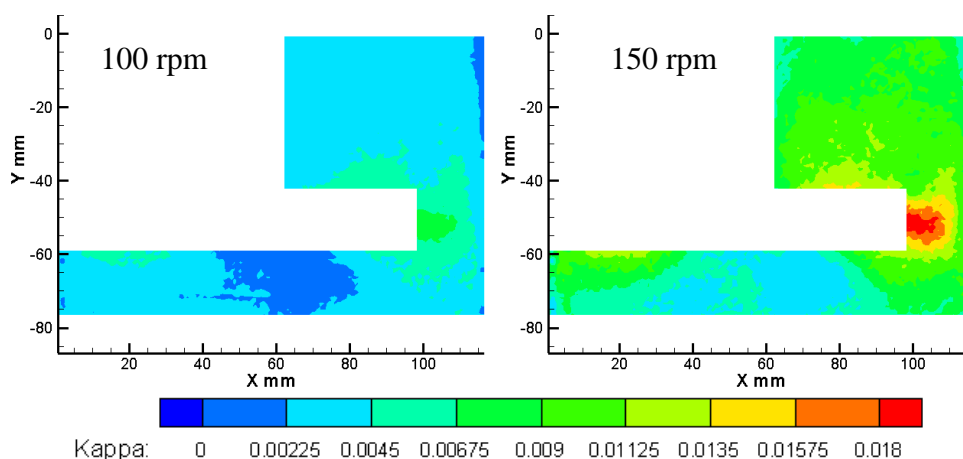


Fig. 5.18. Contornos de energía cinética turbulenta experimentales para el impulsor PBT.

Por último, se presentan los resultados de la tasa de disipación de energía cinética turbulenta (ε) calculada para las condiciones experimentales evaluadas. En la **Fig. 5.19** se muestra el contorno de ε para el impulsor DP, de donde se aprecia que los valores mayores de esta variable comienzan en la punta del impulsor y son desplazados hacia la pared de la jarra. Los valores altos para ambas velocidades tienden más hacia la esquina de la jarra que hacia la parte superior del tanque, por lo que

esta zona sería en donde los flóculos encontrarán mayores esfuerzos hidrodinámicos para favorecer su rompimiento.

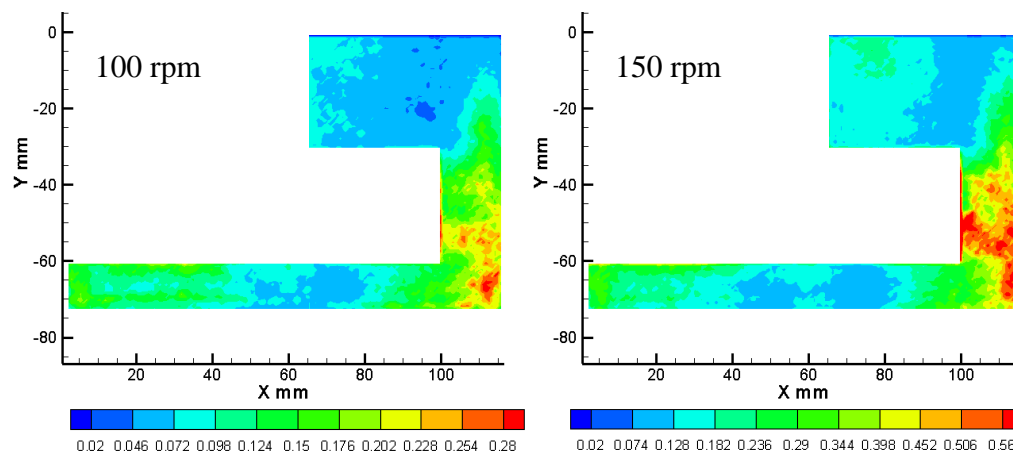


Fig. 5.19. Contornos de la disipación de energía cinética turbulenta experimentales para el impulsor DP.

Diferencias entre la distribución de la ε respecto a otros autores pueden ser encontradas al comparar la **Fig. 5.19** con reportes previos. Sin embargo, estas diferencias se pueden atribuir a dos cosas descritas a continuación; La primera es la forma de calcular ε , pues aquí se emplea el *Large Eddy Approach* (Ec 5.6), mientras que los reportes previos lo realizan con un balance de la energía cinética turbulenta [117] y funciones de autocorrelación con la escala integral turbulenta de energía [138]. La segunda puede ser la resolución de los instrumentos empleados en la captura de imágenes, puesto que en este proyecto se empleó una cámara con mayor resolución que en los trabajos mencionados, lo que afectaría directamente a la obtención de las componentes de velocidad utilizadas para calcular ε .

La **Fig. 5.20** muestra los contornos de ε calculados para el flujo desarrollado por el impulsor PBT. Al ser un impulsor axial, este utiliza más la energía inducida a través del trabajo de eje para mover el fluido y poco para ejercer corte en el líquido [141], lo que explica porque este impulsor produce menos ε que el impulsor DP (**Fig. 5.20**). Los valores más altos de ε se ubican en la periferia de la punta del álabe, independientemente de la velocidad de agitación a la que se opere la jarra. Un aspecto interesante es que al igual que en el caso del impulsor DP (**Fig. 5.20**) los valores más altos de disipación de energía se desplazan hacia la esquina inferior de la jarra, hecho que demostraría que para ambos impulsores esa región es la de mayor disipación de energía, por lo que sería la región en donde los flóculos tendrían mayor probabilidad de romperse. Las regiones de alta disipación de energía se deben al flujo caótico que produce el flujo mixto inducido por el impulsor, discutido en la **Fig. 5.15**.

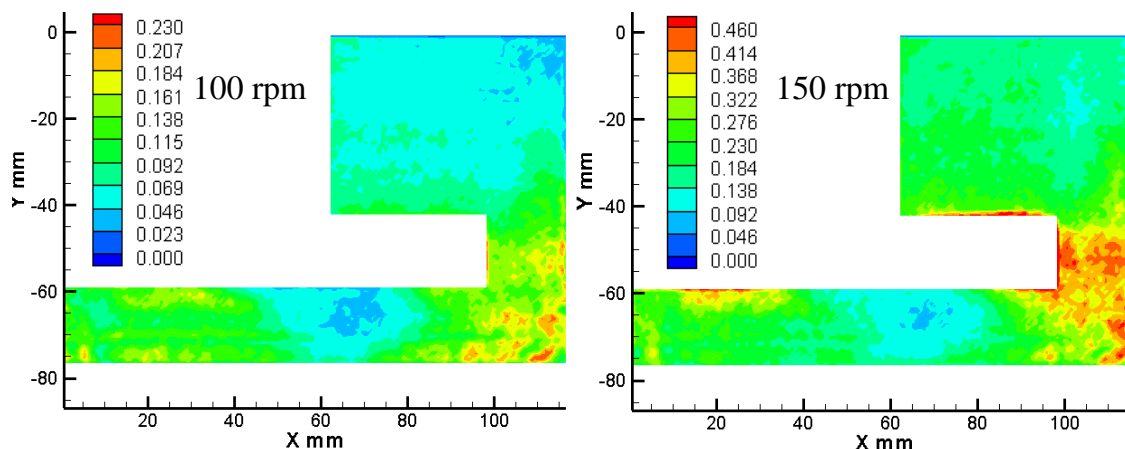


Fig. 5.20. Contornos de la disipación de energía cinética turbulenta experimentales para el impulsor PBT.

Por la naturaleza de los experimentos 2D-PIV con resolución temporal, y debido a que el enfoque de modelado utilizado aquí produce un “flujo congelado” en estado estacionario, fue necesario realizar un promedio en diferentes posiciones respecto al impulsor de un perfil de velocidad usando los resultados del modelo CFD. Esta acción permite la comparación de los resultados numéricos respecto a los experimentales, pues no es posible tomar los datos de un solo plano en el modelo, porque de forma experimental se presenta el promedio en el mismo plano, pero a distintas posiciones del impulsor. Para calcular estos promedios esto se definieron las líneas mostradas en la **Fig. 5.21** en el modelo CFD. Para el caso del impulsor DP se utilizó una línea axial ubicada a 42 mm del eje central (**Fig. 5.21 A**), mientras que para el impulsor PBT se usó una línea radial ubicada a la altura de 240 mm (**Fig. 5.21 B**).

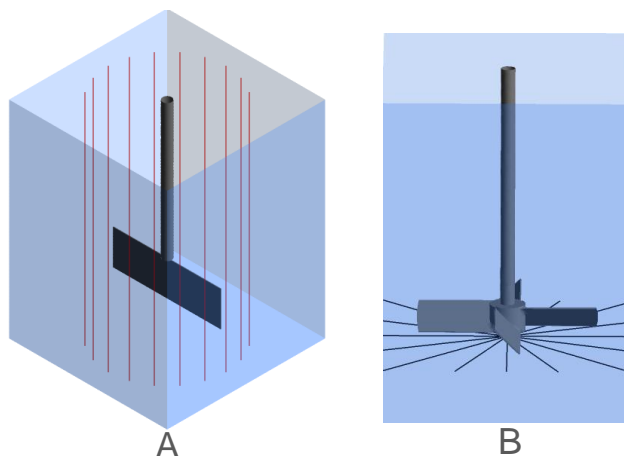


Fig. 5.21. Ubicación de las líneas en el modelo CFD para muestrear los datos del (A) impulsor DP y (B) PBT y obtener los promedios reportados en las **Fig. 5.23** y **5.24**.

Con el objetivo de validar los resultados del modelo CFD implementado para conocer el ambiente hidrodinámico dentro de las jarras, la **Fig. 5.22** muestra la comparación de los resultados numéricos y experimentales de la jarra agitada por el impulsor DP. Se seleccionó la velocidad radial (**Fig. 5.22 A**), pues es el componente más importante en este impulsor, y por el interés en las variables turbulentas se seleccionó κ (**Fig. 5.22 B**) y ε (**Fig. 5.22 C**).

De la **Fig. 5.22 A** se observa que el modelo CFD logra predecir razonablemente bien los resultados obtenidos experimentalmente de velocidad radial, sobre prediciendo ligeramente el pico de la parábola del perfil. En el caso de la **Fig. 5.22 B**, la tendencia de los datos es respetada por el modelo CFD, sin embargo, sobre predice los datos en la región de $0.17 < y/H < 0.27$, puesto que el modelo produce una campana, mientras que los resultados experimentales de κ tienden a disminuir. El comportamiento de ε es sub predicho por el modelo, pues a pesar de predecir razonablemente la tendencia de los datos, estos son en magnitud menores (**Fig. 5.22 C**). Es importante señalar que hasta donde se alcanzó a revisar la única comparación directa entre simulaciones CFD y mediciones experimentales no invasivas del campo de flujo es la realizada por Bridgeman y colaboradores [126], los cuales únicamente comparan la velocidad axial para impulsor DP.

