

COMPORTAMIENTO HIDRODINÁMICO DE UN REACTOR ELECTROQUÍMICO TIPO FILTRO PRENSA

Henry Reyes Pineda¹ Valentín Pérez Herranz² Diego Fernando Arias M³

¹ Profesor, Universidad del Quindío, Facultad de Ciencias Básicas y Tecnologías, Maestría en Química. Carrera 14 Calle 12 N. Armenia, Quindío, Colombia

² Catedrático, Universidad Politécnica de Valencia. España. Departamento de Ingeniería Química y Nuclear. Camino de Vera S/N CP 46021. Valencia, España

³ Profesor, Universidad Católica de Pereira. Facultad de Ciencias Básica e Ingenierías, Carrera 21 No. 49-95 Av. de las Américas, Pereira, Risaralda, Colombia
hreyes@uniquindio.edu.co

RESUMEN

Se va a estudiar el comportamiento de un reactor electroquímico a escala piloto de compartimentos separados por separadores cerámicos, con una configuración de tipo filtro prensa, el cual fue aplicado para la recuperación de cromo hexavalente, procedente de la industria del metalizado de plásticos. Previamente, en una primera parte se determinó el régimen del fluido que lo caracteriza, utilizando distintos promotores de turbulencia, mediante la obtención de la distribución de tiempos de residencia (DTR). El conocimiento de la (DTR) es fundamental para seleccionar las mejores condiciones hidrodinámicas que se utilizarán posteriormente cuando el reactor se aplique a la recuperación de cromo hexavalente y otros tipos de metales pesados. Se ha obtenido un modelo matemático que rige el comportamiento hidrodinámico del reactor filtro prensa, el cual depende del coeficiente de dispersión y el caudal de operación.

PALABRAS CLAVES: Reactor electroquímico, Dispersión, Modelo matemático, Número de Péclet, Distribución de tiempos de residencia.

ABSTRACT

It will study the behavior of a pilot scale electrochemical reactor compartments separated by ceramic spacers with a filter press type configuration, which was applied for the recovery of hexavalent chromium from plating industry plastics. Previously, in a first part determined the fluid regime that characterizes it, using different turbulence promoters, by obtaining the residence time distribution (RTD). The knowledge of the (DTR) is essential to select the best hydrodynamic conditions that are later used when the reactor is applied to the recovery of hexavalent chromium and other heavy metals. It has obtained a mathematical model governing the hydrodynamic behavior of the reactor filter press, which depends on the scattering coefficient and the operation flow.

KEYWORDS: Electrochemical reactor, Dispersion, Mathematical model, Peclet number, Residence time distribution.

1. INTRODUCCION

Conocer la distribución de electrolito en un reactor electroquímico es de gran importancia, ya que puede influir en la distribución de corriente. La distribución de corriente es uno de los parámetros que más influye en el escalado de los reactores electroquímicos, que ha de ser lo más uniforme posible [1].

Aparte de la migración, los procesos de transporte de carga generalmente influyen en la distribución de corriente de los electrodos, que sólo es uniforme para geometrías muy sencillas. La distribución de corriente en el electrodo es de gran importancia industrial, ya que en galvanoplastia puede provocar variaciones en el espesor del depósito metálico, corrosión no uniforme de los electrodos en reactores electroquímicos industriales, bajas eficacias energéticas en baterías y celdas de combustible, y bajos rendimientos en electrodos tridimensionales [2].

La distribución de tiempos de residencia (DTR) de un reactor es una característica del mezclado que ocurre en el reactor. En un reactor de flujo de pistón ideal no hay mezclado axial, y esta omisión se refleja en la DTR que exhibe este tipo de reactores. No todas las DTR son exclusivas de un tipo de reactor dado; reactores muy distintos pueden exhibir DTRs idénticas. No obstante, la DTR de un reactor dado ofrece pistas importantes para averiguar qué tipo de mezclado hay en su interior, y es una de las caracterizaciones que mayor información proporcionan.

Para reactores de tipo filtro prensa y para caudales bajos, el flujo es helicoidal; cuando se aumenta el caudal (Re) el flujo puede cambiar a ser mezcla completa, a tener recirculaciones, etc. Este aspecto es de especial importancia en un reactor electroquímico ya que la distribución del flujo de electrolito puede influir en la distribución de corriente del reactor.

El método más simple y directo para estudiar la DTR es utilizar un rastreador o trazador físico que no reaccione. Sin embargo, para propósitos especiales se puede utilizar un trazador reactivo. Experimentalmente se obtiene aplicando impulsos o escalones del trazador. Para ello se inyecta una sustancia, molécula o átomo inerte en el reactor, en algún instante $t = 0$ y midiendo después la concentración o una propiedad física del trazador, como puede ser la conductividad λ , en la corriente del efluente en función del tiempo. Además de ser una especie no reactiva fácil de detectar, el trazador debe tener propiedades físicas similares a las de la mezcla de reacción y debe ser totalmente soluble en la mezcla. Además, el trazador no debe absorberse en las paredes ni otras superficies del reactor. Estos últimos requisitos son necesarios para que el comportamiento del trazador refleje fielmente el del material que fluye a través del reactor. Los materiales coloreados y radiactivos son los dos tipos de trazador más comunes.

Para determinar el modelo de flujo que tiene lugar en un reactor es importante identificar en que régimen se encuentra el fluido. Los líquidos se encuentran normalmente en régimen de convección pura y de dispersión, mientras que los gases se encuentran en el régimen de dispersión únicamente.

Además, una distribución de corriente no uniforme, puede provocar una disminución de la eficacia de corriente en procesos electroquímicos si en alguna parte del electrodo se supera la densidad de corriente límite. Los principales factores que influyen en la distribución de corriente son:

- La geometría del sistema
- La conductividad del electrolito y de los electrodos
- Las sobretensiones de activación en los electrodos que dependen de la cinética
- Las sobretensiones de concentración, que normalmente están controladas por los procesos de transferencia de materia.

Dependiendo cuál o cuáles de estos factores influyen más o menos, se pueden distinguir tres tipos de distribución de corriente:

- **Distribución primaria.** Se debe a la ausencia de sobretensiones. Depende de la geometría del reactor y de los electrodos.
- **Distribución secundaria.** Se presenta cuando existen sobretensiones de activación sin variaciones de concentración en las proximidades del electrodo. Depende de la geometría, de las sobretensiones de activación y de la conductividad del electrolito y los electrodos.
- **Distribución terciaria.** Se producen cuando existen a la vez sobretensiones de activación y de concentración. Dependen de la geometría, de la conductividad y de las sobretensiones de activación y concentración.

Dado que el potencial de electrodo está estrictamente ligado a la densidad de corriente de acuerdo con la cinética electroquímica, la distribución de corriente trae consigo una distribución de potencial.

Para una determinada geometría de electrodo la distribución de corriente se puede mejorar consiguiendo una distribución de flujo de electrodo adecuada. Además, en el caso de que se utilice separadores, estos también pueden influir en la distribución de corriente. Es necesario que la estructura y composición del separador sea homogénea para que no afecte a la distribución de corriente.

Por tanto, una vez fijados la geometría del reactor y el separador es necesario realizar un estudio sobre la distribución de electrolito en el reactor para asegurar una distribución de corriente lo más uniforme posible.

Para este fin se determinará la distribución de tiempos de residencia (DTR), utilizando varios promotores de turbulencia y trabajando con varios caudales de electrolito. Los promotores de turbulencia permitirán mejorar la transferencia de materia entre el electrolito y los electrodos, además de mejorar la distribución de flujo del electrolito en el reactor. Es necesario evitar que se produzca zonas estancas dentro del reactor, o que se produzcan recirculaciones internas, que podrían contribuir a una mala distribución de corriente, lo que podría ocasionar problemas de corrosión localizada en los electrodos u otros fenómenos no deseados.

Por lo anterior, este trabajo de investigación se centra en el estudio de un reactor electroquímico tipo filtro prensa a escala piloto con el objetivo de estudiar el comportamiento hidrodinámico que lo caracteriza.

2. MARCO TEORICO

En una entrada por impulso, cierta cantidad de trazador N_0 se inyecta repentinamente y en una sola ocasión en la corriente de alimentación en el reactor, tardando el menor tiempo posible. Posteriormente se mide la concentración a la salida en función del tiempo. La curva de concentración típica a la salida del reactor frente al tiempo se conoce como *curva C*, y un ejemplo típico se muestra en la Figura 1.

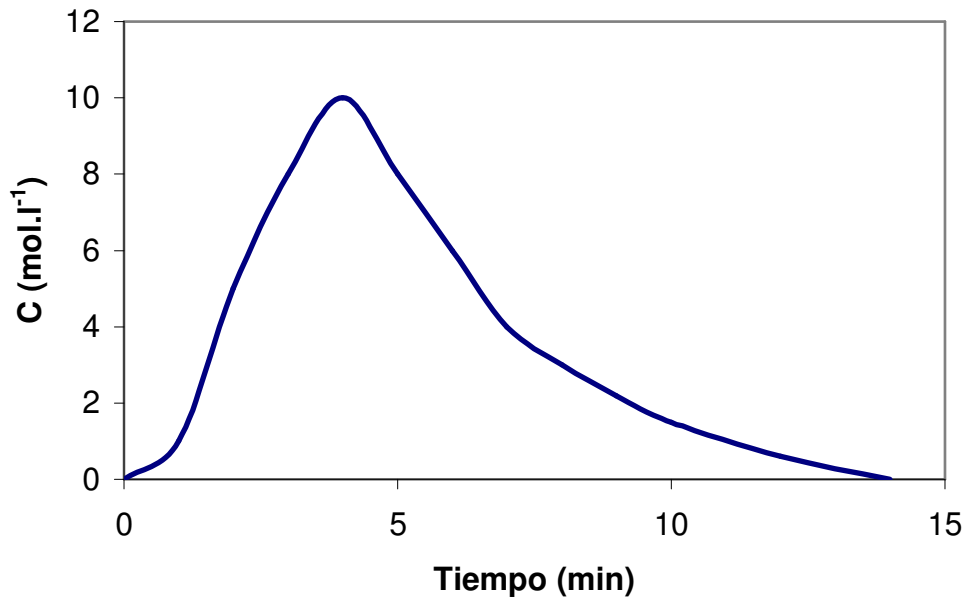


Figura 1. Curva C.

