

Cálculo para el escalado de un sistema de tratamiento para efluentes con complejos ferrocianurados empleando Oxidación Avanzada (UV-ozono) y un lecho de zeolita modificada

Sergio Hanela¹, Jorge Durán¹, Silvia Jacobo²

¹ Programa de Tecnología de Tratamiento (PTT), Centro de Tecnología del Uso del Agua (CTUA), Instituto Nacional del Agua (INA), ² Departamento de Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires – Instituto de Tecnologías y Ciencias de la Ingeniería (INTECIN)

shanela@ina.gob.ar

RESUMEN: El cianuro es utilizado actualmente en procesos industriales de tratamiento de superficies (galvanoplastia). Considerando que estos procesos se realizan por vía húmeda, el cianuro suele encontrarse en sus efluentes líquidos de donde debe ser removido previamente al vuelco de los mismos a colectoras o cuerpos de agua, a fin de satisfacer los valores requeridos por la normativa. El tratamiento más empleado en Pequeñas y Medianas Empresas (PyMES) nacionales para remover cianuro de sus efluentes líquidos es la cloración alcalina. Este método, entre otras desventajas, resulta incapaz de eliminar los complejos que el cianuro forma al combinarse con algunos metales disueltos, como por ejemplo el hierro, proveniente de las propias piezas procesadas.

En trabajos anteriores, se ensayó la remoción de hierro y cianuro de un efluente sintético que contenía 13 mg/L de Hexacianoferrato (II) de Potasio ($K_4[Fe(CN)_6]$), utilizando un reactor UV-ozono seguido por un lecho de zeolita modificada. En un prototipo piloto, se procesó un caudal de 3,5 L/h del efluente sintético indicado, logrando remover el 69% del cianuro y el 56% del hierro presente inicialmente en el mismo.

A partir de los datos experimentales obtenidos previamente, en este trabajo se presenta el procedimiento de cálculo para el escalado del sistema con vistas a su aplicación industrial. A tal fin, se plantea el caso de un proceso industrial de cobreado electrolítico, se estiman los caudales y las concentraciones de cianuro generadas y se procede a dimensionar el sistema de tratamiento requerido para procesar 39 L/h de efluente. En el trabajo se detallan las suposiciones adoptadas, que deberán verificarse previamente al desarrollo de un sistema a escala real, así como los criterios adoptados para el escalado de cada etapa del tratamiento. Finalmente se propone un diseño del sistema de tratamiento completo, exponiendo las condiciones operativas del mismo.

INTRODUCCIÓN

La utilización de baños cianurados para el tratamiento de piezas en industrias metalmecánicas y de galvanoplastia es práctica común debido a la facilidad de este compuesto para formar iones complejos con diversos metales. Si bien existen actualmente alternativas comerciales de cincado y otros recubrimientos libres de cianuro, aún siguen empleándose en muchas industrias los baños cianurados para operaciones de cobreado, latonado y de recubrimiento con oro y plata.

Cuando el cianuro entra en contacto con metales presentes en los baños de galvanizado en forma de cationes disueltos (Me^{n+}), se originan complejos de coordinación metalo-cianurados (Ec.1). Dependiendo del metal en

cuestión y de su estado de oxidación, estos complejos presentan distintos grados de estabilidad. Los complejos medianamente estables, por ejemplo algunos de los formados a partir de cobre, níquel, plata, cinc y cadmio, son llamados complejos disociables en ácido débil (WAD, por sus siglas en inglés Weak Acid Dissociable) a valores de pH entre 4 y 6. Los complejos más estables, entre los que se encuentran aquellos generados a partir de metales como el hierro, cobalto, platino y oro sólo se disocian bajo condiciones más extremas de pH, y/o en presencia de ciertos catalizadores. También está comprobado que la luz solar es capaz de disociar algunos de estos complejos fuertes, como los del hierro, liberando el cianuro contenido en ellos, fenómeno que ocurre parcialmente cuando estas soluciones alcanzan cuerpos de agua superficiales (Van Grieken et al., 2005; M. Samiotakis et al., 2004; Young et al., 1995). Los complejos ferrocianurados también resultan comunes en los efluentes de procesos de endurecido de metales ferrosos por cementación y pueden encontrarse en descargas de procesos de gasificado de carbón, reducción de alúmina, incineración de residuos y minería, entre otras actividades.



Los efluentes que contienen cianuro, son tratados habitualmente por cloración alcalina que oxida el cianuro a cianato y luego a nitrógeno y dióxido de carbono (Dzombak et al., 2006). Este proceso debe llevarse a cabo bajo condiciones controladas de pH y potencial de óxido-reducción (ORP) a fin de evitar el desprendimiento de gases tóxicos como el cloruro de cianógeno (CNCl) o el cianuro de hidrógeno (HCN). Aunque la cloración alcalina resulta efectiva para tratar efluentes con cianuro libre, esta técnica no es capaz de remover el cianuro que se encuentra complejado con hierro y requiere condiciones especiales (mayores tiempos, dosis más agresivas, etc.) para los casos en que el cianuro se encuentra complejado con otros metales (Gallerani et al., 2000; McGivney et al., 1984; Scott et al., 1984; Van Grieken et al., 2005; Young et al., 1995). Consecuentemente, un efluente tratado por cloración aún puede contener cantidades significativas de cianuro que excedan los límites de vuelco establecidos por normativas locales (Resolución SAyDS 799/99, Resolución ACUMAR 1/2007). Aunque ciertas legislaciones, como la de la Provincia de Buenos Aires (Resolución ADA 336/03), no discriminan entre cianuro libre y complejado, tanto la legislación nacional (Res 799/99) como la vigente en el ámbito de la cuenca Matanza-Riachuelo (Res 1/2007) establecen límites de 0,1 mg/L de cianuro libre (destruible por cloración) y de 1 mg/L de cianuro total en líquidos residuales vertidos a redes colectoras cloacales, colectoras pluviales y cuerpos de agua.

Los procesos avanzados de oxidación comenzaron a desarrollarse en los años 80 como respuesta a la necesidad de degradar compuestos recalcitrantes, presentes principalmente en efluentes de origen industrial. En esta categoría se engloban diversos sistemas químicos y fotoquímicos, capaces de generar en el seno del líquido a tratar, radicales $\cdot\text{OH}$ dotados de un elevado potencial de oxidación. Una de estas técnicas consiste en la combinación de radiación ultravioleta (UV) con ozono (O_3), que puede obtenerse in-situ a partir del oxígeno ambiental. Paralelamente al elevado potencial oxidante obtenido por los radicales $\cdot\text{OH}$, ciertos rangos de radiación UV (254 nm, 365 nm) también resultan capaces de disociar los complejos ferrocianurados liberando el cianuro contenido en ellos (Van Grieken et al., 2005; Shirom et al., 1971). El cianuro disociado, puede ser oxidado rápidamente por acción de los radicales $\cdot\text{OH}$ mientras que el hierro

remanente en el líquido puede removerse, para evitar su recombinación con cianuro libre al recircular, mediante una etapa posterior con un lecho fijo de zeolita modificada con óxidos de manganeso.

