



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

CAMPUS D'ALCOI

Diseño de un sistema de adsorción para la eliminación de fenol presente en disolución acuosa

MEMORIA PRESENTADA POR:

María Rico Iváñez

GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA

Tutor: Salvador Cayetano Cardona Navarrete

Cotutor: César Quijada Tomás

Convocatoria de defensa: Septiembre de 2017

AGRADECIMIENTOS

A Salvador Cardona i César Quijada per guiar-me en aquest projecte.

A SRG Global Ibi S.L.U. i a la seua gent per l'oportunitat i la confiança.

A Salvador Fernández i Antonio Bornay pel dia a dia.

A les meues amigues per tots els moments compartits.

A Laura Quílez per creuar-se en el meu camí.

Als meus avis Mariu i Nelo, per la lluita i la força.

Al meu germà David i Arantxa per viure somiant.

Als meus pares Xelo i Vicent per ensenyar-me a entendre la vida.

RESUMEN

CASTELLANO:

El objetivo principal de este trabajo es diseñar un sistema de adsorción basado en columnas de lecho fijo para la eliminación de fenol presente en una disolución acuosa.

Se recopilarán datos experimentales extraídos de bibliografía correspondientes al binomio adsorbato-adsorbente y se estudiará su equilibrio. Se decidirá qué isoterma de equilibrio se ajusta mejor a los datos experimentales para obtener el valor de sus parámetros característicos. También se estudiará la cinética de adsorción para determinar el valor del coeficiente de transferencia de materia interna. Dichos parámetros, junto con otros que también sean necesarios, como el coeficiente de transferencia de materia externa, calculado a partir de correlaciones empíricas, serán implementados en el modelado matemático de la columna para obtener un diseño de la misma que cumpla satisfactoriamente con las condiciones fijadas por nuestro problema.

Finalmente, realizaremos la instalación del sistema hidráulico así como una estimación económica para conocer la viabilidad del proceso.

Palabras clave: fenol, adsorción, isotermas de equilibrio, cinética de adsorción, transferencia de materia externa, transferencia de materia interna, columna de lecho fijo, Matlab, diseño, estimación económica.

VALENCIÀ:

L'objectiu principal d'aquest projecte es dissenyar un sistema d'adsorció basat en columnes de llit fixe per a l'eliminació de fenol present en una dissolució aquosa.

Es recopilaran dades experimentals tretes de bibliografia corresponents al binomi adsorbat-adsorbent y s'estudiarà el seu equilibri. Es decidirà quina isoterma d'equilibri s'ajusta millor a les dades experimentals per obtindrè el valor dels seus paràmetres característics. També s'estudiarà la cinètica d'adsorció per a determinar el valor del coeficient de transferència de matèria interna. Aquests paràmetres, juntament amb altres que també seran necessaris com el coeficient de transferència externa, calculat a partir de correlacions empíriques, seran implementats en el modelat matemàtic de la columna per a obtindrè un disseny que siga adequat per a les condicions fixades pel nostre problema.

Finalment, realitzarem la instal·lació del sistema hidràulic així com una estimació econòmica per a conèixer la viabilitat del procés.

Paraules clau: fenol, adsorció, isotermes d'equilibri, cinètica d'adsorció, transferència de matèria externa, transferència de matèria interna, columna de llit fixe, Matlab, disseny, estimació econòmica.

ENGLISH:

The main objective of this project is to design an adsorption system based on fixed bed columns for the removal of phenol in an aqueous solution.

We will compile experimental data extracted from bibliography corresponding to the adsorbate-adsorbent binomial and its equilibrium will be studied. It will be decided which equilibrium isotherm best fits the experimental data to obtain the value of its characteristics parameters. The adsorption kinetics will also be studied to determine the value of the internal matter transfer coefficient. These parameters, together with others that are also necessary, such as the coefficient of external matter transfer, calculated from empirical correlations, will be implemented in the mathematical modeling of the column to obtain a design in order to satisfies satisfactorily with the set conditions for our problem.

Finally, we will do the hydraulic system as well as an economic estimate to know the viability of the process.

Keywords: phenol, adsorption, equilibrium isotherms, adsorption kinetics, external mass transfer, internal mass transfer, fixed bed column, Matlab, design, economic estimation.

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS	1
RESUMEN	2
ÍNDICE	4
ÍNDICE DE FIGURAS	6
ÍNDICE DE TABLAS	8
1. INTRODUCCIÓN	11
2. PROBLEMA A RESOLVER	14
3. OBJETIVO	16
4. METODOLOGÍA	17
4.1. DATOS EXPERIMENTALES	17
4.2. EQUILIBRIO	17
4.3. CINÉTICA	17
4.4. COLUMNA	17
4.5. DISEÑO DE LA COLUMNA Y DEL SISTEMA HIDRÁULICO	18
5. MODELADO MATEMÁTICO DEL SISTEMA DE ADSORCIÓN	19
5.1. EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN	19
5.1.1. ISOTERMAS DE FREUNDLICH	22
5.1.2. ISOTERMAS DE LANGMUIR	22
5.2. CINÉTICA DE ADSORCIÓN	23
5.2.1. MODELADO MATEMÁTICO DE LA CINÉTICA	29
5.3. COLUMNA DE ADSORCIÓN	35
5.3.1. MODELADO MATEMÁTICO DE LA COLUMNA	36
5.3.2. NORMALIZACIÓN DEL MODELO MATEMÁTICO	40
5.3.3. DISCRETIZACIÓN DEL MODELO MATEMÁTICO	42
5.3.4. CORRELACIONES Y NÚMEROS ADIMENSIONALES	44
6. RESULTADOS	46
6.1. EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN	47
6.2. CINÉTICA DE ADSORCIÓN	50
6.3. VALIDACIÓN DEL MODELO MATEMÁTICO DE LA COLUMNA DE ADSORCIÓN CON DATOS EXPERIMENTALES	54
6.3.1. EXPERIMENTO DE COLUMNA PARA DIFERENTES CAUDALES DE ENTRADA	60

6.3.2.	EXPERIMENTO DE COLUMNA PARA DIFERENTES ALTURAS	62
6.3.3.	EXPERIMENTOS DE COLUMNA PARA DIFERENTES CONCENTRACIONES DE ENTRADA	64
7.	DISEÑO DEL SISTEMA DE ADSORCIÓN	66
8.	REGENERACIÓN DEL CARBÓN ACTIVO	69
9.	DISEÑO DE LA INSTALACIÓN HIDRÁULICA	70
10.	ESTIMACIÓN ECONÓMICA	77
11.	CONCLUSIONES	79
12.	NOMENCLATURA	80
13.	BIBLIOGRAFÍA	82
	ANEXO I. VARIABLES PARA LA DISCRETIZACIÓN	83
	ANEXO II. DATOS EXPERIMENTALES DEL EQUILIBRIO	84
	ANEXO III. DATOS EXPERIMENTALES DE LA CINÉTICA	85
	ANEXO IV. PROPIEDADES DEL AGUA A DIFERENTES TEMPERATURAS	86
	ANEXO V. DATOS EXPERIMENTALES PARA DIFERENTES ESCENARIOS DE COLUMNA	87
	ANEXO VI. NORMATIVA	90

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura del fenol.....	11
Figura 2. Esquema del proceso de adsorción	12
Figura 3. (a) Estructura grafitica ideal, (b) Modelo de Franklin para un carbón grafitizable (arriba) y no grafitizable (abajo) y (c) Modelo de Oberlin y col para un carbón activado. Se muestran las Unidades estructurales básicas y las orientaciones moleculares locales ⁽⁵⁾	13
Figura 4. Esquema del proceso de una refinería de petróleo ⁽⁶⁾	14
Figura 5. Propuesta de mejora del proceso de refinado	15
Figura 6. Esquema de la columna de adsorción planteada	15
Figura 7. Isoterma de adsorción variando la concentración inicial de soluto ⁽⁸⁾	21
Figura 8. Isoterma de adsorción variando la cantidad de adsorbente ⁽⁸⁾	21
Figura 9. Etapas del proceso de adsorción ⁽⁸⁾	23
Figura 10. Esquema para obtener un modelo cinético ⁽⁸⁾	24
Figura 11. Perfiles de concentración para el modelo de difusión externa. No existe resistencia interna ⁽⁸⁾	25
Figura 12. Perfiles de concentración para el modelo de difusión superficial. No existe resistencia externa ⁽⁸⁾	26
Figura 13. Perfiles de concentración en caso de difusión en los poros. No resistencia externa ⁽⁸⁾	27
Figura 14. Perfiles de concentración del modelo matemático LDF ⁽⁸⁾	28
Figura 15. Variables normalizadas en la transferencia de materia interna y externa.....	34
Figura 16. Balance de materia en la fase líquida	36
Figura 18. Discretización de la columna	42
Figura 19. Datos experimentales del equilibrio ⁽⁷⁾	47
Figura 20. Isoterma simulada y optimizada de Freundlich	48
Figura 21. Isoterma simulada y optimizada de Langmuir	49
Figura 22. Datos experimentales de la cinética ⁽⁷⁾	50
Figura 23. Simulación de la cinética para unos coeficientes de TM iniciales	51
Figura 24. Simulación y optimización de los coeficientes de TME y TMI para C_n	52
Figura 25. Simulación y optimización de los coeficientes de TME y TMI para q_n	52
Figura 26. Equilibrio de la simulación para los coeficientes de TM optimizados	53
Figura 27. Curva de ruptura experimental y simulada	56
Figura 28. Evolución de la concentración de fenol frente al tiempo	57

Figura 29. Evolución de la carga de adsorbente frente al tiempo	58
Figura 30. Perfil de concentraciones de ambas fases en función de la	58
Figura 31. Experimentos de columna a diferentes caudales de entrada ⁽⁷⁾	60
Figura 32. Representación gráfica de los datos experimentales y la simulación	61
Figura 33. Experimentos de columna a diferentes alturas ⁽⁷⁾	62
Figura 34. Representación gráfica de los datos experimentales y la simulación	63
Figura 35. Experimentos de columna a diferentes concentraciones de entrada ⁽⁷⁾	64
Figura 36. Representación gráfica de los datos experimentales y la simulación	65
Figura 37. Curvas de ruptura para diferentes longitudes de columna	66
Figura 38. Tiempo máximo de operación en función del volumen de la columna.....	67
Figura 39. Esquema de la instalación hidráulica	70
Figura 40. Diagrama de Moody.....	74
Figura 41. Datos de viscosidad dinámica del agua	86
Figura 42. Datos de la densidad del agua	86

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Correlaciones para calcular el número adimensional de Sherwood ⁽⁸⁾	45
Tabla 2. Datos conocidos extraídos del artículo ⁽⁷⁾	47
Tabla 3. Valores iniciales asignados a los parámetros de las isotermas de equilibrio.....	48
Tabla 4. Valores optimizados de los parámetros de las isotermas de equilibrio. Valores bibliográficos de la isoterma de Langmuir	49
Tabla 5. Valores iniciales asignados a los coeficientes de TME y la TMI.....	50
Tabla 6. Condiciones iniciales normalizadas para la simulación de la cinética.....	50
Tabla 7. Valores optimizados de los coeficientes de TME y la TMI	51
Tabla 8. Propiedades físicas y químicas del carbón activo granular	54
Tabla 9. Datos de viscosidad dinámica y densidad del agua	54
Tabla 10. Valor de la viscosidad cinemática	55
Tabla 11. Datos de la columna.....	55
Tabla 12. Coeficiente de difusión acuosa y números adimensionales	55
Tabla 13. Resultados para distintas correlaciones del número de Sherwood.....	55
Tabla 14. Valor obtenido y bibliográfico para el coeficiente de TME.....	56
Tabla 16. Tiempos máximos de operación de la columna para diferentes longitudes de la misma	67
Tabla 15. Condiciones de operación de la columna de adsorción.....	68
Tabla 17. Elementos que forman la instalación hidráulica del sistema de adsorción	71
Tabla 18. Diámetros ofertados para la tubería de PVC corrugado	72
Tabla 19. Coeficientes para el cálculo de pérdidas de carga de los accesorios ⁽¹⁴⁾	73
Tabla 20. Pérdidas de carga en los accesorios del sistema.....	73
Tabla 21. Características de las tuberías de la instalación hidráulica	75
Tabla 22. Pérdidas totales de la instalación hidráulica	75
Tabla 24. Costes de instalación	77
Tabla 25. Costes anuales de instalación	77
Tabla 26. Costes anuales de explotación	78
Tabla 27. Costes totales anuales del sistema de adsorción.....	78
Tabla 28. Relación entre variables particulares y genéricas. Contadores.	83
Tabla 29. Valores experimentales del equilibrio.....	84
Tabla 30. Valores experimentales de la cinética.....	85

Tabla 31. Datos experimentales para $C_{ent} = 50$ (mg/L), $L = 0.05$ (m) y diferentes caudales de entrada	87
Tabla 32. Datos experimentales para $C_{ent} = 50$ (mg/L), $Q = 2.18 \cdot 10^{-6}$ (m ³ /s) y diferentes alturas	88
Tabla 33. Datos experimentales para $Q = 2.18 \cdot 10^{-6}$ (m ³ /s), $L = 0.05$ (m) y diferentes concentraciones de entrada.....	89
Tabla 34. Parámetros y valores límites fijados por la EPSAR ^[v]	91

ÍNDICE DE FICHEROS

datos.m

EQUILIBRIO

equilibrio.txt

optim_exp_equilibrio.m

funcio_opt_exp_L.m

funcio_opt_exp_F.m

dif_Y_exp_L.m

dif_Y_exp_F.m

CINÉTICA

cinetica.txt

principal_TMIE.m

EDOs_TMIE.m

principal_ajuste_TMIE.m

EDOs_opt_TMIE.m

dif_Y_opt_TMIE.m

COLUMNA

principal_EDP_columna.m

EDOs_EDP_columna.m

Ce25.txt, Ce50.txt, Ce75.txt

L005.txt, L010.txt, L015.txt

Q1.txt, Q2.txt, Q4.txt

interpolación.m

perdidas_cargas.m

1. INTRODUCCIÓN

Cerca del 70% de la superficie del planeta está recubierta por agua, de la que el 96.5% es salada y el 3.5% es dulce. Actualmente, los seis mil millones de habitantes del planeta Tierra hacen uso del 54% del agua dulce disponible en ríos, lagos y acuíferos para actividades como la agricultura, el consumo doméstico y la industria ⁽¹⁾.

El porcentaje de agua utilizada para los procesos industriales se ha disparado durante los últimos años, sobre todo, en los países desarrollados. El agua es un bien escaso y esencial para la vida humana, por lo que el tratamiento y purificación de las aguas residuales cargadas de contaminantes como colorantes, compuestos orgánicos o metales pesados, entre otros, es una de las principales preocupaciones medioambientales en la actualidad.

En Ingeniería química, ingeniería sanitaria e ingeniería ambiental, el término tratamiento de aguas se define como el conjunto de operaciones unitarias de tipo físico, químico, físico-químico o biológico cuya finalidad es la eliminación o reducción de los contaminantes de las aguas. La finalidad de estas operaciones es obtener unas aguas con unas características adecuadas para su destino final. Es por ello que la elección del proceso de tratamiento varía en función tanto de las propiedades de las aguas de partida (tipo de contaminantes que presentan, concentración de los mismos, etc.), así como de su destino final. Por ejemplo, se exigirá una mayor calidad de depuración en aguas destinadas al consumo humano que en aguas que se reutilicen en procesos industriales ⁽²⁾.

En este trabajo se pretende eliminar fenol (C_6H_6O), contaminante orgánico, presente en disoluciones acuosas:

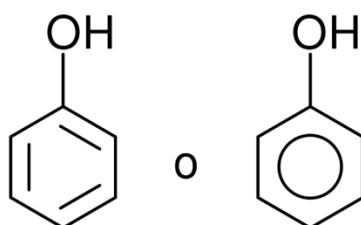


Figura 1. Estructura del fenol

Los compuestos fenólicos son solubles en agua, muy móviles y altamente tóxicos, por lo que, incluso a concentraciones bajas, podrían presentar una amenaza para los organismos vivos. Pueden encontrarse en aguas residuales de industrias como las refinerías de petróleo, las industrias farmacéuticas, de pesticidas, de colorantes e industrias productoras de explosivos. Además, también pueden llegar al medioambiente a través de los vertidos domésticos de las aguas negras o fecales y a través del mal uso de productos agrícolas como herbicidas, plaguicidas e insecticidas ya que éstos contienen restos fenólicos como una unidad estructural y son resistentes a la biodegradación ⁽³⁾.

Son varios métodos los que se conocen para tratar las aguas residuales. En el caso del fenol, existen gran variedad de procesos de purificación entre los que se encuentran, por ejemplo, la coagulación y floculación, la oxidación química, los procesos biológicos y la adsorción. La decisión de emplear un método u otro está condicionada por factores como el volumen de agua que queremos tratar y la concentración del contaminante orgánico que contiene. El proceso biológico es particularmente adecuado para aguas residuales con pequeñas cantidades de fenol, mientras que la oxidación química es más favorable para concentraciones altas de contaminantes. En cuanto a la coagulación y floculación, su inconveniente radica en la gran cantidad de lodos que se generan. En cambio, la tecnología de la adsorción presenta grandes ventajas y ofrece buenos resultados. Se ha estado utilizando para el tratamiento del agua durante los últimos 100 años, y durante este tiempo no ha perdido relevancia, por lo que será el método objeto de estudio.

Se podría definir la adsorción como un enriquecimiento de especies químicas (adsorbatos) procedentes de una fase fluida (líquida o gaseosa), sobre la superficie de un líquido o un sólido (adsorbente). Esta tecnología es adecuada para la eliminación de un contaminante individual de una multiplicidad de solutos en disolución acuosa, en este caso, sobre superficies sólidas. En la siguiente figura se muestra, de manera general, el proceso de adsorción.

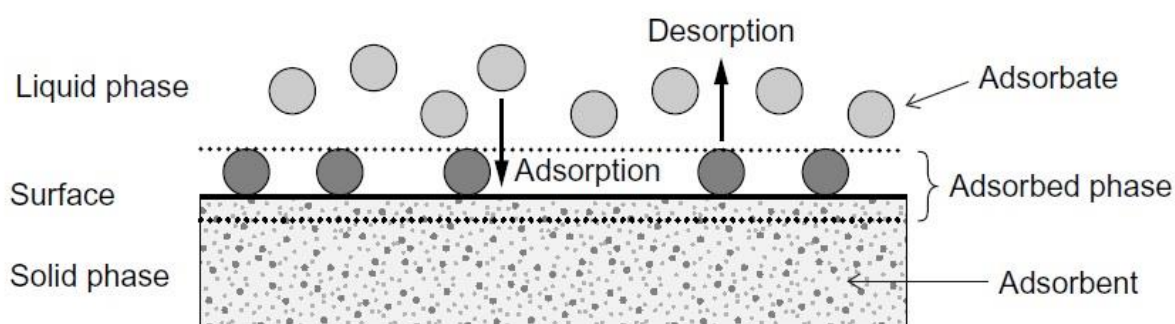


Figura 2. Esquema del proceso de adsorción

Algunas condiciones de la fase líquida como la concentración de contaminante, la temperatura y el pH, pueden afectar en gran medida al proceso de adsorción, hasta el punto de que puede ocurrir el proceso inverso, la desorción, cuando las especies químicas adheridas a la superficie del sólido vuelven a pasar a la fase líquida.