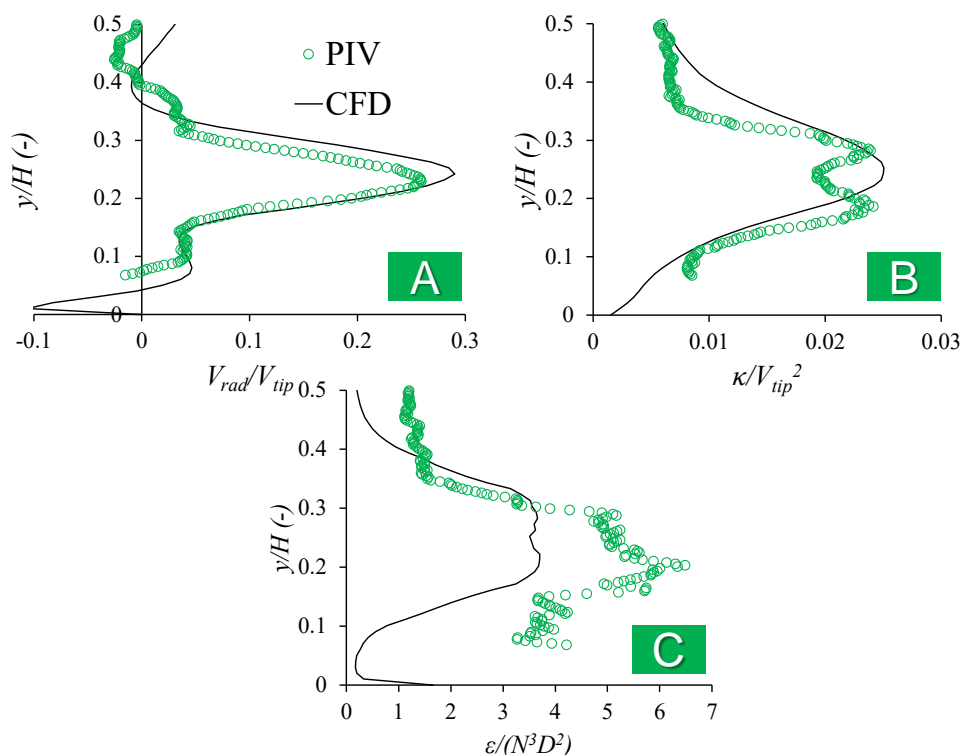


Fig. 5.22. Perfiles normalizados de (A) velocidad radial, (B) energía cinética turbulenta, y (C) tasa de disipación de energía cinética turbulenta en el caso del impulsor DP. Operación a $N = 150$ rpm.

Para el sistema de la jarra agitada con el impulsor PBT, la **Fig. 5.23** muestra la comparación de los resultados obtenidos con el modelo CFD respecto a los experimentales. En este impulsor se seleccionó la velocidad axial al ser el componente más dominante en este impulsor. Como se aprecia, los datos de la velocidad axial son bien predichos por el modelo CFD (**Fig. 5.23 A**). En términos de las variables turbulentas observamos un comportamiento similar al visto en el impulsor DP. El comportamiento de κ es sub predicho también en la punta de la campana ($0.4 < x/T < 0.6$), pues los datos experimentales tienden a ser más grandes que los calculados por el modelo (**Fig. 5.23 B**). En el caso de ε (**Fig. 5.23 C**) los datos tienden a ser sub predichos por el modelo CFD y no siguen la tendencia de los resultados experimentales especialmente los datos cercanos a la pared de la jarra.

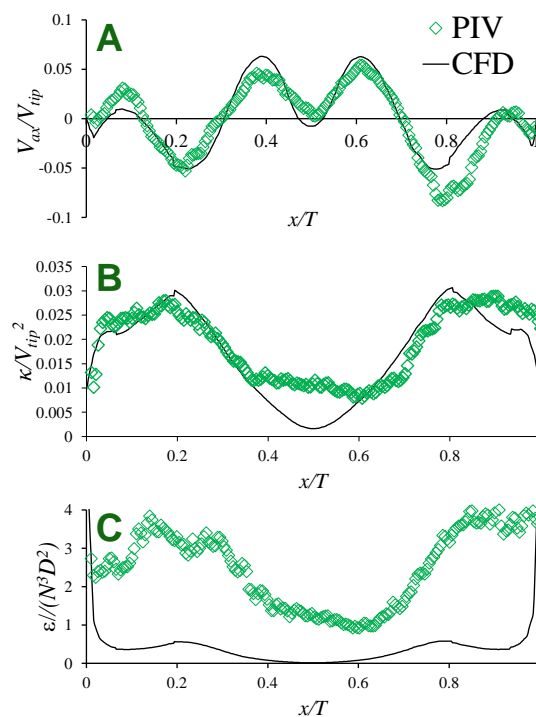


Fig. 5.23. Perfiles normalizados de (A) velocidad axial, (B) energía cinética turbulenta, y (C) tasa de disipación de energía cinética turbulenta en el caso del impulsor DP. Operación a $N = 150$ rpm.

De manera general se puede afirmar que los modelos implementados para la evaluación del ambiente hidrodinámico en las jarras son capaces de predecir con buen acercamiento el campo de velocidades. En términos de la energía cinética turbulenta (κ) los modelos predicen la tendencia y razonablemente bien la magnitud de los datos experimentales. Los datos de la tasa de disipación de energía (ε) son los que presentan mayor dificultad para ser predichos por los modelos pues se mantiene una tendencia a sub predecir los valores calculados experimentalmente. Esta dificultad para predecir adecuadamente bien la ε por los modelos RANS (i.e. κ - ε realizable) ha sido bien

documentada por distintos autores en el campo de la investigación de tanques agitados [50,55,71,142]. Por todo lo anterior es posible decir que los modelos implementados en este trabajo pueden ser utilizados para caracterizar el ambiente hidrodinámico de la jarra, manteniendo la idea de las diferencias en magnitud que presentan los resultados respecto a mediciones experimentales.

5.3.3 *Análisis del ambiente hidrodinámico desarrollado en las jarras*

El modelo CFD validado se utilizó para realizar un análisis paramétrico donde la variable independiente fue la velocidad de agitación. Los valores simulados fueron 25, 50, 75, 100, 125 y 150 rpm. Los resultados de estas simulaciones son discutidos en esta sección para inspeccionar con más detalle el ambiente hidrodinámico dentro de las jarras.

En la **Fig. 5.24** se muestra el campo de velocidades en el plano axial predicho para cada impulsor. Para ambos impulsores, las velocidades más altas ($|V_{mag}|/V_{tip} > 0.5$) están en las puntas de los álabes. En el caso del impulsor DP, la zona que abarcan las velocidades altas es más grande que la del impulsor PBT. Al igual que en las mediciones experimentales, el flujo predicho por el modelo para la zona de descarga del impulsor PBT es mixto, es decir radial y axial, lo que concuerda bien con las observaciones experimentales discutidas previamente en la **Fig. 5.15**.

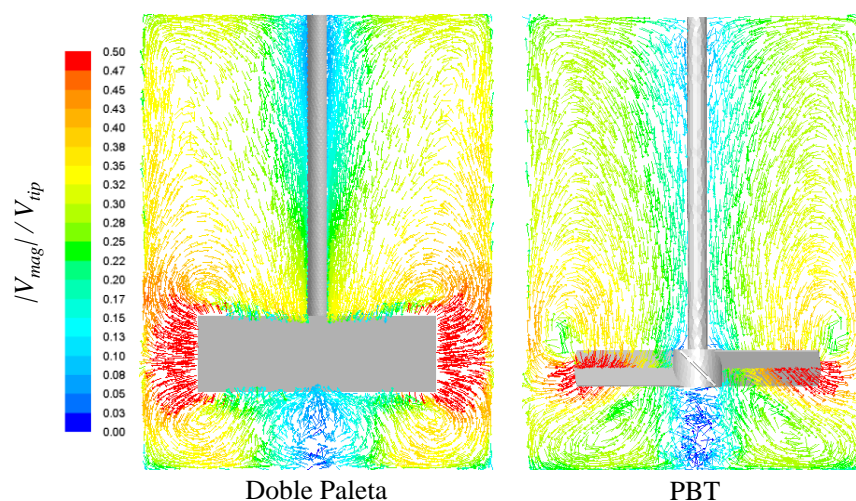


Fig. 5.24. Campos de velocidad generados con el modelo CFD coloreados por la magnitud de velocidad normalizada. La velocidad de agitación es de 150 rpm.

El patrón de flujo desarrollado por ambos impulsores muestra cuatro bucles laterales de circulación en el plano transversal, y comparten una zona de estancamiento en la parte central debajo del impulsor. Los bucles de circulación del impulsor DP tienen magnitudes de velocidad similares. En cambio, en el caso del impulsor PBT, los bucles ubicados por debajo de él, muestran de magnitudes de velocidad más bajas (colores verde-amarillos) con respecto a los valores

de las velocidades de los bucles ubicados por encima del impulsor (colores amarillos). Este hecho se puede atribuir a que la succión del impulsor PBT por la parte superior, supera considerablemente el flujo que regresa a él por la parte inferior.

En la **Fig. 5.25** se muestra la distribución espacial del gradiente de velocidad local (G_L) calculado con la ecuación 5.3 en el plano axial medio y en tres planos transversales a distintas alturas de la jarra. Es importante resaltar que el gradiente de velocidad promedio G_A obtenido con la ecuación 5.2 a 150 rpm fue de 199 s^{-1} para el impulsor DP, mientras que para el impulsor PBT fue de 173 s^{-1} . Por estos valores la escala máxima del contorno se seleccionó de 200 s^{-1} .

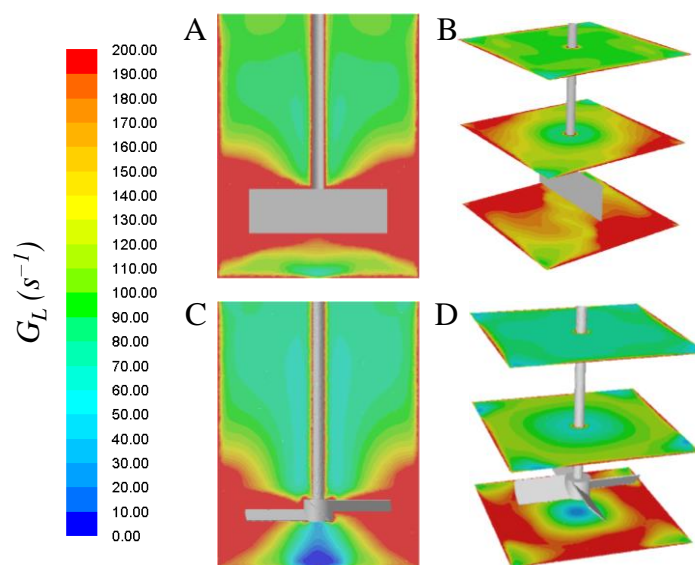


Fig. 5.25. Contornos del gradiente de velocidad local a 150 rpm en el plano axial medio (**A** – Impulsor DP y **C** – Impulsor PBT) y en los planos transversales a y/H a 0.1, 0.5 y 0.9 (**B** – Impulsor DP y **D** – Impulsor PBT).