Si bien hay numerosos autores que reportan la efectividad de estos sistemas a escala laboratorio, sus aplicaciones a escala real son aún escasas y prácticamente inexistentes en la región (Gernjak et al., 2006; Domènech et al., 2001). Es por esto que se considera necesario el desarrollo de procedimientos de cálculo que faciliten el escalado de los Procesos Avanzados de Oxidación a fin de extrapolar los resultados de laboratorio/piloto a escalas de aplicación real. En este trabajo se presenta un procedimiento sencillo para obtener un dimensionamiento preliminar del sistema UV-ozono, mencionando aquellos aspectos que se consideraron relevantes y discutiendo brevemente las consideraciones adoptadas.

Resultados previos obtenidos en un prototipo de laboratorio

El prototipo utilizado se esquematiza en la Figura 1. Para la etapa UV/O₃ se empleó un reactor tubular de 12 cm de diámetro con una lámpara UV de mercurio a baja presión (emisión en 253,7 nm), cuya distribución de flujo resultó similar a la de un tanque idealmente agitado (Hanela, 2009). El generador de ozono se alimentó con Oxígeno 99,5% y el caudal de gas ozonizado fue de 1,2 L/min. Las características de la columna rellena se detallan en la Tabla 1.

Se procesó un efluente sintético preparado a partir de hexacianoferrato (II) de potasio (K₄[Fe(CN)₆]), en agua previamente alcalinizada con hidróxido de sodio (NaOH) 0,1 M a un pH de 13,5±0,1. El reactor se operó durante dos horas en modo discontinuo previamente a comenzar a alimentar la columna, a fin de proporcionar al líquido contenido en él, un tiempo de residencia similar al que tendría al activar la circulación continua. Luego, se hizo circular un caudal de 58 ml/min (3,48 l/h) a través del sistema experimental (Figura 1). El tratamiento en modo continuo se llevó a cabo durante dos horas. Hacia el final del ensayo las concentraciones de analitos presentaron valores constantes en el tiempo indicando que se habría alcanzado un estado estacionario. Durante los ensayos, se midió pH, potencial de óxido-reducción (ORP) en el reactor y se determinaron las concentraciones de hierro (soluble y total) y de cianuro (libre y total) sobre muestras tomadas en la descarga del reactor y de la columna rellena, además de muestras del líquido alimentado. Mayores detalles del prototipo, el procedimiento experimental y los valores temporales obtenidos pueden consultarse en trabajos previos (Hanela, 2009; Hanela et al., 2012). Los resultados obtenidos en el prototipo de laboratorio, una vez alcanzado el estado estacionario, se resumen en la Tabla 2.

Tabla 1 – Características de la columna rellena

Volumen de líquido	296 ml (porosidad estimada en 0,4)
Distribución del flujo	Similar a un Flujo Pistón, estudiado en (Hanela, 2009)
Dirección de flujo	Ascendente
Material de soporte	Zeolita natural del tipo Clinoptilolita ; Cristalinidad por DRX >80% ; ~66% aluminatos, ~13% silicatos
Tamaño de partículas	Entre 2 y 4mm
Proceso de modificación con Manganeso (Wada et al., 2005; Hanela, 2009)	Fijación de Mn ²⁺ por intercambio iónico; Oxidación con KMnO ₄ a 95°C; Secado en mufla a 210°C

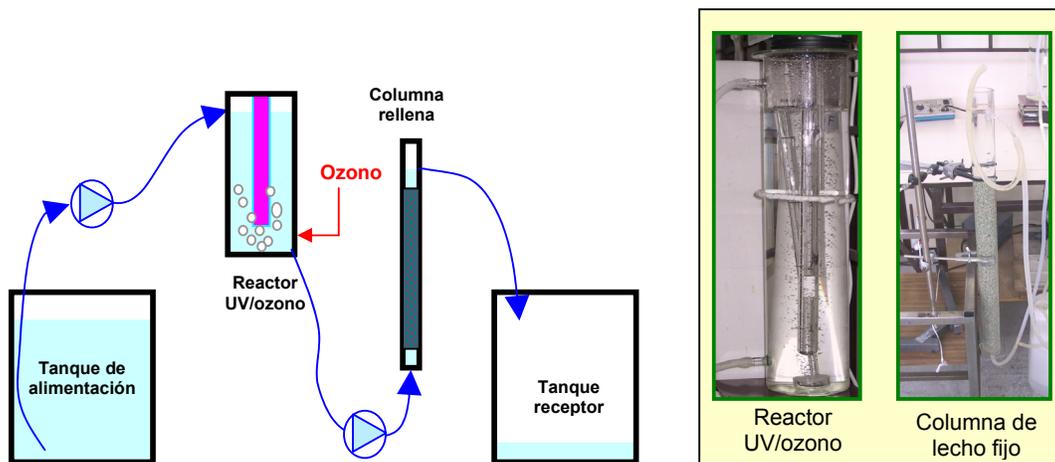


Figura 1.- Esquema e imágenes del dispositivo experimental

Tabla 2.- Concentraciones de hierro y cianuro en diferentes puntos del sistema experimental (en estado estacionario)

Nota: El balance cierra en forma aproximada debido a la incerteza propia de las determinaciones analíticas.

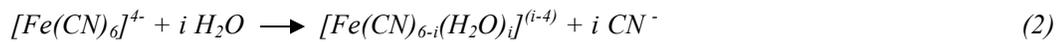
	Hierro Total	Hierro Soluble	Hierro Precipitado	Cianuro Total
	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]
Tanque de alimentación	1,9438	1,8888	0,0550	4,7162
Descarga del reactor UV/ozono	1,9575	1,0475	0,9100	1,6362
Descarga de la columna rellena	0,8813	0,7788	0,1025	1,4523

ESCALADO DEL SISTEMA PARA UNA APLICACIÓN REAL

En esta sección se presenta una aproximación preliminar al escalado del sistema experimental a un sistema de tratamiento real que reproduzca las etapas ensayadas en el laboratorio. Los resultados previos a esta etapa se presentan a continuación:

Se comprobó que todo el cianuro se encontraba complejado con hierro en el tanque de alimentación y que no existía ninguna especie insoluble en el líquido a tratar. En la descarga del reactor UV-ozono se apreció una notable disminución de la cantidad de cianuro total, observándose también la presencia de hierro precipitado en forma de sólidos en suspensión. La columna retuvo gran parte del hierro precipitado previamente más una fracción adicional e incrementó muy ligeramente la remoción de cianuro. En la descarga de la columna, todo el cianuro detectado se encontraba disuelto y complejado con hierro. La evolución de las concentraciones obtenidas en estado estacionario a lo largo del tren de tratamiento puede observarse en la Tabla 2. Los resultados observados indicarían que en el Reactor UV/ozono ocurrió la disociación del complejo (Ec.2). Los iones cianuro liberados, habrían sido posteriormente oxidados por acción del ozono y los radicales $\cdot\text{OH}$, generados a partir de la interacción UV/ozono, ocasionando la marcada disminución observada en la concentración de cianuro total. El hierro liberado por la disociación del complejo, habría precipitado

entonces en forma de hidróxido debido a la elevada alcalinidad del medio y abandonado el reactor en forma de sólidos suspendidos.