Las superficies sólidas son energéticamente heterogéneas, es decir, se caracterizan por sitios activos ricos en energía que son capaces de interactuar con solutos en la fase acuosa, por lo que el área superficial es una de las principales características a la hora de elegir el adsorbente de la columna, ya que afectará directamente a la eficacia del proceso de depuración y, por consiguiente, a la calidad del agua tratada.

En cuanto a la variedad de adsorbentes, el carbón activado es el más utilizado para el tratamiento de las aguas residuales procedentes de la industria por su gran efectividad. Además, otra de sus ventajas es que permite eliminar los contaminantes del agua, así como proceder a recuperar las especies químicas adsorbidas mediante la desorción y, utilizarlas de nuevo en el proceso productivo. Su porosidad permite atrapar compuestos principalmente orgánicos presentes en un gas o un

líquido. Será el adsorbente elegido para nuestro trabajo ya que nuestra intención es eliminar fenol de una disolución acuosa.

Los átomos de carbono que forman el sólido al que llamamos 'carbón', se ligan entre sí mediante uniones de tipo covalente. Cada átomo comparte un electrón con otros cuatro átomos de carbono. Los átomos que no están en la superficie distribuyen sus cuatro uniones en todas las direcciones. Sin embargo, los átomos superficiales, aunque están ligados con otros cuatro, se ven obligados a hacerlo en menor espacio, y queda en ellos un desequilibrio de fuerzas. Este desequilibrio es el que los lleva a atrapar una molécula del fluido que lo rodea. La fuerza con la que el átomo superficial del carbono atrapa a la otra se llama Fuerza de London, uno de los siete tipos de fuerzas de Van der Waals. Cabe destacar que la unión será más eficiente si el adsorbente y el adsorbato comparten y se parecen en cuanto a propiedades se refiere. Se considera una unión fisicoquímica, suficientemente fuerte como para retener al adsorbato, pero no tan fuerte como para considerarla una unión química irreversible. Por ello, la adsorción es un proceso habitualmente reversible. Se puede forzar la desorción de las sustancias retenidas y el carbón queda regenerado para utilizarse de nuevo ⁽⁴⁾.

La estructura de un carbón activado puede describirse como un conjunto de unidades básicas estructurales (formadas por entre dos y cuatro capas de planos de grafeno de unos 10-20 anillos) con una orientación relativa aleatoria a lo largo de los planos gráfiticos y una rotación de los planos en la dirección perpendicular de forma que el espaciado interlaminar es mayor que el correspondiente a un grafito monocristalino (0.335 nm). Para ilustrar la estructura de un carbón activado es muy habitual el uso de los modelos de Franklin (Figura 3.b.) y de Oberlin y col (Figura 3.c) ⁽⁵⁾. Esta falta de ordenación da lugar a la aparición de un gran número de espacios o poros entre el conjunto de capas gráficas, lo que confiere al carbón una alta área superficial accesible para los procesos de adsorción (usualmente $> 1000 \text{ m}^2/\text{g}$).

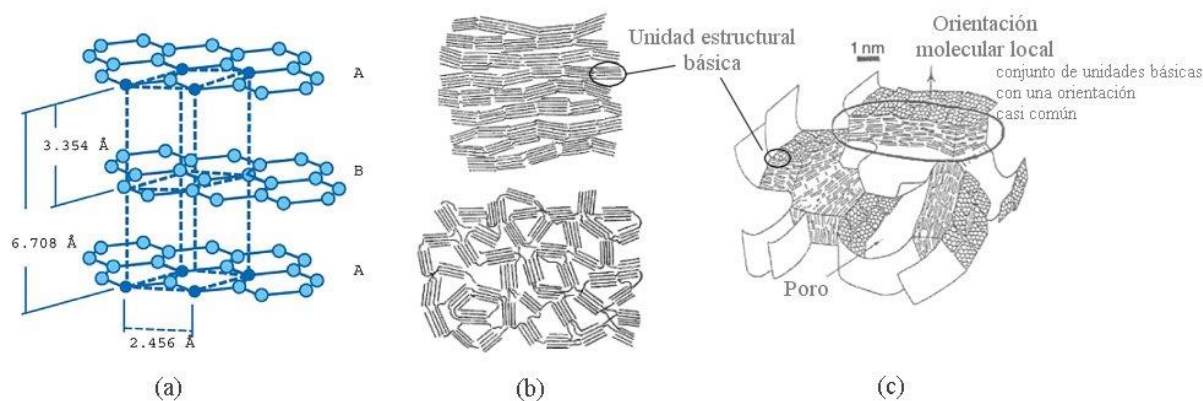


Figura 3. (a) Estructura gráfitica ideal, (b) Modelo de Franklin para un carbón grafitizable (arriba) y no grafitizable (abajo) y (c) Modelo de Oberlin y col para un carbón activado. Se muestran las Unidades estructurales básicas y las orientaciones moleculares locales ⁽⁵⁾.

2. PROBLEMA A RESOLVER

Entre las industrias que generan aguas residuales cargadas de fenol, nos centraremos en resolver el problema planteado por una hipotética refinería de petróleo, situada en la provincia de Castellón. Un esquema típico del proceso se muestra en la siguiente figura:

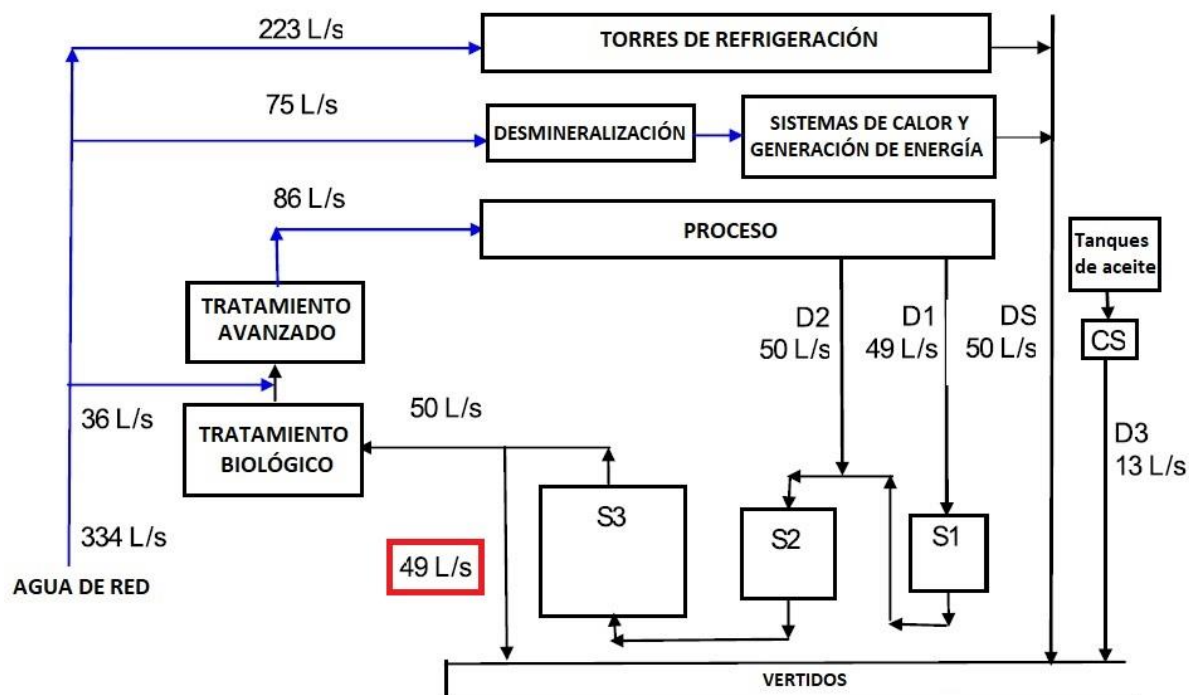


Figura 4. Esquema del proceso de una refinería de petróleo ⁽⁶⁾

Como podemos observar en la Figura 4, el proceso de refinado de petróleo genera aguas residuales, D1 y D2 que, para empezar con el proceso de depuración, pasan por tres procesos de separación, S1, S2 y S3.

Tras pasar por las distintas fases de separación, las aguas contienen una concentración en fenol de 5 mg/L que, seguidamente, pasan a someterse a un tratamiento biológico ya que éste favorece la degradación de la materia orgánica, reduciendo su concentración a 0.06 mg/L. Cabe destacar que pueden presentarse problemas de inhibición en el reactor biológico debido a la presencia de demasiados hidrocarburos tóxicos, por lo que, para salvaguardar el rendimiento del proceso, la planta industrial ha establecido su propio límite máximo permisible de 6 mg/L de fenol a la entrada del reactor biológico. Además, dicho reactor sólo tiene capacidad para tratar un caudal de 50 L/s.

Para no sobrepasar la capacidad de tratamiento del reactor biológico, a la salida de S3, un caudal de agua de 49 L/s se vierte directamente al alcantarillado. No obstante, como hemos comentado anteriormente, dichas aguas tienen una concentración de fenol de 5 mg/L, superando así el límite legal establecido de 2 mg/L (ANEXO VI).

En esta parte del proceso productivo es donde radica el planteamiento de nuestro problema. Se plantea la necesidad del diseño de una columna de adsorción para tratar un caudal de 49 L/s que reduzca la concentración inicial de 5 mg/L hasta una concentración de un 50% por debajo del límite legal, esto es, de 1 mg/L de fenol. Una vez reducida la concentración del contaminante orgánico a una concentración semejante a la de salida del tratamiento biológico, se decide recircular el flujo de agua y reutilizarla en el proceso de refinado, tal y como muestra la propuesta de la Figura 5, ya que una pequeña cantidad de fenol no afecta significativamente al proceso productivo.

De esta manera, además de contribuir con el medio ambiente, hacemos que el proceso sea más sostenible ya que el coste económico para la implementación de la columna se puede ver amortizado por la reducción del consumo de agua.

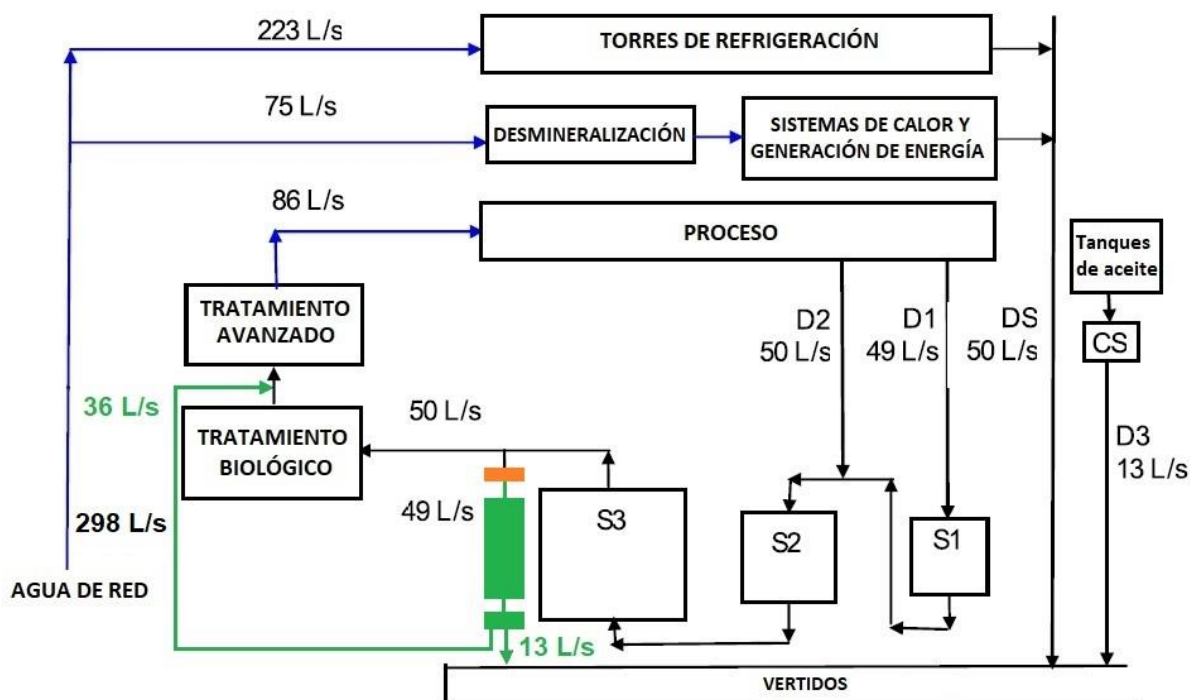


Figura 5. Propuesta de mejora del proceso de refinado

A continuación, se muestra un esquema de las entradas y salidas a la columna de adsorción:



Figura 6. Esquema de la columna de adsorción planteada

La refinería está en funcionamiento 120 horas semanales, esto es, empieza a funcionar los lunes a las 6:00 h de la mañana y se para los sábados a la misma hora, ya que, durante los fines de semana, el proceso productivo se detiene para realizar los mantenimientos necesarios de los equipos y de las instalaciones. Además, el calendario laboral de la empresa cubre 44 de las 52 semanas del año, por lo que trabaja durante un total de 5280 horas anuales.

3. OBJETIVO

El objetivo del proyecto es realizar el diseño de un sistema de adsorción basado en columnas de lecho fijo para el tratamiento de aguas de vertido industriales cargadas de fenol y resolver así el problema planteado en el apartado anterior.

Para ello se debe estudiar el equilibrio y la cinética del sistema. Además, se debe realizar el modelado matemático que describa el comportamiento de la columna y comprobar su correcto funcionamiento.

Tras comprobar cómo funciona el sistema de adsorción y validarlo mediante la representación gráfica de la simulación frente a datos experimentales, se procederá a realizar el diseño de la columna. El diseño conlleva decidir cuáles son las condiciones óptimas a las que debería trabajar la columna, así como sus dimensiones y los equipos adicionales necesarios para la instalación del sistema hidráulico.

Finalmente, se realizará un estudio económico para estimar el coste total de la instalación y conocer la viabilidad de su implementación.

4. METODOLOGÍA

4.1. DATOS EXPERIMENTALES

En primer lugar, para diseñar un sistema de adsorción, se deben estudiar su equilibrio y su cinética característicos. En nuestro caso, no se han realizado los experimentos de laboratorio, sino que se ha tomado como punto de partida los datos experimentales publicados en el artículo "*Removal of phenol and lead from synthetic wastewater by adsorption onto granular activated carbon in fixed bed adsorber: prediction of breakthrough curves*"⁽⁷⁾. Como adsorbato tendremos el fenol, mientras que como adsorbente utilizaremos carbón activo granular, cuyas características se detallarán en el apartado de resultados.

4.2. EQUILIBRIO

A continuación, se debe estudiar el equilibrio del proceso de adsorción. Para ello se utilizarán las isothermas de equilibrio de Freundlich y Langmuir⁽⁸⁾, caracterizadas por tener dos parámetros representativos. Se asignarán unos valores iniciales a dichos parámetros que después serán optimizados para ajustar el resultado a los datos experimentales. De entre las dos isothermas, se elegirá aquella que mejor se ajuste a nuestro equilibrio.

4.3. CINÉTICA

Una vez obtenidos los parámetros optimizados en el equilibrio, pasamos a estudiar la cinética del sistema. Para modelar la cinética utilizaremos el modelo de difusión intraparticular simplificado o Linear Driving Force (LDF)⁽⁸⁾.

De igual modo que en el equilibrio, se deben asignar unos valores iniciales a los coeficientes de transferencia de materia interna y externa que, posteriormente, serán optimizados para que la simulación de la cinética se ajuste a los datos bibliográficos. Cabe destacar que para diseñar la columna de adsorción sólo utilizaremos el valor del coeficiente de transferencia de materia interna optimizado en la cinética. En cuanto al coeficiente de transferencia de materia externa, éste será calculado a partir de correlaciones empíricas.

4.4. COLUMNA

Se deben plantear las ecuaciones que describen el comportamiento del adsorbato en cada una de las fases del sistema, así como la ecuación que relaciona ambas fases.

Los dos parámetros obtenidos de la isoterma de equilibrio, así como el coeficiente optimizado de transferencia de materia interna, calculado a partir de la cinética, serán los datos que necesitaremos para implementarlos en el modelado matemático que simulará el comportamiento de la columna. Cabe destacar que, el coeficiente de transferencia de materia externa, k_F , será calculado a partir de correlaciones empíricas.

Siempre que sea posible, todos los valores obtenidos serán contrastados con aquellos que nos proporcione el artículo⁽⁷⁾.

Además, se realizarán diferentes simulaciones del comportamiento de la columna para ver la respuesta que ofrece la misma ante variaciones de los caudales de entrada a la columna, diferentes alturas o concentraciones iniciales de fenol.

4.5. DISEÑO DE LA COLUMNA Y DEL SISTEMA HIDRÁULICO

Tras comprobar cómo funciona del sistema de adsorción, que el modelado matemático es correcto y que las simulaciones se ajustan a los datos del artículo, se procederá a diseñar la columna que ofrezca la mejor solución al problema planteado en este trabajo. El diseño conlleva decidir cuáles son las condiciones óptimas a las que debería trabajar la columna, así como sus dimensiones y los equipos adicionales. Es por ello, que también se realizará el diseño de la instalación hidráulica, así como todos los cálculos necesarios.

5. MODELADO MATEMÁTICO DEL SISTEMA DE ADSORCIÓN

5.1. EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN

El primer paso para diseñar un sistema de adsorción es estudiar el equilibrio que se establece entre el adsorbato y el adsorbente y su descripción matemática. Esta relación es necesaria para conocer la capacidad de adsorción del sistema, para seleccionar las cantidades adecuadas del adsorbente óptimo y para conocer el comportamiento del proceso, así como para el diseño del sistema de adsorción, en nuestro caso, una columna de lecho fijo ⁽⁸⁾.

Normalmente, el equilibrio se establece experimentalmente a temperatura constante y se describe mediante una ecuación de isoterma. Las isotermas que describen el equilibrio se pueden clasificar según el número de parámetros que deben ser determinados a partir de los datos experimentales. Entre ellas destacan:

- Isotermas irreversibles y de un único parámetro, para casos limitados.
- Isotermas de dos parámetros, de las que más comúnmente aplicadas son:
 - o Ecuación de Freundlich
 - o Ecuación de Langmuir.
- Isotermas de tres parámetros, derivadas de la isoterma de Langmuir.
- Isotermas que describen equilibrios donde existe más de un soluto.