Para determinar el tiempo medio de residencia del reactivo dentro del reactor es necesario calcular el área que hay debajo de la curva C:

$$A = \int_0^{\infty} C dt \cong \sum_i C_i \Delta t_i = \frac{M}{v} \quad (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}) \quad (1)$$

Mientras que el tiempo medio de residencia:

$$\bar{t} = \frac{\int_0^{\infty} t C dt}{\int_0^{\infty} C dt} \cong \frac{\sum_i t_i C_i \Delta t_i}{\sum_i C_i \Delta t_i} = \frac{V}{v} \quad (\text{s}) \quad (2)$$

Las principales dificultades que presenta la técnica de impulso para estudiar la DTR radican en los problemas para obtener un impulso razonable en la entrada del reactor. La inyección no debe tardar más de un período muy corto en comparación con los tiempos de residencia en los distintos segmentos del reactor o sistemas de reactores, y debe haber una dispersión insignificante entre el punto de inyección y la entrada del sistema del reactor. Si se pueden satisfacer estas condiciones, esta técnica representa una forma sencilla y directa de obtener la DTR.

Además, surgen problemas cuando la curva C tiene una larga cola, lo que puede ser indicativo de que en el interior del reactor existan zonas de estancamiento o zonas muertas. Las zonas muertas reducen el volumen eficaz del reactor, y pueden afectar de forma negativa a la distribución de corriente en reactores electroquímicos. Es recomendable extrapolar la cola y continuar analíticamente el cálculo. En algunos casos, la cola de la curva se puede aproximar como un decaimiento exponencial.

2.1. MODELOS PARA FLUJO NO IDEAL

Pueden emplearse diversos modelos para caracterizar los tipos de flujo no ideal en los reactores. En unos modelos se establece la analogía entre la mezcla en flujo real y la mezcla en los procesos difusionales, y se denominan *modelos de dispersión*. Algunos de estos modelos son útiles para explicar las desviaciones de los sistemas reales respecto al flujo en pistón (caso de los reactores tubulares y los lechos de relleno); otros describen las desviaciones de los tanques reales con agitación respecto al tanque de mezcla ideal o de mezcla completa, y aún otros pretenden tener en cuenta las desviaciones de los lechos fluidizados y otros dispositivos de contacto [3-6].

En este modelo hay una dispersión axial del material, que se rige por una analogía de la ley de difusión de Fick superpuesta al flujo. Así pues, además del transporte por el flujo volumétrico, cada componente de la mezcla se transporta a través de cualquier sección transversal del reactor a una velocidad que es el resultado de la difusión molecular y la convección, y se denomina *Difusión Convectiva*. Este término de *Difusión Convectiva* se refiere a la dispersión de Aris-Taylor [3] en reactores de flujo laminar o bien a la difusión turbulenta que se debe a remolinos turbulentos.

Cuando no existe gradiente de velocidad del reactivo en la dirección longitudinal o axial del reactor, se puede expresar en forma adimensional la siguiente expresión para este tipo de reactor filtro prensa:

$$\frac{\partial C}{\partial \theta} = \left(\frac{D}{uL} \right) \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} - \frac{\partial C}{\partial Z} \quad (3)$$

donde $Z = (ut + z) / L$ y $\theta = t / \bar{t} = tu/L$. El grupo adimensional (D/uL) , denominado módulo de dispersión del reactor, es el parámetro que mide el grado de dispersión axial. El cociente D/uL , es en realidad el inverso del *número de Péclet (Pe)*:

$$Pe = \frac{uL}{D} \quad (4)$$

Donde uL representa la velocidad de transporte por convección y D el coeficiente de transporte por difusión o por dispersión.

Por lo tanto si:

- $D/uL \rightarrow 0$ (dispersión despreciable), se puede hablar de flujo en pistón
- $D/uL \rightarrow \infty$ (dispersión grande), se puede hablar de flujo en mezcla completa

La ecuación (3) en términos del número de Péclet, equivale a:

$$\frac{\partial C}{\partial \theta} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} - \frac{\partial C}{\partial Z} \quad (5)$$

El coeficiente de dispersión D , se puede determinar efectuando un experimento de impulso del trazador. Aquí se mide la concentración en el efluente del reactor en función del tiempo. En función de los datos de concentración en el efluente, se calcula el tiempo de residencia medio y la varianza, utilizando posteriormente estos valores para determinar D .

La solución numérica de la ecuación diferencial (5) cuando existen grandes desviaciones respecto del flujo de pistón, $D/uL > 0.01$ y las condiciones de contorno para un reactor cerrado, se muestra en la Figura 2.

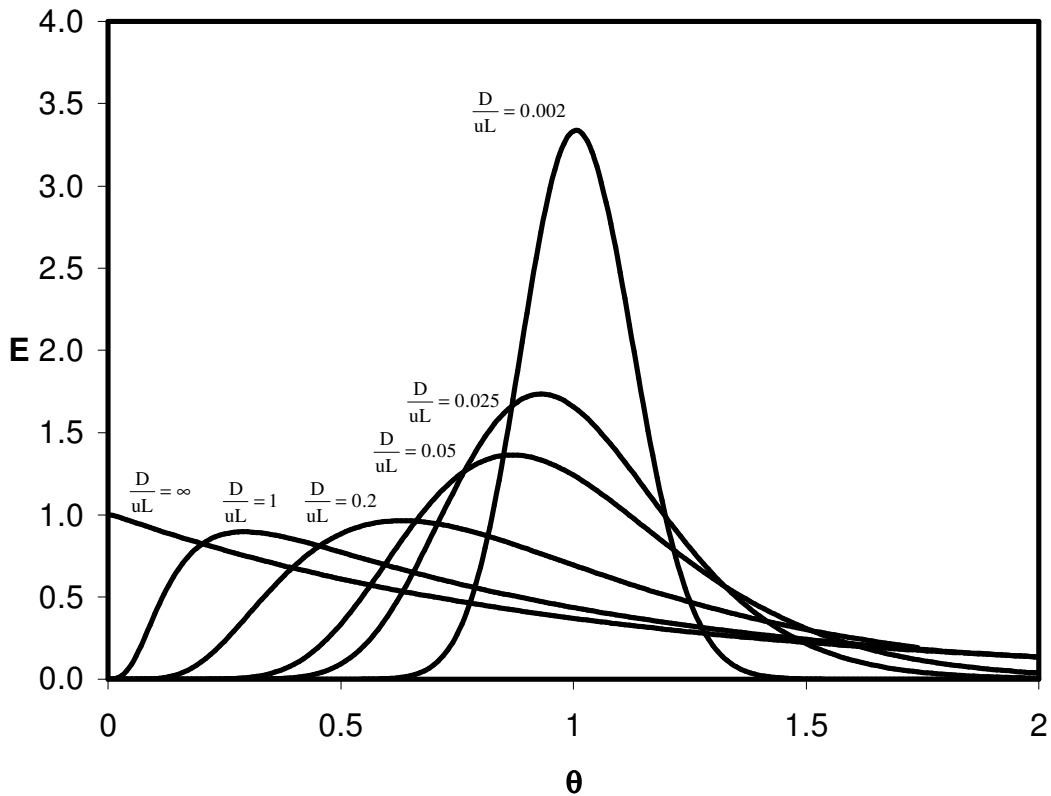


Figura 2. Desviaciones reactor cerrado. $D/uL > 0.01$.

En este caso el tiempo de residencia medio, t_m , y la varianza, σ^2 vienen dados por:

$$t_m = \frac{V}{Q} = \tau \quad (6)$$

$$\frac{\sigma^2}{t_m^2} = \frac{2}{Pe} - \frac{2}{Pe^2}(1 - e^{-Pe}) \quad (7)$$

t_m es el tiempo de residencia medio, que no es más que el cociente entre el volumen del reactor y el caudal del reactivo, τ y σ^2 es una magnitud que indica lo amplia que es la distribución. A partir de estos dos parámetros se puede estimar el número de Péclet.

La determinación del tiempo de residencia medio a partir de los datos experimentales, se obtiene con la siguiente ecuación:

$$t_m = \frac{\int_0^{\infty} t \lambda dt}{\int_0^{\infty} \lambda dt} \quad (8)$$

donde λ es la conductividad medida en mS/cm.

La varianza a partir de los datos experimentales obtenidos, se calcula a partir de la siguiente expresión:

$$\sigma^2 = \frac{\int_0^{\infty} (t - t_m)^2 \lambda dt}{\int_0^{\infty} \lambda dt} - t_m^2 \quad (9)$$

2.2. APLICACIÓN A REACTORES ELECTROQUÍMICOS.

El reactor electroquímico tipo filtro prensa utilizado en este trabajo de investigación puede considerarse como un recipiente cerrado. En este caso, los métodos para determinar la DTR son el *método de flujo* y el *método de muestras múltiples*. En el primer método se mide la conductividad a su paso a través del punto de medida, en el segundo método se recoge la conductividad en una serie de pequeños vasos y se determina la cantidad existente en cada uno de ellos [7, 9].

La intensidad de la dispersión medida por D/uL se correlaciona con las propiedades del sistema. Sin embargo, este modelo solamente representa el flujo laminar en tubos cuando son lo suficientemente largos para que el trazador inyectado en impulso alcance uniformidad radial, que en el caso de líquidos puede necesitar un tubo bastante largo. Por lo tanto, para flujo laminar la difusión molecular tiene un gran efecto sobre la dispersión; a caudales bajos la promueve (como lo es este estudio), mientras que a caudales altos ejerce el efecto contrario [10-12].

Por otro lado, en el reactor electroquímico de compartimentos separados tipo filtro prensa, pueden verse implicados fenómenos de reagrupamiento o redistribución de materia por deslizamiento o formación de remolinos, que puede repetirse un número considerable de veces durante el flujo del fluido a través del recipiente, pudiendo considerar que estas perturbaciones son de naturaleza estadística, o se pueden encontrar regiones estancadas (zonas muertas), en donde hay poco o ningún intercambio de materia con las regiones bien mezcladas, y por tanto la reacción electroquímica tiene lugar en menor medida.