El impulsor DP concentra en la periferia de su alabe las regiones con los valores más grandes de G_L , debido a la deformación del fluido que causa el barrido del agitador (**Fig. 5.25 A**). La distribución en las distintas alturas (**Fig. 5.25 B**), muestra que en la región superior del líquido ($y/H = 0.9$), hay valores por debajo de 200 s^{-1} (zonas verdes), mientras que la región inferior ($y/H = 0.1$) se concentran los valores más altos que 200 s^{-1} (zonas rojas).

En el caso del impulsor PBT, la región periférica a las puntas de los álabes son las que concentran los valores más altos que el G_A calculado (173 s^{-1}), mientras que en el centro del impulsor el valor de G_L decae (**Fig. 5.25 C**). En cuanto a la distribución de esta variable a diferentes alturas de la jarra mostrada en la **Fig. 5.25 D**, se observa que al igual que el impulsor DP, los valores más altos se ubican entre el impulsor y el fondo de la jarra (plano $y/H = 0.1$), pues por encima de la altura del

impulsor la distribución tiende a valores medios ($G_L \approx 90 \text{ s}^{-1}$). Observando la distribución de G_L para el impulsor PBT (**Fig. 5.25 C y D**) resalta que el área que abarcan los valores más altos de G_L (zonas rojas) es menor a la obtenida para el impulsor DP. Lo anterior implica que el impulsor DP generaría en un mayor volumen del líquido regiones en donde los flóculos serían más susceptibles a la ruptura por los esfuerzos hidrodinámicos. Es importante reconocer que en el cálculo de G_L (Ec. 5.3) se utiliza la ε estimada con el modelo de turbulencia κ - ε realizable, variable que no fue bien aproximada como se discutió en la sección anterior. No obstante, en la literatura es común encontrar que en el análisis CFD de floculadores donde se utilizan modelos RANS se calcule esta variable sin comparación alguna con resultados experimentales o con alguna reflexión por parte de los autores de estas implicaciones (ver refs. [126,127,143,144]).

Una forma de analizar el estrés hidrodinámico en el fluido es determinando la tasa de deformación (S_R) mediante la ecuación 5.8.

$$S_R = \left[2 \frac{\partial U_i}{\partial x_j} S_{ij} \right]^{1/2} \quad (5.8)$$

donde el tensor de deformación (S_{ij}) se define como:

$$S_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial U_i}{\partial x_j} + \frac{\partial U_j}{\partial x_i} \right) \quad (5.9)$$

Como se aprecia en las ecuaciones 5.8 y 5.9, la estimación de S_R sólo requiere de las componentes de las velocidades en las tres direcciones, y no necesita de parámetros de flujo turbulentos estimados con el modelo κ - ε realizable. Por el hecho de que las variables de velocidad promedio fueron razonablemente bien predichas por el modelo al compararse con los resultados experimentales en la sección anterior, usar la tasa de deformación permitiría estimar con mayor grado de confianza la distribución de los esfuerzos hidrodinámicos en el líquido.

En las imágenes de la **Fig. 5.26** se muestra la distribución espacial de S_R en las jarras agitadas por ambos impulsores. Como se aprecia la distribución es parecida a la observada para los valores de G_L reportados en la **Fig. 5.25**, pues las regiones cercanas al impulsor son las que indican los valores más altos de deformación. En los planos axiales (**Figs. 5.26 A y C**) se muestra que altas tasas de deformación son concentradas en la mitad inferior de la jarra. En los planos transversales de las **Figs. 5.26 B y D**, se muestra que los valores más altos se ubican en la región ubicada entre el impulsor y el fondo de la jarra, pues el plano ubicado en $y/H = 0.1$ es el que tiene zonas con altas tasas de deformación, resaltando las regiones cercanas a las puntas de los álabes de ambos impulsores.

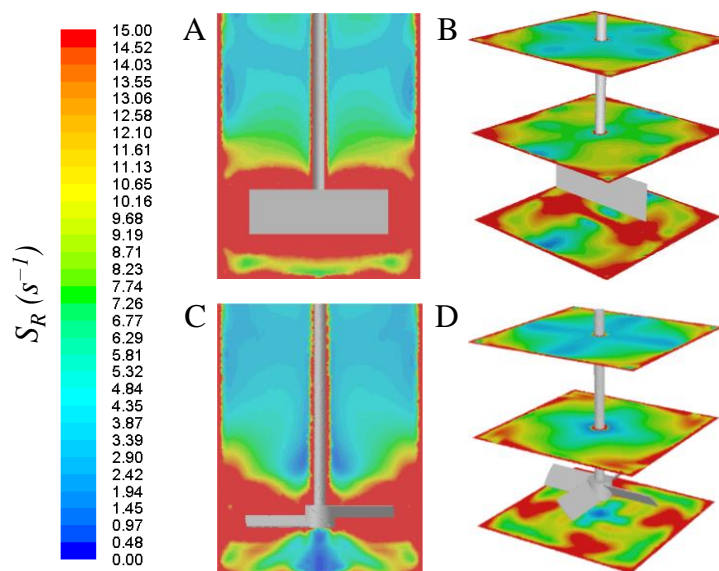


Fig. 5.26. Contornos de la tasa de deformación calculada a 150 rpm en el plano axial medio (A – Impulsor DP y C – Impulsor PBT) y en los planos transversales a y/H a 0.1, 0.5 y 0.9 (B – Impulsor DP y D – Impulsor PBT).

Para evaluar el efecto de la velocidad de agitación sobre los parámetros de flujo, en la **Fig. 5.27** se muestra la variación de los valores de flujo axial (N_{Qax}), energía cinética turbulenta (normalizada como κ/V_{tip}^2), y tasa de disipación de energía cinética turbulenta (normalizada como ε/N^3D^2) para ambos impulsores a distintas alturas de la jarra. El primer efecto que salta a la vista es que el flujo es dimensionalmente homogéneo, pues su comportamiento normalizado no varía en función de la velocidad de agitación. Este efecto concuerda con las observaciones experimentales realizadas en el impulsor DP por distintos autores [117,138].

El comportamiento del N_{Qax} en el impulsor DP muestra dos valores altos a las alturas normalizadas (y/H) de 0.1 y 0.35. Estos valores se deben al ascenso y descenso del fluido provocado por los dos bucles de circulación laterales desarrollados en las puntas del álabe observados en la **Fig. 5.24**. En el caso del impulsor PBT solo se observa un pico en el perfil ubicado a $y/H = 0.3$, región que está por encima del impulsor, lo que implica que el máximo flujo axial se debe a la succión del fluido provocada por el impulsor. Este hecho está de acuerdo con los bucles de circulación discutidos en la **Fig. 5.24**. Al comparar los valores calculados para ambos impulsores se obtiene que el impulsor PBT genera valores 26% más de flujo axial.

En cuanto a la distribución de κ se aprecia que la tendencia de los datos es muy similar en ambos impulsores (**Fig. 5.27**). Otra observación es que el valor más alto de κ se alcanza a la altura de $y/H = 0.2$, región donde se localizan los impulsores en ambos casos. El contraste más evidente entre

impulsores es la magnitud de los datos, pues los valores más altos de κ son 55 % más altos en el impulsor DP con respecto a los calculados para el impulsor PBT. También de la **Fig. 5.27** se observa que la tendencia de ε es ligeramente diferente entre impulsores, pues la cresta del perfil es más ancha en el impulsor DP ($0.1 < y/H < 0.4$) en comparación a la observada para el impulsor PBT ($0.1 < y/H < 0.3$). Aunado a lo anterior, los valores calculados para el impulsor DP son en promedio 46 % más altos respecto a los del impulsor PBT. Esta diferencia concuerda con las discusiones anteriores de la ε obtenida experimentalmente (**Figs. 5.18 y 5.19**) y lo observado en los contornos de G_L (**Fig. 5.25**).

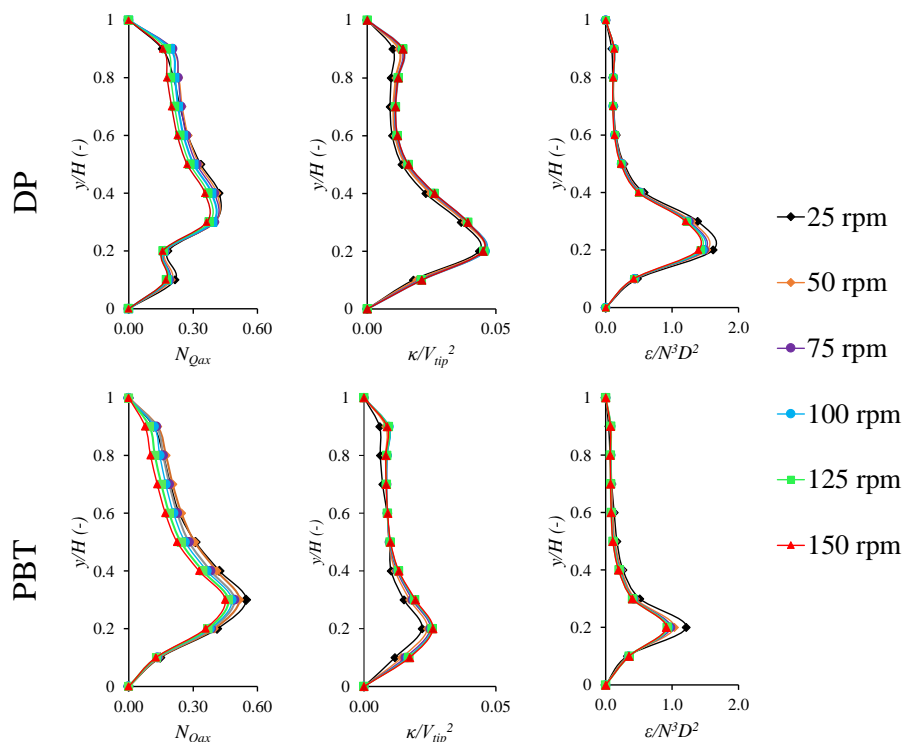


Fig. 5.27. Perfiles a diferentes alturas de la jarra del número de flujo axial, energía cinética turbulenta normalizada y disipación de energía cinética turbulenta a diferentes velocidades de agitación. Las gráficas en la fila superior corresponden al impulsor DP y las gráficas de la inferior al impulsor PBT.