Una isoterma de adsorción de un soluto individual es, en esencia, una relación entre la concentración en la fase fluida (C_{eq}) del adsorbato (en nuestro caso el fenol) y la cantidad adsorbida, conocida también como la carga de adsorbente, (q_{eq}), establecida en el equilibrio a temperatura T constante. La expresión queda definida como:

$$q_{eq} = f(C_{eq}); \quad T = \text{constante} \quad (1)$$

Donde la concentración, c , y la carga de adsorbente, q , se definen como:

$$c = \frac{m^l}{V_L} \quad q = \frac{m^a}{m_A} \quad (2)$$

Siendo:

- V_L = volumen total de la disolución
- m_A = masa de adsorbente
- m^l = masa de adsorbato en la disolución
- m^a = masa de adsorbato retenida en el adsorbente

Una vez se ha alcanzado el equilibrio, C_{eq} puede ser medida, y la carga adsorbida, q_{eq} , puede ser calculada mediante la ecuación de balance de materia. Cabe destacar que el balance de materia sólo contempla la adsorción en las partículas de carbón activo, y que descarta fenómenos como la degradación, la evaporación o la adsorción en las paredes de los matraces, por lo que la cantidad de soluto adsorbido en el sólido, Δm^a , debe ser igual a la cantidad de soluto eliminado de la solución, Δm^l , tal y como muestra la siguiente expresión:

$$\Delta m^l = \Delta m^a \quad (3)$$

Se deben tener en cuenta las condiciones iniciales y finales del proceso:

$$C(0) = C_0 \quad \bar{q}(0) = 0$$

$$C(\infty) = C_{eq} \quad q(\infty) = q_{eq}$$

- C_0 = Concentración inicial de fenol en la disolución
- C_{eq} = Concentración de fenol en la disolución cuando se alcanza el equilibrio
- q_0 = Concentración inicial de fenol en el adsorbente
- q_{eq} = Concentración de fenol en el adsorbente cuando se alcanza el equilibrio

Mediante las condiciones iniciales y finales establecidas y las definiciones anteriores, podemos desarrollar la ecuación (3) de manera que, en el equilibrio, la expresión general del balance de materia queda definida como:

$$q_{eq} = \frac{V_L}{m_A} \cdot [C_0 - C_{eq}] \quad (4)$$

Donde:

- V_L = volumen total de la disolución
- m_A = masa de adsorbente

No obstante, el balance de materia de la ecuación (4) también es aplicable para todos los instantes de tiempo en los que se desarrolla el proceso:

$$\bar{q}(t) = \frac{V_L}{m_A} \cdot [C_0 - C(t)] \quad (5)$$

Si se conoce la relación de m_A/V_L y, además, se mide la diferencia de concentraciones, el valor que se obtiene de q_{eq} representa un punto de la isoterma de equilibrio. Para obtener más puntos de dicha isoterma, se debe variar la concentración inicial de fenol (Figura 7) o la cantidad de carbón activo (Figura 8), tal y como vemos en las siguientes gráficas:

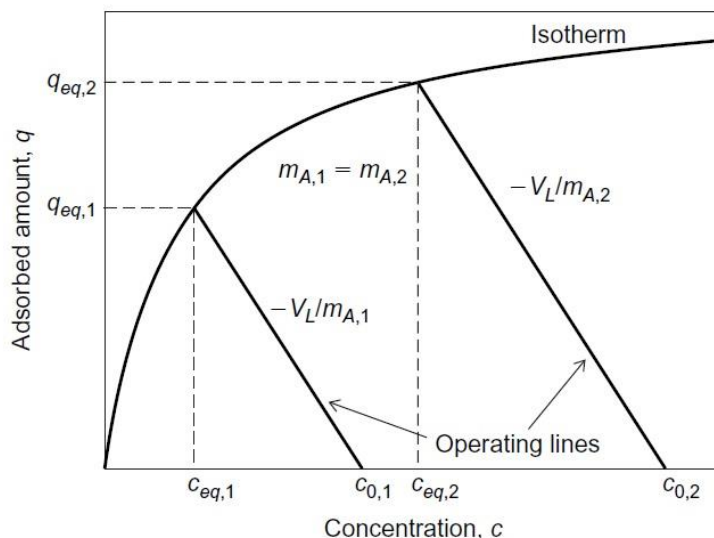


Figura 7. Isotherma de adsorción variando la concentración inicial de soluto ⁽⁸⁾

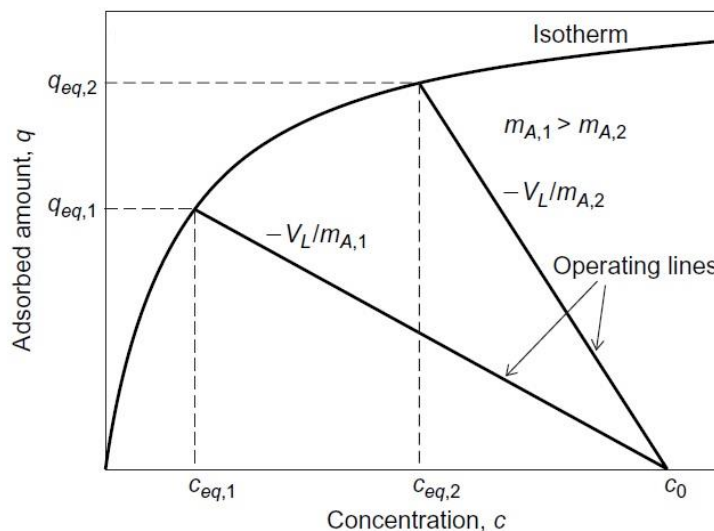


Figura 8. Isotherma de adsorción variando la cantidad de adsorbente ⁽⁸⁾

Cabe destacar que el valor de la pendiente de la línea de operación, en ambas isothermas, viene dado por la siguiente expresión:

$$pendiente = -\frac{V_L}{m_A} \tag{6}$$

Una vez se hayan obtenido los puntos de la isoterma de equilibrio, éstos deben describirse mediante una ecuación matemática apropiada. Generalmente, cabe esperar que la calidad en el ajuste de los datos experimentales aumente con el número de parámetros a determinar. No obstante, también lo hace la complejidad de las ecuaciones y suele implicar la carencia de significado físico de alguno de los parámetros. Por ello, en nuestro caso, decidimos estudiar el equilibrio mediante las isothermas de dos parámetros, por lo que trabajaremos con las ecuaciones de Freundlich y Langmuir, para, posteriormente, decidir cuál de las dos se ajusta mejor a nuestros datos experimentales.

5.1.1. ISOTERMAS DE FREUNDLICH

Generalmente, la isoterma de Freundlich (1906) se utiliza para describir la adsorción en soluciones acuosas, en particular, la adsorción sobre carbón activado. No puede definir el intervalo lineal a concentraciones muy bajas ni el efecto de saturación a concentraciones muy altas, sin embargo, a concentraciones intermedias de soluto, consigue ajustar adecuadamente los datos experimentales.

La ecuación de Freundlich es:

$$q_{eq} = K \cdot C_{eq}^n \quad (7)$$

Donde los parámetros obtenidos son:

- K = coeficiente de adsorción. Caracteriza la fuerza de adsorción. A mayores valores de K , mayores valores de la carga de adsorbente.
- n = su valor determina la curvatura de la isoterma y está relacionado con la heterogeneidad energética de la superficie del adsorbente. Cuanto menor sea el valor de n , más cóncava será la curva de la isoterma respecto al eje de concentraciones.
 - Si $n = 1$, la gráfica se vuelve lineal.
 - Si $n < 1$, la isoterma se considera favorables, ya que muestra altas cargas adsorbentes a concentraciones bajas.
 - Si $n > 1$, isoterma desfavorable.

5.1.2. ISOTERMAS DE LANGMUIR

A diferencia de la isoterma de Freundlich, la isoterma o ecuación de adsorción de Langmuir (1918) no es el método más adecuado para describir los datos experimentales de isotermas de disoluciones acuosas, ya que la derivación teórica de esta isoterma se basa en suposiciones que a menudo no tienen lugar, como son la homogeneidad energética de los sitios de adsorción y que la adsorción máxima se alcance cuando la superficie quede recubierta por una monocapa de adsorbato. Sin embargo, es más utilizada que la de Freundlich porque ofrece mayor sencillez a la hora de realizar operaciones matemáticas.

La ecuación de Langmuir viene dada por la siguiente expresión:

$$q_{eq} = \frac{q_m \cdot B \cdot C_{eq}}{1 + B \cdot C_{eq}} \quad (8)$$

Donde q_m y B son los parámetros de la isoterma:

- q_m = es el valor máximo al que tiende q_{eq} . Este parámetro representa la concentración del adsorbato sobre el adsorbente cuando se completa una capa monomolecular en la superficie del mismo.
- B . Parámetro de la isoterma de Langmuir.

5.2. CINÉTICA DE ADSORCIÓN

Denominamos cinética de adsorción al progreso temporal del proceso de adsorción. Se trata de un progreso temporal porque el equilibrio no se establece instantáneamente, sino que el tiempo que se tarda en alcanzarlo está condicionado por las resistencias de transferencia de materia que hay entre la disolución y los sitios activos de adsorción que están dentro de las partículas del adsorbente.

El proceso de adsorción está caracterizado por cuatro etapas consecutivas:

1. Transporte del adsorbato desde la fase líquida hasta la capa límite hidrodinámica localizada alrededor de la partícula de adsorbente.
2. Transporte a través de dicha capa límite a la superficie externa del adsorbente, denominada difusión externa.
3. Transporte al interior de la partícula de adsorbente, denominada difusión interna o intraparticular.
4. Interacción energética entre las moléculas de adsorbato y los sitios de adsorción final.

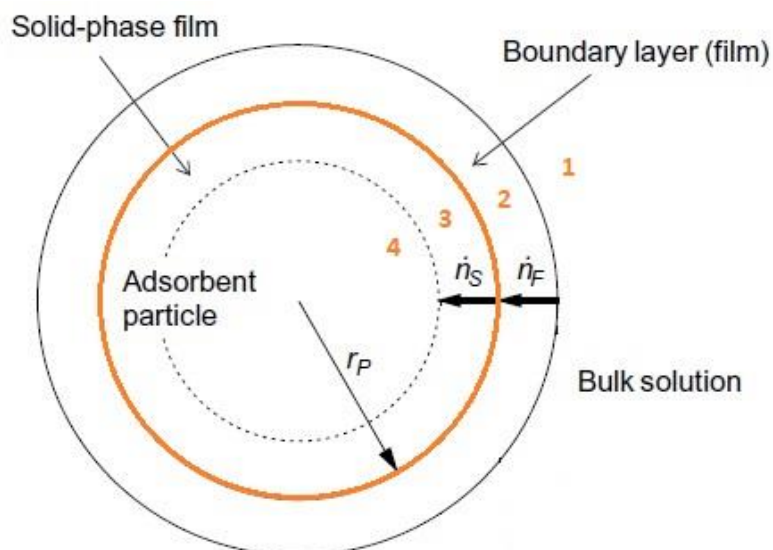


Figura 9. Etapas del proceso de adsorción ⁽⁸⁾

Se establece que, para una fisisorción, la primera y la cuarta etapa son tan rápidas que no afectan a la velocidad del proceso y que, por consiguiente, la cinética del sistema está determinada por la difusión externa y/o interna.

Gracias a los modelos cinéticos podemos conocer los coeficientes de transferencia de materia externa e interna que nos permitirán simular el comportamiento de la columna de adsorción y realizar el diseño de la misma.

Cabe destacar, que, a la hora de aplicar los modelos cinéticos, algunas de las suposiciones que se establecen son las siguientes:

- La temperatura permanece constante.
- La disolución es homogénea en todos sus puntos.
- La transferencia de masa dentro del adsorbente se puede describir como un proceso de difusión.
- La adherencia del adsorbato sobre la superficie del adsorbente es mucho más rápida que los procesos de difusión.
- Se considera que el adsorbente es esférico e isotrópico.

Generalmente, un modelo cinético incluye el balance de materia que se establece en el reactor, la relación de equilibrio y las ecuaciones de transferencia de materia, tal y como muestra el siguiente esquema:

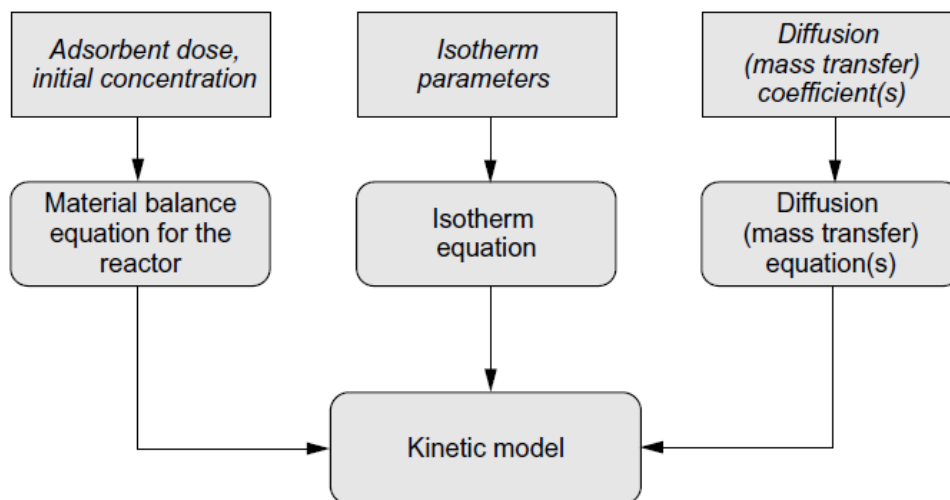


Figura 10. Esquema para obtener un modelo cinético ⁽⁸⁾

MODELO DE DIFUSIÓN EXTERNA O DE PELÍCULA

Este modelo de difusión comprende el transporte del adsorbato desde la fase líquida hasta la superficie externa de la partícula del adsorbente. Mientras no se alcance el estado de equilibrio, la concentración en la superficie externa del adsorbente es siempre menor que en el líquido debido al proceso continuo de adsorción.

Establece que la concentración de adsorbato en la partícula permanece constante con el radio, es decir, que la transferencia de materia interna no ofrece resistencia.

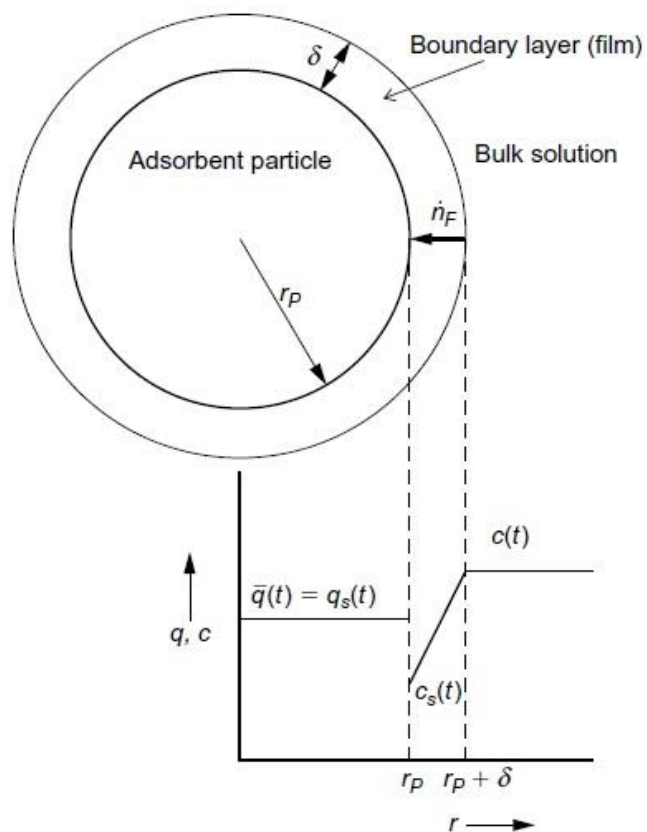


Figura 11. Perfiles de concentración para el modelo de difusión externa. No existe resistencia interna ⁽⁸⁾

MODELO DE DIFUSIÓN SUPERFICIAL HOMOGÉNEA (HSDM)

Establece que la transferencia de materia ocurre en la superficie interna de la partícula de adsorbente. La resistencia que ofrece la capa límite entre ambas fases puede ser desestimada. En este caso, no existe diferencia de concentración entre la superficie externa de la partícula y la fase líquida.

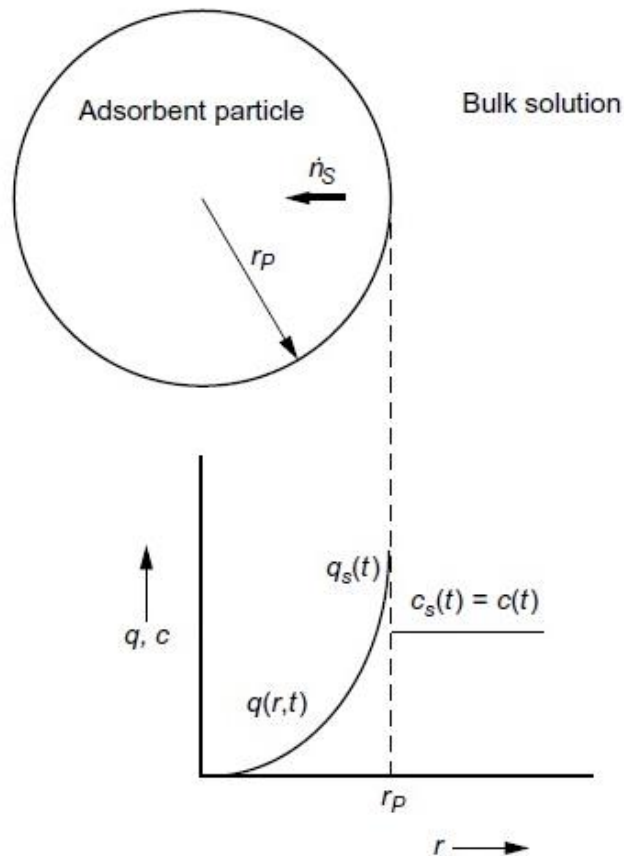


Figura 12. Perfiles de concentración para el modelo de difusión superficial. No existe resistencia externa ⁽⁸⁾

MODELO DE DIFUSIÓN EN LOS POROS

En este modelo cinético, además de la difusión superficial, también tiene lugar el transporte de adsorbato dentro de las partículas de adsorbente. La diferencia con el modelo de HSDM es que, en este caso, el equilibrio de adsorción debe considerarse en cada punto del sistema.

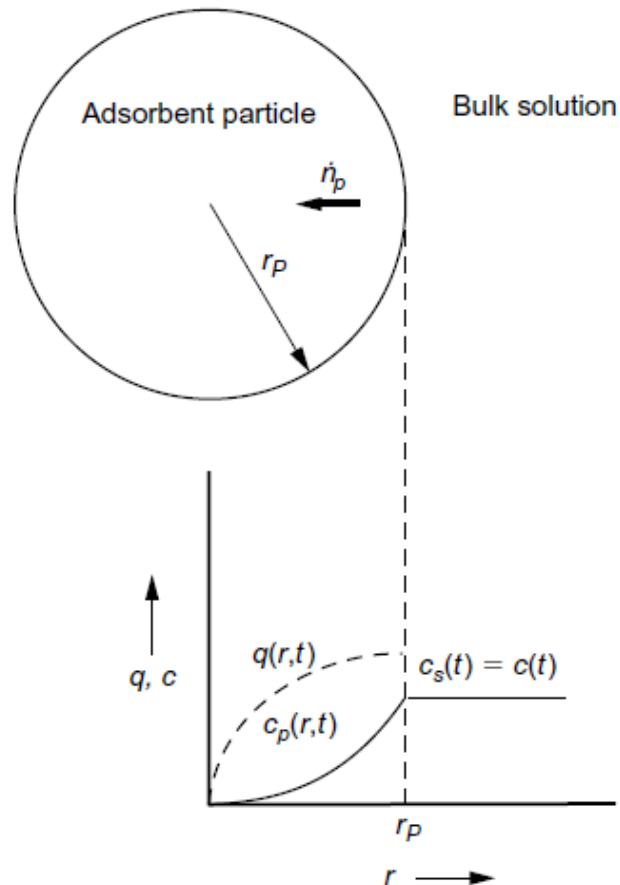


Figura 13. Perfiles de concentración en caso de difusión en los poros. No resistencia externa ⁽⁸⁾

MODELO DE DIFUSIÓN INTRAPARTICULAR SIMPLIFICADO (LDF MODEL)

Este modelo cinético simplifica mucho las operaciones matemáticas que aparecen en el modelo de difusión superficial (HSDM) ya que establece un gradiente de concentraciones lineal en el interior de la partícula. Este será el método elegido para desarrollar nuestro trabajo y con el que obtendremos el modelado y simulación de la cinética de adsorción.