Se intentarán explicar en base a los modelos descritos y una vez seleccionadas las mejores condiciones hidrodinámicas de trabajo, proporcionen una DTR garantizando una buena distribución de corriente.

3. METODOLOGÍA

3.1. MONTAJE EXPERIMENTAL

Las figuras 3 y 4 muestran el montaje experimental cuando se utiliza el reactor con dos y tres compartimentos respectivamente. En ambos casos el montaje consta de dos tanques de

almacenamiento de las disoluciones de trabajo, que se tratan de una disolución de NaCl 0.1 M [7,13,14] para las experiencias de determinación de la distribución de tiempos de residencia, o de una disolución procedente de un baño de mordentado agotado real (disolución problema), que se alimenta en el compartimento de oxidación del reactor, y de una disolución de H_2SO_4 1 M que se alimenta en el compartimento catódico, cuando el reactor piloto se aplica a la regeneración de los baños de mordentado agotados. Las disoluciones se alimentan al reactor mediante una bomba centrífuga de teflón y una peristáltica, y los caudales se miden mediante sendos rotámetros provistos de válvulas que permiten regular el caudal de cada disolución.

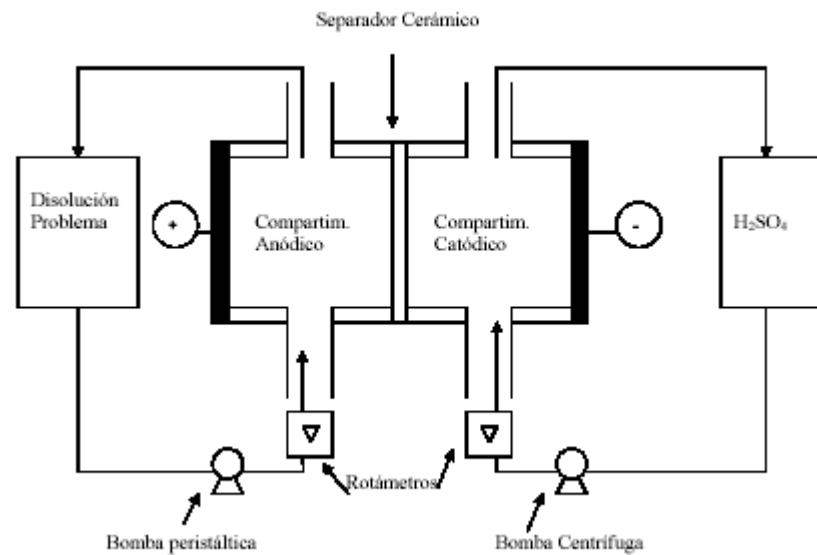


Figura 3. Esquema del montaje experimental con un compartimento y un separador cerámico.

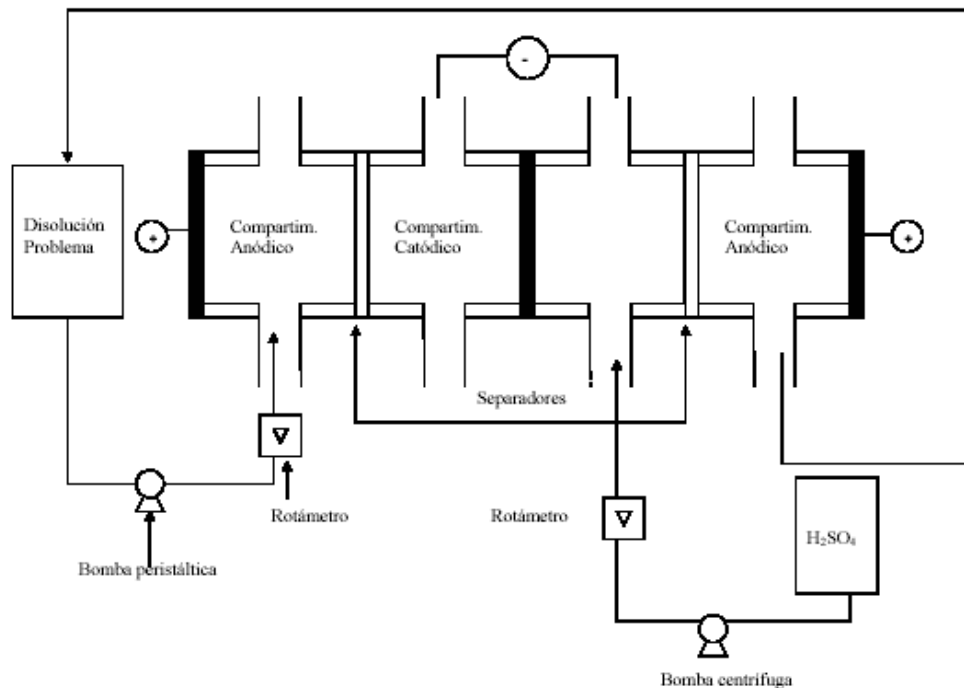


Figura 4. Esquema del montaje experimental con dos compartimentos y dos separadores cerámicos.

Los ánodos de Pb-Sn (5 %) se tratan con una solución de H_2SO_4 1 M durante dos días con el fin de obtener una película de óxido de plomo, PbO_2 sobre la superficie del electrodo, que son buenos conductores de la corriente eléctrica y protegen al electrodo de la corrosión. Estos electrodos son de forma cuadrada y sus dimensiones son 9.6x9.6 cm y espesor 0.3 cm, como se muestra en la Figura 5.



Figura 5. Ánodo de plomo utilizado en el reactor electroquímico a escala piloto.

Se trabajó con dos configuraciones diferentes, con dos compartimentos, tal como se muestra en el esquema de la figura 3 y con tres compartimentos según el esquema de la figura 4. En el primer caso, con el reactor de dos compartimentos, se llevaron a cabo experiencias a voltaje constante de 5 y 7.5 V, mientras que con el reactor de tres compartimentos, dos anódicos y uno catódico, se llevaron a cabo experiencias a intensidad constante de 4 y 8 A. En todos los casos se evaluaron las diferentes “Figuras de mérito” del reactor electroquímico. Todos los ensayos se llevaron a cabo a temperatura ambiente.

El separador cerámico utilizado es de forma cuadrada y dimensiones 13.6x13.6 cm, espesor, e , 0.7 cm. Su Composición es: 50.5 % caolín, 49.5 % alúmina, y sus propiedades estructurales son: diámetro medio de poro, dp , 0.37 μm , porosidad, ϵ , 0.500, densidad, ρ , 1.60 $g \cdot cm^{-3}$.

En la figura 6 se muestra el esquema del reactor electroquímico tipo filtro prensa a escala piloto utilizado en la investigación.

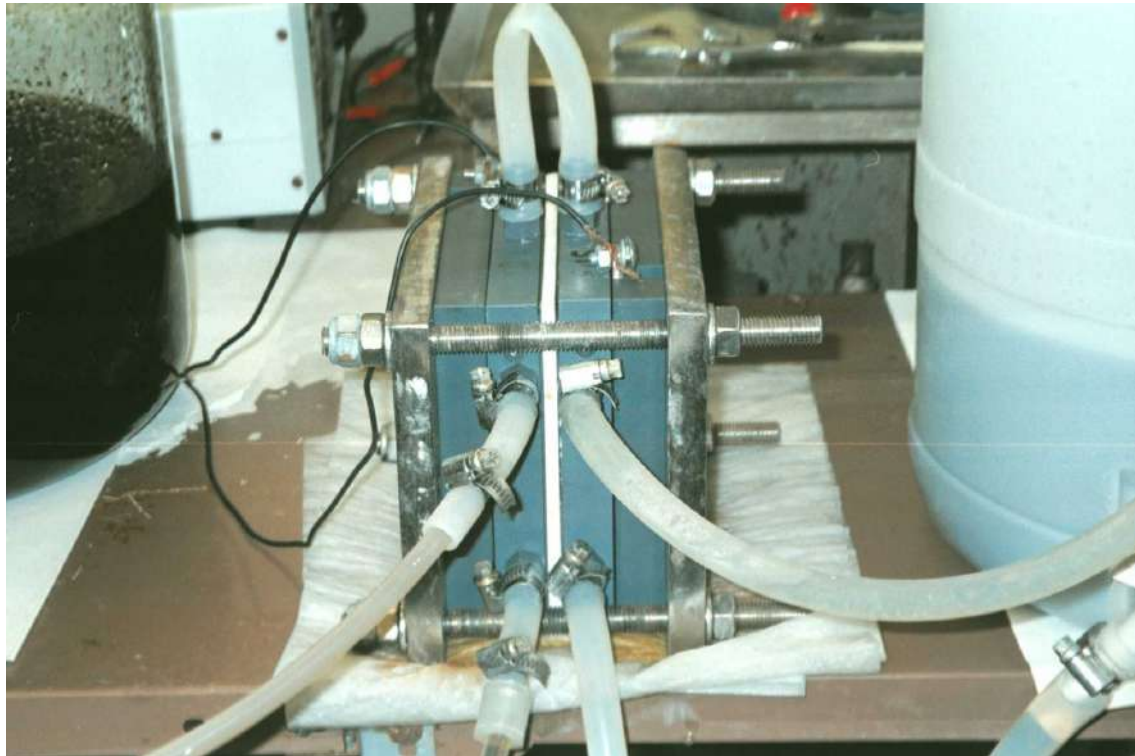


Figura 6. Esquema del reactor electroquímico tipo filtro prensa a escala piloto.