Para cada impulsor, los números adimensionales del número de potencia (N_p) y número de bombeo (N_Q) fueron calculados con las ecuaciones 2.19 y 2.20, respectivamente. Los resultados se muestran en función del número de Reynolds (N_{Re}) en el gráfico de la **Fig. 5.28**. Es posible observar que, en el rango evaluado, ambos números adimensionales tienden ligeramente a disminuir a medida que aumenta el Re , lo que se puede atribuir a que el flujo turbulento no está totalmente desarrollado. Observando los datos de N_p se puede deducir que los valores calculados para el impulsor DP son dos veces más grandes que los obtenidos para el impulsor PBT. Este hecho implica que, a la misma velocidad de agitación, el consumo energético que requiere la jarra para ser agitada con el impulsor

DP será el doble que el consumo que demandará con el impulsor PBT. Por otro lado, la magnitud de los datos de N_Q se muestra similar para ambos impulsores. Sin embargo, a medida que el número de Reynolds es más grande, el N_Q calculado para el impulsor PBT es ligeramente superior. Es interesante observar que los valores de N_Q para el impulsor PBT son menores al valor típicamente reportado para este impulsor ($N_Q = 0.79$), en un tanque de mezcla completa equipado con deflectores con relaciones geométricas convencionales (i.e. $D/T = 1/3$, $C/T = 1/3$) [145]. Esto se puede atribuir al efecto de la distribución de las relaciones geométricas del sistema evaluado en este trabajo sobre el patrón de flujo y al régimen de flujo al que está operando la jarra, hechos discutidos anteriormente en la **Fig. 5.24**.

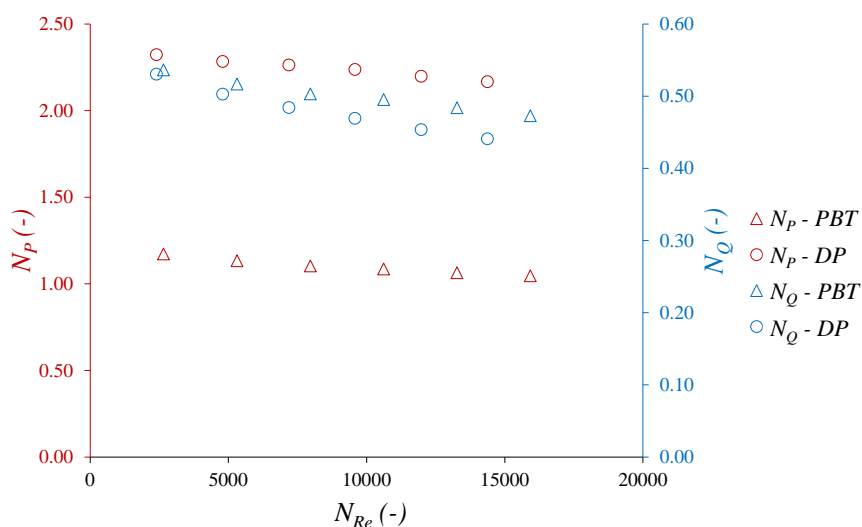


Fig. 5.28. Números de potencia y de bombeo en función del número de Reynolds.

Con el objetivo de conocer qué impulsor promueve más estrés hidrodinámico en el líquido se calculó con la ecuación 5.2 el gradiente de velocidad promedio (G_A). Por otro lado, para estimar la frecuencia con la que los flóculos son expuestos a la zona de altos gradientes de velocidad, que es la zona del barrido del impulsor, se utiliza el tiempo de circulación (t_c) definido en la Ec. 5.8 [107].

$$t_c = \frac{V}{N_Q N D^3} \quad (5.8)$$

Como se esperaba, a medida que se incrementa la velocidad de agitación, se incrementa el gradiente de velocidad promedio en la jarra (G_A) en ambos impulsores (**Fig. 5.29**). También se observa que a medida que se incrementa la velocidad de agitación, se incrementa la diferencia entre el G_A calculado para el impulsor DP y PBT, destacando de entre los dos el valor para el impulsor DP. Lo anterior implica que el impulsor DP genera mayor estrés hidrodinámico en los flóculos. Por otro lado, también en la **Fig. 5.29** se muestran los t_c calculados para ambos impulsores en función de la velocidad de agitación. Como se aprecia, los valores para ambos impulsores tienen la misma

tendencia, y se acortan a medida que aumenta la velocidad de agitación. Un detalle interesante es que contrario del comportamiento de los valores de N_Q en el **Fig. 5.29**, los valores para ambos impulsores del t_c tienden a parecerse más a medida que incrementa la velocidad de agitación. Este hecho implica que, al incrementar la velocidad de agitación, la frecuencia a la que se exponen los flóculos a las zonas de altos gradientes de velocidad es parecida en ambos impulsores.

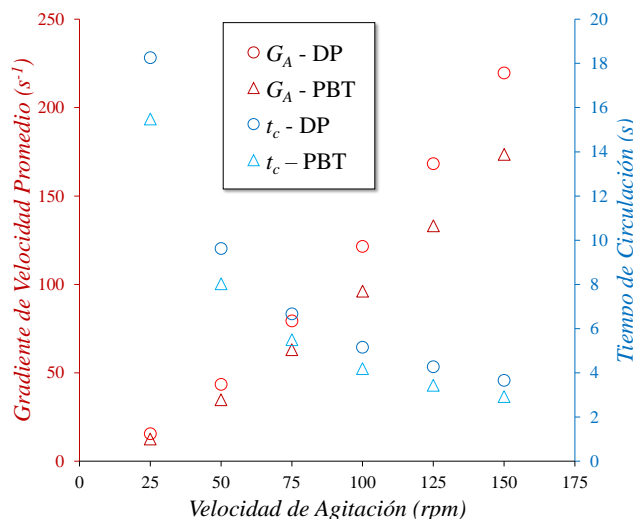


Fig. 5.29. Gradiente de velocidad promedio y tiempo de circulación en función de la velocidad de agitación para ambos impulsores.

5.3.4 Efecto del ambiente hidrodinámico sobre la sedimentación del lodo.

Con el objetivo de evaluar la variación de la velocidad de sedimentación (v_s) en función de velocidad de la agitación que se suministra las jarras durante la etapa de mezclado lento, se realizaron pruebas a varias velocidades de agitación mínima (N_{min}) para ambos impulsores. El tiempo de floculación de estas pruebas se mantuvo constante a 15 min y el pH para promover la precipitación fue de 9.0 unidades. Los resultados se muestran en el **Fig. 5.30**.

De la **Fig. 5.30** se resalta que los datos de la v_s tienen la misma tendencia para ambos impulsores, ya que tiene un crecimiento paulatino hasta alcanzar prácticamente un valor constante después de 125 rpm. La tendencia similar en los datos de v_s para ambos impulsores se puede atribuir a que los tiempos de circulación son similares, de acuerdo a lo observado en el **Fig. 5.29**. Otro aspecto importante es que los valores de v_s para el impulsor DP son menores que los generados para el impulsor PBT, incrementando su diferencia de 19 % a 25 rpm hasta un 32 % a 150 rpm. Esto concuerda con lo previsto en cuanto a la disipación de energía que generan ambos impulsores pues

los flóculos encuentran un ambiente más apropiado para su crecimiento cuando la jarra es agitada por el impulsor PBT, ya que no causa tanta disipación de energía generando menos estrés hidrodinámico.

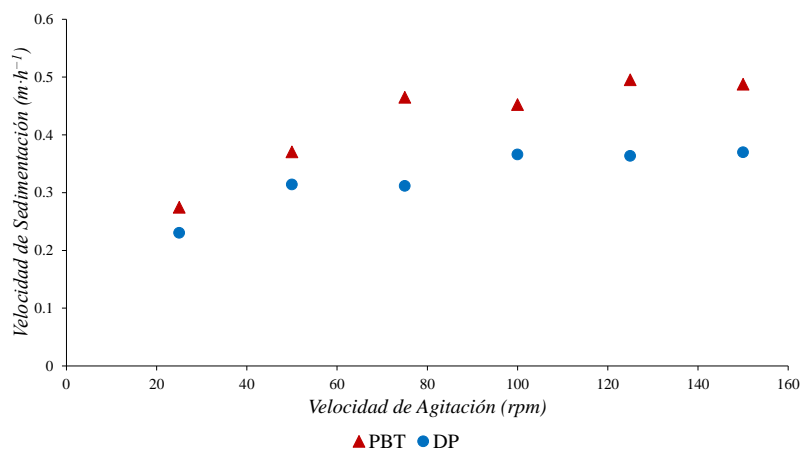


Fig. 5.30. Velocidad de sedimentación en función de la velocidad de agitación mínima para ambos impulsores.

En la **Fig. 5.31** se muestran la correlación de los datos de v_s con los parámetros de flujo calculados en la sección anterior para cada velocidad de agitación. Estas correlaciones también se generan para que en el futuro sea posible diseñar el floculador de mezcla completa a una escala mayor con herramientas CFD, estimar estos parámetros de flujo y predecir la v_s que alcanzaría el residuo sólido.

Tomando la idea propuesta por Spicer y colaboradores [107] para datos de diámetro de partícula de flóculo, las **Figs. 5.31 A y C** muestran correlaciones lineales de la v_s con el tiempo de circulación. Como se observa, los datos son representados relativamente bien por la tendencia lineal. En ambos gráficos la pendiente es negativa, lo que significaría que durante los 15 min que se operó la jarra, la frecuencia con la que los flóculos visitan la zona de altos gradientes los ayuda a generar el proceso de crecimiento y reformación para favorecer su desarrollo.

En las **Figs. 5.31 B y D** se muestran las correlaciones de la v_s respecto al G_A tomando la idea de Bouyer y colaboradores para datos de diámetro de partícula promedio [115]. Los datos se ajustaron a un modelo logarítmico debido a su comportamiento asintótico respecto a G_A . El comportamiento de esta correlación en el impulsor DP permite deducir que el desarrollo del flóculo llega a su estado estacionario después de un valor de G_A de 125 s^{-1} , por lo que un mayor grado de agitación ya no generaría un cambio significativo en el tamaño del flóculo. En el caso del impulsor PBT se requiere de un valor mínimo de 133 s^{-1} para llegar a su máxima velocidad de sedimentación.

Con base en estas observaciones es posible establecer que, de ambos impulsores probados, el que debe ser utilizado en esta etapa del proceso debe ser el impulsor PBT, pues favorece mayores velocidades de sedimentación del residuo sólido. Además, la operación del impulsor PBT requiere un 50 % menos del consumo energético que demanda el impulsor DP.