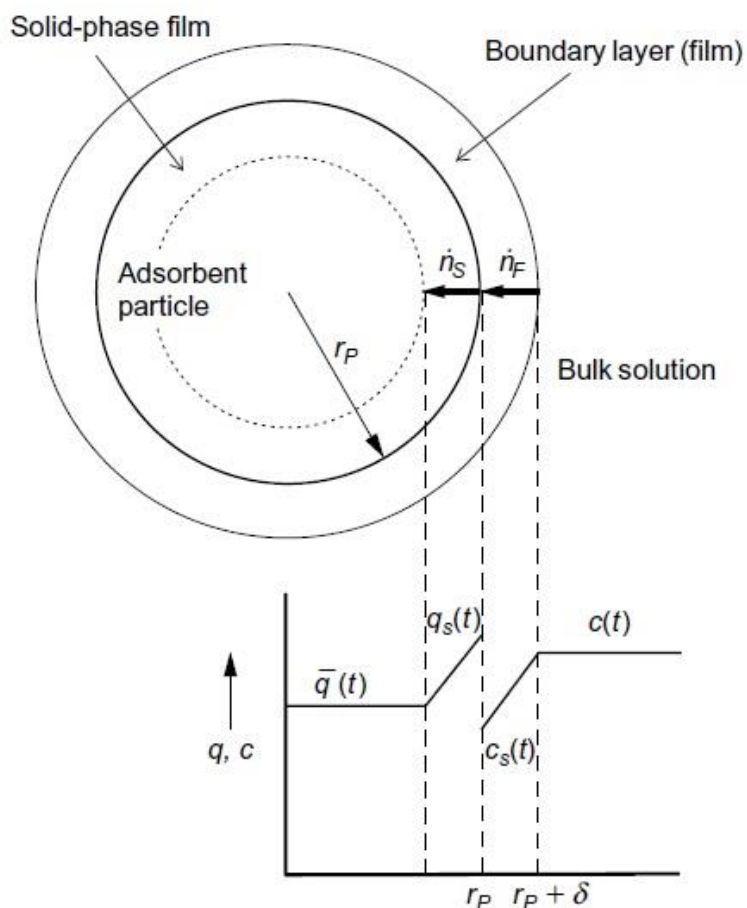


Figura 14. Perfiles de concentración del modelo matemático LDF ⁽⁸⁾

De la figura anterior podemos deducir que la cinética se determinará teniendo en cuenta tanto la transferencia de materia externa (TME) como la transferencia de materia interna (TMI) aunque, para la columna, sólo necesitaremos el valor del coeficiente de la TMI, ya que el coeficiente de la TME será calculado mediante correlaciones.

5.2.1. MODELADO MATEMÁTICO DE LA CINÉTICA

En este trabajo, se pretende modelar y simular un sistema en el que ocurren tanto la TMI como la TME, por lo que estudiar la cinética es imprescindible para conocer cuál de los dos procesos de transferencia es el limitante del proceso, así como los valores de sus parámetros característicos. Para ello necesitaremos las siguientes ecuaciones:

- Balance de materia global que tiene lugar en la difusión:

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = -\frac{V_L}{m_A} \cdot \frac{dC}{dt} \quad (9)$$

Integrando la ecuación anterior y teniendo en cuenta las condiciones iniciales en las que se desarrolla el proceso, podemos escribir el balance de materia global de las siguientes maneras:

- En función de \bar{q} :

$$\bar{q}(t) = \frac{V_L}{m_A} \cdot [C_0 - C(t)] \quad (10)$$

- En función de C :

$$C(t) = C_0 - \frac{m_A}{V_L} \cdot \bar{q}(t) \quad (11)$$

- Ecuación de equilibrio para la capa límite:

$$\text{Freundlich} \quad \rightarrow \quad q_s = K \cdot C_s^n \quad (12)$$

$$\text{Langmuir} \quad \rightarrow \quad q_s = \frac{q_m \cdot B \cdot C_s}{1 + B \cdot C_s} \quad (13)$$

Para llegar a obtener las ecuaciones de la transferencia de materia interna (TMI) y de la transferencia de materia externa (TME), necesitamos conocer primero algunas relaciones. La cantidad de fenol que ha pasado del líquido al sólido por unidad de tiempo, \dot{N}_F , puede ser expresada mediante el balance de materia:

$$\dot{N}_F = m_A \cdot \frac{d\bar{q}}{dt} = -V_L \cdot \frac{dC}{dt} \quad (14)$$

La relación entre \dot{N}_F y el flujo por unidad de superficie, \dot{n}_F , que aparece en la Figura 14, viene dada por:

$$\dot{n}_F = \frac{\dot{N}_F}{A_s} \quad (15)$$

Donde A_s es la superficie total externa de todas las partículas de adsorbente, y se calcula multiplicando la superficie geométrica de una partícula de adsorbente (considerando todas las partículas esféricas) por el número total de partículas existentes, esto es:

$$A_s = 4 \pi r_p^2 \cdot n_p = 4 \pi r_p^2 \cdot \frac{V_{Tp}}{V_{1p}} \quad (16)$$

$$A_s = 4 \pi r_p^2 \cdot \frac{V_{Tp}}{\frac{4}{3} \pi r_p^3} = 4 \pi r_p^2 \cdot \frac{\frac{m_A}{\rho_p}}{\frac{4}{3} \pi r_p^3} \quad (17)$$

Donde r_p es el radio de la partícula de adsorbente

Reordenando y simplificando los términos de la ecuación anterior, A_s queda definida de la siguiente forma:

$$A_s = \frac{3}{r_p} \cdot \frac{m_A}{\rho_p} \quad (18)$$

Otra forma de describir el flujo por unidad de superficie es como el producto del valor del coeficiente de materia externa, k_F , por la diferencia de concentraciones entre el líquido y la capa límite con el sólido:

$$\dot{n}_F = k_F \cdot (C - C_s) \quad (19)$$

Si igualamos las ecuaciones de los flujos (15) y (19), y reordenamos la expresión, la ecuación diferencial resultante de transferencia de materia externa queda definida según la expresión:

$$\frac{dC}{dt} = -k_F \cdot \frac{A_s}{V_L} \cdot (C - C_s); \quad C(0) = C_0 \quad (20)$$

Teniendo en cuenta la ecuación (18) y sustituyéndola en la anterior:

$$\frac{dC}{dt} = -k_F \cdot \frac{3}{r_p \cdot \rho_p} \cdot \frac{m_A}{V_L} \cdot (C - C_s); \quad C(0) = C_0 \quad (21)$$

En cuando a la TMI, el flujo que tiene lugar viene definido por la siguiente expresión:

$$\dot{n}_s = \rho_p \cdot k_s \cdot (q_s - \bar{q}) \quad (22)$$

Donde ρ_p es la densidad de la partícula, k_s es el coeficiente de transferencia de materia interna y $(q_s - \bar{q})$ es la diferencia de concentración de fenol entre la superficie y el interior de la partícula.

La densidad de la partícula, ρ_p , se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$\rho_p = \frac{m_A}{V_A} \quad (23)$$

Cabe destacar que, a la hora de escoger el valor adecuado de la densidad de la partícula, el volumen de adsorbente, V_A , que contempla la expresión anterior, debe ser el volumen de material (carbón activo) más el volumen de poros, es decir:

$$\rho_p = \frac{m_A}{V_{material} + V_{poros}} \quad (24)$$

Por la continuidad de la transferencia de materia que se establece en la capa límite, podemos definir que:

$$\dot{n}_F = \dot{n}_S \quad (25)$$

Por lo que la ecuación diferencial de la TMI queda definida como:

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = k_s \cdot \rho_p \cdot \frac{A_s}{m_A} \cdot (q_s - \bar{q}); \quad \bar{q}(0) = 0 \quad (26)$$

A fin de simplificar las ecuaciones, se definen los siguientes coeficientes de transferencia:

$$k_F^* = k_F \cdot \frac{3}{r_p \cdot \rho_p} \quad (27)$$

$$k_s^* = k_s \cdot \rho_p \cdot \frac{A_s}{m_A} = k_s \cdot \frac{3}{r_p} \quad (28)$$

De manera que, finalmente, las dos ecuaciones diferenciales quedan expresadas de la siguiente manera:

$$\frac{dC}{dt} = -k_F^* \cdot \frac{m_A}{V_L} \cdot (C - C_s); \quad C(0) = C_0 \quad (29)$$

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = k_s^* \cdot (q_s - \bar{q}); \quad \bar{q}(0) = 0 \quad (30)$$

Si consideramos que ambas transferencias de materia ocurren en el proceso de adsorción, mediante la ecuación (9) de balance de materia, podemos igualar las ecuaciones (29) y (30):

$$k_s^* \cdot (q_s - \bar{q}) = -\frac{V_L}{m_A} \cdot [-k_F^* \cdot \frac{m_A}{V_L} \cdot (C - C_s)] \quad (31)$$

$$k_s^* \cdot (q_s - \bar{q}) = k_F^* \cdot (C - C_s) \quad (32)$$

Para poder simplificar estas ecuaciones, el modelo cinético se va a reformular utilizando cantidades adimensionales, es decir, que los valores solamente puedan variar en un rango de cero a la unidad. Para normalizar las isothermas de equilibrio y el balance de materia global, utilizaremos las siguientes expresiones:

$$\frac{C}{C_0} = C_n \quad (33) \quad \frac{C_s}{C_0} = C_{sn} \quad (34)$$

$$\frac{\bar{q}}{q_{eq0}} = \bar{q}_n \quad (35) \quad \frac{q_s}{q_{eq0}} = q_{sn} \quad (36)$$

Donde C_0 es la concentración máxima de fenol en el líquido, que coincide con la inicial, y q_{eq0} es la concentración de fenol que permanecería adsorbida cuando el valor de la concentración de equilibrio en la disolución acuosa fuese C_0 . El valor de q_{eq0} se puede calcular mediante las siguientes expresiones, según proceda:

$$\text{Freundlich} \quad \rightarrow \quad q_{eq0} = K \cdot C_0^n \quad (37)$$

$$\text{Langmuir} \quad \rightarrow \quad q_{eq0} = \frac{q_m \cdot B \cdot C_0}{1 + B \cdot C_0} \quad (38)$$

De esta manera, la normalización de la ecuación (32) queda expresada como:

$$k_s^* \cdot (q_{sn} \cdot q_{eq0} - \bar{q}_n \cdot q_{eq0}) = k_F^* \cdot C_0 \cdot (C_n - C_{sn}) \quad (39)$$

Y las ecuaciones de equilibrio (12) y (13) normalizadas son:

$$\text{Freundlich} \quad \rightarrow \quad q_{sn} \cdot q_{eq0} = K \cdot (C_{sn} \cdot C_0)^n \quad (40)$$

$$\text{Langmuir} \quad \rightarrow \quad q_{sn} \cdot q_{eq0} = \frac{q_m \cdot B \cdot C_{sn} \cdot C_0}{(1 + B \cdot C_{sn} \cdot C_0)} \quad (41)$$

Sustituyendo las ecuaciones de equilibrio normalizadas en la ecuación (39), el balance de materia general normalizado para ambas isoterma queda definido como:

$$\text{Freundlich} \quad \rightarrow \quad k_s^* \cdot [K \cdot (C_{sn} \cdot C_0)^n - \bar{q}_n \cdot q_{eq0}] = k_F^* \cdot C_0 \cdot (C_n - C_{sn}) \quad (42)$$

$$\text{Langmuir} \quad \rightarrow \quad k_s^* \cdot \left(\frac{q_m \cdot B \cdot C_{sn} \cdot C_0}{1 + B \cdot C_{sn} \cdot C_0} - \bar{q}_n \cdot q_{eq0} \right) = k_F^* \cdot C_0 \cdot (C_n - C_{sn}) \quad (43)$$

A partir de este momento se decide trabajar con la isoterma de equilibrio de Langmuir ya que facilita en gran medida las operaciones matemáticas y, como veremos en el apartado de resultados, no existe apenas diferencia con la de Freundlich.

Para conocer el valor de C_n e implementarlo en la ecuación (43), se debe normalizar el balance de materia global:

$$C_n \cdot C_0 = C_0 - \frac{m_A}{V_L} \cdot \bar{q}_n \cdot q_{eq0} \quad (44)$$

En nuestro caso, los datos experimentales de cinética hacen referencia a la concentración en la fase líquida, C , por lo que nuestra ecuación diferencial normalizada será la de transferencia de materia externa:

$$\frac{dC_n}{dt} = -k_F^* \cdot \frac{m_A}{V_L} \cdot (C_n - C_{sn}); \quad C_n(0) = 1 \quad (45)$$

Para poder simular la ecuación diferencial anterior, tanto si operamos con la ecuación de TME como con la de TMI, necesitaremos conocer el valor de C_{sn} . Para ello, debemos trabajar con la ecuación (43) hasta obtener una expresión cuadrática en función de C_{sn} . La expresión resultante es la siguiente:

$$k_F^* \cdot C_0^2 \cdot B \cdot C_{sn}^2 + (k_s^* \cdot q_m \cdot B - \bar{q}_n \cdot q_{eq0} \cdot B \cdot k_s^* - k_F^* \cdot C_0 \cdot C_n \cdot B + k_F^*) \cdot C_0 \cdot C_{sn} - \bar{q}_n \cdot q_{eq0} \cdot k_s^* - k_F^* \cdot C_0 \cdot C_n = 0 \quad (46)$$

Una vez conocido el valor de C_{sn} , se puede calcular q_{sn} despejando este término de la ecuación de equilibrio normalizada (41).

Por último, para simular la cinética, ajustarla a los datos experimentales y optimizar los coeficientes de transferencia de materia, también necesitaremos hallar, a partir del balance de materia global normalizado de la ecuación (44), las siguientes expresiones:

$$C_n = 1 - \frac{m_A}{V_L} \cdot \bar{q}_n \cdot \frac{q_{eq0}}{C_0} \quad (47)$$

$$\bar{q}_n = \frac{-V_L \cdot C_0 \cdot (C_n - 1)}{m_A \cdot q_{eq0}} \quad (48)$$

A modo de resumen, los pasos necesarios seguidos en la cinética son los siguientes:

- 1) Establecer las condiciones iniciales normalizadas.
 - q_{n0} para la simulación de $\frac{d\bar{q}_n}{dt}$. Donde q es la concentración de fenol en el interior de la partícula.
 - C_{n0} para la simulación de $\frac{dC_n}{dt}$. Donde C es la concentración de fenol en la fase líquida.
- 2) Calcular q_{eq0} según Freundlich o Langmuir.
- 3) Cálculo de \bar{q}_n o C_n , dependiendo de a qué hagan referencia nuestros datos experimentales. En nuestro caso, los datos proporcionados por el artículo corresponden a la concentración de fenol en la fase líquida y, mediante el balance de materia, se han obtenido los correspondientes a la carga en el adsorbente.
- 4) Cálculo de C_{sn} , despejando la ecuación cuadrática que se detalla en el apartado del modelado.
- 5) Cálculo de q_{sn} mediante el balance de materia normalizado.
- 6) Solución de la ecuación diferencial $\frac{d\bar{q}_n}{dt}$ o $\frac{dC_n}{dt}$

Como esquema de lo que sería cada una de las variables en el proceso de adsorción en la partícula, tenemos la siguiente figura:

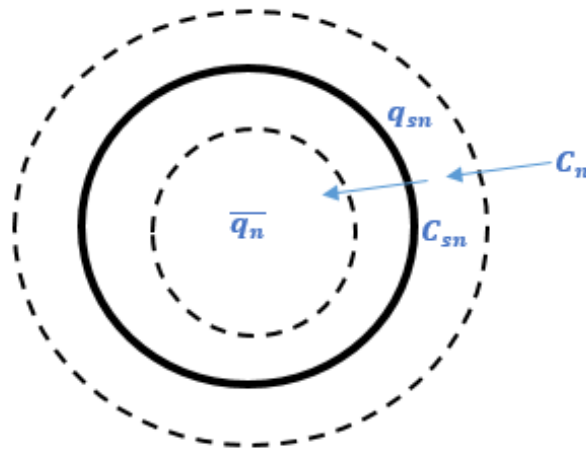


Figura 15. Variables normalizadas en la transferencia de materia interna y externa

5.3. COLUMNA DE ADSORCIÓN

El objetivo principal de este proyecto es el diseño de una columna de adsorción para la eliminación de fenol presente en una disolución acuosa. Los modelos que representan el funcionamiento del sistema de adsorción mediante las curvas de avance se pueden dividir en dos grupos. Los que sólo consideran las relaciones de equilibrio y los que, además, también consideran las ecuaciones de cinética, de manera que no sólo podrá predecir curvas de comportamiento ideales, sino que también las reales. En general, para realizar un modelo completo de las curvas de la columna, se necesitará:

- La ecuación de balance de materia.
- Las relaciones de equilibrio.
- Las ecuaciones que describen la transferencia de materia interna y externa.

La ecuación general que describe el comportamiento de un sistema de adsorción viene dada por la siguiente ecuación:

$$v_F \cdot \frac{\partial C}{\partial Z} + \varepsilon_B \cdot \frac{\partial C}{\partial t} + \rho_B \cdot \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} - D_{ax} \cdot \varepsilon_B \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} = 0 \quad (49)$$

En nuestro caso, trabajaremos con el método Linear Driving Force (LDF) que asume que para aquellos procesos de adsorción en los que las velocidades de flujo son relativamente altas, el término de dispersión axial puede ser despreciado, ya que su impacto en la propagación de la curva de avance es insignificante en comparación con la influencia de los procesos de transferencia de materia, por lo que el comportamiento del funcionamiento de la columna puede ser definido por la siguiente ecuación:

$$v_F \cdot \frac{\partial C}{\partial Z} + \varepsilon_B \cdot \frac{\partial C}{\partial t} + \rho_B \cdot \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = 0 \quad (50)$$

Donde:

- v_F es la velocidad superficial del fluido.
- ε_B es la porosidad del lecho.
- ρ_B es la densidad del lecho.

Para estudiar la columna, se deben plantear las ecuaciones del componente de interés, el fenol en este caso, para cada una de las fases del sistema, así como la relación entre ambas.

