

Diseño de Micro-reactores y Prototipos Fotocatalíticos Solares

Flores Espinosa Rosa María, Hernández Hernández Martín, Perusquía del Cueto Mario Raul, Bonifacio Martínez Juan, Jiménez Becerril Jaime, Huemantzin Balan Ortiz Oiveros, Gabriel Castañeda Jiménez, y Lugo Hernández Martín.

Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ), Carr. Méx.-Tol., S/N, Km. 36.5, La Marquesa, Ocoyoacac, Méx. C.P. 52750, rmfe@nuclear.inin.mx, rpc@nuclear.inin.mx, bmi@nuclear.inin.mx, jib@nuclear.inin.mx, gabo@nuclear.inin.mx y hortiz@nuclear.inin.mx.

Resumen.

En el ININ se realiza investigación en fotocatalisis heterogénea usando luz artificial para degradar compuestos orgánicos. En este contexto, se pretende utilizar la radiación solar como fuente de energía para abatir costos. De igual forma se requiere vincular la investigación básica y aplicada. Para ello, se ha desarrollado una metodología que permite diseñar y construir micro-reactores y plantas piloto, como paso previo, a solicitar apoyos externos y a una futura comercialización. El inicio de estos trabajos dio lugar a la construcción parcial de un prototipo de reactor fotocatalítico del tipo cilindro-parabólico compuesto (CPC).

1. Introducción.

Los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) son tratamientos terciarios de aguas contaminadas con compuestos orgánicos (orgánicos clorados, pesticidas, herbicidas, surfactantes, colorantes, etc.) y/o inorgánicas (metales pesados). Estos principios se basan fundamentalmente en la generación de especies fuertemente oxidantes como el radical hidroxilo, que llevan a cabo la oxidación de compuestos orgánicos, y/o electrones para la reducción de metales [1].

La fotocatalisis heterogénea, perteneciente a las PAOs, consiste en la activación de un catalizador semiconductor, para la generación de cargas dentro del mismo (e^-_{bc} y h^+_{bv}), por medio de radiación UV solar de $\lambda < 390$ nm, en presencia de oxígeno. Las cargas generadas en el catalizador interaccionan con el efluente a tratar para generar especies OH^* adsorbidas en la superficie del mismo. Estas especies son las promotoras para la reacción

de degradación de compuestos orgánicos en la interfase sólido/líquido semiconductor/agua contaminada) [2].

Las principales ventajas del uso de los PAOs son [2 y 3]:

- La mineralización de sustancias orgánicas hasta obtener productos como dióxido de carbono, agua, así como iones de cloruros, sulfuros y nitratos, entre otros.
- La reactividad no selectiva, con lo que se evita la formación de subproductos potencialmente tóxicos.

Su principal inconveniente es cuando se usan lámparas como fuente de energía por el elevado costo. Sin embargo, este se ve reducido al aprovechar la radiación solar en lugar de lámparas.

El estudio de fotocatalisis solar en el ámbito de laboratorio permite en conocer exhaustivamente la influencia de los diferentes parámetros del proceso. En tanto,

para aplicaciones prácticas se plantea realizar el diseño del foto-reactor a escala piloto, como paso previo al diseño de plantas comerciales.

Los micro-reactores de laboratorio se usan en la optimización de parámetros de operación y en el desarrollo de los modelos cinéticos y de la radiación. Alguno de estos pueden ser: a) Simulador solar (éste tipo de simulador se puede construir con el uso de superficies reflectoras y luz artificial; b) Continuo (son de flujo continuo y utilizan lámparas de inmersión tubulares conformado por un cilindro de sección anular que rodea a la fuente de radiación y c) Agitado (como un sistema cerrado con o sin recirculación) [2].

En tanto los prototipos con mayor aplicación en fotocatalisis solar son:

- Reactores concentradores de canal parabólico solares con seguimiento solar reflejan la radiación solar en una parábola sobre el tubo reactor a través del cual circula el agua a tratar. Se utiliza en regiones soleadas la mayor parte del año [3 y 5].
- Reactores solares no concentradores son dispositivos estáticos orientados hacia el Ecuador con una inclinación específica, dependiendo de la latitud del lugar. Este tipo de reactores pueden ser *planos, tubulares y de estanque* [3.6].
- Reactores *concentradores parabólico-compuestos* (CPC). Son captadores estáticos con superficies reflectante de la luz solar sobre módulos tubulares, de alta eficiencia, de bajo costo y aptos para su comercialización. La radiación se capta dentro del denominado «ángulo de aceptación» del captador. Casi toda la radiación UV global que llega al área de la abertura del CPC [3, 6 y 7].