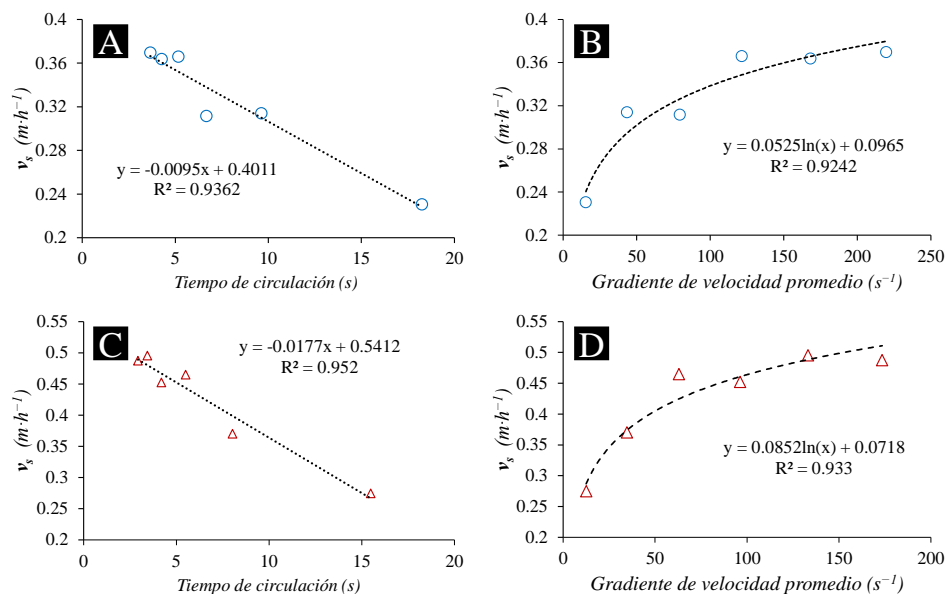


Fig. 5.31. Correlaciones entre los parámetros de flujo obtenido con el modelo CFD y los datos experimentales de la velocidad de sedimentación; (A) y (B) Impulsor DP. (C) y (D) Impulsor PBT.

5.4 Conclusiones

Evaluando las condiciones de la etapa de precipitación del proceso sujeto a estudio en este trabajo se pueden establecer las siguientes conclusiones:

- El pH de precipitación al que se ajusta el medio para realizar la precipitación de los metales tiene un efecto significativo sobre las características fisicoquímicas del agua y residuo sólido obtenido. La evaluación de este parámetro se realizó en el intervalo de 6 a 9 unidades. A medida que aumenta el pH se logra la precipitación de todos los metales presentes en solución al finalizar la etapa del reactor electroquímico, sin embargo, para favorecer que el agua clarificada permanezca con un pH cercano al neutro (pH \approx 7) el pH para realizar esta operación debe ser de 9. Los espectros Raman del residuo sólido mostraron que el pH también influye fuertemente en sus características químicas.
- La caracterización experimental permitió conocer a detalle el patrón de flujo en la periferia de la zona del impulsor. Ambos impulsores, Doble Paleta y PBT se evaluaron

dentro de la jarra y se estimaron sus variables turbulentas. Se observó que el patrón de flujo del impulsor DP es predominante radial, mientras que el impulsor PBT desarrolla un flujo mixto por las características geométricas del tanque. La estimación de las variables turbulentas permitió demostrar que el impulsor DP genera un flujo más caótico que el impulsor PBT, pues tanto en extensión como en magnitud sus variables turbulentas eran mayores.

- Utilizando las mediciones experimentales se compararon los resultados de la simulación CFD respecto a las mediciones experimentales con la técnica 2D-PIV. Los resultados muestran que el campo de velocidades es bien aproximado por los modelos CFD en ambos impulsores. En cuanto a la energía cinética turbulenta se observa que las tendencias son aproximadas de manera razonable encontrando sobre predicciones de los resultados en las crestas de los perfiles. La variable con más dificultad para ser predicha adecuadamente es la tasa de disipación de energía pues los modelos tienden a sub predecir los valores experimentales. Sin embargo, los resultados en general permiten asumir el modelo como válido.
- El modelo CFD se utilizó para caracterizar el ambiente hidrodinámico dentro de la jarra. Se realizó un análisis paramétrico en función de la velocidad de agitación. Se encontró que el flujo tiene la misma tendencia al adimensionalmente similar. La jarra concentra los más altos gradientes de velocidad en la zona del barrido del impulsor y en el espacio de la holgura que deja el impulsor respecto al fondo del recipiente. El impulsor que genera mayores gradientes de velocidad es el impulsor DP, y su consumo energético es el doble que del impulsor PBT a la misma velocidad de agitación. El bombeo característico, así como el tiempo de circulación son similares para ambos impulsores especialmente a velocidades altas ($N > 100$ rpm)
- La inspección del efecto de la velocidad de agitación mínima utilizada para propiciar la floculación permitió conocer que los datos de sedimentación tienden a un estado estacionario. Velocidades de sedimentación más altas son logradas con el impulsor PBT debido a que este disipa menos energía. Con propósitos de ayudar a futuros diseños se generaron correlaciones para cada impulsor en función del tiempo de circulación y el gradiente de velocidad promedio con un razonable grado de ajuste ($R^2 > 0.9$).

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES GENERALES

6 CONCLUSIONES GENERALES

En este trabajo se estudiaron diferentes alternativas para mejorar el desempeño de los dispositivos utilizados en el proceso electroquímico de remoción de cromo proveniente en medios acuosos. El proceso estudiado aquí utiliza electrodos de hierro, material de bajo costo, que bajo condiciones ácidas promueven la reducción de cromo hexavalente a cromo trivalente. Por las diferentes reacciones químicas y electroquímicas que conllevan el cambio de estado de oxidación del cromo, es necesario que el reactor promueva una alta dispersión de las especies. Es por ello que el enfoque de este trabajo se basó en mejorar la hidrodinámica de estos sistemas.

Este trabajo utilizó herramientas CFD para caracterizar a detalle el ambiente hidrodinámico de los dispositivos del proceso. La aplicación del modelo CFD se realizó de forma cuidadosa para conocer los efectos del enfoque de modelado utilizado sobre la calidad de la predicción del patrón de flujo. Por lo anterior siempre se acompañó a la evaluación de los dispositivos con pruebas experimentales para conocer el grado de error de los modelos. Estas acciones permitieron conocer que el modelo de turbulencia κ - ϵ realizable es el más apropiado para predecir el patrón de flujo desarrollado por el reactor con electrodo de anillos rotatorios.

Una de las propuestas innovadoras en este trabajo fue cambiar la idea de utilizar al propio electrodo como parte del sistema de agitación. De manera alterna se propuso utilizar electrodos estáticos con mayor área específica en conjunto con un sistema de agitación equipado con impulsores axiales. La caracterización hidrodinámica permitió demostrar que esta propuesta le brinda al reactor mayor eficiencia hidráulica, que se traduce en un impacto positivo en la tasa de reducción de cromo hexavalente. El reactor con electrodos estáticos reduce hasta en 39% el consumo energético específico.

Se evaluaron dos geometrías de electrodos, así como el efecto de la velocidad del sistema de agitación, y la intensidad de corriente suministrada a los electrodos. Aquí el enfoque de modelado CFD incluyó los efectos de la interfase líquido-gas. La comparación de las predicciones del modelo respecto a los resultados experimentales muestra que la interacción líquido-gas es particularmente importante para configuraciones en donde no se usan deflectores convencionales. La configuración con el mejor desempeño hidrodinámico que a su vez demanda el menor consumo energético es el reactor operado con electro-deflectores con una distancia entre impulsores igual a su diámetro. Utilizando esta configuración se encontró que el menor consumo energético se obtuvo al agitar a 300 rpm, pues el incremento en la agitación ya no favorecía el equilibrio entre la energía requerida y el

tiempo de tratamiento. También se evidenció que la dependencia del consumo energético del reactor es linealmente proporcional, en el rango evaluado, a la intensidad de corriente suministrada a los electrodos.

Después de la etapa del reactor electroquímico es necesario incrementar el pH del efluente para obtener el agua tratada libre de iones metálicos, y como segundo producto del proceso, el lodo residual. Es por esto que en la última parte de este trabajo se exploraron las condiciones para favorecer el proceso de precipitación de los hidróxidos metálicos. Los estudios se realizaron utilizando un sistema convencional de jarras. Se encontró que el pH al que se ajusta el efluente del reactor juega un papel importante en las características fisicoquímicas de los productos del proceso (agua tratada y el lodo residual), determinando las 9.0 unidades como el valor adecuado para realizar esta operación. Se caracterizó de forma experimental y numérica el ambiente hidrodinámico dentro de las jarras. El estudio también contempló el uso de dos distintos tipos de impulsores: DP y PBT. La velocidad de sedimentación es 32% mayor con el impulsor PBT, ya que no promueve gradientes de velocidad tan altos como el impulsor DP. Además, el impulsor PBT consume 50% menos energía que el impulsor DP a la misma velocidad de agitación. Esto permite concluir que el sistema de agitación debe ser diseñado para operar a pH 9.0, con el impulsor PBT y a gradientes de velocidad promedio no mayores a 133 s^{-1} . También fue posible proponer correlaciones para aplicarlas en el diseño y operación de esta etapa del proceso.

El trabajo a futuro que pudiera contemplarse para este proceso debería estar enfocado a cada una de las etapas. En la etapa del reactor electroquímico sería necesario caracterizar los aspectos electroquímicos para conocer los potenciales de electrodo que son necesarios para operar este reactor sin afectar su eficiencia. Con esta información sería posible establecer un modelo fenomenológico que acople las reacciones químicas y electroquímicas para simular distintas configuraciones del reactor de forma más robusta. En la etapa de la precipitación, los hallazgos encontrados aquí pueden servir para iniciar a diseñar un floculador a la misma escala del reactor electroquímico, utilizando los agitadores aquí explorados o algunos más especializados para tanques de floculación.