5.3.1. MODELADO MATEMÁTICO DE LA COLUMNA

FENOL EN LA FASE LÍQUIDA

Por lo que a la fase líquida se refiere, se plantean las ecuaciones teniendo en cuenta qué es lo que ocurre en dicha fase:

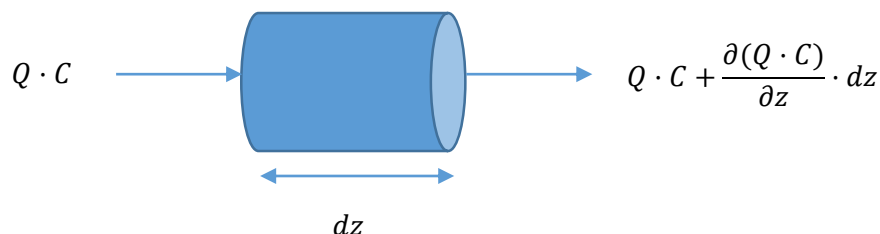


Figura 16. Balance de materia en la fase líquida

término de acumulación = entrada – salida – término de transferencia de materia

$$dV_L \cdot \frac{\partial C}{\partial t} = Q \cdot C - \left(Q \cdot C + \frac{\partial(Q \cdot C)}{\partial z} \cdot dz \right) - k_F \cdot (C - C_s) \cdot dA_s \quad (51)$$

Para simplificar la ecuación anterior, tenemos que tener en cuenta las siguientes consideraciones:

- El volumen de líquido en la columna viene definido por:

$$dV_L = S \cdot dz \cdot \varepsilon_B \quad (52)$$

Donde V_R es el volumen del reactor.

$$\varepsilon_B = \frac{\text{Volumen de poros del lecho}}{V_R} \quad (53)$$

- El área superficial de las partículas viene expresada según la ecuación (18), definida anteriormente para el apartado de cinética. Sin embargo, para la columna tenemos que expresar dicha área con un diferencial, por lo que la expresión resultante es:

$$dA_s = \frac{3}{r_p} \cdot dV_{T_p} = \frac{3}{r_p} \cdot S \cdot dz \cdot (1 - \varepsilon_B) \quad (54)$$

Siendo dV_{T_p} el volumen total de partículas contenido en el volumen de control diferencial de la Figura 16.

Si sustituimos la ecuación (52) y la ecuación (54) en la ecuación general de la fase líquida (51), el resultado es el siguiente:

$$S \cdot dz \cdot \varepsilon_B \cdot \frac{\partial C}{\partial t} = Q \cdot C - \left(Q \cdot C + \frac{\partial(Q \cdot C)}{\partial z} \cdot dz \right) - k_F \cdot (C - C_s) \cdot \frac{3}{r_p} \cdot S \cdot dz \cdot (1 - \varepsilon_B) \quad (55)$$

Reordenando la ecuación anterior y dividiendo todos los términos por la superficie de la sección de la columna, S , obtenemos:

$$-\frac{Q}{S} \cdot \frac{\partial C}{\partial z} = \varepsilon_B \cdot \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{3 \cdot k_F}{r_p} \cdot (1 - \varepsilon_B) \cdot (C - C_s) \quad (56)$$

Sabiendo que la velocidad superficial, v_F , se define como:

$$v_F = \frac{Q}{S} \quad (57)$$

- Donde Q es el caudal de entrada a la columna.

Finalmente, para la fase líquida, le ecuación queda definida como:

$$v_F \cdot \frac{\partial C}{\partial z} + \varepsilon_B \cdot \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{3 \cdot k_F}{r_p} \cdot (1 - \varepsilon_B) \cdot (C - C_s) = 0 \quad (58)$$

Cuya condición inicial es:

$$C.I. \quad C(t = 0, z) = 0 \quad (59)$$

Condición de contorno:

$$C.C. \quad C(t, z = 0) = C_{ent} \quad (60)$$

FENOL EN LA FASE SÓLIDA

En la fase sólida sólo tiene lugar la transferencia de materia, ya que el carbón activo sólo adsorbe el fenol, por lo que el flujo másico se define como:

$$dm_{AC} \cdot \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = k_s \cdot \frac{dm_{AC}}{dV_A} \cdot (q_s - \bar{q}) \cdot dA_s \quad (61)$$

La masa de carbón activo del elemento diferencial, dm_{AC} , se define mediante la siguiente expresión:

$$dm_{AC} = \rho_p \cdot dV_{T_p} \quad (62)$$

$$dm_{AC} = \rho_p \cdot S \cdot dz \cdot (1 - \varepsilon_B) \quad (63)$$

Teniendo en cuenta la ecuación (23), sustituyendo la ecuación (54) y la (63), en la ecuación (61), reordenando los términos y realizando todas las simplificaciones posibles, la ecuación para la fase sólida queda definida como:

$$\rho_p \cdot S \cdot dz \cdot (1 - \varepsilon_B) \cdot \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = k_s \cdot \rho_p \cdot (q_s - \bar{q}) \cdot \frac{3}{r_p} \cdot S \cdot dz \cdot (1 - \varepsilon_B) \quad (64)$$

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = k_s \cdot \frac{3}{r_p} \cdot (q_s - \bar{q}) \quad (65)$$

Teniendo en cuenta la ecuación (18) de la expresión matemática de A_s , y, además, la simplificación establecida del coeficiente de transferencia de materia interna de la ecuación (28), el comportamiento de fenol en la fase sólida queda definido por:

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = k_s^* \cdot (q_s - \bar{q}) \quad (66)$$

Cuya condición inicial es:

$$C.I. \quad \bar{q}(t = 0, z) = 0 \quad (67)$$

RELACIÓN DE AMBAS FASES

La igualdad entre ambas ecuaciones se establece de la siguiente manera, teniendo en cuenta los diferenciales que aparecen en la columna de adsorción:

$$k_s^* \cdot dm_{AC} \cdot (q_s - \bar{q}) = k_F \cdot dA_s \cdot (C - C_s) \quad (68)$$

Sustituyendo el término del área superficial externa de adsorbente por su expresión detallada en la ecuación (18), la ecuación resultante es:

$$k_s^* \cdot (q_s - \bar{q}) = k_F \cdot \frac{3}{r_p \cdot \rho_p} \cdot (C - C_s) \quad (69)$$

En nuestro caso, trabajaremos con densidades de partícula, no obstante, mediante las siguientes expresiones, podemos modificar la ecuación anterior para trabajar con densidades de lecho, ρ_B .

$$\rho_p = \frac{\rho_B}{(1 - \varepsilon_B)} \quad (70)$$

$$k_s^* \cdot (q_s - \bar{q}) = k_F \cdot \frac{3}{r_p \cdot \rho_B} \cdot (1 - \varepsilon_B) \cdot (C - C_s) \quad (71)$$

5.3.2. NORMALIZACIÓN DEL MODELO MATEMÁTICO

De la misma manera que para la cinética del sistema, se establecen una serie de expresiones para la normalización de las ecuaciones. La concentración de fenol en el líquido se dividirá por la máxima concentración posible que, en este caso, al tratarse de un sistema de adsorción, será la concentración de entrada a la columna, C_{ent} . En cuanto a la carga en el adsorbente, ésta se dividirá por q_{eqent} , que es la concentración de fenol adsorbido que estaría en equilibrio con la C_{ent} , utilizando para ello, la expresión de la isoterma de Langmuir, definida a continuación.

$$\frac{C}{C_{ent}} = C_{nC} \quad (72) \quad \frac{C_s}{C_{ent}} = C_{snC} \quad (73)$$

$$\frac{\bar{q}}{q_{eqent}} = \bar{q}_{nC} \quad (74) \quad \frac{q_s}{q_{eqent}} = q_{snC} \quad (75)$$

Donde:

$$\text{Langmuir} \rightarrow q_{eqent} = \frac{q_m \cdot B \cdot C_{ent}}{1 + B \cdot C_{ent}} \quad (76)$$

Nota: para diferenciar las concentraciones de fenol normalizadas utilizadas en la cinética de las utilizadas en la columna, ya que la normalización de cada una de ellas se realiza respecto a concentraciones diferentes, al final de cada una de las variables utilizadas en la columna, se ha añadido la letra C: C_{nC} , C_{snC} , \bar{q}_{nC} , q_{snC} .

FENOL EN LA FASE LÍQUIDA

Según la ecuación (58), para el líquido tenemos que:

$$v_F \cdot \frac{\partial C}{\partial z} + \varepsilon_B \cdot \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{3 \cdot k_F}{r_p} \cdot (1 - \varepsilon_B) \cdot (C - C_s) = 0 \quad (77)$$

$$v_F \cdot C_{ent} \frac{\partial C_{nC}}{\partial z} + \varepsilon_B \cdot C_{ent} \cdot \frac{\partial C_{nC}}{\partial t} + \frac{3 \cdot k_F}{r_p} \cdot (1 - \varepsilon_B) \cdot C_{ent} \cdot (C_{nC} - C_{snC}) = 0 \quad (78)$$

Si se dividen todos los términos de la ecuación por C_{ent} , se obtiene:

$$v_F \cdot \frac{\partial C_{nC}}{\partial z} + \varepsilon_B \cdot \frac{\partial C_{nC}}{\partial t} + \frac{3 \cdot k_F}{r_p} \cdot (1 - \varepsilon_B) \cdot (C_{nC} - C_{snC}) = 0 \quad (79)$$

Cuya condición inicial normalizada es:

$$\text{C. I.} \quad C_n(t = 0, z) = 0 \quad (80)$$

Su condición de contorno normalizada es:

$$\text{C. C.} \quad C_n(t, z = 0) = 1 \quad (81)$$

FENOL EN LA FASE SÓLIDA

Si sustituimos las expresiones para normalizar la ecuación (66), obtenemos:

$$q_{eq_{ent}} \cdot \frac{\partial \bar{q}_{nC}}{\partial t} = k_s^* \cdot q_{eq_{ent}} \cdot (q_{snc} - \bar{q}_{nC}) \quad (82)$$

Simplificando la ecuación anterior, obtenemos:

$$\frac{\partial \bar{q}_{nC}}{\partial t} = k_s^* \cdot (q_{snc} - \bar{q}_{nC}) \quad (83)$$

Cuya condición inicial normalizada es:

$$C.I. \quad \bar{q}_n(t = 0, z) = 0 \quad (84)$$

RELACIÓN DE AMBAS FASES

Finalmente, la ecuación que relaciona ambas fases queda normalizada de la siguiente manera:

$$k_s^* \cdot q_{eq_{ent}} \cdot (q_{snc} - \bar{q}_{nC}) = k_F \cdot \frac{3}{r_p \cdot \rho_p} \cdot C_{ent} \cdot (C_{nC} - C_{snc}) \quad (85)$$

Si normalizamos la ecuación general de Langmuir con las expresiones de normalización de la columna, obtenemos la siguiente expresión:

$$Langmuir \quad \rightarrow \quad q_{eq_{ent}} \cdot q_{snc} = \frac{q_m \cdot B \cdot C_{ent} \cdot C_{snc}}{1 + B \cdot C_{ent} \cdot C_{snc}} \quad (86)$$

A continuación, debemos operar del mismo modo que en la cinética, esto es, si sustituimos la expresión normalizada del equilibrio en la ecuación normalizada que relaciona ambas fases, podemos llegar a la ecuación cuadrática que nos permitirá conocer el valor de C_{snc} :

$$k_s^* \cdot \left[\frac{q_m \cdot B \cdot C_{ent} \cdot C_{snc}}{1 + B \cdot C_{ent} \cdot C_{snc}} - \bar{q}_{nC} \cdot q_{eq_{ent}} \right] = k_F \cdot \frac{3}{r_p \cdot \rho_p} \cdot C_{ent} \cdot (C_{nC} - C_{snc}) \quad (87)$$

La ecuación cuadrática resultante es:

$$\begin{aligned} k_F \cdot \frac{3}{r_p \cdot \rho_p} \cdot C_{ent}^2 \cdot B \cdot C_{snc}^2 + \left(k_s^* \cdot q_m \cdot B \cdot C_{ent} - \bar{q}_n \cdot q_{eq_{ent}} \cdot C_{ent} \cdot B \cdot k_s^* \right. \\ \left. - k_F \cdot \frac{3}{r_p \cdot \rho_p} \cdot C_{ent}^2 \cdot C_{nC} \cdot B + k_F \cdot \frac{3}{r_p \cdot \rho_p} \cdot C_{ent} \right) \cdot C_{snc} \\ - \bar{q}_{nC} \cdot q_{eq_{ent}} \cdot k_s^* - k_F \cdot \frac{3}{r_p \cdot \rho_p} \cdot C_{ent} \cdot C_{nC} = 0 \end{aligned} \quad (88)$$

De la ecuación (86) podemos conocer el valor para q_{snc} .

El paso siguiente, es la discretización de las ecuaciones normalizadas para conseguir simular el comportamiento del sistema de adsorción a lo largo de toda la columna.

5.3.3. DISCRETIZACIÓN DEL MODELO MATEMÁTICO

A continuación, se debe realizar la discretización de la columna tal y como muestra el siguiente esquema:

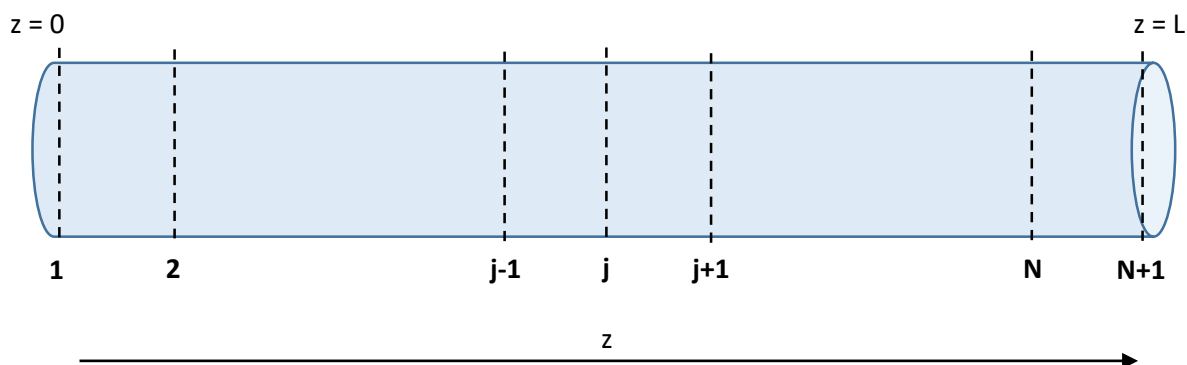


Figura 17. Discretización de la columna

Se deben discretizar las ecuaciones normalizadas en el apartado anterior para poder simular el comportamiento de la columna. Para ello, se utilizarán aproximaciones finitas de primer orden hacia atrás, cuya expresión general es:

$$\frac{d}{dx}f(x_j) = \frac{f(x_j) - f(x_{j-1})}{\Delta x} \quad (89)$$

La discretización para las diferentes fases se detalla a continuación:

FASE LÍQUIDA

$$v_F \cdot \frac{C_{nC}(j) - C_{nC}(j-1)}{L/N} + \varepsilon_B \cdot \frac{dC_{nC}(j)}{dt} + \frac{3 \cdot k_F}{r_p} \cdot (1 - \varepsilon_B) \cdot [C_{nC}(j) - C_{snc}(j)] = 0 \quad (90)$$

$$\frac{dC_{nC}(j)}{dt} = -v_F \cdot \frac{C_{nC}(j) - C_{nC}(j-1)}{L/N} - \frac{3 \cdot k_F}{r_p} \cdot (1 - \varepsilon_B) \cdot [C_{nC}(j) - C_{snc}(j)] \cdot \frac{1}{\varepsilon_B} \quad (91)$$

Con un contador:

$$j = 2 \dots N + 1$$

- Siendo L la longitud de la columna
- Siendo N el número de capas en las que queremos dividir la columna.

FASE SÓLIDA

$$\frac{d\bar{q}_{nC}(j)}{dt} = k_s^* \cdot [q_{snc}(j) - \bar{q}_{nC}(j)] \quad (92)$$

Con un contador:

$$j = 1 \dots N + 1$$

RELACIÓN DE AMBAS FASES

$$k_s^* \cdot q_{eqent} \cdot [q_{snc}(j) - \bar{q}_{nC}(j)] = k_F \cdot \frac{3}{r_p \cdot \rho_p} \cdot C_{ent} \cdot [C_{nC}(j) - C_{snc}(j)] \quad (93)$$

Con un contador:

$$j = 1 \dots N + 1$$

La ecuación cuadrática para el cálculo de $C_{snc}(j)$, queda expresada de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} k_F \cdot \frac{3}{r_p \cdot \rho_p} \cdot C_{ent}^2 \cdot B \cdot C_{snc}^2(j) + \left(k_s^* \cdot q_m \cdot B \cdot C_{ent} - \bar{q}_n(j) \cdot q_{eqent} \cdot C_{ent} \cdot B \cdot k_s^* \right. \\ \left. - k_F \cdot \frac{3}{r_p \cdot \rho_p} \cdot C_{ent}^2 \cdot C_{nC}(j) \cdot B + k_F \cdot \frac{3}{r_p \cdot \rho_p} \cdot C_{ent} \right) \cdot C_{snc}(j) \\ - \bar{q}_{nC} \cdot q_{eqent} \cdot k_s^* - k_F \cdot \frac{3}{r_p \cdot \rho_p} \cdot C_{ent} \cdot C_{nC}(j) = 0 \end{aligned} \quad (94)$$

Para conocer el valor de $q_{snc}(j)$, despejamos este término de la ecuación (86) normalizada de Langmuir:

$$q_{snc}(j) = \frac{q_m \cdot B \cdot C_{ent} \cdot C_{snc}(j)}{1 + B \cdot C_{ent} \cdot C_{snc}(j)} \cdot \frac{1}{q_{eqent}} \quad (95)$$

5.3.4. CORRELACIONES Y NÚMEROS ADIMENSIONALES

Para operar con la columna, utilizaremos el coeficiente de transferencia de materia interno, k_s^* , obtenido a partir de la cinética. Cabe destacar, que en cinética las unidades de dicho coeficiente estaban en minutos, mientras que, para la columna, debemos realizar un cambio de unidades ya que la columna opera en segundos.

Por lo que al coeficiente de transferencia de materia externa, k_F , se refiere, debe ser calculado a partir de correlaciones empíricas. Podemos encontrar diferentes correlaciones que relacionan el coeficiente de transferencia de materia externa con las características del adsorbente y las propiedades del adsorbato. Generalmente, casi todas las correlaciones empíricas tienen la siguiente forma:

$$Sh = f(Re, Sc) \quad (96)$$

Para conocer el número de Sherwood, Sh , en primer lugar deberemos conocer los números adimensionales de Reynolds, Re , y de Schmidt, Sc , que vienen definidos como:

$$Re = \frac{v_F \cdot d_p}{v \cdot \varepsilon_B} \quad (97)$$

$$Sc = \frac{v}{D_L} \quad (98)$$

- Donde d_p es el diámetro de la partícula.

Para calcular dichos números adimensionales, será necesario conocer la viscosidad cinemática del fluido, v , agua en este caso, así como su coeficiente de difusión, D_L .

Aunque existen otras correlaciones para el cálculo del coeficiente de difusión acuosa, de la misma manera que en el artículo ⁽⁷⁾, el cálculo del coeficiente de difusión se realiza mediante la ecuación de Polson:

$$D_L = 2.74 \cdot 10^{-9} \cdot M_m^{-1/3} \left(\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right) \quad (99)$$

Donde:

- M_m es la masa molecular del fenol (g/mol).