El lecho de zeolita modificada con Manganeso, prácticamente no modificó la concentración de cianuro pero retuvo el hierro precipitado en la etapa anterior más una cantidad adicional que posiblemente se haya debido a la mayor nucleación y crecimiento de los cristales previamente formados al atravesar el lecho fijo.

Para el escalado se consideró un proceso hipotético de cobreado cianurado, adoptando como base de cálculo, el procesamiento de un efluente con 5,75 mg de CN/L con un caudal de 39 l/h. Los detalles del proceso industrial considerado y las consideraciones asumidas pueden consultarse en Hanela, 2009. En este caso, la concentración final de cianuro total en la descarga deberá ser de 1 mg/L para satisfacer la normativa de vuelco (Res 799/99; Res 1/2007). Para el presente análisis no se contemplaron los límites de cianuro destructible por cloración ya que, tal como se pudo comprobar en los ensayos, todo el cianuro remanente luego del tratamiento se encuentra en formas complejas, que son las de más difícil oxidación.

Como hipótesis conservadora para el diseño, se asumió que todo el cianuro presente en el efluente a tratar se encuentra formando complejos fuertes. Al ser estos los compuestos más estables y consecuentemente más difíciles de degradar, esta hipótesis asegurará la efectividad para degradar cianuro libre o complejado con otros metales, como el cobre. Esta hipótesis debería verificarse ensayando el proceso a escala laboratorio con efluentes reales para ajustar el diseño. Aunque no se conocen los efectos de la concentración de cianuro ni la presencia de otros compuestos sobre la cinética, se asumió que la remoción porcentual observada experimentalmente (69%) se mantendría al procesar el efluente real. Algunos trabajos postulan que la oxidación con ozono es de orden cero respecto al cianuro (Carrillo et al., 2000) y otros proponen cinéticas de primer orden (Gurol et al., 1985). Esta hipótesis sería válida en el primer caso y conservadora respecto al segundo, ya que al incrementarse la concentración de cianuro, aumentaría su cinética de oxidación.

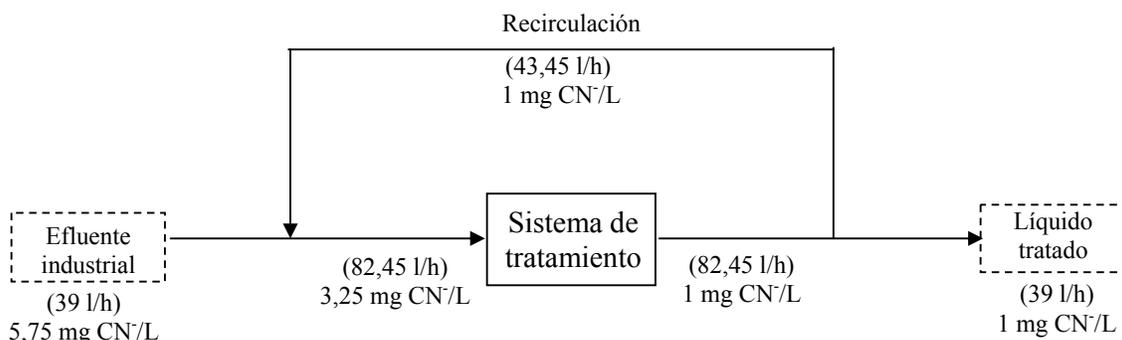


Figura 2 .- Parámetros de recirculación

Aplicando el valor de remoción porcentual obtenido experimentalmente (69%) a la concentración de alimentación (5,75 mg CN/L) se obtendría un líquido tratado con 1,77 mg de CN/L. Como esta remoción no es suficiente para alcanzar el límite de descarga requerido (1 mg/L), resultaría necesario recircular parte del líquido tratado. Los caudales y concentraciones obtenidos mediante balances de masa, se plasmaron en la

Figura 2 para el caso del sistema con recirculación. De esta forma, el reactor y la columna rellena deberían tener la capacidad suficiente para procesar 82,45 l/h de un líquido con 3,25 mg de CN⁻/L.

Se empleó un factor de escala de 25 respecto al caudal experimental (3,48 l/h) dimensionando un sistema capaz de procesar 87 l/h. Dicho sistema tendrá un factor de seguridad de 1,055 (87/82,45) respecto a la capacidad de procesamiento requerida. Si bien este factor es pequeño, se considera que ya se han tomado suficientes recaudos al diseñar para la concentración más elevada que podría presentarse durante la operación del proceso industrial, que ocurre aproximadamente cada 15 días, manteniéndose por debajo de este valor el resto del tiempo (Hanela, 2009) y también por considerar que todo el cianuro se degradará con la misma dificultad que los complejos ferrocianurados, siendo éstos los más estables y lentos de descomponer. Siguiendo el mismo criterio respecto a la concentración de cianuro en el líquido tratado, la recirculación se calculó para obtener una concentración de 1 mg CN⁻/L en la descarga. La posibilidad de recircular el líquido tratado, también dota al sistema de una mayor flexibilidad ya que ajustando el caudal recirculado se podría adaptar la operación a diferentes concentraciones de cianuro y/o caudales de líquido a procesar. Un esquema del proceso propuesto se presenta en la Figura 3.

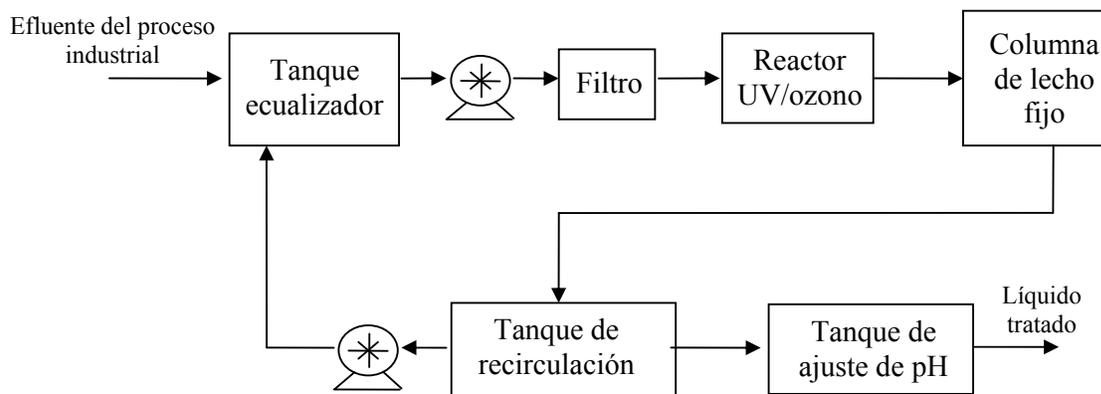


Figura 3.- Esquema del sistema propuesto

El tanque de ecualización tendrá un volumen total de 200 L. Este volumen permitiría almacenar los efluentes de 2 días de producción. En este punto se analizará periódicamente el pH y concentración de cianuro para evaluar si estos parámetros se alejan mucho de las condiciones de diseño y corregir el pH si fuera necesario. El ecualizador irá seguido de una bomba y un filtro de cartucho con 1 µm de tamaño de poro, ambos con interiores de polipropileno a fin de soportar los elevados valores de pH del líquido. El filtro tiene como finalidad eliminar los sólidos suspendidos para evitar que éstos afecten la efectividad de la radiación ultravioleta.