CAPÍTULO 7

REFERENCIAS

7 REFERENCIAS

- [1] J.P. Beukes, P.G. Van Zyl, M. Ras, Treatment of Cr(VI)-containing wastes in the South African ferrochrome industry - A review of currently applied methods, *J. South. African Inst. Min. Metall.* 112 (2012) 347–352.
- [2] B. Dhal, H.N. Thatoi, N.N. Das, B.D. Pandey, Chemical and microbial remediation of hexavalent chromium from contaminated soil and mining/metallurgical solid waste: A review, *J. Hazard. Mater.* 250–251 (2013) 272–291. doi:10.1016/j.jhazmat.2013.01.048.
- [3] 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).
- [4] 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.
- [5] 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.* 0274 (2000) 115–126. doi:10.1002/1097-0274(200008)38.
- [6] S. Li, Z. Hu, S. Xie, H. Liu, J. Liu, Removal of Cr (VI) From Electroplating Industry Effluent via Electrochemical Reduction, *13 (2018) 655–663.* doi:10.20964/2018.01.83.
- [7] Instituto Nacional de Ecología, Diagnostico General de la Industria de la Galvanoplastia en el país, México D.F., 1985.
- [8] 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.
- [9] M. Arauzo, M. Rivera, M. Valladolid, C. Noreña, O. Cedenilla, Contaminación por cromo en el agua intersticial, en el agua del cauce y en los sedimentos del río Jarama, *22 (2003) 87–100.*
- [10] D.I. Koilakos, Aspects of hexavalent chromium pollution of thebes plain aquifer, Boeotia, Greece, *Water (Switzerland).* 9 (2017). doi:10.3390/w9080611.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] W. Jin, H. Du, S. Zheng, Y. Zhang, Electrochemical processes for the environmental remediation of toxic Cr(VI): A review, *Electrochim. Acta.* 191 (2016) 1044–1055. doi:10.1016/j.electacta.2016.01.130.
- [14] Y. Zhao, D. Kang, Z. Chen, J. Zhan, X. Wu, Removal of Chromium Using Electrochemical Approaches: A Review, *Int. J. Electrochem. Sci.* 13 (2018) 1250–1259. doi:10.20964/2018.02.46.
- [15] I. Kabdaşlı, I. Arslan-Alaton, T. Ölmez-Hancı, O. Tünay, Electrocoagulation applications for industrial wastewaters: a critical review, *Environ. Technol. Rev.* 1 (2012) 2–45. doi:10.1080/21622515.2012.715390.
- [16] I. Zongo, J.P. Leclerc, H.A. Maïga, J. Wéthé, F. Lapique, Removal of hexavalent chromium from industrial wastewater by electrocoagulation: A comprehensive comparison of aluminium and iron electrodes, *Sep. Purif. Technol.* 66 (2009) 159–166. doi:10.1016/j.seppur.2008.11.012.
- [17] 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.
- [18] S.A. Martínez-Delgado, M.G. Rodríguez-rosales, Dynamical modeling of the electrochemical process to remove Cr (VI) from wastewaters in a tubular reactor, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 1367 (2007) 1353–1367. doi:10.1002/jctb.
- [19] H. yin Xu, Z. hui Yang, G. ming Zeng, Y. ling Luo, J. Huang, L. ke Wang, P. pei Song, X. Mo, Investigation of pH evolution with Cr(VI) removal in electrocoagulation process: Proposing a real-time control strategy, *Chem. Eng. J.* 239 (2014) 132–140. doi:10.1016/j.cej.2013.11.008.
- [20] C. Barrera-Díaz, V. Lugo-Lugo, G. Roa-Morales, R. Natividad, S.A. Martínez-Delgado, Enhancing the electrochemical Cr(VI) reduction in aqueous solution, *J. Hazard. Mater.* 185 (2011) 1362–1368. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.10.056.

-
- [21] M.G. Rodríguez, R. Aguilar, G. Soto, S.A. Martínez, Modeling an electrochemical process to remove Cr(VI) from rinse-water in a stirred reactor, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 78 (2003) 371–376. doi:10.1002/jctb.746.
- [22] 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>.
- [23] S.A. Martínez-delgadillo, M.G. Rodríguez-rosales, R. Aguilar-lópez, G. Soto-cortés, Evaluación del desempeño de reactores electroquímicos para la remoción de Cr (VI) de aguas residuales, *Ing. Hidráulica En México.* XIX (2001) 97--103.
- [24] 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) 115–122.
- [25] 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.
- [26] S.A. Martínez-Delgadillo, H. Mollinedo-Ponce, V. Mendoza-Escamilla, C. Barrera-Díaz, Residence time distribution and back-mixing in a tubular electrochemical reactor operated with different inlet flow velocities, to remove Cr(VI) from wastewater, *Chem. Eng. J.* 165 (2010) 776–783. doi:10.1016/j.cej.2010.09.066.
- [27] M.D. Sergio, M.E. Victor, H.R. Mollinedo-Ponce, H. Puebla, Méndez, Effect of the Ultrasonic Irradiation on the Cr (VI) Electroreduction Process in a Tubular Electrochemical Flow Reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.* (2011) 2501–2508.
- [28] S.A. Martínez-Delgadillo, J. Ramírez-Muñoz, H.R. Mollinedo, O.M. Huerta, C. Barrera-Díaz, V.X. Mendoza-Escamilla, Analysis by cfd tool to evaluate the performance of a tubular electrochemical flow reactor with rotating anode, *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 3939–3952.
- [29] H.R. Mollinedo-Ponce-De-León, S.A. Martínez-Delgadillo, V.X. Mendoza-Escamilla, C.C. Gutiérrez-Torres, J.A. Jiménez-Bernal, Evaluation of the effect of the rotational electrode speed in an electrochemical reactor using computational fluid dynamics (CFD) analysis, *Ind.*
-

- Eng. Chem. Res. 51 (2012) 5947–5952. doi:10.1021/ie201782m.
- [30] 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.
- [31] 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.
- [32] O. Huerta, Y. Rodríguez, 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.
- [33] R.A. Yonatan, A.G. Alejandro, M.E. Victor, G.T.C. del Carmen, J.B.J. Alfredo, M. Helvio, M.D. Sergio, 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.
- [34] J.A. Yáñez-Varela, V.X. Mendoza-Escamilla, A. Alonzo-García, S.A. Martínez-Delgadillo, I. González-Neria, C. Gutiérrez-Torres, CFD and experimental validation of an electrochemical reactor electrode design for Cr(VI) removal, *Chem. Eng. J.* 349 (2018) 119–128. doi:10.1016/j.cej.2018.05.067.
- [35] 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.
- [36] 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.
- [37] U. Tezcan Un, S.E. Onpeker, E. Ozel, The treatment of chromium containing wastewater using electrocoagulation and the production of ceramic pigments from the resulting sludge, *J. Environ. Manage.* 200 (2017) 196–203. doi:10.1016/j.jenvman.2017.05.075.
- [38] D. Sharma, P.K. Chaudhari, A.K. Prajapati, Removal of chromium (VI) and lead from electroplating effluent using electrocoagulation, *Sep. Sci. Technol.* 00 (2019) 1–11.

doi:10.1080/01496395.2018.1563157.

- [39] M.A. Sandoval, R. Fuentes, F.C. Walsh, J.L. Nava, C.P. de León, Computational fluid dynamics simulations of single-phase flow in a filter-press flow reactor having a stack of three cells, *Electrochim. Acta.* 216 (2016) 490–498. doi:10.1016/j.electacta.2016.09.045.
- [40] G. Rodríguez, F.Z. Sierra-Espinosa, A. Álvarez, F. Carrillo, Experimental study of inlet effects on mass transport in electrochemical filter–press parallel reactors, *Desalin. Water Treat.* 73 (2017) 127–136. doi:10.5004/dwt.2017.20374.
- [41] 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.
- [42] J.L.C. Santos, V. Geraldés, S. Velizarov, J.G. Crespo, Characterization of fluid dynamics and mass-transfer in an electrochemical oxidation cell by experimental and CFD studies, *Chem. Eng. J.* 157 (2010) 379–392. doi:10.1016/j.cej.2009.11.021.
- [43] R. Enciso, L.A. Padilla, C. Ojeda, J.A. Delgadillo, I. Rodríguez, Computational fluid dynamics characterization of a rotating cylinder electrochemical reactor using an *rans-rng* turbulence model, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 12181–12192.
- [44] E.P. Rivero, P. Granados, F.F. Rivera, M. Cruz, I. González, Mass transfer modeling and simulation at a rotating cylinder electrode (RCE) reactor under turbulent flow for copper recovery, *Chem. Eng. Sci.* 65 (2010) 3042–3049. doi:10.1016/j.ces.2010.01.030.
- [45] 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.
- [46] B.E.Lauder, The numerical computation of turbulent flows, *J. High Energy Phys.* 2012 (2012) 269–289. doi:10.1007/JHEP10(2012)057.
- [47] V. Yakhot, S.A. Orszag, Renormalization group analysis of turbulence. I. Basic theory, *J. Sci. Comput.* 1 (1986) 3–51. doi:10.1007/BF01061452.
- [48] T.-H. Shih, W.W. Liou, A. Shabbir, Z. Yang, J. Zhu, A new $k-\epsilon$ eddy viscosity model for high reynolds number turbulent flows, *Comput. Fluids.* 24 (1995) 227–238. doi:https://doi.org/10.1016/0045-7930(94)00032-T.

-
- [49] B.E. Launder, D.B. Spalding, The numerical computation of turbulent flows, *Comput. Methods Appl. Mech. Eng.* 3 (1974) 269–289. doi:[https://doi.org/10.1016/0045-7825\(74\)90029-2](https://doi.org/10.1016/0045-7825(74)90029-2).
- [50] J.B. Joshi, N.K. Nere, C. V. Rane, B.N. Murthy, C.S. Mathpati, A.W. Patwardhan, V. V. Ranade, CFD simulation of stirred tanks: Comparison of turbulence models. Part I: Radial flow impellers, *Can. J. Chem. Eng.* 89 (2011) 23–82. doi:10.1002/cjce.20446.
- [51] B.N. Murthy, J.B. Joshi, Assessment of standard $k - \epsilon$, RSM and LES turbulence models in a baffled stirred vessel agitated by various impeller designs, *Chem. Eng. Sci.* 63 (2008) 5468–5495. doi:10.1016/j.ces.2008.06.019.
- [52] C.Y. Ge, J.J. Wang, X.P. Gu, L.F. Feng, CFD simulation and PIV measurement of the flow field generated by modified pitched blade turbine impellers, *Chem. Eng. Res. Des.* 92 (2014) 1027–1036. doi:10.1016/j.cherd.2013.08.024.
- [53] L. Oshinowo, Z. Jaworski, K.N. Dyster, E. Marshall, A.W. Nienow, Predicting the tangential velocity field in stirred tanks using the Multiple Reference Frames (MRF) model with validation by LDA measurements, in: 10th Eur. Conf. Mix., 2000: pp. 281–288. doi:10.1016/b978-044450476-0/50036-4.
- [54] R. Sanjuan-Galindo, M. Heniche, G. Ascanio, P.A. Tanguy, CFD investigation of new helical ribbon mixers bottom shapes to improve pumping, *Asia-Pacific J. Chem. Eng.* 6 (2011) 181–193. doi:<https://doi.org/10.1002/apj.537>.
- [55] M. Coroneo, G. Montante, A. Paglianti, F. Magelli, CFD prediction of fluid flow and mixing in stirred tanks: Numerical issues about the RANS simulations, *Comput. Chem. Eng.* 35 (2011) 1959–1968. doi:10.1016/j.compchemeng.2010.12.007.
- [56] 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.
- [57] J.M. Kane, ANSYS FLUENT User's Guide, ANSYS, Inc. (2009) 407–408. doi:10.1111/j.1600-0447.2011.01711.x.
- [58] H. Singh, D.F. Fletcher, J.J. Nijdam, An assessment of different turbulence models for predicting flow in a baffled tank stirred with a Rushton turbine, *Chem. Eng. Sci.* 66 (2011) 5976–5988. doi:10.1016/j.ces.2011.08.018.