Una vez conocidos los valores de estos dos números adimensionales, seleccionaremos la ecuación de Sherwood que mejor se ajuste a los resultados obtenidos. En la siguiente tabla, se muestran algunas de las correlaciones empíricas utilizadas para calcular Sh :

Authors	Correlation	Validity range
Williamson et al. (1963)	$Sh = 2.4 \varepsilon_B Re^{0.34} Sc^{0.42}$	$0.08 < Re < 125;$ $150 < Sc < 1,300$
Wilson and Geankoplis (1966)	$Sh = 1.09 \varepsilon_B^{-2/3} Re^{1/3} Sc^{1/3}$	$0.0016 < \varepsilon_B Re < 55;$ $950 < Sc < 70,000$
Kataoka et al. (1972)	$Sh = 1.85[(1 - \varepsilon_B)/\varepsilon_B]^{1/3} Re^{1/3} Sc^{1/3}$	$Re (\varepsilon_B/[1 - \varepsilon_B]) < 100$

Tabla 1. Correlaciones para calcular el número adimensional de Sherwood ⁽⁸⁾

Una vez conocido el valor del número de Sherwood y, mediante su expresión matemática, podemos calcular el coeficiente de transferencia de materia, k_F :

$$Sh = \frac{k_F \cdot d_p}{D_L} \quad (100)$$

$$k_F = \frac{Sh \cdot D_L}{d_p} \quad (101)$$

Una vez sean conocidos todos los parámetros y los números adimensionales necesarios para simular el comportamiento del sistema de adsorción, se procede a implementar todos los datos y las ecuaciones en Matlab. En el siguiente apartado se muestran los resultados obtenidos.

6. RESULTADOS

Los datos experimentales que se han utilizado en este trabajo han sido buscados en referencias bibliográficas, por lo que no hemos podido actuar sobre el procedimiento experimental, sin embargo, hemos buscado artículos de referencia que sí que han tenido en cuenta dichas consideraciones. El artículo seleccionado ha sido *“Removal of phenol and lead from synthetic wastewater by adsorption onto granular activated carbon in fixed bed adsorbers: prediction of breakthrough curve”* ⁽⁷⁾, publicado en la revista *Desalination and Water Treatment* en Febrero del 2012.

Para extraer los puntos experimentales de las gráficas reflejadas en el artículo se ha utilizado el software *Web Plot Digitizer* ⁽⁹⁾. Este programa on-line genera un archivo de Excel, a partir del cual, se deben generar archivos *.txt* para poder trabajar con Matlab.

6.1. EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN

En cuanto a la determinación del equilibrio, existen una serie de recomendaciones para reducir los errores experimentales en la determinación de las isothermas que se deben tener en cuenta a la hora de realizar los ensayos en el laboratorio, entre las que destacan:

- Tomar una muestra representativa de adsorbente.
- Lavar, previamente, el adsorbente con agua ultrapura para eliminar partículas en polvo.
- Secar el adsorbente en un horno a alta temperatura (dependiendo del tipo de adsorbente) para eliminar el exceso de agua y almacenarlo, posteriormente, en un desecador para evitar que coja humedad.
- Filtrar la muestra extraída para eliminar las partículas que pueden interferir en la medición.

Los datos bibliográficos para el estudio del equilibrio están recogidos en el fichero de Matlab *equilibrio.txt*, cuyos valores numéricos se recogen en el ANEXO II:

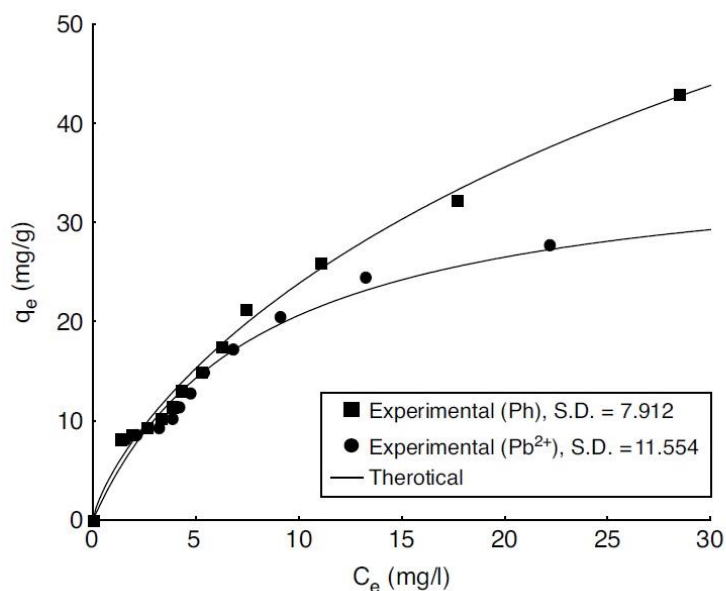


Figura 18. Datos experimentales del equilibrio ⁽⁷⁾

En el fichero de Matlab *datos.m*, se recogen todos los datos conocidos para la simulación del equilibrio y de la cinética. Dichos datos se muestran en la siguiente tabla:

pH	4.0
Temperatura (K)	303.15
Agitación (rpm)	250
C_0 (mg/L)	50
q_0 (mg/g)	0
m_A (kg)	0.00553
V_L (m³)	0.001
t_{max} (min)	150

Tabla 2. Datos conocidos extraídos del artículo ⁽⁷⁾

Además, para determinar la isoterma de equilibrio que mejor se ajusta a los datos experimentales, se han asignado unos valores iniciales a los parámetros de la ecuación:

Langmuir	$B_{ini} = 0.1$	$q_{m_{ini}} = 45$
Freundlich	$K_{ini} = 2$	$n_{ini} = 1$

Tabla 3. Valores iniciales asignados a los parámetros de las isotermas de equilibrio

En el fichero *función_opt_exp_L.m* se encuentra la ecuación (8) de equilibrio de Langmuir, que relaciona las concentraciones de fenol en el equilibrio de la fase líquida, C_{eq} , con las adsorbidas en el sólido, q_{eq} , y se encarga de calcular unos valores teóricos.

Mediante el fichero *dif_Y_exp_L.m*, calculamos la diferencia entre los valores teóricos, obtenidos con el fichero anterior, y los experimentales, extraídos del artículo para optimizar el valor de los parámetros de ambas isotermas.

Todos estos archivos se ejecutan desde el fichero *optim_exp_equilibrio.m* que, además, se encarga de representar gráficamente la isoterma ajustada a los datos experimentales y mostrar el valor optimizado de los parámetros.

La Figura 19 muestra gráficamente la optimización de los parámetros de la isoterma de Freundlich, mientras que la Figura 20 muestra la optimización de la isoterma de Langmuir.

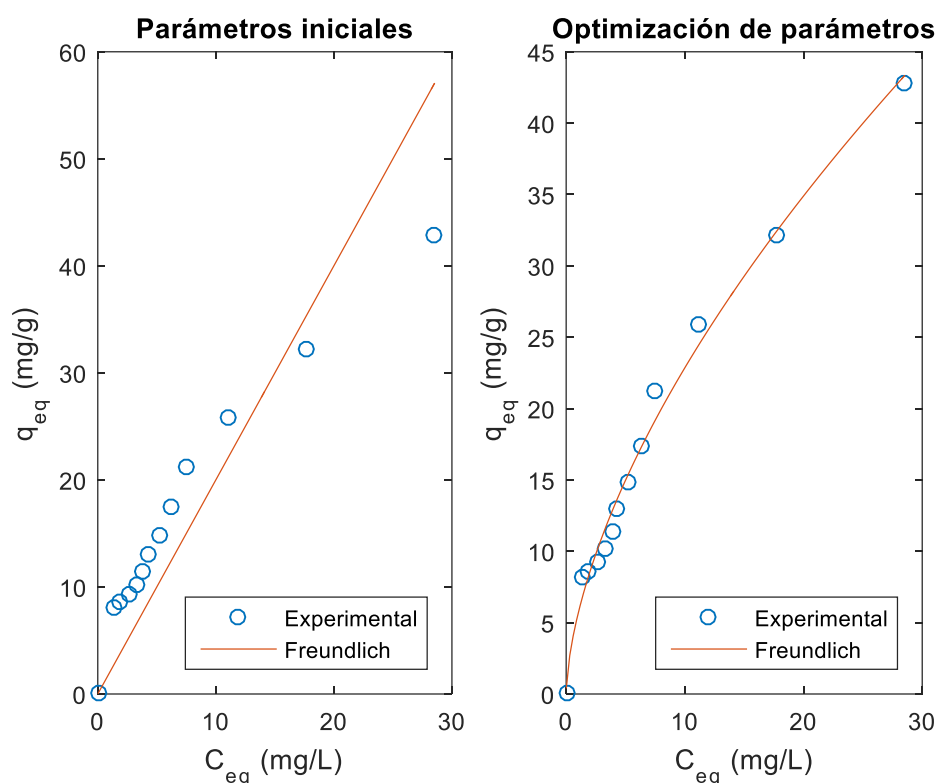


Figura 19. Isotherma simulada y optimizada de Freundlich

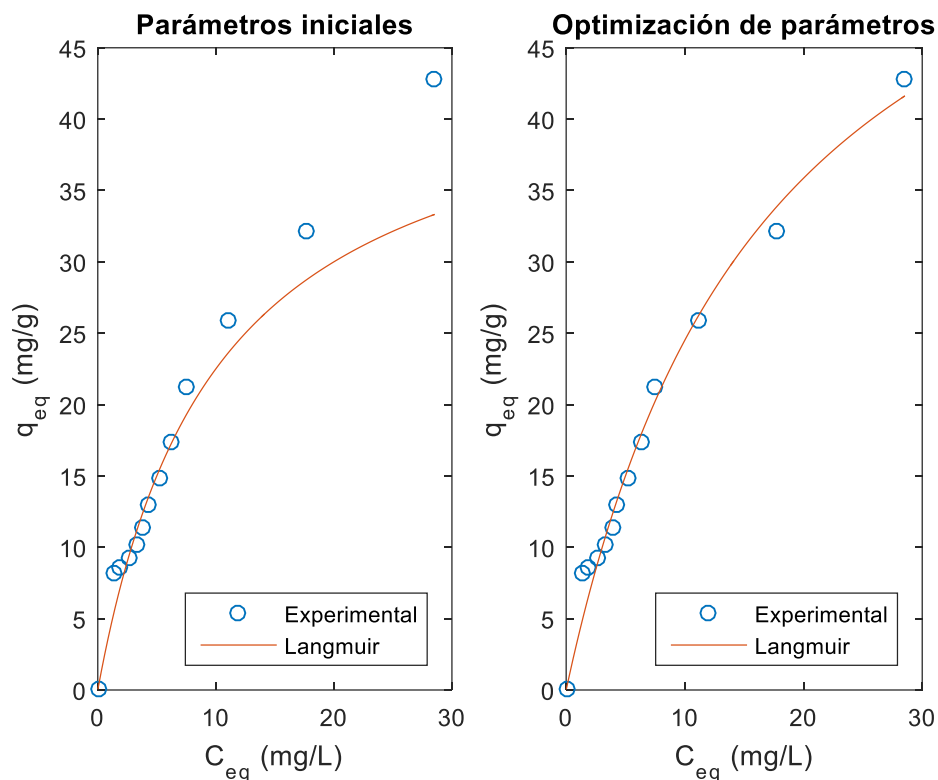


Figura 20. Isotherma simulada y optimizada de Langmuir

Como podemos comprobar en las gráficas anteriores, ambas isothermas se ajustan satisfactoriamente a los datos experimentales, optimizando correctamente los parámetros de las ecuaciones. En este caso, como ya se ha comentado en el apartado de modelado, se ha optado por trabajar con la isoterma de Langmuir porque la ecuación presenta mayor sencillez a la hora de realizar operaciones matemáticas y, además, el artículo también trabaja con esta isoterma. En la siguiente tabla se muestran los parámetros optimizados de las isothermas de Freundlich y de Langmuir y sus intervalos de confianza, así como la comparación del valor de los parámetros de Langmuir obtenidos con los valores bibliográficos extraídos del artículo:

Langmuir	$B = 0.058 \pm 0.015$	$q_m = 66.78 \pm 9.97$
Langmuir del artículo	$B = 0.059$	$q_m = 66.82$
Freundlich	$K = 5.61 \pm 0.68$	$n = 0.61 \pm 0.04$

Tabla 4. Valores optimizados de los parámetros de las isothermas de equilibrio. Valores bibliográficos de la isoterma de Langmuir

6.2. CINÉTICA DE ADSORCIÓN

Del mismo modo que con el equilibrio, hemos generado el archivo *cinetica.txt* que contiene los datos experimentales del artículo. La tabla de datos podemos verla en el ANEXO III.

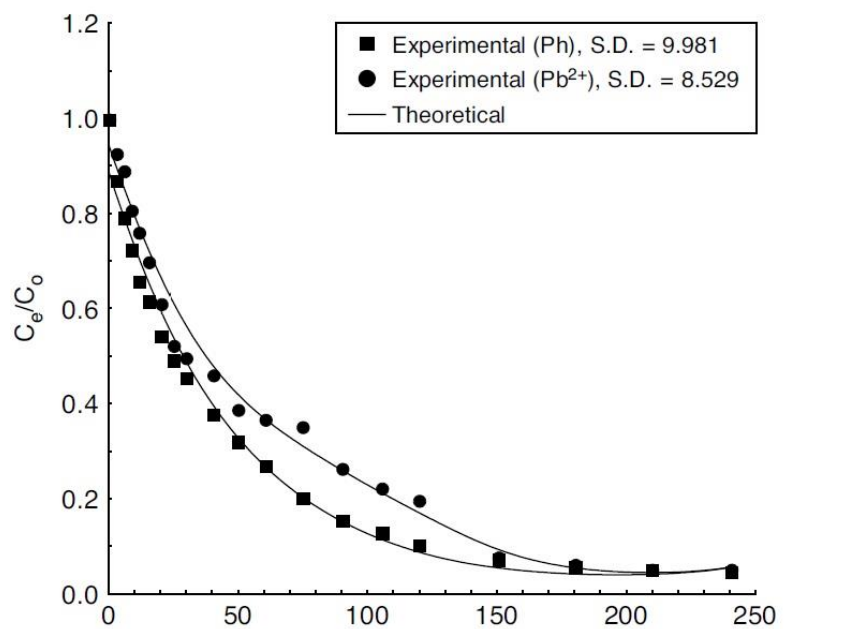


Figura 21. Datos experimentales de la cinética ⁽⁷⁾

Para simular la cinética del sistema también se han asignado unos valores iniciales a los dos coeficientes de transferencia de materia que se pretenden optimizar. Dichos valores iniciales se recogen en el archivo *datos.m*:

TME	→	$k_{Fini}^* = 0.05$
TMI	→	$k_{Sini}^* = 0.01$

Tabla 5. Valores iniciales asignados a los coeficientes de TME y la TMI

En nuestro caso, como los datos experimentales de cinética proporcionados por el artículo hacen referencia a C_n , hemos hecho la simulación respecto a la concentración normalizada de fenol en la fase líquida, C_n . No obstante, mediante la ecuación (48) de balance de materia también hemos obtenido la simulación de q_n . Estas ecuaciones se han introducido en el fichero *EDOs_TMIE.m*, lanzado desde el fichero de Matlab *principal_TMIE.m*.

Para realizar la simulación, se deben definir en el archivo de *datos.m* las condiciones iniciales normalizadas que aparecen en la siguiente tabla:

$q_{n0} = 0$
$C_{n0} = C_0/C_0 = 1$

Tabla 6. Condiciones iniciales normalizadas para la simulación de la cinética

La condición inicial normalizada para el adsorbente es 0 ya que al inicio el carbón activo está limpio y seco y no contiene nada de adsorbato, mientras que para el fenol en la fase líquida es 1 porque se trata de la máxima concentración que tendrá durante el proceso de adsorción.

A continuación, se muestra gráficamente la simulación de la cinética para los valores iniciales asignados a los coeficientes de transferencia de materia:

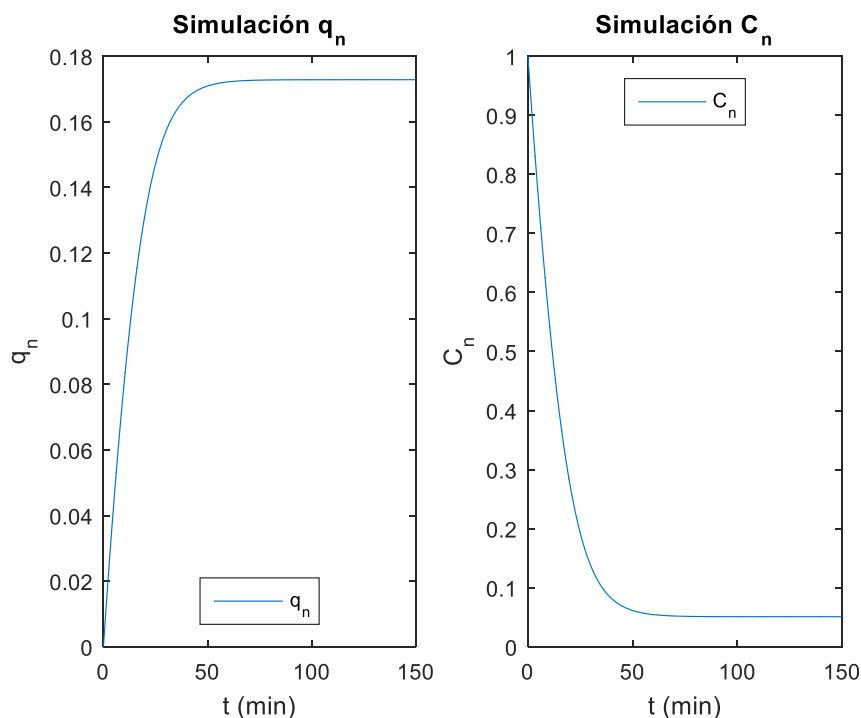


Figura 22. Simulación de la cinética para unos coeficientes de TM iniciales

Seguidamente, pasamos a optimizar los coeficientes de transferencia de materia. La optimización se realiza mediante el fichero *EDOs_opt_TMIE.m*, que se encarga de calcular unos valores teóricos para los coeficientes de transferencia de materia.

De la misma manera que en el equilibrio, la diferencia entre los valores experimentales y teóricos se calcula con el fichero *dif_Y_opt_TMIE.m*.

Finalmente, todos estos archivos son ejecutados desde el fichero *principal_ajuste_TMIE.m*, en el que, además, se cargan previamente los datos experimentales extraídos del artículo (ANEXO III) para poder lanzar conjuntamente la representación gráfica.

TME	\rightarrow	$k_F^* = 0.0053 \text{ m}^3/(\text{min} \cdot \text{kg})$
TMI	\rightarrow	$k_S^* = 0.0293 \text{ 1/min}$

Tabla 7. Valores optimizados de los coeficientes de TME y la TMI

Cabe destacar que se han realizado varias pruebas de simulación y optimización de los coeficientes de transferencia de materia variando el valor inicial de los mismos. En todos los casos, el resultado obtenido tras la optimización ha sido siempre el mismo. No obstante, se desestima el intervalo de

confianza que proporciona el programa ya que su valor es cambiante en cada una de las pruebas y, además, ofrece valores que no son coherentes.

Las siguientes gráficas muestran el resultado de optimizar los coeficientes para ajustar la simulación de la cinética a los datos experimentales.