A.- Diseño del Reactor UV-ozono

Se procuró un diseño que se asemejara a las condiciones del sistema experimental a fin de mantener la eficiencia de remoción lograda. Las principales condiciones de diseño consideradas fueron: (A) Distribución de flujo; (B) Dosis de ozono; (C) Dosis de radiación ultravioleta y (D) Tiempo de residencia hidráulico.

A.1 - Consideraciones sobre la distribución de flujo

Mediante ensayos de estímulo-respuesta se verificó en el reactor experimental un comportamiento acorde al modelo de un tanque idealmente agitado (Hanela et al., 2009). A fin de lograr un mezclado eficiente es conveniente que los difusores ocupen la mayor superficie posible sobre la base del reactor. Paralelamente se mantuvo la relación entre altura y sección transversal del reactor a fin de preservar la similitud geométrica.

A.2 - Consideraciones sobre la alimentación de ozono

La dosis de ozono puede regularse en forma directa mediante el ajuste del voltaje aplicado al sistema generador de ozono (Hanela et al., 2012). No obstante, también deben considerarse los efectos del caudal volumétrico de gas a ozonizar y de la composición inicial del mismo, que puede ser aire u oxígeno. Todos estos parámetros podrían afectar la eficiencia de transferencia del ozono de la fase gaseosa a la líquida que puede representarse mediante el coeficiente conocido habitualmente como K_{LA} (Welty et al., 1982; Gurol et al., 1982; Eckenfelder, 1989). Otra variable que afecta el K_{LA} , es el tamaño de burbujas. Durante los ensayos se utilizó un difusor de vidrio fritado que seguramente haya generado burbujas de mayor tamaño que las que podrían obtenerse con un sistema comercial. En el diseño a escala industrial se podrían emplear difusores de membrana especiales, difusores de acero inoxidable sinterizado o bien, difusores de vidrio fritado. Se adoptó una posición conservadora asumiendo una misma eficiencia de transferencia del ozono en el sistema experimental y el escalado. Esta suposición deberá verificarse empíricamente con el sistema real a fin de asegurar la misma concentración de ozono en fase líquida que se obtiene con el reactor experimental.

Para evitar el elevado costo derivado de la alimentación del sistema de ozonización con oxígeno, así como la peligrosidad acarreada por el empleo de gases comprimidos, se optó por alimentar el sistema con aire ambiente, previamente filtrado. Muchos ozonizadores comerciales utilizan aire como insumo. Como el aire está compuesto por un 21% de oxígeno, se requerirá aumentar el caudal de gas que circula por el dispositivo ozonizador para lograr el mismo caudal de oxígeno. El caudal de aire necesario deberá ser determinado por el fabricante de sistemas de ozonización, quién también determinará los valores de voltaje, corriente eléctrica y dimensiones del arco voltaico necesarios para obtener el caudal másico de ozono especificado. El aumento de caudal gaseoso introduciría una mayor agitación en el reactor. De observarse un detrimento del K_{LA} por efecto de la dilución del ozono en la fase gaseosa, deberán realizarse los ajustes necesarios (incremento de la dosis de ozono y/o mejora de la transferencia de masa mediante un sistema de difusión optimizado) a fin de mantener la concentración de ozono en la fase líquida. Se estima que el incremento en el flujo gaseoso no

afectaría significativamente la incidencia de la radiación UV, aunque todas estas suposiciones también deberán verificarse experimentalmente.

A.3 - Consideraciones sobre la dosis de radiación UV

Al seleccionar una lámpara ultravioleta para tratamiento de aguas, se especifican la intensidad de radiación y la dosis. La primera de estas variables se mide en unidades de potencia/superficie, habitualmente $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ y es característica de cada lámpara UV. La energía radiante recibida por un elemento de superficie unitaria varía con la distancia a la fuente. La dosis de radiación ultravioleta a la que se someterá la corriente líquida, se mide en unidades de potencia x tiempo/superficie, $\mu\text{W seg} / \text{cm}^2$ (Solsona et al., 2002), considerando el tiempo de residencia hidráulica en el reactor. Se adoptó la dosis de radiación como parámetro de diseño por ser el empleado habitualmente para el diseño de sistemas de tratamiento de aguas (generalmente para desinfección) por radiación UV.

No se prestará especial atención al consumo energético de las lámparas UV ya que, al igual que el consumo del generador de ozono, es completamente desestimable frente al consumo eléctrico de las cubas de electrodeposición del proceso de galvanizado.

A escala comercial, pueden encontrarse las lámparas UV de mercurio a baja presión, como la empleada en el laboratorio, con intensidades que oscilan entre 50 y 300.000 $\mu\text{W} / \text{cm}^2$ y longitudes que van desde los 25 cm hasta los 2 m, siendo las más comunes aquellas que presentan potencias de entre 3.000 y 42.000 $\mu\text{W} / \text{cm}^2$. Sus longitudes oscilan entre 40 y 90 cm.

Solsona et al., 2002 recomiendan no emplear distancias de paso superiores a 7,5 cm para asegurar que toda la masa líquida sea alcanzada por la radiación en aguas con turbiedades inferiores a 5 Unidades Nefelométricas de Turbidez (UNT). Esta distancia debe reducirse aún más cuando aumenta la cantidad de sólidos suspendidos y/o la turbidez del agua. Si bien la dosis total de radiación UV aplicada en el sistema experimental fue de 72 W seg / cm^2 , este valor solamente sería exacto si todo el líquido hubiese circulado sobre la superficie de la lámpara. La radiación recibida por un volumen diferencial de líquido, decrecerá a medida que este se aleje de la lámpara. Para obtener la dosis efectiva sobre el líquido a procesar, deberá afectarse la dosis total por un factor que considere la eficiencia de penetración de la radiación en el seno del líquido. Dicha penetración, dependerá de características tales como turbidez, presencia de sólidos u otros componentes que absorban o dispersen la radiación en el seno del líquido. A fin de obtener una estimación aproximada de la dosis efectiva, se emplearon datos orientativos de penetración obtenidos para UV-C en criaderos de peces (Uvsterilizerreview, 2009). Procesando numéricamente estos datos (Hanela, 2009) en función del espesor de líquido entre la lámpara y la pared del reactor, se estimó el factor de penetración promedio del sistema experimental en 48%. Aplicando esta corrección por penetración, se concluyó que la dosis efectiva empleada en el sistema experimental fue de 34,6 W seg / cm^2 .

A.4 - Consideraciones sobre el tiempo de residencia hidráulico

El tiempo de residencia hidráulico se consideró como una variable principal para realizar el cambio de escala. A fin de asegurar una remoción porcentual igual o superior a la del sistema experimental se buscó mantener, como mínimo, el mismo tiempo de residencia empleado. Se presume que un incremento en el tiempo de residencia no debería empeorar la eficiencia del tratamiento ya que no se encontraron referencias acerca de la reversibilidad de la reacción de oxidación del cianuro.