-
- [59] V. Kolář, Vortex identification: New requirements and limitations, *Int. J. Heat Fluid Flow*. 28 (2007) 638–652. doi:10.1016/j.ijheatfluidflow.2007.03.004.
- [60] J. Min, Z. Gao, Large eddy simulations of mixing time in a stirred tank, *Chinese J. Chem. Eng.* 14 (2006) 1–7. doi:10.1016/S1004-9541(06)60030-X.
- [61] L.J.J. Janssen, L. Koene, The role of electrochemistry and electrochemical technology in environmental protection, *Chem. Eng. J.* 85 (2002) 137–146. doi:10.1016/S1385-8947(01)00218-2.
- [62] 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.
- [63] T. Pérez, J.L. Nava, Simulation of turbulent flow of a rotating cylinder electrode. influence of using plates and concentric cylinder as counter electrodes, *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 4690–4699.
- [64] A.S. Naje, S. Chelliapan, Z. Zakaria, S.A. Abbas, Electrocoagulation using a rotated anode: A novel reactor design for textile wastewater treatment, *J. Environ. Manage.* 176 (2016) 34–44. doi:10.1016/j.jenvman.2016.03.034.
- [65] T.X. Fan, Y. Cai, G.W. Chu, Y. Luo, L.L. Zhang, J.F. Chen, A Novel Rotating Multielectrodes Reactor for Electrochemical Oxidation Process Intensification, *Ind. Eng. Chem. Res.* 58 (2019) 2396–2404. doi:10.1021/acs.iecr.8b05736.
- [66] S. Bhattacharya, S.M. Kresta, CFD simulations of three-dimensional wall jets in a stirred tank, *Can. J. Chem. Eng.* 80 (2002) 1–15. doi:10.1002/cjce.5450800405.
- [67] V.X. Mendoza-Escamilla, A. Alonzo-García, H.R. Mollinedo, I. González-Neria, J. Antonio Yáñez-Varela, S.A. Martínez-Delgadillo, Assessment of k - ϵ models using tetrahedral grids to describe the turbulent flow field of a PBT impeller and validation through the PIV technique, *Chinese J. Chem. Eng.* (2018). doi:10.1016/j.cjche.2018.02.012.
- [68] P.J. Roache, Perspective: a method for uniform reporting of grid refinement studies, *J. Fluids Eng.* 116 (1991) 405–413.
- [69] K.J. Craig, M.N. Nieuwoudt, L.J. Niemand, CFD simulation of anaerobic digester with variable sewage sludge rheology, *Water Res.* 47 (2013) 4485–4497. doi:10.1016/j.watres.2013.05.011.
-

-
- [70] G. Montante, F. Magelli, Liquid Homogenization Characteristics in Vessels Stirred with Multiple Rushton Turbines Mounted at Different Spacings, *Chem. Eng. Res. Des.* 82 (2004) 1179–1187. doi:10.1205/cerd.82.9.1179.44163.
- [71] C. Haringa, R. Vandewijer, R.F. Mudde, Inter-compartment interaction in multi-impeller mixing: Part I. Experiments and multiple reference frame CFD, *Chem. Eng. Res. Des.* 136 (2018) 870–885. doi:10.1016/j.cherd.2018.06.005.
- [72] A.P.H. Association, A.W.W. Association, others, Standard methods for the examination of water and wastewater, American public health association, 1989.
- [73] R.N. y P. Carabias Julia, Secretaria de Medio Ambiente, Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNANT-1996, (1996) 133.
- [74] M. Schäfer, M. Yianneskis, P. Wächter, F. Durst, Trailing vortices around a 45° pitched-blade impeller, *AIChE J.* 44 (1998) 1233–1246. doi:10.1002/aic.690440602.
- [75] 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:10.1205/026387602317446407.
- [76] I.H. Farooqi, S. Ayub, S.U. Khan, F. Basheer, D.T. Islam, Hexavalent chromium removal in an electrocoagulation column reactor: Process optimization using CCD, adsorption kinetics and pH modulated sludge formation, *Process Saf. Environ. Prot.* 122 (2019) 118–130. doi:10.1016/j.psep.2018.11.024.
- [77] S.M. Chuang, V. Ya, C.L. Feng, S.J. Lee, K.H. Choo, C.W. Li, Electrochemical Cr(VI) reduction using a sacrificial Fe anode: Impacts of solution chemistry and stoichiometry, *Sep. Purif. Technol.* 191 (2018) 167–172. doi:10.1016/j.seppur.2017.09.028.
- [78] V. Ya, E. Le Guillou, Y.M. Chen, J.H. Yu, K.H. Choo, S.M. Chuang, S.J. Lee, C.W. Li, Scrap iron packed in a Ti mesh cage as a sacrificial anode for electrochemical Cr(VI) reduction to treat electroplating wastewater, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 87 (2018) 91–97. doi:10.1016/j.jtice.2018.03.016.
- [79] A. de la Luz-Pedro, E.F. Martínez Prior, M.H. López-Araiza, S. Jaime-Ferrer, A. Estrada-Monje, J.A. Bañuelos, Pollutant Removal from Wastewater at Different Stages of the Tanning Process by Electrocoagulation, *J. Chem.* 2019 (2019) 1–9. doi:10.1155/2019/8162931.
- [80] K. Thirugnanasambandham, K. Shine, Investigation on the Removal of Chromium from

- Wastewater using Electrocoagulation, *Int. J. Chem. React. Eng.* 16 (2018) 1–10. doi:10.1515/ijcre-2017-0155.
- [81] K. Boopathiraja, A. Vignesh, S. Sathish, G. Keerthiga, S. Samdavid, A comparative study on the efficiency of various cathodes in reducing hexavalent chromium at low voltage, *Environ. Qual. Manag.* 30 (2021) 37–45. doi:10.1002/tqem.21731.
- [82] F.F. Rivera, T. Pérez, L.F. Castañeda, J.L. Nava, Mathematical modeling and simulation of electrochemical reactors: A critical review, *Chem. Eng. Sci.* 239 (2021) 116622. doi:10.1016/j.ces.2021.116622.
- [83] L.F. Castañeda, F.F. Rivera, T. Pérez, J.L. Nava, Mathematical modeling and simulation of the reaction environment in electrochemical reactors, *Curr. Opin. Electrochem.* 16 (2019) 75–82. doi:10.1016/j.coelec.2019.04.025.
- [84] A. Rodríguez, F.F. Rivera, G. Orozco, G. Carreño, F. Castañeda, Analysis of inlet and gap effect in hydrodynamics and mass transport performance of a multipurpose electrochemical reactor: CFD simulation and experimental validation, *Electrochim. Acta.* 282 (2018) 520–532. doi:10.1016/j.electacta.2018.06.071.
- [85] J. Gonzalez, C. Real, L. Hoyos, R. Miranda, F. Cervantes, Characterization of the hydrodynamics inside a practical cell with a rotating disk electrode, *J. Electroanal. Chem.* 651 (2011) 150–159. doi:10.1016/j.jelechem.2010.11.021.
- [86] C.A. Real-Ramirez, R. Miranda-Tello, L.F. Hoyos-Reyes, J.I. Gonzalez-Trejo, Hydrodynamic Characterization of an Electrochemical Cell with Rotating Disc Electrode: A Three-Dimensional Biphasic Model, *Int. J. Chem. React. Eng.* 8 (2010). doi:10.2202/1542-6580.2245.
- [87] L. Wang, Y. Zhou, Z. Chen, Investigation of Heat Transfer Efficiency of Improved Intermig Impellers in a Stirred Tank Equipped with Vertical Tubes, *Int. J. Chem. React. Eng.* 18 (2020). doi:10.1515/ijcre-2019-0196.
- [88] M. Foukrach, H. Ameer, Effect of baffles shape on the flow patterns and power consumption in stirred vessels, *SN Appl. Sci.* 1 (2019) 1–11. doi:10.1007/s42452-019-1550-9.
- [89] M. Panizza, P.A. Michaud, G. Cerisola, C.H. Comninellis, Electrochemical treatment of wastewaters containing organic pollutants on boron-doped diamond electrodes: Prediction of specific energy consumption and required electrode area, *Electrochem. Commun.* 3 (2001)

- 336–339. doi:10.1016/S1388-2481(01)00166-7.
- [90] C. Racaud, A. Savall, P. Rondet, N. Bertrand, K. Groenen Serrano, New electrodes for silver(II) electrogeneration: Comparison between Ti/Pt, Nb/Pt, and Nb/BDD, *Chem. Eng. J.* 211–212 (2012) 53–59. doi:10.1016/j.cej.2012.09.010.
- [91] P. Lakshmipathiraj, G. Bhaskar Raju, M. Raviatul Basariya, S. Parvathy, S. Prabhakar, Removal of Cr (VI) by electrochemical reduction, *Sep. Purif. Technol.* 60 (2008) 96–102. doi:10.1016/j.seppur.2007.07.053.
- [92] M.K.M. Ho, *Handbook of Multiphase Flow Science and Technology, Handb. Multiph. Flow Sci. Technol.* (2020) 1–28. doi:10.1007/978-981-4585-86-6.
- [93] J.N. Haque, T. Mahmud, K.J. Roberts, J.K. Liang, G. White, D. Wilkinson, D. Rhodes, Free-surface turbulent flow induced by a Rushton turbine in an unbaffled dish-bottom stirred tank reactor: LDV measurements and CFD simulations, *Can. J. Chem. Eng.* 89 (2011) 745–753. doi:10.1002/cjce.20599.
- [94] C.W. Hirt, B.D. Nichols, Volume of fluid (VOF) method for the dynamics of free boundaries, *J. Comput. Phys.* 39 (1981) 201–225. doi:https://doi.org/10.1016/0021-9991(81)90145-5.
- [95] B. Andersson, R. Andersson, L. Håkansson, M. Mortensen, R. Sudiyo, B. Van Wachem, *Computational fluid dynamics for engineers*, 2011. doi:10.1017/CBO9781139093590.
- [96] J.N. Haque, T. Mahmud, K.J. Roberts, D. Rhodes, Modeling turbulent flows with free-surface in unbaffled agitated vessels, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 2881–2891. doi:10.1021/ie051021a.
- [97] T. Mahmud, J.N. Haque, K.J. Roberts, D. Rhodes, D. Wilkinson, Measurements and modelling of free-surface turbulent flows induced by a magnetic stirrer in an unbaffled stirred tank reactor, *Chem. Eng. Sci.* 64 (2009) 4197–4209. doi:10.1016/j.ces.2009.06.059.
- [98] M. Cortada-Garcia, V. Dore, L. Mazzei, P. Angeli, Experimental and CFD studies of power consumption in the agitation of highly viscous shear thinning fluids, *Chem. Eng. Res. Des.* 119 (2017) 171–182. doi:10.1016/j.cherd.2017.01.018.
- [99] S. Heredia Avalos, Experiencias sobre corrosión en metales de uso cotidiano, *Rev. Eureka Sobre Enseñanza y Divulg. Las Ciencias.* 8 (2011) 466–475. doi:10.25267/rev_eureka_ensen_divulg_cienc.2011.v8.iextra.14.