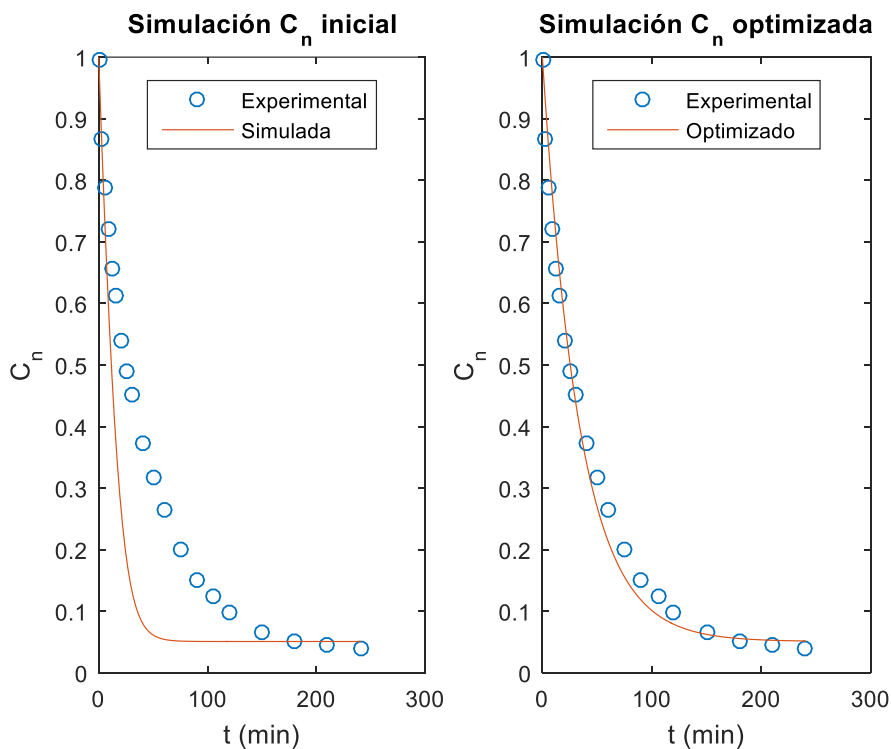


Figura 23. Simulación y optimización de los coeficientes de TME y TMI para C_n

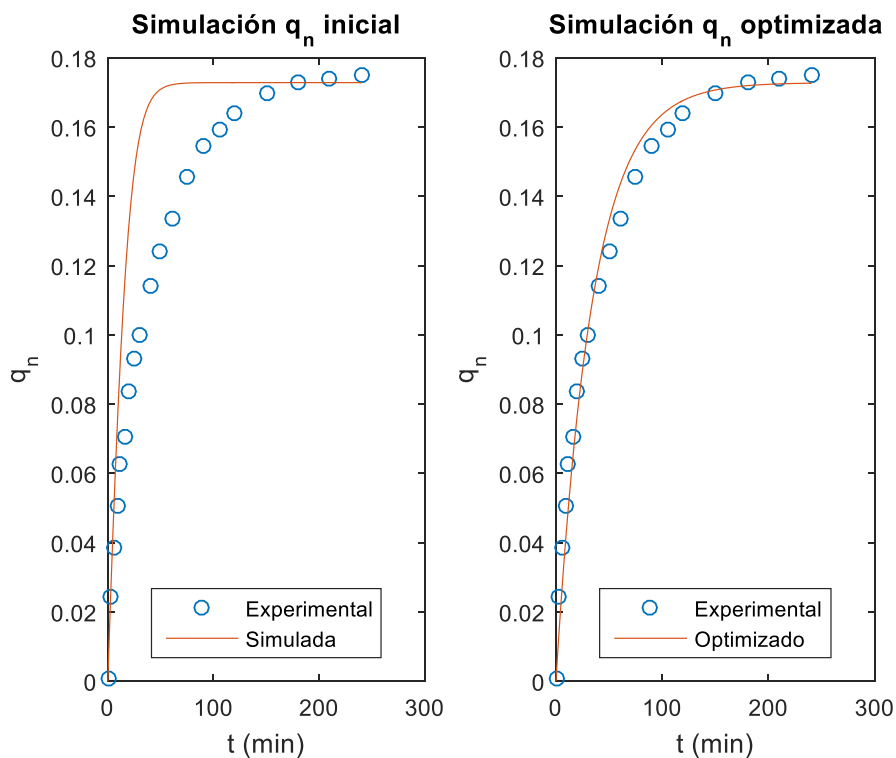


Figura 24. Simulación y optimización de los coeficientes de TME y TMI para q_n

Para comprobar la correcta optimización de los coeficientes de transferencia de materia, se superpone la curva de equilibrio obtenida en la optimización (puntos de la Figura 25) con la isoterma optimizada de Langmuir (Figura 20).

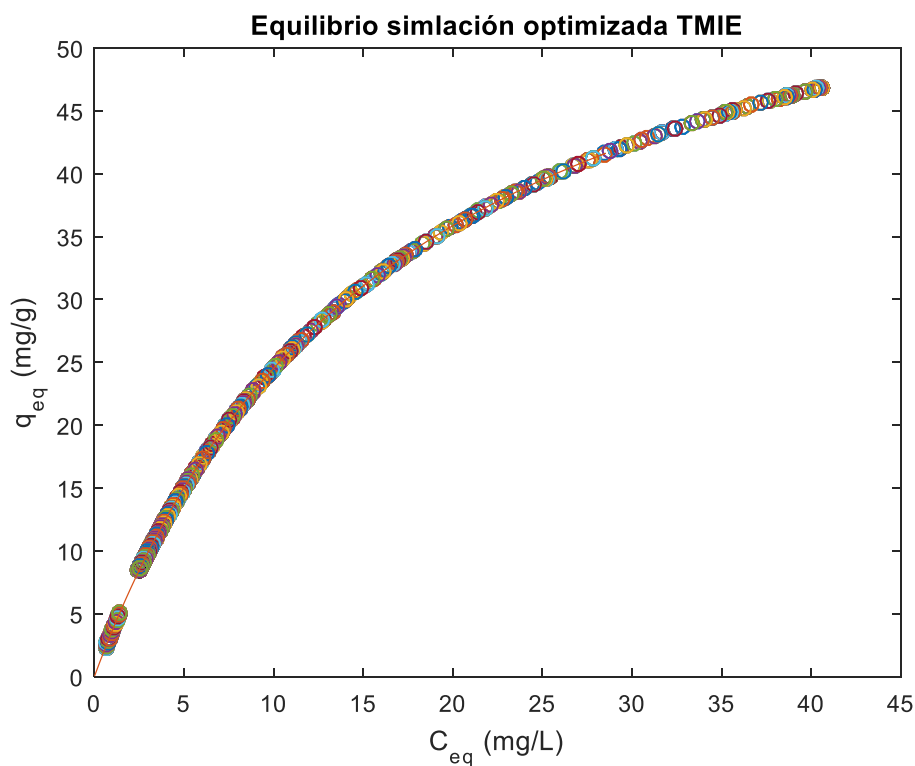


Figura 25. Equilibrio de la simulación para los coeficientes de TM optimizados

Como podemos ver en la gráfica anterior, ambos equilibrios encajan a la perfección, por lo que podemos asumir que los valores optimizados de los coeficientes de transferencia de materia son correctos, pese a que, como ya hemos comentado anteriormente, se desestimen los intervalos de confianza.

6.3. VALIDACIÓN DEL MODELO MATEMÁTICO DE LA COLUMNA DE ADSORCIÓN CON DATOS EXPERIMENTALES

En primer lugar, para empezar a operar con la columna, se deben recopilar todos los datos posibles del carbón activado granular que se ha utilizado para eliminar el fenol, así como las propiedades y características de la fase líquida, agua en nuestro caso.

En el artículo del que se han extraído los datos experimentales para las simulaciones, también aparecen las propiedades físicas y químicas del carbón activado granular. Dichos datos se muestran en la siguiente tabla:

Porosidad del lecho, ϵ_B	0.64
Porosidad de la partícula, ϵ_p	0.584
Densidad real, ρ_{pr} (kg/m³)	1544
Densidad aparente, ρ_p (kg/m³)	641
Diámetro de la partícula, d_p (mm)	0.775

Tabla 8. Propiedades físicas y químicas del carbón activo granular

Cabe destacar que la densidad de partícula que debemos tener en cuenta es la densidad aparente, ya que, aunque ambas contemplan la masa total de adsorbente en la columna, m_{AC} , la densidad real sólo tiene en cuenta el volumen de material, mientras que la aparente considera como volumen total de adsorbente la suma del volumen de material y el volumen de poro, tal y como detallan las siguientes expresiones:

$$\rho_{pr \text{ real}} = \frac{m_{AC}}{V_{mat}} \quad (102)$$

$$\rho_p \text{ aparente} = \frac{m_{AC}}{V_A} = \frac{m_{AC}}{V_{mat} + V_{poro}} = \frac{m_{AC}}{V_{mat} + (V_R \cdot \epsilon_B)} \quad (103)$$

Es muy importante utilizar el valor correcto ya que una cifra es el doble que la otra, hecho que puede provocar que la simulación de la columna tarde el doble de tiempo en ejecutarse o que el programa no trabaje correctamente.

Por lo que a las propiedades del agua se refiere, recurrimos a la página del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST) ⁽¹⁰⁾ para obtener los datos de viscosidad dinámica, μ , y densidad, ρ , para una temperatura de 303.15 K y 1 atmósfera de presión. Estos valores han sido contrastados con Promax, cuyo resultado se muestra en la siguiente tabla:

	NIST	PROMAX
Viscosidad dinámica, μ (Pa·s)	0.00078	0.00082
Densidad del fluido, ρ (kg/m³)	995.65	995.68

Tabla 9. Datos de viscosidad dinámica y densidad del agua

Tras conocer la similitud de los valores obtenidos por las diferentes vías, se decide utilizar los datos proporcionados por NIST. La viscosidad cinemática, ν , podemos calcularla mediante el cociente entre la viscosidad dinámica y la densidad, tal y como se detalla en la siguiente expresión:

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad (104)$$

El valor obtenido de viscosidad cinemática que se utilizará para el cálculo de los números adimensionales es el siguiente:

Viscosidad cinemática, ν (m²/s)	7.83·10⁻⁷
--	-----------------------------

Tabla 10. Valor de la viscosidad cinemática

En la siguiente tabla aparecen los datos necesarios para reproducir los experimentos de columna que aparecen en el artículo:

Longitud de la columna, L (m)	0.05
Caudal de entrada, Q (m³/s)	2.18·10 ⁻⁶
Concentración de entrada, C_{ent} (mg/L)	50
Radio interior de la columna, r_i (m)	0.0265
Velocidad superficial del fluido, v_F (m/s)	9.88·10 ⁻⁴
Coefficiente de TMI, k_s^* (1/s)	4.89·10 ⁻⁴
Masa molecular de fenol, M_m (g/mol) del fenol	94.1112
Porosidad del lecho, ϵ_B	0.64
Parámetro de Langmuir, B (L/mg)	0.058
Parámetro de Langmuir, q_m (mg/g)	66.78
N	100

Tabla 11. Datos de la columna

A partir de los datos recogidos en las tablas anteriores, se ha calculado el coeficiente de difusión acuosa mediante la correlación empírica de Polson, así como los números adimensionales de Reynolds y Schmidt.

Coefficiente de difusión acuosa, D_L (m²/s)	6.02·10 ⁻¹⁰
Número de Reynolds, Re	1.4946
Número de Schmidt, Sc	1.33·10 ³

Tabla 12. Coeficiente de difusión acuosa y números adimensionales

El número de Sherwood se ha calculado para todas las correlaciones que aparecen en la Tabla 1:

$Sh_{william}$	36.12
Sh_{wilson}	18.45
$Sh_{kataoka}$	19.20

Tabla 13. Resultados para distintas correlaciones del número de Sherwood

Pese a que los resultados obtenidos en las correlaciones de Wilson y Kataoka son más parecidos entre sí, se decide trabajar con el valor de William porque al sustituir todos los parámetros de la ecuación (101) para el cálculo del coeficiente de transferencia de materia externa, k_F , el resultado obtenido es el mismo que aparece en el artículo. Es importante mencionar que, en el artículo, k_F es calculado mediante la correlación de Crittenden, cuya expresión es la siguiente:

$$k_F \text{ Crittenden} = 2.4 \cdot \frac{v_F}{(Sc^{0.58} \cdot Re^{0.66})} \quad (105)$$

En la Tabla 14 se muestran los valores del coeficiente de TME: el obtenido siguiendo cada uno de los pasos detallados en los apartados anteriores, esto es, el que hemos obtenido nosotros, y el que utiliza el artículo.

k_F (m/s)	$2.807 \cdot 10^{-5}$
k_F Crittenden (m/s)	$2.807 \cdot 10^{-5}$

Tabla 14. Valor obtenido y bibliográfico para el coeficiente de TME

Tras comprobar que el método seguido es el correcto ya que los valores de k_F de la tabla anterior son exactamente iguales, se procede a la simulación de la columna para las condiciones establecidas en la Tabla 11:

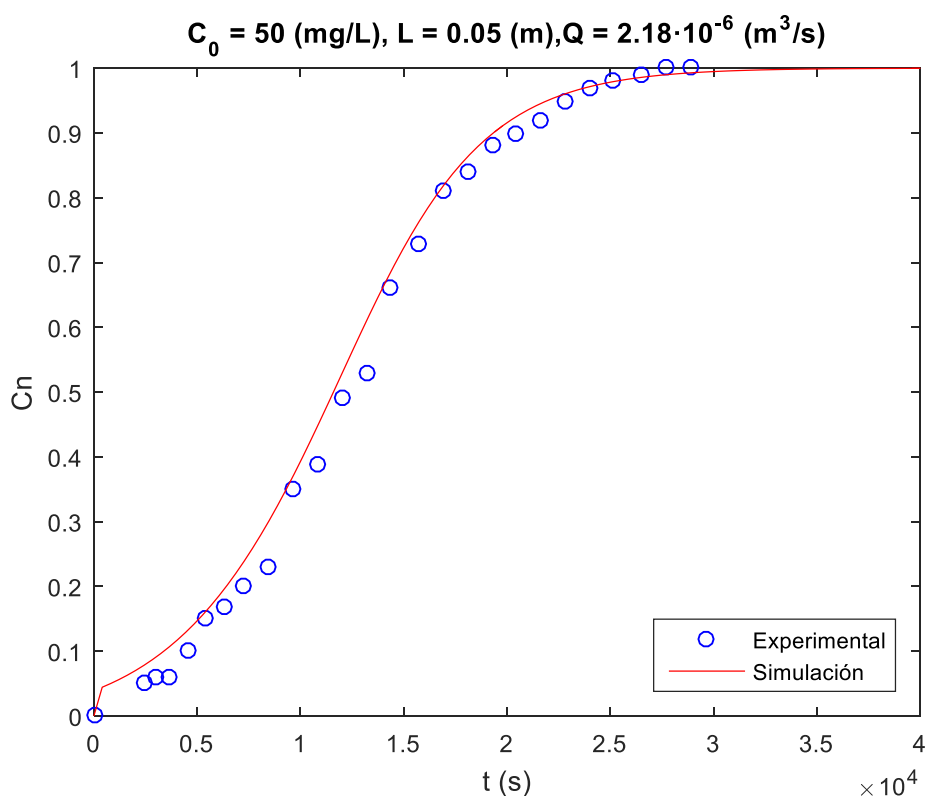


Figura 26. Curva de ruptura experimental y simulada

Como podemos comprobar en la Figura 26, la simulación coincide satisfactoriamente con los datos experimentales.

A continuación, se muestra la evolución del proceso de adsorción frente al tiempo tanto en la fase líquida como en el sólido, en cada una de las distintas capas en las que se ha discretizado la columna.

En la Figura 27, podemos observar como la primera capa se corresponde con la concentración inicial de fenol en disolución acuosa que ha entrado en la columna, así como la evolución temporal de las siguientes capas. Observamos cómo a medida que transcurre el tiempo, cada una de las capas de la columna van adquiriendo mayor concentración de fenol.

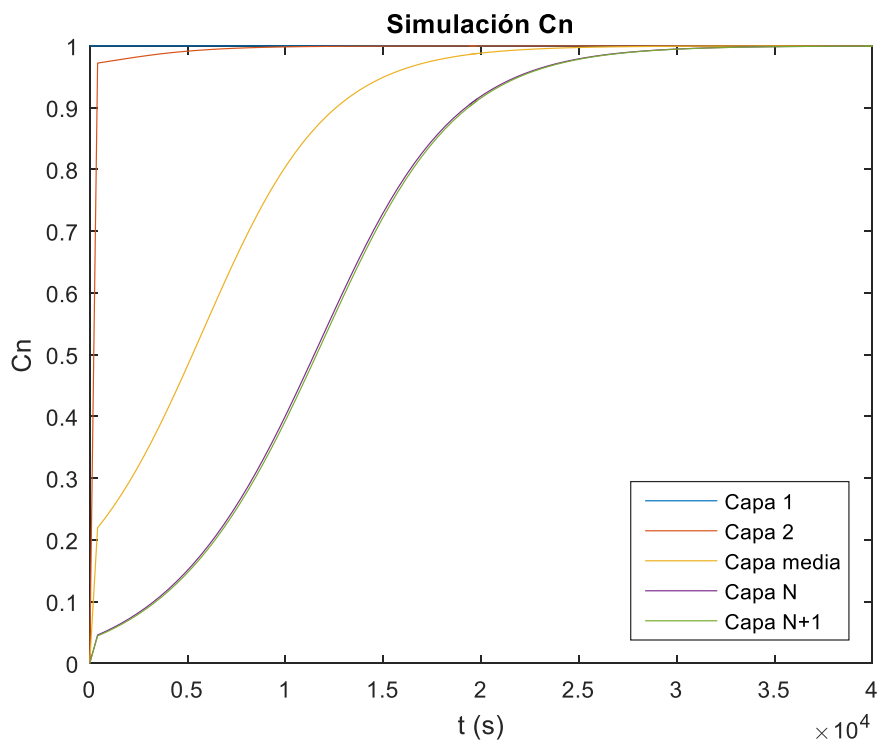


Figura 27. Evolución de la concentración de fenol frente al tiempo

La Figura 28 muestra la evolución de la carga del sólido frente al tiempo. Comprobamos que, en las primeras capas, el sólido llega antes a la saturación que en las capas que se encuentran al final de la columna.