En este trabajo se desarrolla una metodología del diseño de un micro-reactor de laboratorio

y de una planta piloto de un reactor del tipo CPC.

2. Metodología.

2.1. Selección de foto-reactores.

Resulta propicio disponer de un simulador solar y de un foto-reactor solar del tipo CPC para realizar investigación. Además, sería un paso previo para ofrecer servicios en el campo. De igual forma, el sistema propuesto se puede adaptar en el futuro para ser manejado con luz artificial.

2.2. Base de cálculo y diseño.

Del Simulador solar. El primer paso es definir el tamaño y tipo de lámpara, geometría del reactor y tipo de concentrador o reflector de luz (hiperbólica o parabólica). Posteriormente se debe obtener una plantilla a escala del reflector, previamente calculada con relaciones geométricas. Con la plantilla se construye un molde de aluminio para conformar el reflector solar y darle un acabado tipo espejo [2].

Del prototipo de foto-reactor del tipo CPC.

Modo de operación. De acuerdo al modo de operación el foto-reactor puede ser de un paso o con recirculación. El primer arreglo requiere de un control más estricto para asegurar la desmineralización en un paso, en tanto la segunda opción proporciona mayor flexibilidad para la total desmineralización del componente orgánico [4].

Disposición de catalizador. El catalizador puede mantenerse en suspensión o inmovilizado. La ventaja de trabajar con el último, son que se evita la separación posterior al tratamiento y su recuperación en condiciones óptimas que permitan su reutilización posterior. Esto en detrimento de la disminución de la superficie activa del catalizador, limitaciones de transferencia de

materia, dificultades para conseguir una correcta iluminación y aumento de la pérdida de carga [5].

Concentrador parabólico. Diseñar el concentrador tomando en cuenta el diámetro del tubo seleccionado y en el semi-ángulo de aceptación entre 60 y 90°. Solucionar matemáticamente la curva parabólica dada en dos porciones separadas [3 y 4].

Volumen. Se define el volumen que se requiere tratar (V_{tot}), el volumen iluminado (V_{ilum}), el volumen en las tuberías entre módulos (V_{tubo}) y tanque, y el volumen en cada módulo V_{mod} . Estos volúmenes están relacionados con el tiempo experimental (t_{exp}) y el tiempo de residencia ($t_{R,i}$) [4].

$$t_{exp} = \frac{V_{tubo} + nV_{mod}}{Q} \quad (2)$$

Para un modo de operación de un sólo paso

$$t_{R,i} = \frac{n_i V_{ilum}}{Q} \quad \text{y cuando opera en recirculación}$$

$$t_{R,i} = \frac{V_{ilum}}{V_T} t_{exp,i} \quad . \text{ Siendo: "i" el número de módulos y "n" el número de muestras.}$$

Longitud y número de tubos. Según el volumen a tratar se elige una longitud menor a los tubos comerciales y de fácil manipulación (<1.5 m) y el número (<10) por módulo.

Diámetro del tubo del reactor. Tomar en cuenta que cuando menor es la concentración del catalizador mayor va a ser la penetración de luz y la eficiencia del proceso, por lo que diámetro del tubo se elige entre 25 y 50 mm [5].

Captación de la radiación solar. Maximizar la captación anual de energía solar con un ángulo de inclinación, de los módulos del reactor, con respecto al suelo con valores próximos a la latitud del emplazamiento de Toluca Estado de México igual a 19°.

Concentración del contaminante (C_o) para cientos de mgL^{-1} .

Factor de tratamiento ($T_{fm} = 0.05 - 1 \text{ gh}^{-1}m^2$), el cual varía directamente con la masa del contaminante e inversamente con el tiempo

de operación, con la superficie del colector y el grado de conversión por paso > al 1% [4].

Régimen de flujo. Asegurar un régimen turbulento y obtener el caudal con la siguiente relación $Q=vA$ (ms^{-1}), donde v la velocidad de flujo en ms^{-1} y A el área de la tubería en m^2 . Obtener experimentalmente la velocidad de reacción (r) y ajustar el caudal con la Ecuación 5.

$$Q \geq \frac{V_{tot} r}{C_o x} \quad (3)$$

Siendo: V_{tot} = Volumen total del fluido contaminada ($Lmin^{-1}$), C_o = Concentración inicial del fluido (mgL^{-1}), r = Velocidad de reacción ($mgL^{-1}min$) y x = Grado de conversión > al 1% [4].