3.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para la determinación de la (DTR), se utilizó agua de red que circulaba de forma continua en el reactor y en un momento determinado, a la entrada del compartimento anódico se introducían 1 ml de una disolución de NaCl 0.1 M por la parte inferior del reactor, en forma de impulso mediante una jeringuilla, midiéndose la evolución de la conductividad de la disolución a la entrada y a la salida del reactor de forma continua mediante un sistema de adquisición de datos. Estas experiencias se llevaron a cabo a varios caudales comprendidos entre 6 y 60 L/h. Se utilizaron tres tipos de promotores de turbulencia: bolas de vidrio de 3 mm de diámetro, bolas de vidrio de 5 mm de diámetro, y partículas de grafito de forma irregular y 5 mm de diámetro medio. Estas experiencias permitieron seleccionar los promotores de turbulencia y el caudal de trabajo que garantizan una distribución de electrolito uniforme y una distribución de corriente uniforme dentro del reactor.

En el caso del reactor de tres compartimentos los electrodos se podrían configurar de forma monopolar o bipolar. Se ha optado por la configuración monopolar para tener polarizado siempre los electrodos desde la fuente de alimentación y evitar que una de las caras del electrodo central se pasive o sea inactiva desde el punto de vista de la reacción electroquímica. La conexión de los electrodos a la fuente de alimentación se muestra en la Figura 7, en donde los dos compartimentos anódicos se conectan al polo positivo y el electrodo del compartimento catódico se conecta al polo negativo.

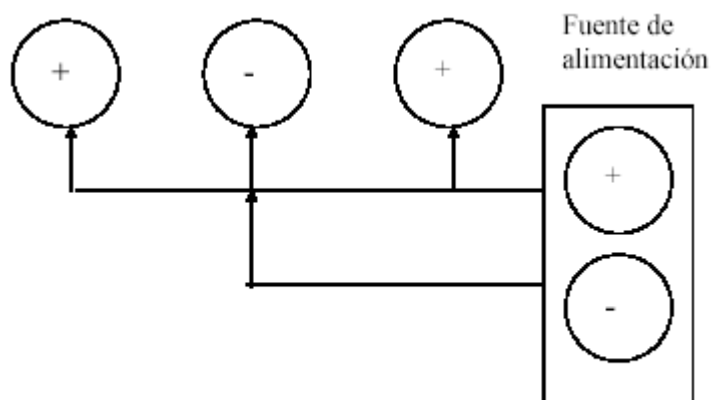


Figura 7. Conexiones eléctricas reactor electroquímico con dos separadores cerámicos.

Además, los electrodos se conectan a la fuente de alimentación de corriente continua en paralelo, de tal forma que la intensidad aplicada es aproximadamente el doble a la obtenida cuando se trabaja con la configuración de dos compartimentos, mientras que el voltaje obtenido entre ánodo y cátodo es similar al aplicado cuando se trabaja con la configuración de dos compartimentos. Por tanto, al operar de esta forma, se puede comparar la operación a intensidad constante y a voltaje constante por un lado, y por otro lado se puede comparar la configuración serie-paralelo de los electrodos.

Cuando se trabajó a voltaje constante, se midió la evolución de la intensidad durante un largo periodo de tiempo, y cuando se operó a intensidad constante, se midió la evolución del voltaje con el tiempo.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. DETERMINACIÓN DE LA DTR

Para estudiar la DTR en el reactor electroquímico se ha registrado la variación de la conductividad con el tiempo a la entrada y a la salida del reactor para un impulso de 1 ml de NaCl (o HCl) 0.1 M que se introduce de forma instantánea en el reactor. Puesto que por características de diseño es imposible generar una entrada impulso ideal se ha registrado la evolución de la conductividad a la entrada del reactor para comparar las desviaciones existentes con respecto a un impulso ideal y el efecto que esto puede tener en la distribución de tiempos de residencia. Así la figura 8 representa la evolución de la conductividad a la entrada y a la salida del reactor frente al tiempo para un caudal de 20 l/h cuando se utilizan como promotores de turbulencia bolas de vidrio de 5 mm de diámetro. Puede comprobarse que tanto la curva a la entrada como a la salida tienen una forma Gaussiana y que las curvas no son simétricas. Además la curva correspondiente a la salida es menos simétrica que la de la entrada y presenta una ligera cola resultado de que dentro del reactor se produce un cierto grado de dispersión.

Además como puede comprobarse el área que hay debajo de cada una de las curvas es aproximadamente la misma, por lo que puede concluirse que toda la disolución trazadora introducida sale en el tiempo que dura la experiencia y no existen fenómenos de recirculación interna, al obtenerse un único pico a la salida.

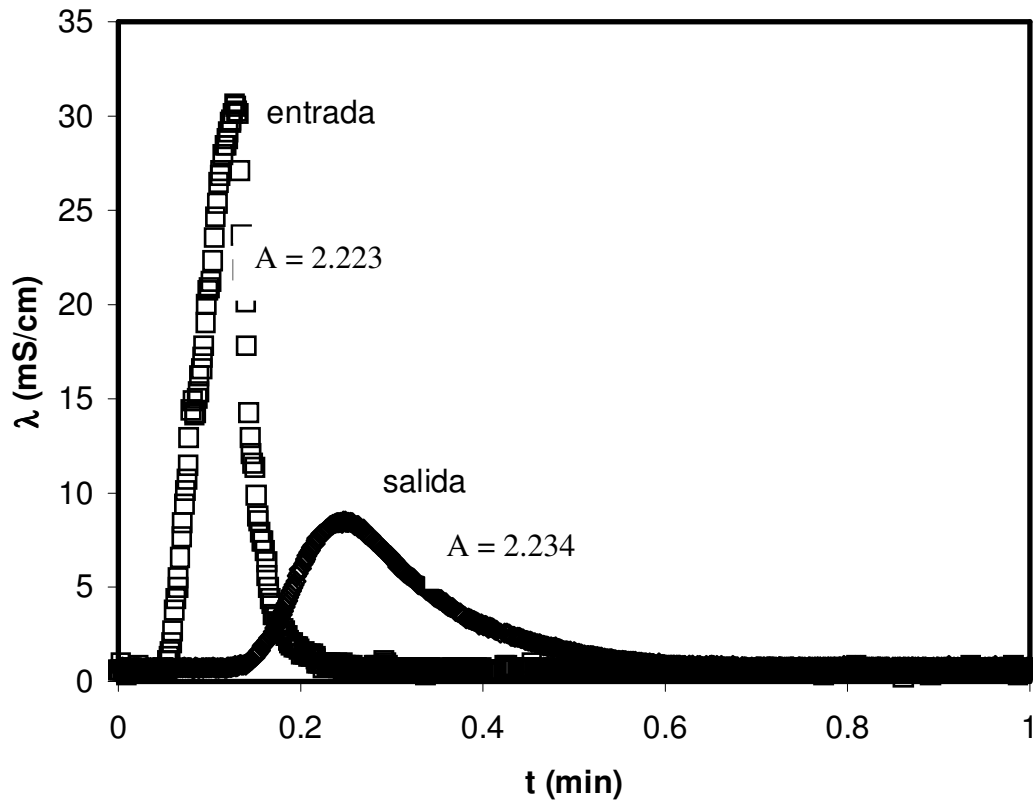


Figura 8. Variación de la conductividad con el tiempo a la entrada y a la salida del reactor. $Q = 20 \text{ l/h}$. Promotores de vidrio 5 mm.

Con el fin de desarrollar un modelo para el comportamiento del reactor y estimar los parámetros característicos del mismo, se trabajará con la conductividad normalizada tanto a la entrada como a la salida, que se calculan de la siguiente forma:

$$\lambda_{norm} = \frac{\lambda - \lambda_0}{\int_0^t (\lambda - \lambda_0) dt} \quad (10)$$

donde λ es el valor de la conductividad a la entrada o a la salida en cualquier instante y λ_0 es el valor de la conductividad inicial de la solución. Operando de esta forma, la curva de salida corresponderá con la curva E , o curva de distribución de tiempos de residencia y cumple que:

$$\int_0^t E dt = 1 \quad (11)$$

En la figura 9 se representa la evolución de la conductividad normalizada a la entrada y a la salida del reactor calculadas a partir de los datos de la figura 8, aplicando la ecuación (10). La forma de estas curvas es similar a las que se presenta en la figura 8, pero ahora el área que hay por debajo de cada una de las curvas vale la unidad.

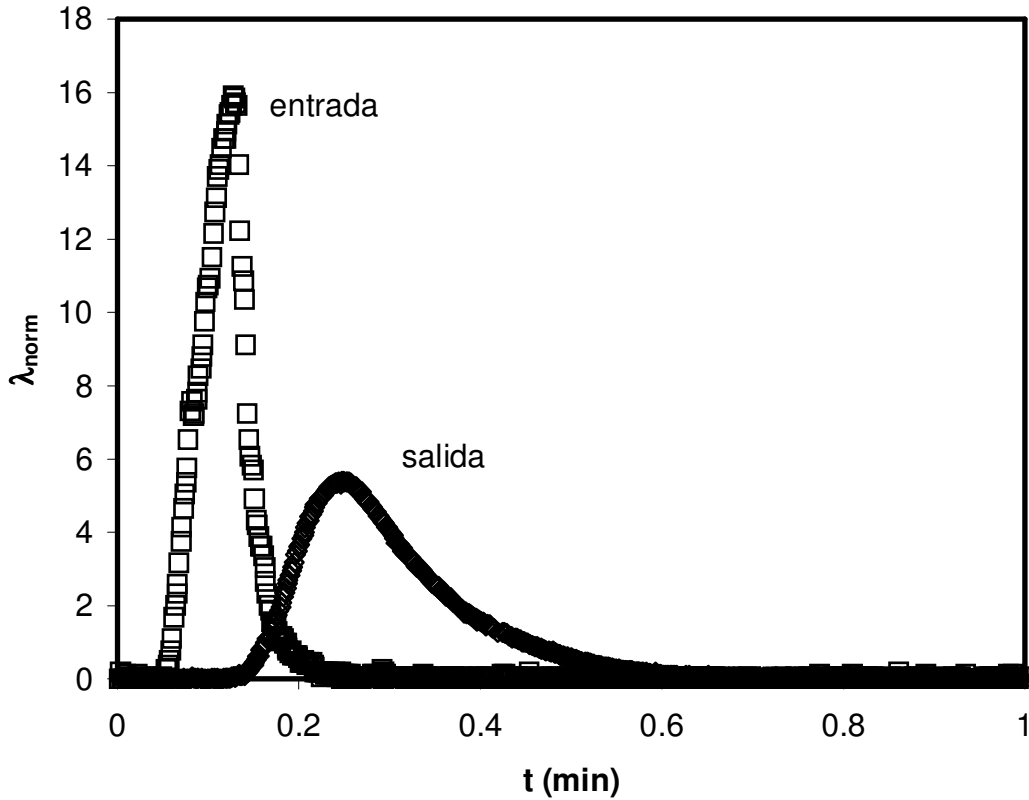


Figura 9. Variación de la conductividad normalizada con el tiempo a la entrada y a la salida del reactor. $Q = 20$ l/h. Promotores de vidrio 5 mm.