A.5 - Diseño y dimensionamiento del reactor UV/ozono

Para simplificar la construcción del dispositivo se optó por un diseño de base rectangular. Resultó necesario determinar el número de difusores y de lámparas UV así como su distribución en el reactor escalado. Para lograr una interacción óptima entre el ozono y la radiación UV, maximizando la formación de radicales OH \cdot , resulta conveniente colocar los difusores debajo de las lámparas de forma que las burbujas de gas ozonizado asciendan a través del líquido bordeando la superficie de la lámpara. Consecuentemente es conveniente emplear la misma cantidad de lámparas que de difusores. Se dividió conceptualmente la base del reactor en cuadrados iguales. Cada uno de estos cuadrados se extendió verticalmente hasta el extremo superior del reactor determinando una “celda conceptual” provista de un difusor centrado en su base y una lámpara UV centrada longitudinalmente en su tapa y recorriéndola en forma vertical. Un esquema de este concepto puede observarse en la Figura 4. A fin de minimizar el número de lámparas necesarias se procuró que las bases de las celdas sean lo más extensas posibles, manteniendo la restricción mencionada anteriormente de evitar puntos alejados en más de 7,5 cm de una lámpara. En la Figura 4.c se esquematiza la base de una celda, con lados de 11,7 cm.

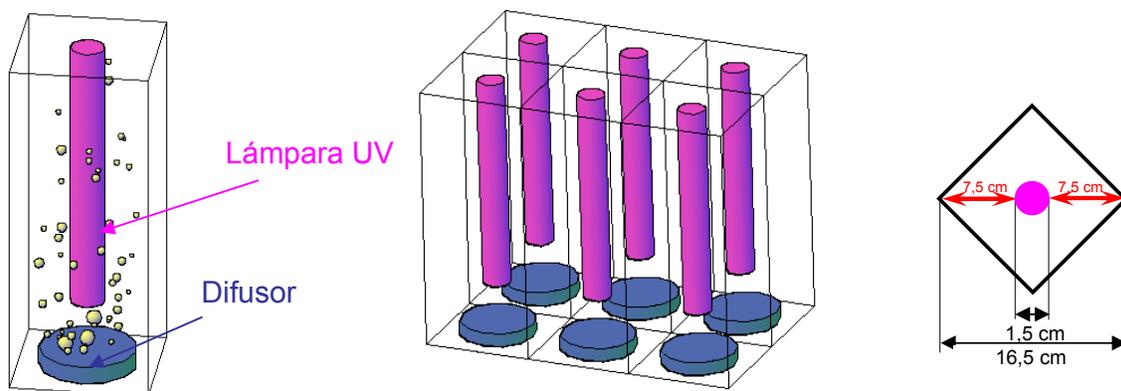


Figura 4.- Celda conceptual unitaria (4.a), Esquema de un reactor formado por seis celdas conceptuales (4.b) y Diagrama de la base de una celda conceptual, rotada 45° (4.c)

Las variables a determinar para el dimensionamiento serán: (A) Número y configuración de las celdas (B) Potencia de cada lámpara (C) Caudal de gas ozonizado (D) Concentración de ozono en el gas.

El factor de penetración del sistema a escala se estimó en 37% empleando un método similar al mencionado para el reactor experimental, que se detalla en Hanela, 2009. Para obtener la misma dosis efectiva se requerirá entonces una dosis total de 93,4 W seg / cm 2 .

Se empleó la misma dosis de ozono empleada en el sistema experimental (51,7 μg de ozono / mL de líquido procesado) requiriendo para ello un caudal másico de 4,265 g O_3 / hora. En este caso, el generador de ozono se alimenta con aire en vez de oxígeno puro, como ocurría en el sistema experimental.

Considerando el tiempo de residencia deseado (1,25 horas) y el caudal a procesar (82,45 L/h) se adoptó un volumen efectivo de líquido en el reactor de 103 L. Para establecer el número de celdas conceptuales a utilizar, es necesario determinar la altura de las mismas. La mayoría de las lámparas empleadas para el tratamiento de aguas tiene longitudes de entre 30 y 90 cm. En este caso, se optó por emplear lámparas de 80 cm de longitud y 6.000 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ de intensidad. La altura total adoptada para cada celda conceptual fue de 86 cm. Los 6 cm de distancia entre la lámpara y la base del reactor se utilizarán para colocar el difusor a través del cual se inyecta el gas ozonizado. Los difusores comerciales, habitualmente tienen conexiones inferiores por lo que se previó espacio suficiente para la colocación de un difusor de 2 cm de altura con un espacio de conexionado estimado en 3 cm. El volumen total de cada celda conceptual resultó entonces de 11,77 litros. Para calcular el volumen efectivo de líquido, es necesario estimar el volumen ocupado por la lámpara UV y el difusor. Aproximando la geometría de la lámpara UV a un cilindro de diámetro 1,5 cm y longitud 80 cm, cada una ocupa un volumen de 0,14 L. Realizando un cálculo similar para los difusores (diámetro=6 cm y longitud 2 cm) y desestimando el volumen ocupado por el conexionado, cada uno ocupa 0,05 L. Consecuentemente, el volumen útil de cada celda conceptual será de 11,58 litros. Para alcanzar el volumen total requerido (103 L) se requieren 9 celdas. Para evitar que el flujo se asemeje a un flujo pistón, se evitaron geometrías alargadas. Empleando una configuración de 3 filas y 3 columnas de celdas se obtiene un diseño compacto y de base cuadrada.

La intensidad total de radiación UV será 54000 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$. Multiplicando este valor por el tiempo de residencia hidráulico (1,25 h), se obtiene una dosis de radiación sobre el líquido de 245,5 Wseg/cm^2 . Aunque este valor excede ampliamente la dosis requerida (93,4 Wseg/cm^2), no se emplearon lámparas de menor intensidad por ser dificultosas de conseguir en forma estandarizada. Tampoco se redujo la longitud de las lámparas ya que esto requeriría más unidades, incrementando los costos de instalación y reemplazo de lámparas. Se considera que un exceso en la potencia UV irradiada no afectaría negativamente la reacción y hasta podría resultar en una mejora de su eficiencia, proveyendo en tal caso un factor de seguridad adicional en el diseño. Si bien el diseño propuesto satisface la dosis de radiación establecida como criterio de escalado, la longitud de las lámparas, así como la geometría del reactor difiere del sistema experimental y esto posiblemente modifique las características de irradiación sobre la masa total del líquido. Como se desconoce la influencia detallada de estas modificaciones sobre la reacción, sería recomendable ensayar la efectividad de remoción a escala banco, con una lámpara similar a las seleccionadas para el diseño, previamente a la construcción del reactor. Las dimensiones finales del reactor, se presentan en la Figura 5.