- [100] B. Letellier, C. Xuereb, P. Swaels, P. Hobbes, J. Bertrand, Scale-up in laminar and transient regimes of a multi-stage stirrer, a CFD approach, *Chem. Eng. Sci.* 57 (2002) 4617–4632. doi:10.1016/S0009-2509(02)00371-8.
- [101] J. Aubin, C. Xuereb, Design of multiple impeller stirred tanks for the mixing of highly viscous fluids using CFD, *Chem. Eng. Sci.* 61 (2006) 2913–2920. doi:10.1016/j.ces.2005.10.075.
- [102] S. Delgadillo, R. M G, B. C, A kinetic model that describes removal of chromium VI from rinsing waters of the metal finishing industry by electrochemical processes, 2000. doi:10.2166/wst.2000.0495.
- [103] L. Gherardini, P.A. Michaud, M. Panizza, C. Comninellis, N. Vatisstas, Electrochemical Oxidation of 4-Chlorophenol for Wastewater Treatment: Definition of Normalized Current Efficiency (ϕ), *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) D78. doi:10.1149/1.1368105.
- [104] K.J. Bittorf, S.M. Kresta, Three-dimensional wall jets: Axial flow in a stirred tank, *AIChE J.* 47 (2001) 1277–1284. doi:10.1002/aic.690470605.
- [105] C. Ho, J. Yu, S. Yang, V. Ya, H. Anh, Use of packed scrap iron anodes for continuous electrochemical Cr (VI) reduction process in electroplating wastewater treatment, *J. Water Process Eng.* 42 (2021) 102191. doi:10.1016/j.jwpe.2021.102191.
- [106] A. Kukuková, M. Moštěk, M. Jahoda, V. Machoň, CFD prediction of flow and homogenization in a stirred vessel: Part I vessel with one and two impellers, *Chem. Eng. Technol.* 28 (2005) 1125–1133. doi:10.1002/ceat.200500094.
- [107] P.T. Spicer, W. Keller, S.E. Pratsinis, The effect of impeller type on floc size and structure during shear-induced flocculation, *J. Colloid Interface Sci.* 184 (1996) 112–122. doi:10.1006/jcis.1996.0601.
- [108] B. Oyegbile, P. Ay, S. Narra, Flocculation kinetics and hydrodynamic interactions in natural and engineered flow systems : A review, 21 (2016) 1–14.
- [109] D.G. Kim, R.J.S. Palacios, S.O. Ko, Characterization of sludge generated by electrocoagulation for the removal of heavy metals, *Desalin. Water Treat.* 52 (2014) 909–919. doi:10.1080/19443994.2013.826776.
- [110] T.R. Camp, Velocity gradients and internal work in fluid motion, *J. Bost. Soc. Civ. Eng.* 30 (1943) 219–230.

-
- [111] J.J. DUCOSTE, M.M. CLARK, The Influence of Tank Size and Impeller Geometry on Turbulent Flocculation: II. Model, *Environ. Eng. Sci.* 15 (2009) 225–235. doi:10.1089/ees.1998.15.225.
- [112] J. Bridgeman, B. Jefferson, S.A. Parsons, The development and application of CFD models for water treatment flocculators, *Adv. Eng. Softw.* 41 (2010) 99–109. doi:10.1016/j.advengsoft.2008.12.007.
- [113] J. Bridgeman, B. Jefferson, S.A. Parsons, Computational Fluid Dynamics Modelling of Flocculation in Water Treatment: A Review, *Eng. Appl. Comput. Fluid Mech.* 3 (2014) 220–241. doi:10.1080/19942060.2009.11015267.
- [114] H.R. Danageuzian, PIV and CFD Investigation of Flocculation Hydrodynamics, Lebanese American University, 2019.
- [115] D. Bouyer, A. Line, A. Cockx, Z. Do-Quang, Experimental analysis of floc size, *Trans. Inst. Chem. Eng.* 79 (2001) 1017–1024.
- [116] D. Bouyer, C. Coufort, A. Liné, Z. Do-Quang, Experimental analysis of floc size distributions in a 1-L jar under different hydrodynamics and physicochemical conditions, *J. Colloid Interface Sci.* 292 (2005) 413–428. doi:10.1016/j.jcis.2005.06.011.
- [117] D. Bouyer, R. Escudié, A. Liné, Experimental analysis of hydrodynamics in a jar-test, *Process Saf. Environ. Prot.* 83 (2005) 22–30. doi:10.1205/psep.03109.
- [118] P. Saarenrinne, M. Piirto, H. Eloranta, Experiences of turbulence measurement with PIV, *Meas. Sci. Technol.* 12 (2001) 1904–1910. doi:10.1088/0957-0233/12/11/320.
- [119] F. Huchet, A. Liné, J. Morchain, Evaluation of local kinetic energy dissipation rate in the impeller stream of a Rushton turbine by time-resolved PIV, *Chem. Eng. Res. Des.* 87 (2009) 369–376. doi:10.1016/j.cherd.2008.11.012.
- [120] 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:10.1205/026387602317446407.
- [121] G. Eriksson, An algorithm for the computation of aqueous multi-component, multiphase equilibria, *Anal. Chim. Acta.* 112 (1979) 375–383. doi:10.1016/S0003-2670(01)85035-2.
- [122] A. Delafosse, M.L. Collignon, M. Crine, D. Toye, Estimation of the turbulent kinetic energy
-

- dissipation rate from 2D-PIV measurements in a vessel stirred by an axial Mixel TTP impeller, *Chem. Eng. Sci.* 66 (2011) 1728–1737. doi:10.1016/j.ces.2011.01.011.
- [123] J. Sheng, H. Meng, R.O. Fox, A large eddy PIV method for turbulence dissipation rate estimation, *Chem. Eng. Sci.* 55 (2000) 4423–4434. doi:10.1016/S0009-2509(00)00039-7.
- [124] D.J. Ryan, M.J.H. Simmons, M.R. Baker, Determination of the flow field inside a Sonolator liquid whistle using PIV and CFD, *Chem. Eng. Sci.* 163 (2017) 123–136. doi:10.1016/j.ces.2017.01.035.
- [125] J. Meyers, P. Sagaut, On the model coefficients for the standard and the variational multi-scale Smagorinsky model, 2006. doi:10.1017/S0022112006002850.
- [126] J. Bridgeman, B. Jefferson, S. Parsons, Assessing floc strength using CFD to improve organics removal, *Chem. Eng. Res. Des.* 86 (2008) 941–950. doi:10.1016/j.cherd.2008.02.007.
- [127] S. Balemans, S.E. Vlaeminck, E. Torfs, L. Hartog, L. Zaharova, U. Rehman, I. Nopens, The impact of local hydrodynamics on high-rate activated sludge flocculation in laboratory and full-scale reactors, *Processes*. 8 (2020) 1–18. doi:10.3390/pr8020131.
- [128] E.L. Paul, V.A. Atiemo-Obeng, S.M. Kresta, *Handbook of Industrial Mixing*, Wiley-Interscience, 2003. doi:10.1002/0471451452.
- [129] M.B. Machado, K.J. Bittorf, V.T. Roussinova, S.M. Kresta, Transition from turbulent to transitional flow in the top half of a stirred tank, *Chem. Eng. Sci.* 98 (2013) 218–230. doi:10.1016/j.ces.2013.04.039.
- [130] S.K. Nayak, A. Kumar, K. Sarkar, A. Pathak, A. Banerjee, T. Laha, A Study on the Corrosion Inhibition of Fe-Based Amorphous/Nanocrystalline Coating Synthesized by High-Velocity Oxy-Fuel Spraying in an Extreme Environment, *J. Therm. Spray Technol.* 28 (2019) 1433–1447. doi:10.1007/s11666-019-00907-8.
- [131] B.J. Reddy, R.L. Frost, Spectroscopic characterization of chromite from the Moa-Baracoa Ophiolitic Massif, Cuba, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 61 (2005) 1721–1728. doi:10.1016/j.saa.2004.07.002.
- [132] R.W. Burke, R. Mavrodineanu, Acidic Potassium Dichromate Solutions As Ultraviolet Absorbance Standards., *J Res Natl Bur Stand Sect A Phys Chem.* 80 A (1976) 631–636. doi:10.6028/jres.080A.062.

-
- [133] I. Szilágyi, E. Königsberger, P.M. May, Spectroscopic characterisation of weak interactions in acidic titanyl sulfate–iron(ii) sulfate solutions, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* 3 (2009) 7717–7724. doi:10.1039/b906803a.
- [134] M. Torras, C. Moya, G.A. Pasquevich, A. Roig, Accurate iron quantification in colloids and nanocomposites by a simple UV-Vis protocol, *Microchim. Acta.* 187 (2020). doi:10.1007/s00604-020-04454-w.
- [135] C.C.A. Loures, M.A.K. Alcântara, H.J.I. Filho, A.C.S.C. Teixeira, F.T. Silva, T.C.B. Paiva, G.R.L. Samanamud, *Advanced Oxidative Degradation Processes: Fundamentals and Applications*, *Int. Rev. Chem. Eng.* 5 (2013) 102. doi:10.15866/ireche.v5i2.6909.
- [136] D.F. Conde, Recubrimientos de cromo a partir de baños de cromo trivalente con posibles aplicaciones industriales, CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO EN ELECTROQUIMICA, 2020.
- [137] J. Nepo, B. Gourich, M. Cha, Y. Stiriba, C. Vial, P. Drogui, J. Naja, Electrocoagulation process in water treatment : A review of electrocoagulation modeling approaches, 404 (2017) 1–21.
- [138] S.J. Stanley, D.W. Smith, Measurement of Turbulent Flow in Standard Jar Test Apparatus, *J. Environ. Eng.* 121 (1995) 902–910. doi:10.1061/(asce)0733-9372(1995)121:12(902).
- [139] C.-Y. Cheng, J.F. Atkinson, M.I. Bursik, Direct Measurement of Turbulence Structures in Mixing Jar Using PIV, *J. Environ. Eng.* 123 (1997) 115–125. doi:10.1061/(asce)0733-9372(1997)123:2(115).
- [140] A. Bakker, K.J. Myers, R.W. Ward, C.K. Lee, The laminar and turbulent flow pattern of a pitched blade turbine, *Chem. Eng. Res. Des.* 74 (1996) 485–491.
- [141] A.W. Nienow, On impeller circulation and mixing effectiveness in the turbulent flow regime, *Chem. Eng. Sci.* 52 (1997) 2557–2565. doi:10.1016/S0009-2509(97)00072-9.
- [142] G.L. Lane, Improving the accuracy of CFD predictions of turbulence in a tank stirred by a hydrofoil impeller, *Chem. Eng. Sci.* 169 (2017) 188–211. doi:10.1016/j.ces.2017.03.061.
- [143] M. Zhan, M. You, L. Liu, Y. Zhang, F. Yuan, B. Guo, G. Cheng, W. Xu, Numerical simulation of mechanical flocculation in water treatment, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021) 105536. doi:10.1016/j.jece.2021.105536.
-

- [144] H.H. Hahn, E. Hoffmann, H. Ødegaard, *Chemical Water and Wastewater Treatment VII*, IWA Publishing, 2002. <https://books.google.com.mx/books?id=a5NE2N8AI7sC>.
- [145] 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.