Para encontrar un modelo matemático sobre el comportamiento del reactor se ha comenzado considerando que la entrada provocada es un impulso ideal y se ha intentado ajustar la salida a la ecuación (5). Para este caso es necesario determinar primero el tiempo medio de residencia, t_m , y la varianza, σ^2 , según las ecuaciones:

$$t_m = \frac{\int_0^{\infty} t \cdot (\lambda - \lambda_0) dt}{\int_0^{\infty} (\lambda - \lambda_0) dt} \quad (12)$$

$$\sigma^2 = \frac{\int_0^{\infty} t^2 (\lambda - \lambda_0) dt}{\int_0^{\infty} (\lambda - \lambda_0) dt} - t_m^2 \quad (13)$$

Donde las integrales se han evaluado de forma numérica.

Los valores obtenidos para ambos parámetros y para los datos presentados en las figuras 8 y 9 son los siguientes:

$$t_m = 0.3046 \text{ min}$$

$$\sigma^2 = 0.013$$

En el caso de que la dispersión fuera pequeña, el Número de Péclet está relacionado con la varianza según:

$$\frac{2}{Pe} = 2\left(\frac{D}{uL}\right) = \sigma_{\theta}^2 \quad (14)$$

Donde $\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma^2}{t_m^2}$ y $\theta = \frac{t}{t_m}$ es el tiempo adimensional.

Por tanto, se obtiene:

$$\sigma_{\theta}^2 = 0,1219 \text{ y } D/uL = 0,061 = 1/Pe$$

En la figura 10 se representa la curva E experimental y la calculada mediante la ecuación (5) utilizando el valor de D/uL calculado anteriormente. Puede observarse que existe una gran diferencia entre las dos curvas que puede deberse a que el modelo anterior se ajusta bien para valores de $D/uL < 0.01$.

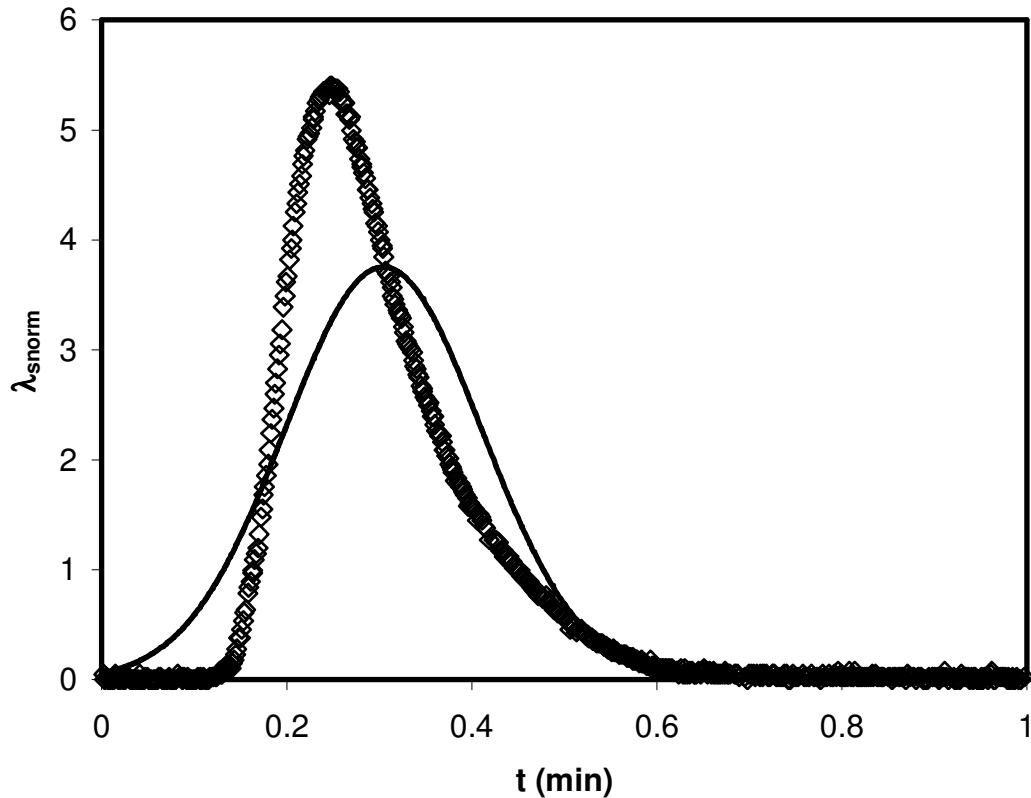


Figura 10. Variación de la conductividad normalizada con el tiempo a la salida del reactor. $Q = 20$ l/h. promotores de vidrio 5 mm.

◇ Datos experimentales

— Modelo ecuación (5)

Cuando la dispersión es grande, para un reactor abierto el coeficiente de dispersión se relaciona con la varianza mediante la ecuación:

$$\sigma_{\theta}^2 = 2 \frac{D}{uL} + 8 \left(\frac{D}{uL} \right)^2 \quad (15)$$

Por lo que teniendo en cuenta el valor de σ_{θ}^2 calculado anteriormente se obtiene que:

$$\frac{D}{uL} = 0.0507$$

En la figura 11 se representan los datos experimentales junto con los resultados obtenidos al aplicar la ecuación (5). Puede comprobarse que en este caso los valores de la figura obtenidos por aplicación del modelo teórico se aproximan más a los datos experimentales, pero las diferencias todavía son importantes.

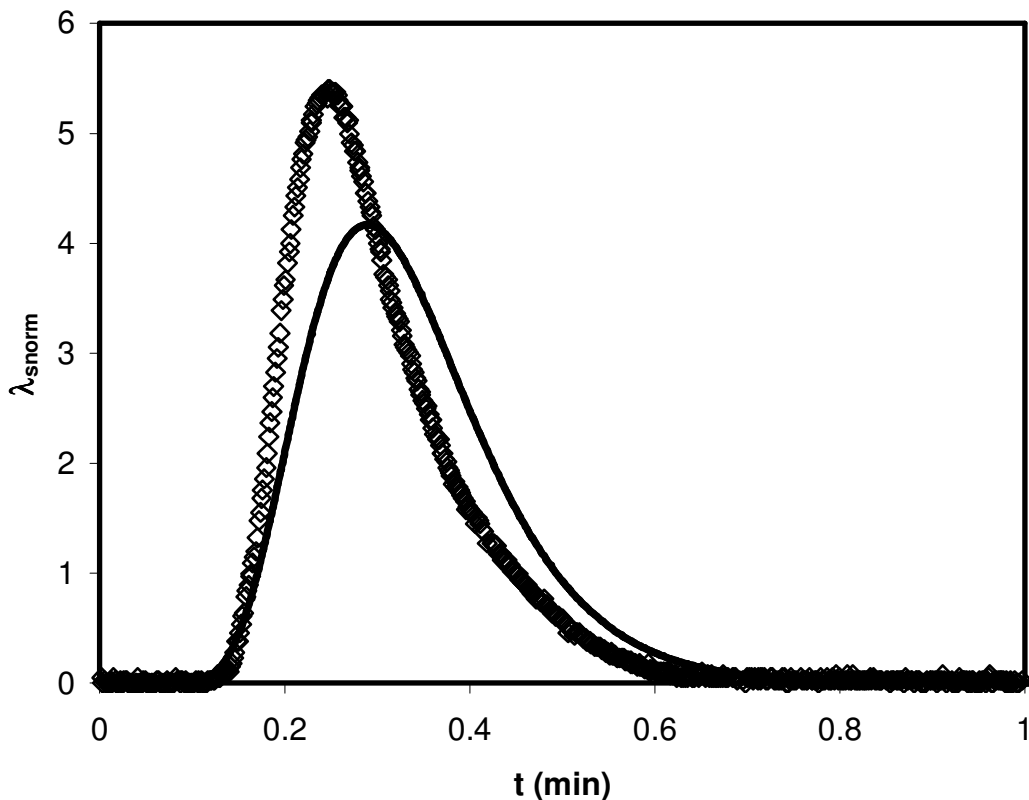


Figura 11. Variación de la conductividad normalizada con el tiempo a la salida del reactor. Curva E. Q = 20 l/h.
 ◇ Datos experimentales
 — Modelo ecuación (5)

Para encontrar los parámetros característicos del comportamiento del reactor se resolverá de forma numérica la ecuación diferencial (5) sometida a ciertas condiciones de contorno para un reactor cerrado. Para resolver dichas ecuaciones se discretizarán de la siguiente forma:

$$t_m \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial C}{\partial x} \quad (16)$$

donde $t_m = L / u$ y $Pe = Lu / D$

y las condiciones iniciales y de contorno vienen dadas por:

$$C(0, x) = 0 \quad (17)$$

$$C(t, 0) = \delta(t) \quad (18)$$

$$C(0^-, t) = C(0^+, t) - \frac{1}{Pe} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (19)$$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=L} = 0 \quad (20)$$

Donde se asume que trabajar con concentraciones es equivalente a trabajar con conductividad normalizada, ya que en las condiciones de trabajo, la conductividad de la solución es directamente proporcional a la concentración.