Materiales. a) Reflector. El material con el que se obtenga la mayor reflectividad en el rango de longitudes de onda entre 300 y 400 nm, como es el caso de los espejos de aluminio cubiertos con una capa delgada de óxido (anodizado), o bien con co-polímeros; b) Tubo del reactor. Se usa materiales inertes químicamente, de adecuada transmittividad, buen difusor de radiación UV y resistente a la presión y temperatura. Entre ellos, los que tienen mayor porcentaje de transmitancia son el cuarzo sobre otros materiales (Cuarzo > Pyrex > Duran > Fluoropolímeros > Vidrio común). Aún cuando los tubos de vidrio les falta rigidez, pero son económicos y prácticos, y c) Del Circuito hidráulico y recipientes. Materiales de acero inoxidable y PVC son adecuados por ser materiales químicamente inertes [2, 3 y 9].

Instrumentación y equipos periféricos al foto-reactor. La instrumentación asociada comprende: control de pH, temperatura, presión, tiempo, medición de radiación solar y conductividad térmica. Los sistemas son:

tanque de agitación y disolución de oxígeno; des mineralizador de agua (filtros de carbón y de resinas aniónicas y catiónicas): filtración para retención de restos del catalizador a la salida del foto-reactor (con cartuchos de 45 micras); control de temperatura mediante un intercambiador de calor; recirculación del fluido (bomba mecánica, tuberías, válvulas de control y de toma de muestras); suministro de oxígeno al tanque de agitación. Del sistema hidráulico diseñar el arreglo de tuberías y calcular potencia de la bomba.

Irradiación solar. Tomar en cuenta que la densidad de flujo fotónico global solar obtenida del espectro solar (ASTM) es de 8.4×10^{19} fotones $m^{-2} s^{-1} = 14 \times 10^{-5}$ Eintein $m^{-2} s^{-1}$ y la radiación solar directa UV de $22 Wm^{-2}$ (entre 300 y 400 nm) y una radiación global máxima de $46 Wm^{-2}$. Estos valores varían de un lugar a otro, a lo largo del día y entre diferentes épocas del año. Es por esto que será necesario obtener las medidas radiométricas en campo, y de ellas describir la evolución del proceso foto-catalítico, mediante la Ecuación 6, en función de la energía acumulada ($E_{UV,n}$) en el reactor por unidad de volumen V_{tot} .

$$E_{UV,n} = E_{UV,n-1} + \Delta t_n \overline{UV} G_{G,n} \left[\frac{S}{V_{tot}} \right]; \quad (4)$$

$$\Delta t_n = t_n - t_{n-1}$$

Para una muestra "n"; $\overline{UV} G_{G,n}$ es la radiación media útil incidente ($Wuvm^{-2}$) sobre la superficie del reactor; Δt_n representa el intervalo de tiempos entre dos muestras experimentales consecutivas; S es la superficie exterior del reactor [3 y 10].

Distribución de la radiación solar. En la Figura 1, se muestra como se distribuye la radiación reflejada alrededor de las paredes del foto-reactor tubular. Con el concentrador parabólico se ilumina la mayor parte de la circunferencia del tubo del reactor.

3. Resultados

Diseño del simulador solar. Se diseña el reflector hiperbólico, con un apertura de 150 mm y una longitud de 300 mm cuyo centro está en el origen y cuyo eje real es paralelo al eje Y. El conjunto del simulador se compone de una caja negra provista de cuatro reflectores planos y uno parabólico. El punto focal se determina experimentalmente. Como fuente de energía se utiliza una lámpara de luz artificial y se puede disponer de un reactor agitado.

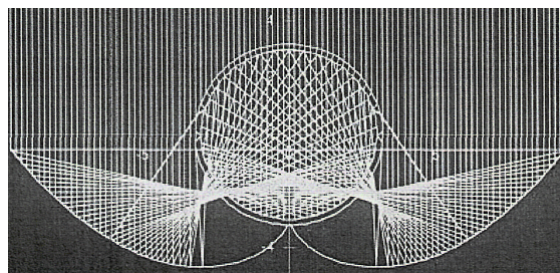


Figura 1. Esquema representativo del concentrador CPC [2].