El reactor será construido en acero inoxidable. Según bibliografía técnica (Pohjanne, 2003) y la experiencia propia, el acero inoxidable 316 presenta una buena resistencia a la corrosión en atmósferas de ozono gaseoso. Una alternativa más segura para evitar la corrosión es recubrir internamente el reactor con

planchuelas de polímeros resistentes al ozono y a los medios alcalinos (Polietileno de alta densidad –HDPE–, o teflón). En este caso, debe prestarse especial atención a las juntas y a las conexiones de los accesorios ya que en caso de pérdidas, es más dificultoso visualizar los puntos de oxidación. Los difusores se encontrarán sujetos a la cañería de alimentación del ozono gaseoso, también realizadas en AISI 316. Las lámparas UV penderán de la cubierta superior del reactor. El conexionado eléctrico de las lámparas UV, se aislará del ozono mediante el empleo de tubos de acero inoxidable 316 (Solsona et al., 2002) o HDPE y el sistema electrónico que regula su operación, se montará en una caja adosada externamente para resguardarlo del ozono y los aerosoles generados en el reactor. Las juntas del sistema aislante deberán practicarse con o-rings, juntas y selladores resistentes al ozono (como mezclas etileno-estireno, HDPE, Teflón, entre otros).

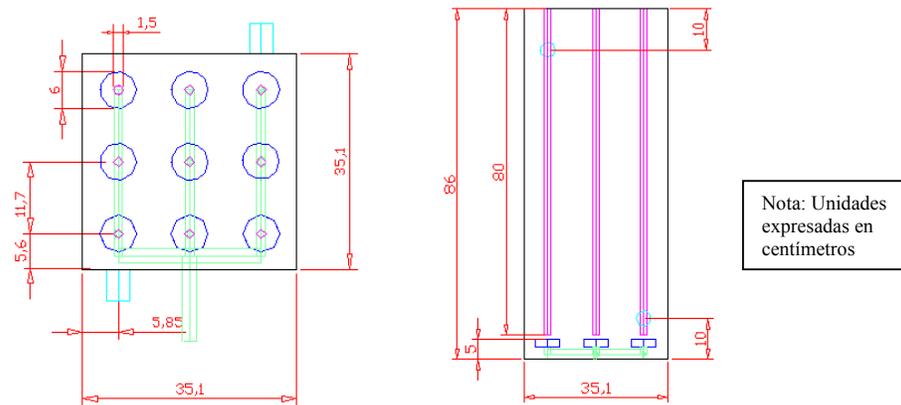


Figura 5.- Dimensiones del reactor escalado: Vista Superior (5.a) y Vista Frontal (5.b)

Se propuso como cubierta superior una estructura abierta cuyo principal objetivo será constituir el sostén de las lámparas UV. Este diseño permitirá el escape de la corriente gaseosa, una vez que ésta haya atravesado la columna líquida. Para evitar la descarga de ozono remanente en la fase gaseosa (no transferido al líquido) al medio ambiente, el reactor contará con una campana, un filtro de carbón activado, donde las trazas de ozono se convierten en oxígeno y extracción forzada. El extractor estará corriente abajo del lecho de carbón activado para protegerlo del posible ataque químico del ozono. Un esquema del sistema de extracción propuesto puede apreciarse en la Figura 6. Para evitar la humidificación del filtro, podría requerirse el agregado de un removedor de niebla (demister) previamente al lecho fijo de carbón activado. En la Tabla 3 se comparan las características del reactor experimental con la propuesta de escalado.

B.- Diseño del lecho fijo

Al referirse al diseño de los sistemas de adsorción, las referencias consultadas (Eckenfelder, 1989; Lankford et al., 1990) focalizan sus métodos en el dimensionamiento de la longitud del lecho y en la búsqueda de un valor óptimo del tiempo de operación disponible antes de que sea necesario regenerar o sustituir el relleno del lecho. El dimensionamiento del lecho también debe relacionarse con el caudal másico a fin de proporcionar un tiempo de contacto suficiente para que ocurra la retención de contaminantes (Metcalf & Eddy, 1991). De los trabajos de Komegay, 1987 y Westerhoff, 1987 se extrajeron algunos de los principales parámetros de diseño a considerar para lechos de adsorción: (A) Volumen de lecho, que se determina en función del tiempo de operación deseado entre regeneraciones. (B) Configuración general del sistema (una o

varias columnas, serie o paralelo). (C) Carga superficial. (D) Número de Reynolds modificado para lechos rellenos. (E) Tiempo de residencia. Análisis más detallados de estas y otras variables de diseño pueden consultarse en la bibliografía (Eckenfelder, 1989; Metcalf&Eddy, 1991; Lankford et al., 1990; Komegay, 1987 y Westerhoff, 1987) y los valores de referencia adoptados, se discutieron detalladamente en un trabajo previo (Hanela, 2009). Como el material de relleno propuesto es el mismo empleado en el sistema experimental, se consideró que la porosidad (\square) se mantendría en un valor cercano a 0,4 y el diámetro de partícula (DP) en 3 mm. También se intentó conservar la relación longitud/diámetro = 13,7 para mantener la proporción geométrica del lecho.

Tabla 3.- Comparación entre el reactor UV/O₃ experimental y el diseño en escala

	Diseño en escala	Reactor experimental		
Características de cada lámpara UV	Diámetro	1,5	cm	
	Longitud	80	cm	
	Fracción sumergida	100	%	
	Intensidad total	6.000	16.000	\square W/cm ²
	Distancia máxima de pasaje del líquido	7,5	5,25	cm
	Potencia total irradiada por la fracción sumergida	2,26	1,76	W
Características del conjunto de lámparas UV	Número de lámparas	9	1	
	Intensidad total	54.000	16.000	\square W/cm ²
	Intensidad efectiva	19.980	7.680	\square W/cm ²
	Dosis de radiación UV total	245,5	72	W seg / cm ²
	Dosis de radiación UV efectiva	90,8	34,6	W seg / cm ²
	Factor de penetración considerado	37	48	%
Reactor	Potencia total irradiada por la fracción sumergida	20,34	1,76	W
	Geometría	Rectangular	Cilíndrica	
	Volumen total	106	4,5	L
	Volumen efectivo	104	4,3	L
	Altura de columna líquida	86	44	cm
	Caudal a procesar	82,45	3,48	L/h
	Tiempo de residencia hidráulico	1,26	1,25	Horas
Sistema de provisión de ozono	Material constructivo	Acero 316	Vidrio	
	Gas de alimentación	Aire	Oxígeno	
	Número de difusores	9	1	
	Dosis de ozono	52	52	mg/L procesado
	Caudal másico de ozono	4300	181	mg/h