La solución numérica de de estas ecuaciones se resuelve por el método de diferencias finitas. Las derivadas parciales en el espacio y en el tiempo son discretizadas siguiendo el método de diferencias centrales:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{C_i^{j+1} - C_i^j}{\Delta t} \quad (21)$$

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{C_{i+1}^{j+1} - C_{i-1}^{j+1}}{2\Delta x} \quad (22)$$

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{C_{i+1}^{j+1} - 2C_i^{j+1} + C_{i-1}^{j+1}}{\Delta x^2} \quad (23)$$

donde i es el índice de la posición n en el reactor, j es el índice de la evolución del tiempo, C_i es la concentración que corresponde a la posición i , Δx es el incremento en la distancia lineal, y Δt es el incremento del tiempo.

Por lo tanto:

$$t_m \frac{C_i^{j+1} - C_i^j}{\Delta t} = \frac{1}{Pe} \frac{C_{i+1}^{j+1} - 2C_i^{j+1} + C_{i-1}^{j+1}}{\Delta x^2} - \frac{C_{i+1}^{j+1} - C_{i-1}^{j+1}}{2\Delta x} \quad (24)$$

Agrupando términos:

$$-\left(\frac{1}{Pe\Delta x^2} + \frac{1}{2\Delta x} \right) C_{i-1}^{j+1} + \left(\frac{t_m}{\Delta t} + \frac{2}{Pe\Delta x^2} \right) C_i^{j+1} - \left(\frac{1}{Pe\Delta x^2} - \frac{1}{2\Delta x} \right) C_{i+1}^{j+1} = \frac{t_m}{\Delta t} C_i^j \quad (25)$$

para $x = L \Rightarrow i = n$

$$t_m \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (26)$$

Además:

$$C_{n+1}^{j+1} = C_{n-1}^{j+1} \quad (27)$$

Por lo tanto:

$$\frac{t_m}{\Delta t} (C_n^{j+1} - C_n^j) = \frac{1}{Pe\Delta x^2} (C_{n+1}^{j+1} - 2C_n^{j+1} + C_{n-1}^{j+1}) = \frac{1}{Pe\Delta x^2} (2C_{n-1}^{j+1} - 2C_n^{j+1}) \quad (28)$$

Agrupando términos, se tiene:

$$-\left(\frac{2}{Pe\Delta x^2} \right) C_{n-1}^{j+1} + \left(\frac{t_m}{\Delta t} + \frac{2}{Pe\Delta x^2} \right) C_n^{j+1} = \frac{t_m}{\Delta t} C_n^j \quad (29)$$

para $i = n$

Por otro lado, para $x = 0 \Rightarrow i = 1$

$$C(t,0^*) = C(t,0) - \frac{1}{Pe} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (30)$$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} = Pe [C(t,0) - C(t,0^*)] = (C_1^{j+1} - C_{in}^{j+1}) Pe \quad (31)$$

$$\frac{C_i^{j+1} - C_o^{j+1}}{2\Delta t} = Pe (C_1^{j+1} - C_{in}^{j+1}), \quad (32)$$

Por lo que:

$$C_0^{j+1} = C_2^{j+1} - 2\Delta x Pe C_1^{j+1} + 2\Delta x Pe C_{in}^{j+1} \quad (33)$$

Y:

$$\frac{2}{\Delta t} (C_1^{j+1} - C_1^j) = \frac{1}{Pe\Delta x^2} [C_i^{j+1} - 2C_1^{j+1} + C_0^{j+1}] - Pe (C_1^{j+1} - C_{in}^{j+1}) \quad (34)$$

$$\frac{t_m}{\Delta t} (C_1^{j+1} - C_1^j) = \frac{1}{Pe\Delta x^2} [2C_i^{j+1} - 2C(1 + \Delta x Pe)C_1^{j+1} + 2\Delta x Pe C_{in}^{j+1}] - Pe (C_1^{j+1} - C_{in}^{j+1}) \quad (35)$$

Finalmente, reorganizando se obtiene:

$$\left(\frac{t_m}{\Delta t} + \frac{2}{Pe\Delta x^2} + \frac{2}{\Delta x} + Pe \right) C_1^{j+1} - \left(\frac{2}{Pe\Delta x^2} \right) C_i^{j+1} = \left(\frac{t_m}{\Delta t} \right) C_1^j + \left(\frac{2}{\Delta x} + Pe \right) C_{in}^{j+1} \quad (36)$$

La ecuación (25) junto con las (29) y (36) proporciona un sistema de ecuaciones que se puede resolver tomando como condición inicial el valor de la concentración a la entrada del reactor cuando se produce el impulso: $C_0^j = C(t)$

La solución de estas ecuaciones permite calcular la variación de la conductividad con la posición y con el tiempo si se conoce t_m y D/uL . Los valores de la solución cuando $i = n$ son los que corresponden al valor de la conductividad a la salida del reactor y se compararán con los valores experimentales.

Para resolver la ecuación diferencial se ha utilizado un Δt que coincide con el tiempo de muestreo de cada experiencia y que es del orden de 0.002 minutos, mientras que el valor de Δz es de 0.01, ya que se ha comprobado que utilizar valores más pequeños no mejora el resultado y alarga excesivamente el proceso de cálculo.

Para determinar los parámetros característicos de la DTR del reactor, t_m y D/uL se realizará un ajuste de regresión no lineal mediante el método de Levenberg-Marquardt [15] entre los datos experimentales y los calculados mediante la solución de la ecuación diferencial (16) sometida a las condiciones de contorno dadas por las ecuaciones (17) a (20) y teniendo en cuenta los datos de la conductividad de entrada en cada caso. Para ello se operará de la siguiente forma:

1. Suponer unos valores iniciales de t_m y D/uL
2. Resolver la ecuación diferencial para obtener la conductividad normalizada a la salida.
3. Comparar los valores obtenidos, con los experimentales.

4. Repetir todo el proceso hasta conseguir el mejor ajuste de regresión no lineal siguiendo el método de Levenberg-Marquardt.

Procediendo de esta forma y trabajando con promotores de vidrio de 5 mm de diámetro medio y a un caudal de 20 l/h se obtienen los siguientes valores de t_m y D/uL :

$$t_m = 0.1426$$

$$D/uL = 0.1137$$

Con estos valores y resolviendo la ecuación diferencial (16) se obtienen los resultados que se presentan en la figura 12 donde se compara la solución obtenida con los datos experimentales para un caudal de 20 L/h y utilizando promotores de vidrio de 5 mm de diámetro medio. Puede comprobarse que ahora el modelo se ajusta perfectamente a los datos experimentales, por lo que puede concluirse que el comportamiento del reactor viene dado por las ecuaciones (16) a (20) y que el hecho de considerar la entrada real en vez de suponer un impulso ideal, influye de forma significativa en los resultados.

Finalmente, puede concluirse que la cola observada en la conductividad medida a la salida del reactor se debe a la forma de la entrada y no al hecho de que existan zonas muertas dentro del reactor.

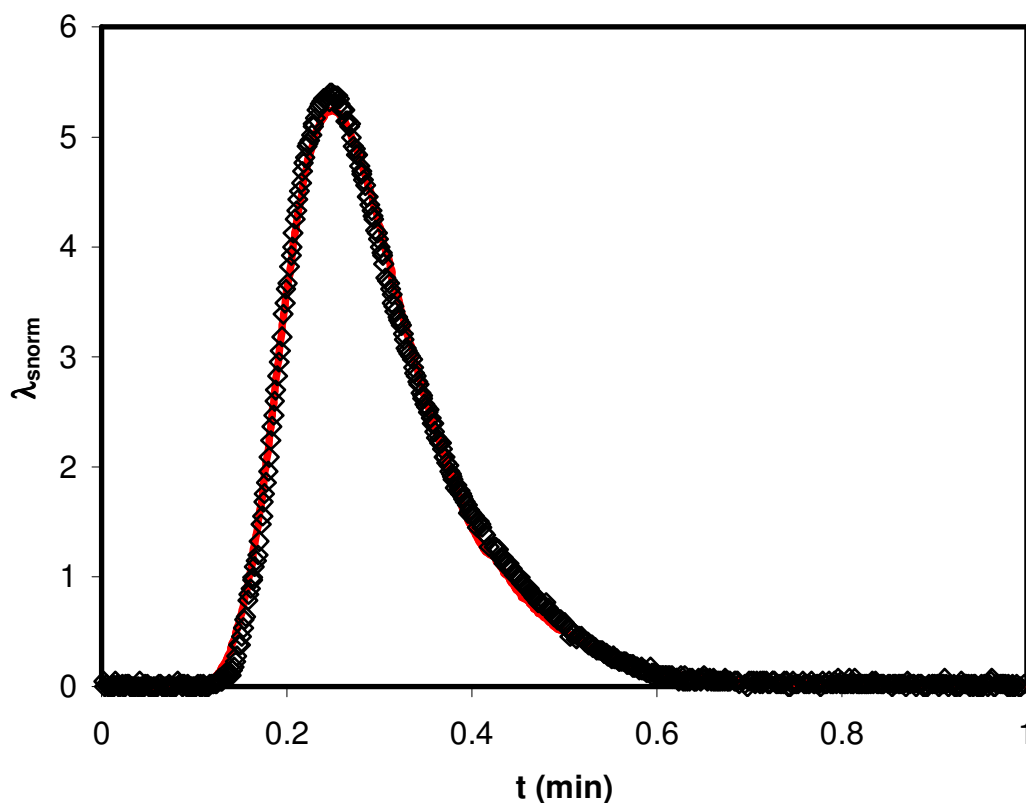


Figura 12. Variación de la conductividad normalizada con el tiempo a la salida del reactor. Curva E. $Q = 20$ l/h.

◇ Datos experimentales — Solución numérica ecuación (16)

Se observa también que conforme aumenta el caudal la DTR es más estrecha y más pronunciada. Además, mientras que a la entrada del reactor la respuesta de la sonda de

conductividad era muy rápida y prácticamente independiente del caudal, a la salida existe un pequeño retardo o tiempo muerto que aumenta conforme disminuye el caudal. Puede comprobarse que al caudal de trabajo de 40 L/h, el efecto de los promotores de turbulencia es mayor. Así, la DTR es más estrecha cuanto menor es el tamaño de los promotores y además, el retraso observado es menor cuanto menor es el tamaño de los promotores de turbulencia.