Descripción del foto-reactor prototipo con colectores cilíndrico-parabólico compuesto (CPCs). Este reactor se compone de dos módulos que concentran la radiación en una doble canaleta parabólica para cada receptor tubular que conduce el agua contaminada. Diseño del prototipo CPC. Para tratar 20 L del efluente contaminado se requiere de dos módulos colocados en serie. Cada módulo consta de 8 tubos de vidrio (de 24 mm de diámetro exterior, 20 mm de diámetro interior y 1177 mm de longitud por cada tubo). Los tubos se unen, en forma de serpentín, con conexiones de PVC. Con este arreglo se obtiene un V_{ilum} de 6 L por módulo, un volumen no iluminado de 14 L y un volumen total (V_{tot}) de 20 L. La radiación solar global llega al área de apertura (de 116.8 mm) del colector e incide en el receptor tubular, con una superficie del captador solar de $1.2 m^2$, que está situado en el foco del concentrador. Este sistema se puede operar un gasto hasta

de $2.5 \times 10^{-4} \text{ ms}^{-1}$, para un régimen turbulento.

4. Conclusiones

Con la metodología propuesta fue posible diseñar los principales componentes de los foto-reactores propuestos. Con el simulador solar se podrá obtener algunos parámetros (como pH, concentraciones (reactantes, productos y semiconductor, estudios de adsorción y cinéticos) que se usarán el prototipo solar. También se ve factible operar el prototipo a modo de recirculación para obtener mayor flexibilidad de operación y control de los parámetros de operación. Con lo que respecta a la disposición del catalizador (suspendido o soportado), se está realizando pruebas experimentales para depositar el catalizador en la pared interna de los tubos del foto-reactor. También se está contemplando la posibilidad de usar el catalizador suspendido y recuperarlo por flotación con aire disuelto, con equipo ya disponible. Como puede apreciarse son muchas las disciplinas que se tienen que conjuntar para el desarrollo del prototipo y sus componentes, pero se logró diseñar y construir la parte central de los captadores solares en el Taller mecánico del ININ.

4. Bibliografía.

1. Rossetti G y Albizzati E y Alfano O. Reactores Solares para la realizacion de reacciones Aplicadas al Abatimiento de Contaminación Ambiental en Medios Acuáticos. Instituto de desarrollo Tecnológico para la Industria Química (CONICET-UNLitoral). Santiago del Estero 2654, Santa Fe, Argentina (2005).
2. CYTED. Cooperación Iberoamericana. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. Capítulo 10. Alfano M. O., Brandi J. R., y Martín A.C. Diseño de reactores para fotocatalisis. Buenos Aires Argentina (2001).
3. Blanco G. J. Reactor Solar Fotocatalítico Estado del Arte. SOLARSAFEWATER. Plataforma Solar de Almería, Ciemat España. Cap. 17 (2002).
4. Blanco G. J. and Malato R. S. Solar Detoxification. UNESCO. Plataforma Solar de Bandala R.E, Sánchez M., Gelover S. y Leal T. Aplicaciones de Concentradores de Canal parabólico Compuesto en Procesos de Fotocatálisis Solar. IMTA. Asociación Nacional de Energía Solar, A.C. Revista Solar ISES. Consejo XI. Número 44. Diciembre 2001.
5. Cáceres V. Evaluación Analítica y Optimización de Procesos de oxidación Avanzada en Planta Piloto Solar. Tesis Doctoral. Ministerio de Ciencia y Tecnología. Ciemat, España 2002.
6. Rincón A. Eduardo y Osorio A. Fidel. A New Troughlike Nonimaging Solar Concentrator. Journal of Solar Energy Engineering. Vol. 124/51. February 2002.
7. Malato S. Photocatalytic Reactor for the Treatment of Liquid Wastewater in the Presence of Solar irradiation. Plataforma Solar de Almería. Tabernas (Almería). Thessalonica. February 2004.
8. Ibáñez Plana M, Rosell Polo R. J: y Rosell Urrutia I. J. Tecnología Solar. Colección Energías Renovables. Ediciones Mundiprensa. Madrid (ISBN: 84-8476-199-1). 2004.
9. Hosseini S.N. Immobilization of TiO_2 on Perlite Granules for Photocatalytic ELSEVIER. Degradation of Phenol. Science Direct. Applied Catalysis B: Environmental 74 (2007) 53-62.
10. Parra C.S. Coupling of Photocatalytic and Biological Processes as a Contribution to the Detoxication of Water: Catalytic and Technological. Chimiste, Universidad del Valle, Cali, Colombia. THÈSE NO 2470 (2001).