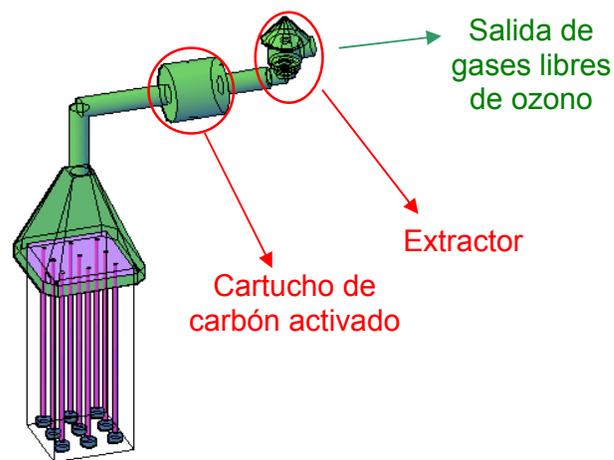


Figura 6.- Esquema del sistema de extracción de gases residuales

El diseño intentó reproducir aproximadamente los valores de las últimas tres variables listadas (G, Re, \square) y en base a dichos valores, determinar la configuración general del sistema, la altura y el diámetro del lecho. La altura y el diámetro determinarán el volumen de lecho a emplear. En este caso se desconoce cuánto

líquido puede procesarse hasta la saturación del relleno. En un ensayo efectuado con hierro libre (Hanela, 2009), se procesaron 30 L de efluente con una concentración de hierro 10 veces superior a la empleada en el resto de los ensayos sin observarse signos determinantes de saturación completa para 654 mL de lecho. Podría considerarse que el mismo volumen de lecho sería capaz de procesar un caudal 10 veces mayor (300 L/h) del líquido con la concentración de hierro estudiada inicialmente sin que el relleno se sature. Contemplando que muchas PyMES del sector galvanotécnico dedican los días sábados a tareas de mantenimiento con planta detenida, se adoptó una frecuencia de regeneración semanal como mínimo. En las Tablas 4 y 5 se presentan los parámetros operativos del prototipo y los deseables en el sistema escalado.

Tabla 4.- Parámetros operativos empleados en el sistema experimental

Parámetro	Algoritmo de cálculo	Símbolo	Unidades	Valor
Caudal másico	$Q \times \square$	F	kg/seg	0,000967
Carga superficial (respecto a sección completa, sin considerar porosidad)	F / At	G	kg/(seg m ²)	0,7
Reynolds	$Dp \times G / \square$	Re		2,2
Tiempo de residencia en lecho vacío	V / Q	$\square EF$	min	12,8
Tiempo de residencia efectivo	$V \times \square / Q$	$\square LV$	min	5,1

Tabla 5.- Parámetros deseables de diseño

Parámetro	Valor	Unidades
Tiempo operativo entre regeneraciones	> 40	horas
Caudal a procesar	82,5	L/hora
Capacidad entre regeneraciones	462	L efluente / L lecho
Relación longitud / diámetro (L/D)	13,7	-----
Carga superficial (respecto a sección completa)	0,7	kg/(seg m ²)
Reynolds	2,2	-----
Tiempo de residencia efectivo	5,1	min

A medida que se aumenta el número de columnas en paralelo, manteniendo la relación L/D, se reduce el diámetro requerido para alcanzar la carga superficial deseada mientras que se obtiene una disminución del tiempo de residencia. Para alcanzar valores de diseño iguales a los del sistema experimental se requerirían 24 columnas en paralelo de iguales dimensiones, lo cual resultaría sumamente antieconómico además de aumentar la cantidad de conectores, válvulas y puntos de pérdida, así como la necesidad de mantenimiento. En la Tabla 6 se presentan los parámetros constructivos necesarios para mantener la carga superficial en valores cercanos a 0,7 kg/m²seg en función del número de columnas en paralelo a emplear. Al reducir el número de columnas, se incrementa el volumen de lecho, y consecuentemente el tiempo de residencia. Un mayor tiempo de residencia no debería tener efectos adversos sobre el tratamiento, pero el aumento de volumen del lecho incrementaría el costo de inversión, por requerir más relleno, y dificultaría la manipulación de los equipos.

El número de columnas a utilizar puede establecerse en base a la relación entre el costo de inversión y el costo operativo. En este caso, se optó por un sistema de cuatro columnas en paralelo por considerar que al agregar más columnas no se obtendrían reducciones tan significativas en el volumen total de lecho. El tiempo máximo entre regeneraciones resultó ser de 6 semanas.

Tabla 6 –Parámetros en función del número de columnas en paralelo, manteniendo la carga superficial constante

Nº de columnas	Volumen lecho (cada columna)	Longitud	Diámetro	Volumen total de lecho	Carga superficial	Tiempo de residencia efectivo
	L	m	cm	L	kg/m ² seg	min
1	85,8	2,73	20	85,8	0,73	25
2	29,4	1,91	14	58,8	0,74	17
4	10,7	1,36	10	42,8	0,73	12,5
10	2,7	0,86	6,3	27	0,74	7,8
24	0,74	0,56	4,1	17,76	0,72	5,1

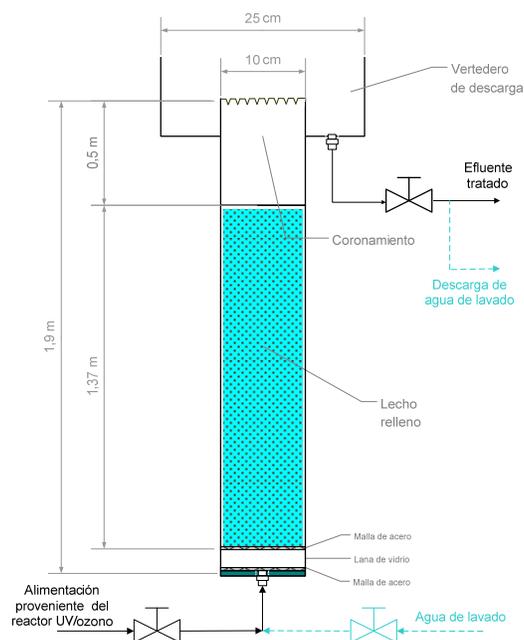
B.1 - Sistema de regeneración

Para regenerar el lecho se lo lava con agua a fin de remover los sólidos retenidos. El agua se alimenta por el extremo inferior de la columna y se emplean caudales capaces de fluidizar el lecho. Si fuera necesario, puede acompañarse con burbujeo de aire para facilitar la fluidización, sin necesidad de utilizar caudales muy grandes de líquido. Midiendo la concentración de cianuro en el líquido descargado y se decide si la corriente podría circularse al tanque pulmón para su tratamiento o volcarse a la descarga. Durante el lavado, se prevé analizar la descarga hasta ausencia de cianuro y posteriormente rellenar la columna con agua ligeramente acidificada para remover los metales fijados al lecho, verificando la ausencia de cianuro en el sistema previamente a la acidificación.

B.2 - Diseño de la columna

Las columnas tendrán las características detalladas en la Figura 7. Para la descarga, que se hará por el extremo superior, se ideó un vertedero concéntrico a la columna que recibe el líquido por el desborde de la envolvente principal de la columna mediante un vertedero con ranuras en V distribuidas uniformemente en coronamiento. Este vertedero tiene un objetivo múltiple: (A) Evitar la conexión de en accesorio roscado a la envolvente cilíndrica de la columna. (B) Contener el líquido que pudiera rebalsar durante el proceso de regeneración del lecho, permitiendo trabajar con una menor altura de coronamiento en la columna. (C) Facilitar la colocación de un tamiz para contener posibles fugas de sólidos por la fluidización del lecho durante la regeneración. (D) Permitir un acceso cómodo para destapar la conexión en caso que alguna partícula del lecho la obstruya durante la operación.