Los dos parámetros que caracterizan la DTR del reactor electroquímico tipo filtro prensa, teniendo en cuenta el modelo empleado son el coeficiente de dispersión, expresado en la forma D/uL y el tiempo medio de residencia, t_m . En la Tabla 1 se recogen los valores del coeficiente de dispersión en forma de D/uL y el tiempo medio de residencia para las distintas condiciones de operación. Mientras que en la figura 13 se representa el efecto del caudal sobre D/uL y en la figura 14 se representa el efecto del caudal sobre el tiempo de residencia para los distintos promotores de turbulencia.

Tabla 1. Modelización bolas de vidrio y partículas porosas de grafito.

	d (mm)	Q (l/h)	$\frac{D}{uL}$	t_m (min)	Re	D (m/s ²)
V I D R I O	3	6	0.1285	0.2215	8.3	6.43E-07
	3	10	0.1205	0.2123	13.9	1.00E-06
	3	20	0.1178	0.189	27.8	1.96E-06
	3	30	0.0975	0.1142	41.7	2.44E-06
	3	40	0.1098	0.0818	55.6	3.66E-06
	3	50	0.1045	0.0625	69.4	4.35E-06
	3	60	0.0918	0.0545	83.3	4.59E-06
	5	6	0.1305	0.2492	13.9	1.09E-06
	5	10	0.1285	0.2423	23.1	1.78E-06
	5	20	0.1165	0.1841	46.3	3.24E-06
	5	30	0.0986	0.1124	69.4	4.11E-06
	5	40	0.1084	0.0806	92.6	6.02E-06
	5	50	0.1024	0.0606	115.7	7.11E-06
	5	60	0.0913	0.0535	138.9	7.61E-06
G R A F I T O	5	6	0.0689	0.625	11.9	5.74E-07
	5	10	0.0705	0.548	19.8	9.79E-07
	5	20	0.086	0.152	39.7	2.39E-06
	5	30	0.0728	0.1015	59.5	3.03E-06
	5	40	0.0736	0.0786	79.4	4.09E-06
	5	50	0.087	0.664	99.2	6.04E-06
	5	60	0.0957	0.0559	119.0	7.98E-06

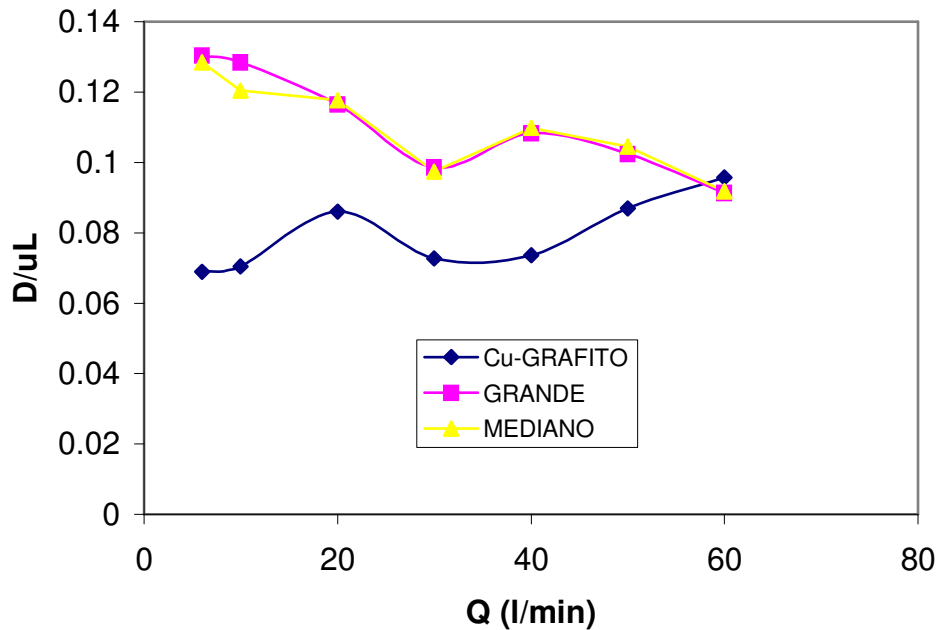


Figura 13. Efecto del caudal con el coeficiente de dispersión.

En la figura 13 se observa que el coeficiente de dispersión disminuye con el aumento del caudal cuando se utilizan como promotores de turbulencia bolas de vidrio del mismo tamaño y todas con las mismas características, mientras que el coeficiente de dispersión aumenta con el caudal cuando se utilizan como promotores de turbulencia partículas porosas de grafito, que tienen diferentes tamaños y formas irregulares. Además, puede observarse que al utilizar partículas de grafito como promotores de turbulencia el coeficiente de dispersión disminuye con respecto a cuando se utilizan bolas de vidrio.

Por otro lado, el tiempo medio de residencia disminuye conforme aumenta el caudal, tal como puede observarse en la figura 14, y esta disminución es prácticamente independiente del tipo de promotor de turbulencia empleado, salvo para caudales muy bajos, menores de 20 L/h, donde sí que se observa diferencias entre los distintos promotores que pueden ser debidas a la gran dispersión y a las irregularidades que se obtenían en la señal de entrada para caudales bajos de trabajo.

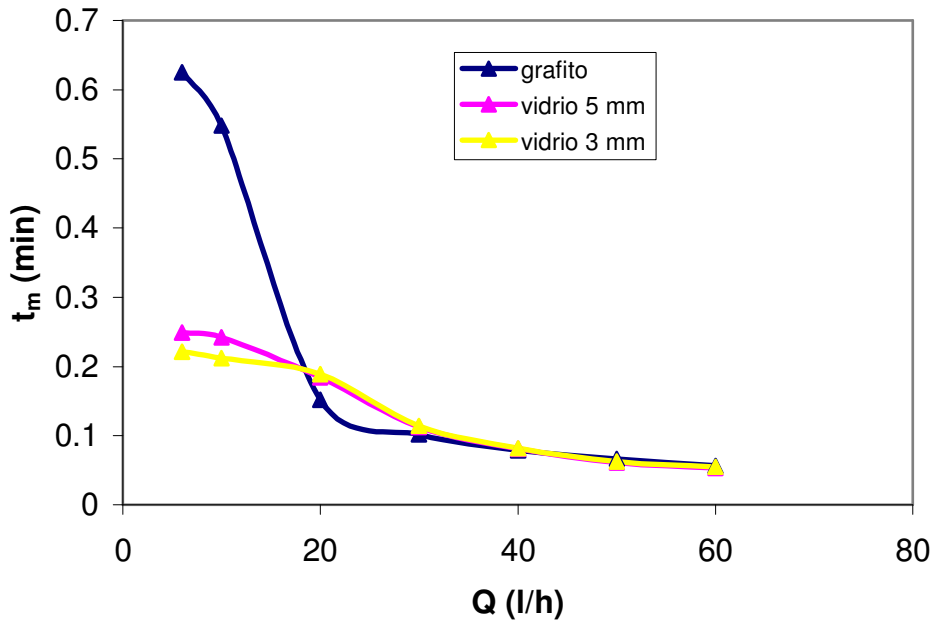


Figura 14. Efecto del tiempo de residencia con el caudal.

Puesto que las condiciones hidrodinámicas del reactor dependen tanto del caudal de trabajo como de las características del promotor de turbulencia (diámetro de partícula y porosidad), para recoger el efecto de todas las variables sobre el coeficiente de dispersión se suele representar D/uL o su inversa, el número de Péclet, Pe , frente al número de Reynolds, definido para los promotores de turbulencia de la siguiente forma:

$$Re = \frac{ud_p}{\nu(1-\varepsilon)} \quad (37)$$

Siendo d_p el diámetro medio de los promotores de turbulencia, ν la viscosidad cinemática del trazador, ε la porosidad del lecho de promotores de turbulencia y v la velocidad del trazador determinada como el cociente entre el caudal y la sección libre de paso del reactor y $\Omega = 10 \text{ cm}^2$:

$$u = \frac{Q}{\Omega} \quad (38)$$

Tomando como valor de la viscosidad cinemática $1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$, $\varepsilon = 0.4$ para las bolas de vidrio y $\varepsilon = 0.3$ para las partículas de grafito, en la figura 15 se representa la variación de D/uL frente al número de Reynolds en escala doble logarítmica. Puede observarse que al representar de esta forma el término D/uL permanece prácticamente constante con el número de Reynolds, tal como cabe esperar que ocurra para valores de $Re < 100$ [16].

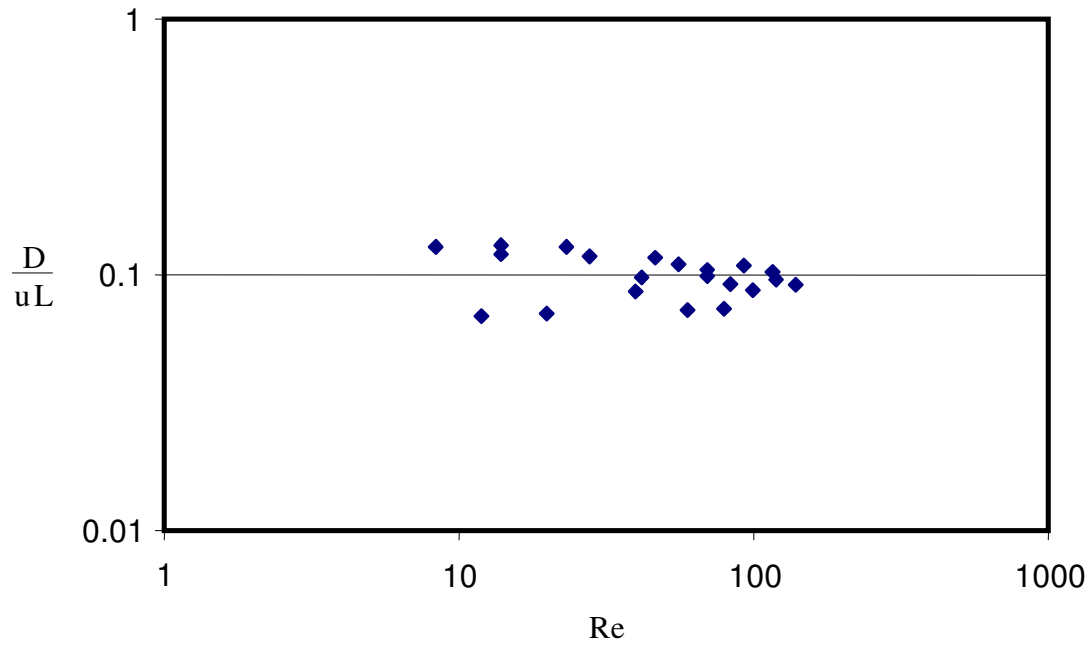


Figura 15. Variación de D/uL con el número de Reynolds.

Por otro lado, si se calcula el coeficiente de dispersión a partir de los valores de D/uL multiplicado por la velocidad y tomando como longitud característica el tamaño de partícula se obtienen los datos que se recogen en la Tabla 1 y se representan en la figura 16 frente al número de Reynolds en escala doble logarítmica.

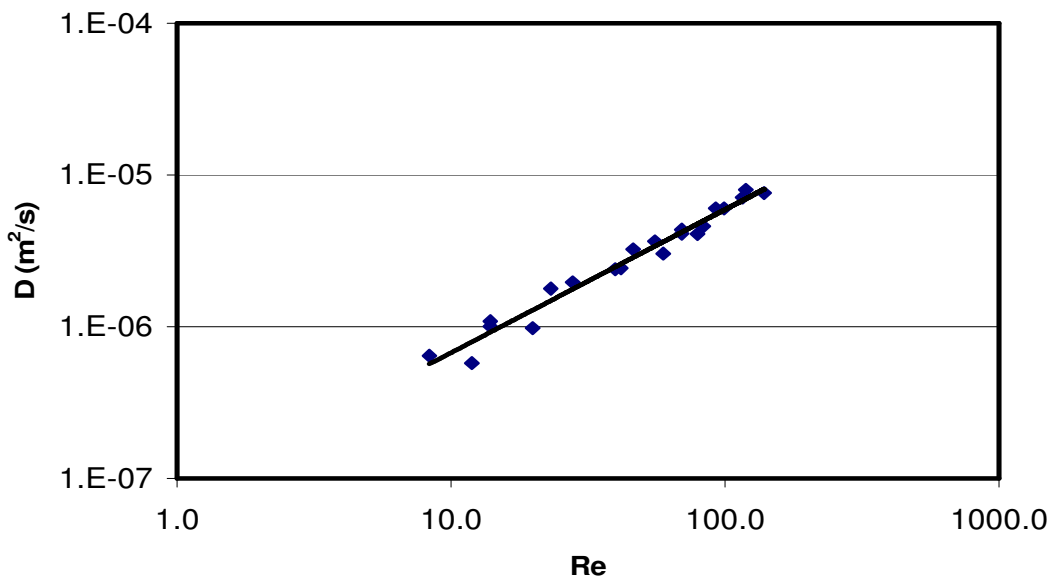


Figura 16. Variación de D con el número de Reynolds.

Puede observarse que en esta escala el coeficiente de dispersión aumenta de forma lineal con el número de Reynolds y se puede ajustar a la siguiente correlación:

$$D = 7.65 \cdot 10^{-8} \text{ Re}^{0.945} \quad (39)$$

Donde el exponente del número de Re, próximo a la unidad, es similar al obtenido por otros autores [17-20].

5. CONCLUSIONES

- La determinación de la distribución del tiempo de residencia (DTR), en el reactor electroquímico de compartimentos separados, mediante la medición del cambio de conductividad debido a la inyección por impulso puntual de un trazador a la entrada o salida del mismo, proporciona información sobre el régimen del flujo que se desarrolla en el interior del equipo, teniendo en cuenta las condiciones de contorno y las características del flujo.
- Se ha propuesto un modelo matemático basado en el flujo de pistón con dispersión que describe el comportamiento del reactor. Se ha comprobado que la respuesta del reactor depende tanto del modelo que define su comportamiento como del tipo de entrada. El hecho de utilizar los datos reales de la entrada provocada en el reactor en vez de suponer una entrada impulso ideal permite modelar el comportamiento del reactor con un modelo sencillo sin necesidad de considerar la existencia de zonas estancadas. Los parámetros característicos del reactor son el coeficiente de dispersión y el tiempo medio de residencia.
- El coeficiente de dispersión, D , aumenta con el número de Reynolds definido con respecto al diámetro de los promotores de turbulencia. Se ha establecido la siguiente correlación entre los dos parámetros: $D = 7.65 \cdot 10^{-8} \text{ Re}^{0.945}$. Al trabajar de esta forma se enmarca en un solo parámetro el efecto del caudal y de los promotores de turbulencia.
- El tiempo medio de residencia disminuye conforme aumenta el caudal, independiente del promotor de turbulencia utilizado.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] W. H. Smith and T. Foreman, “*Electrowinning/electrostripping and electro dialysis processes for the recovery and recycle of metals from plating rinse solutions*”, Separation Science and Technology, Vol. 32, pp. 669-679 January 1997.
- [2] ElSourougy, M. R., Zaky, E. E., and Aly, H. F.; “*Transport characteristics of ceramic supported zirconium phosphate membrane*”, Journal of Membrane Science, 126 (1997) pp. 107-113
- [3] Guddati, S. L., Holsen, T. M., Li, C. C., Selman, J. R., Mandich, N. V.; Journal of Applied Electrochemistry, **29** (1999) pp. 1129-1132
- [2] V. Pérez-Herranz, J. L. Guiñón, J. García-Antón, “*Ingeniería Electroquímica*”, pp. 167, Valencia España, Universidad Politécnica de Valencia, Ed.UPV, 1997.
- [3] A. Rutherford, Análisis de Reactores, pp. 436, Madrid España, Editorial Alhambra, 1973.

- [4] J. González-García, A. Frías, E. Expósito, V. Montiel, and A. Aldaz, “*Characterization of an Electrochemical Pilot-Plant Filter-Press Reactor by Hydrodynamic and Mass Transport Studies*”, *Industrial Engineering Chemical Research*, Vol. 39, pp. 1132-1142, April 2000.
- [5] H. Benkhelifa, J. Legrand, P. Legemtilhomme and A. Montillet, “*Study of the hydrodynamic behaviour of the batch and continuous torus reactor in laminar and turbulent flow regimes by means of tracer methods*” *Chemical Engineering Science*, Vol. 55, pp. 1871-1882, May 2000.
- [6] A. Pinheiro Torres, F. A. R. Olivera and S. P. Fortuna, “*Residence time distribution of liquids in a continuous tubular thermal processing system part I: Relating RTD to processing conditions*” *Journal of Food Engineering*, Vol. 35, pp. 147- 163, February 1998.
- [9] Danckwerts, P. V.; *Chemical Engineering Science*, **2** (1953) pp. 1-13
- [10] Fyhr, C., Ian, C., Kemp, R. W.; *Chemical Engineering and Processing*, **38** (1999) pp. 89-94
- [12] Tsamatsoulis. D. and Papayannakos, N.; *Chemical Engineering Science*, **49** (1994) pp. 523-529
- [7] H. Scott Fogler, *Elements of Chemical Reaction Engineering*, Third Edition, pp. 895, New Jersey U. S. A., Prentice Hall Inc. (now known as Pearson Education, Inc.), 1999.
- [14] Levenspiel, O. “*Ingeniería de las Reacciones Químicas*”. Tercera Edición. Limusa Wiley. México (2004)
- [8] D. Hasson, A. Drak, C. Komlos, R. Semiat, “*Detection of fouling on RO modules by residence time distribution analyses*” *Desalination*, Vol. 204, pp.132-144, March 2007.
- [9] T. Doherty, J. G. Sunderland, E. P. L. Roberts and D. J. Pickett, “*An improved model of potential and current distribution within a flow-through porous electrode*”, *Electrochimica Acta*, Vol. 41, pp. 519-526, March 1996.
- [10] A. I. Masly, N. P. Poddubny, A. Z. Medveded, and A. F. Zherebilov, *Journal of Electrochemical Chemistry*. Article in Press (2006).
- [11] T. Zhang, T. Wan and J. Wang, “*Mathematical modeling of the residence time distribution in loop reactors*”, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, Vol. 44, pp. 1221- 1227, November 2005.
- [12] P. A. Melo, J. C. Pinto, and C. E. Biscaia Jr., “*Characterization of the residence time distribution in loop reactors*” *Chemical Engineering Science*, Vol. 56, pp. 2703- 2713, April 2001.

- [13] L. R. P. Andrade Lima, “*Liquid axial dispersion and holdup in column leaching*” Minerals Engineering, Vol. 19, pp. 37-47, January 2006.
- [14] V. Pérez-Herranz, J. L. Guiñón, J. García-Antón, H. Reyes, “Regeneration of etching solutions using electrochemical reactors provided”, 16th International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA (Prague, Czech Republic), pp. 1-10, Process Engineering Publisher, 22nd – 26th August 2004.
- [15] E. Tyrtshnikov, A brief introduction to numerical analysis, First Edition, pp. 216, Moscow Russia, Ed. Birkhäuser Boston, July 1997.
- [16] F. Lapique, A. Storck, and A. A. Wragg, Editors. “Electrochemical engineering and energy”, Ed. Plenum press, pp. 151, New York U.S.A., 1994.
- [17] P. Trambouze, and J. P. Euze, Chemical Reactors from design to operation, Editions TECHNIP, pp. 651, Paris France, Institut Francais du Pétrole publications 2004.
- [18] D. Van Gauwbergen, and J. Baeyens, “*Macroscopic fluid flow conditions in spiral-wound membrane elements*”, Desalination, Vol. 110, pp. 287-299, September 1997.
- [19] Q. Yang, A. Drak, D. Hasson, and R. Semiat, “*RO module RTD analyses based on directly processing conductivity signals*”, Journal of Membrane Science, Vol. 306, pp. 355-364, September 2007.
- [20] González-García, J., Montiel, V. and Aldaz, A.; *Industrial Engineering Chemical Research.*, **37** (1998) pp. 4501-4511