La envolvente podría realizarse en acrílico, que en el laboratorio demostró una buena performance, o en acero inoxidable. En caso de usar acrílico, se podrá usar un espesor de 5mm para el cuerpo principal y 7mm para la base, por estar sometida a mayor presión por la columna de líquido. Las conexiones pueden ser de plástico (HDPE) o acero 316, roscadas y selladas al cuerpo principal de la columna.



Nota: La figura es ilustrativa y no fue realizada a escala

Figura 7.- Diseño de las columnas de lecho fijo

CONCLUSIONES

El procedimiento de cálculo presentado permitió efectuar un diseño preliminar del sistema que podría aplicarse a escala real para reproducir los resultados obtenidos en los ensayos a escala laboratorio. Aunque el resultado obtenido es una primera aproximación, que requerirá ajustes y verificaciones ulteriores, los resultados obtenidos para el dimensionamiento del dispositivo a escala indican que se trata de dimensiones y características totalmente factibles de ser realizadas y aplicadas en el mercado local. A lo largo del trabajo se mencionaron aquellas consideraciones adoptadas y aquellos puntos que será deseable verificar, mediante pilotos de escala intermedia o ensayos específicos, previamente a la construcción del sistema final para ratificar o rectificar las eficiencias de remoción previstas en el diseño.

Agradecimientos. A Anibal Zanini, de la FI-UBA, por la colaboración en el modelado fluidodinámico del sistema. A E. Miró, V. Milt, M. A. Ulla y N. Drieiling, de la UNL, por la caracterización de las zeolitas modificadas.

BIBLIOGRAFÍA

- Carrillo-Pedroza F.R., Nava-Alonso F. y Uribe-Salas A., 2000, Cyanide oxidation by ozone in cyanidation tailings: Reaction kinetics - Minerals Engineering, 13, 5, pp. 541-548
- Domènech X., Jardim W.F. y Litter M.I., 2001, Eliminación de Contaminantes por fotocatalisis heterogénea, Cap I, Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes – Ed.M.A.Blesa – Red CYTED VIII-G
- Dzombak D., Ghosh R.y Wong-Chong G., 2006, Cyanide in water and soil – Chemistry, Risk and Management, CRC press, Taylor & Francis Group
- Eckenfelder W.W.Jr., 1989, Industrial water pollution control 2º edition, Mc.Graw Hill
- Gallerani P.A., Lord J., Klink K., Ferguson D., 2000, Managing Cyanide in Metal Finishing (EPA 625/R-99/009)- U.S. EPA - Office of Research and Development National Risk Management Research Laboratory Technology Transfer and Support Division

- Gernjak W., Fuerhacker M., Fernández-Ibañez P., Blanco J., Malato S., 2006, Solar photo-Fenton treatment - Process parameters and process control, *Applied Catalysis B: Environmental*, 64, pp. 121-130
- Guroi M., Singer P., 1982, Kinetics of ozone decomposition: A dynamic Approach – *Environmental Science and Technology*, 16, 7
- Guroi M., Bremen W., 1985, Kinetics and Mechanism of Ozonation of Free Cyanide Species in Water - *Environ. Sci. Technol.* 19, pp. 804-809
- Hanela S., 2009, Estudio de la tratabilidad de efluentes con complejos ferrocianurados de elevada estabilidad empleando UV-ozono, Tesis de grado de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería (UBA).
- Hanela S., Zanini A., Durán J., 2009 Modelado numérico y analítico de la distribución de tiempos de residencia en un sistema de reactores UV/ozono y lecho fijo, XIII Reunión de Trabajo en Procesamiento de la Información y Control (RPIC) – Rosario, Pcia. de Santa Fe.
- Hanela S., Durán J., Jacobo S., 2012 Experiencias en el montaje y puesta en marcha de un sistema piloto de tratamiento de efluentes líquidos empleando UV-ozono seguido de un lecho fijo de zeolita modificada, IFRH. Ezeiza.
- Kornegay B., 1987, Determining granular activated carbon process design parameters, AWWA Seminar proceedings Granular Activated Carbon Installations – Conception to operation, AWWA Conference
- Lankford P.W., Eckenfelder W.W. Jr., 1990, Toxicity reduction in industrial effluents, Ed. Van Nostrand Reinhold
- McGivney S.E., Shelton S.P., 1984, Detection and Treatment of Ferrocyanide Generated by the Photographic and Electroplating Industries, Conference on Cyanide and the Environment - Tucson, Arizona. December 1984
- Metcalf & Eddy Inc., 1991 – Wastewater engineering, Treatment, disposal, reuse, 3rd edition – Mc.Graw Hill (1991)
- Pohjanne P., Siltala M., 2003 - In-Plant Corrosion Testing in Ozone Bleaching Environments, AvestaPolarit Corrosion Management and Application Engineering, 1/2003
- Resolución 799/99, Secretaría de Recursos Naturales y Desarrollo Sustentable, Argentina
- Resolución 1/2007, Autoridad de la Cuenca Matanza-Riachuelo (ACUMAR), Argentina
- Resolución 336/2003, Autoridad del Agua, Provincia de Buenos Aires, Argentina
- Samiotakis M., Ebbs S.D., 2004. Possible evidence for transport of an iron cyanide complex by plants - *Environmental Pollution*, 127, pp.169-173
- Scott J.S., 1984, An overview of cyanide treatment methods for gold mill effluents, Conference on Cyanide and the Environment - Tucson, Arizona .December 1984
- Shirom M., Stein G., 1971, Excited State Chemistry of the Ferrocyanide Ion in Aqueous Solution II. Photoaquation - *The Journal of chemical physics*, 55, 7, pp. 3379-3382
- Shirom M., Stein G., 1971, Excited State Chemistry of the Ferrocyanide Ion in Aqueous Solution I. Formation of the Hydrated Electron, *The Journal of chemical physics*, 55, 7, pp. 3372-3378
- Solsona F.; Méndez J.P., 2002, Desinfección del agua, OPS/CEPIS/PUB/02.83, CEPIS; OPS; OMS; EPA
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (SMWW), 22th edition, APHA, AWWA, WEF, 2012
- Uvsterilizerreview, información abierta, empleada a modo orientativo, <http://www.uvsterilizerreview.com/2009>
- Van Grieken R., Aguado J., Lopez-Muñoz M.J., Marugán J., 2005. Photocatalytic degradation of iron-cyanocomplexes by TiO₂ based catalysts - *Applied Catalysis B: Environmental*, 55, pp. 201–211
- Wada H., Yanaga K., Kuroda Y., Hanela S., Hirayama Y., 2005, Recycling of wastewater containing iron-complex cyanides using UV photodescomposition and UV ozone oxidation in combination with an ion-exchange resin method – *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 78, pp. 512-518
- Westerhoff W., 1987, Design considerations for granular activated carbon facilities, AWWA Seminar proceedings Granular Activated Carbon Installations – Conception to operation, AWWA Conference
- Welty J., Wicks C., Wilson R., 1982, Fundamentos de transferencia de momento, calor y masa, Noriega editores
- Young C.A., Jordan T.S., 1995, Cyanide remediation: Current and Past Technologies, Proceedings of the 10th Conference on Hazardous Waste Research, Manhattan, Kansas, May 23–24