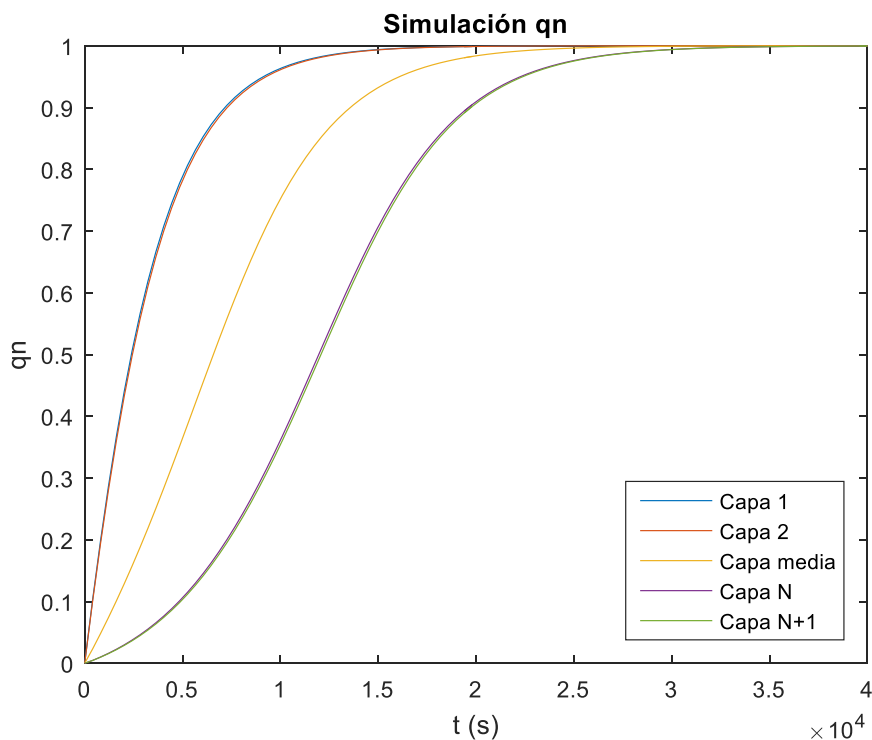


Figura 28. Evolución de la carga de adsorbente frente al tiempo

Los ficheros creados en Matlab, también generan la representación gráfica de la evolución de la concentración de fenol en ambas fases en función de la longitud de la columna para diferentes instantes de tiempo, tal y como muestra la siguiente imagen:

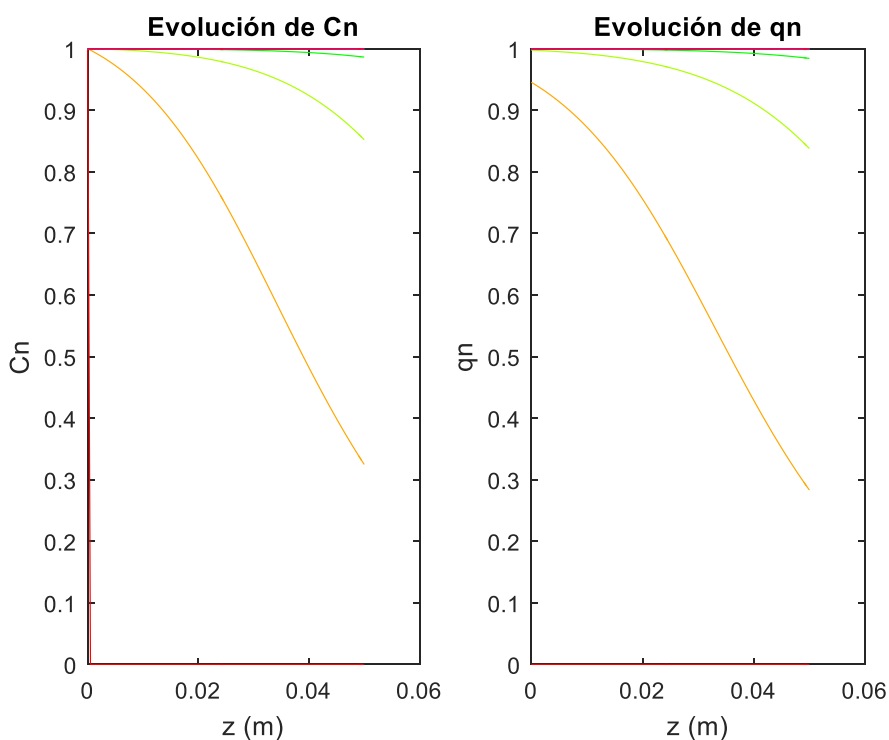


Figura 29. Perfil de concentraciones de ambas fases en función de la longitud de la columna para diferentes instantes de tiempo

En el artículo aparecen varios experimentos de columna en los que se varía una condición en concreto para observar el efecto que tiene sobre la misma. Las variaciones se establecen sobre la concentración inicial de fenol a la entrada, el caudal de entrada a la columna y la altura de la columna. En los siguientes apartados, se muestra la representación gráfica de los diferentes ensayos. Cabe destacar que el tiempo de simulación varía para cada uno de los experimentos y que aparece en segundos.

Además de realizar las simulaciones, se ha calculado el tiempo ideal de ruptura, $t_{i_{cr}}$, para los diferentes ensayos para asegurar que dichos tiempos coincidían con los ofrecidos por las gráficas del artículo y comprobar que el modelo teórico se ajusta a los datos experimentales. El tiempo ideal de la curva de ruptura viene dado por la siguiente expresión:

$$t_{i_{cr}} = \frac{q_{eq_{ent}} \cdot m_{AC}}{C_{ent} \cdot Q} \quad (106)$$

Cabe destacar que para obtener el tiempo ideal en segundos necesitamos realizar algunos cambios de unidades:

- Q debe estar en L/s.
- m_{AC} , calculada mediante la ecuación (63), debe de ir expresada en gramos.

De esta manera, conseguimos validar el modelo de columna obtenido en los apartados anteriores para, posteriormente, pasar a diseñar la columna que solucione nuestro problema.

6.3.1. EXPERIMENTO DE COLUMNA PARA DIFERENTES CAUDALES DE ENTRADA

En el ANEXO V se muestran todos los datos experimentales extraídos del artículo mediante el software *Web Plot Digitizer* ⁽⁹⁾.

A continuación, se muestra la representación gráfica para diferentes caudales de entrada:

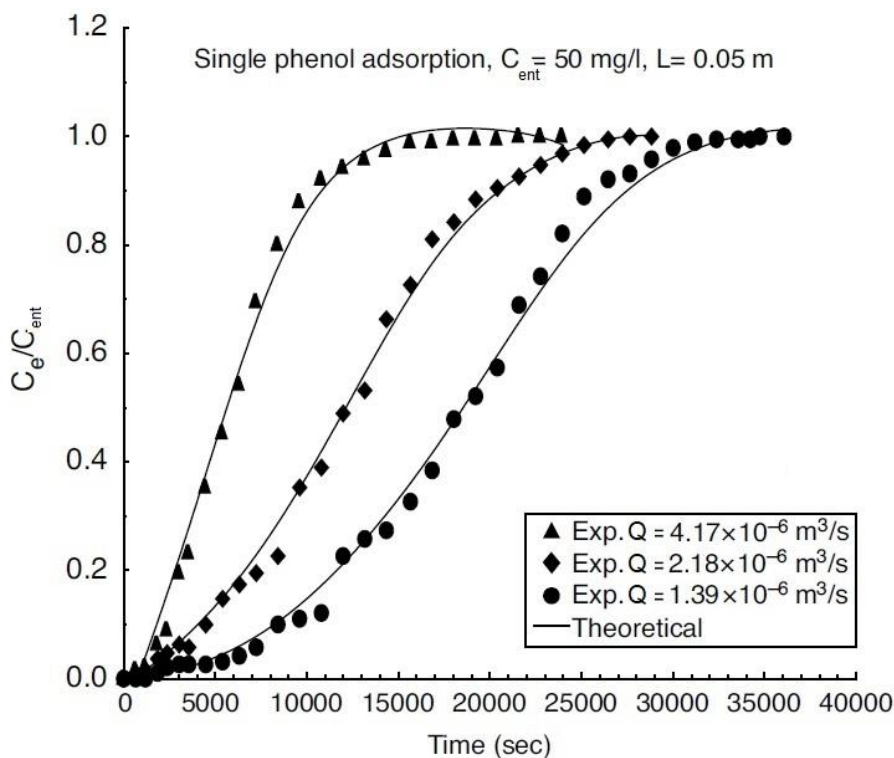


Figura 30. Experimentos de columna a diferentes caudales de entrada ⁽⁷⁾

En este primer experimento se han mantenido constantes la concentración de fenol a la entrada de la columna, así como la altura de la misma.

A continuación, se muestra la representación gráfica de los datos bibliográficos y la simulación de la columna para cada uno de los valores que recibe el caudal de entrada.

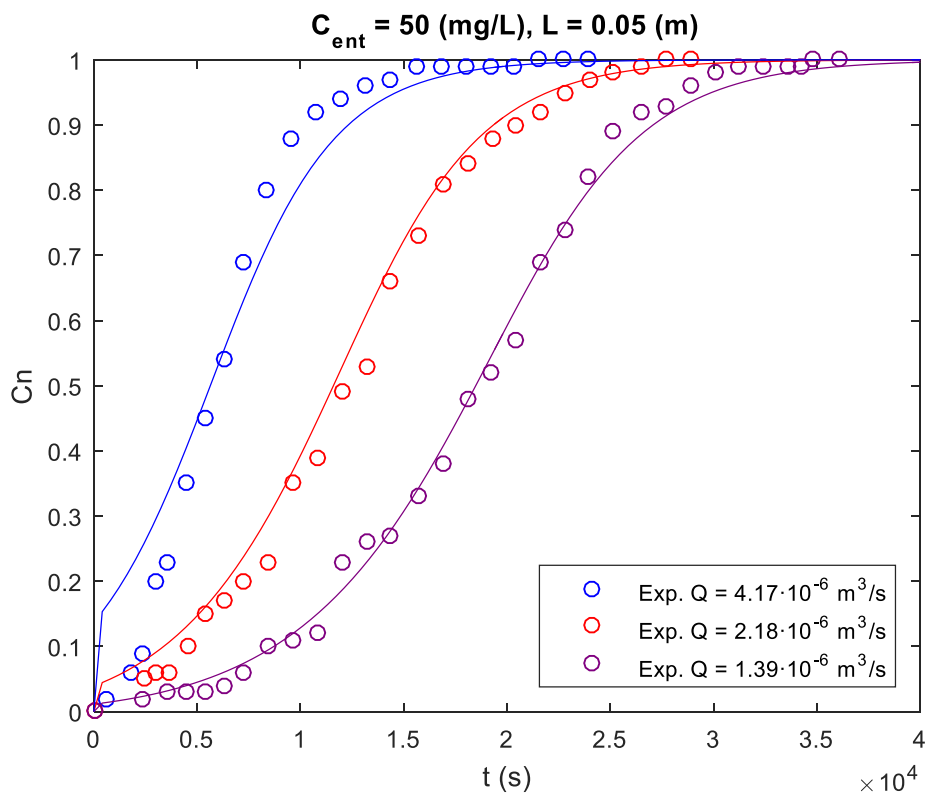


Figura 31. Representación gráfica de los datos experimentales y la simulación de la columna para diferentes caudales de entrada

En la Figura 31 podemos observar como la simulación del comportamiento de la columna se ajusta perfectamente a los datos experimentales para todos los valores de caudal que se han especificado. Cuanto mayor es el caudal de entrada, antes termina el proceso de adsorción ya que el carbón activado que contiene la columna se satura más rápidamente.

6.3.2. EXPERIMENTO DE COLUMNA PARA DIFERENTES ALTURAS

En este segundo experimento, se han mantenido constantes la concentración de fenol inicial y el caudal de entrada a la columna, variando la altura de la misma. La gráfica proporcionada por el artículo es la siguiente:

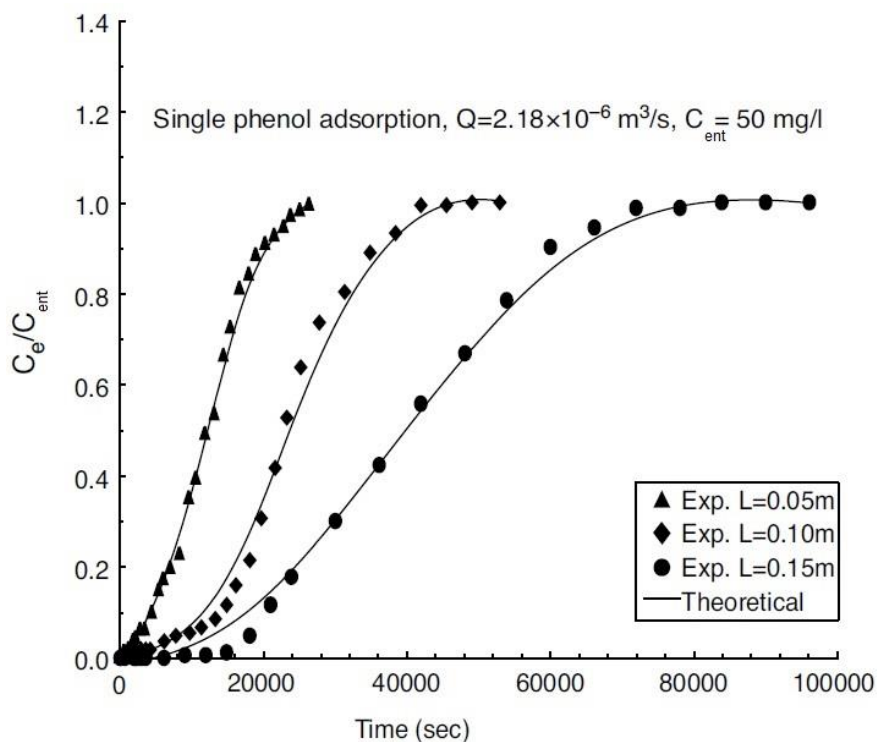


Figura 32. Experimentos de columna a diferentes alturas ⁽⁷⁾

La Figura 33 muestra la evolución de la columna para diferentes alturas de la misma. Como podemos observar, para las dos alturas más pequeñas, la simulación se ajusta debidamente a los datos experimentales. No obstante, para una mayor altura de la columna (línea lila), la simulación no representa los datos bibliográficos. Esto se debe a que nuestro modelado matemático no contempla la difusión axial que ocurre dentro de la columna, mientras que el artículo sí que la tiene en cuenta.

Además, podemos observar que las columnas de menor tamaño se saturan antes que aquellas de mayores dimensiones, por lo que el tiempo que el sistema de adsorción puede trabajar es mucho menor.

La representación gráfica de la simulación se muestra en la siguiente figura:

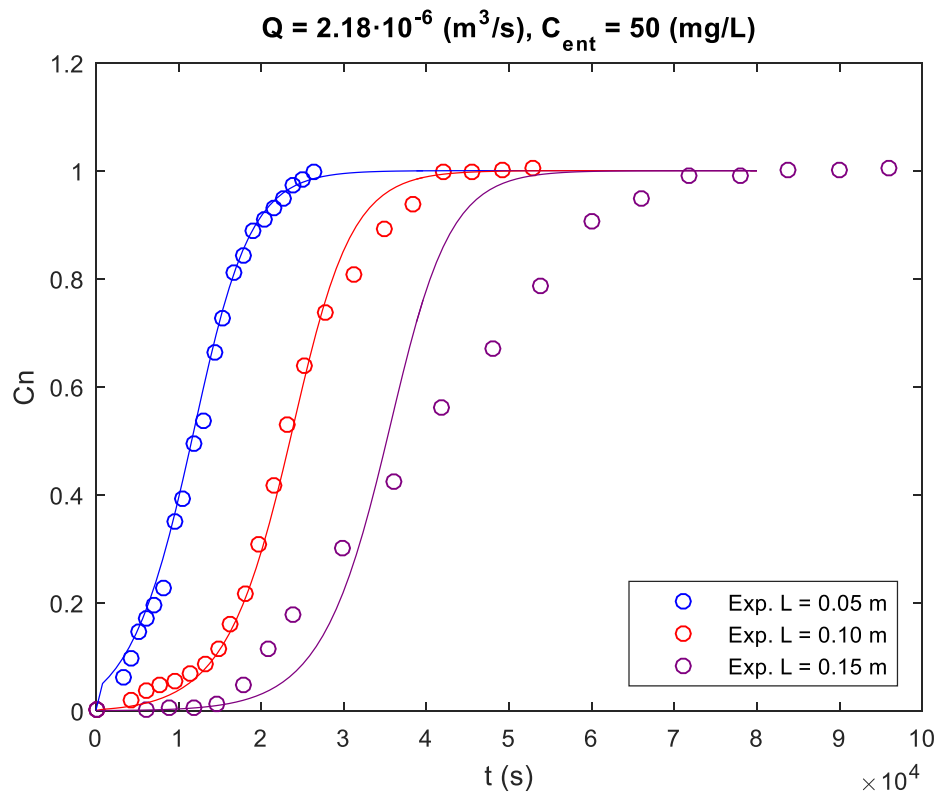


Figura 33. Representación gráfica de los datos experimentales y la simulación de la columna para diferentes alturas

6.3.3. EXPERIMENTOS DE COLUMNA PARA DIFERENTES CONCENTRACIONES DE ENTRADA

La siguiente figura muestra los datos experimentales recopilados del artículo para un mismo valor de caudal de entrada, Q , y longitud de columna, L , variando cada vez la concentración de fenol a la entrada:

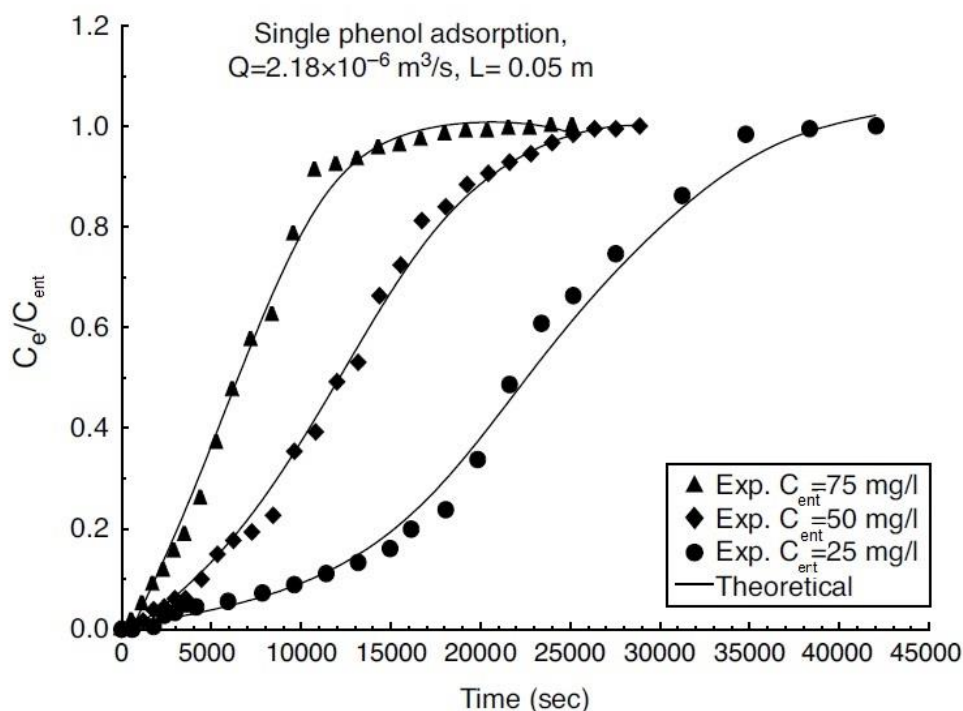


Figura 34. Experimentos de columna a diferentes concentraciones de entrada ⁽⁷⁾

Tal y como muestra la Figura 35, el tiempo que dura un proceso de adsorción se reduce a mayores concentraciones de adsorbato a la entrada, ya que el carbón activo se satura con mayor rapidez.

De igual modo que en el ensayo anterior, la dispersión axial que no hemos tenido en cuenta en el modelado de la columna, es la que imposibilita que la simulación se ajuste a los datos experimentales para una $C_{ent} = 25 \text{ mg/L}$.

La representación gráfica de la simulación y los datos experimentales es la siguiente:

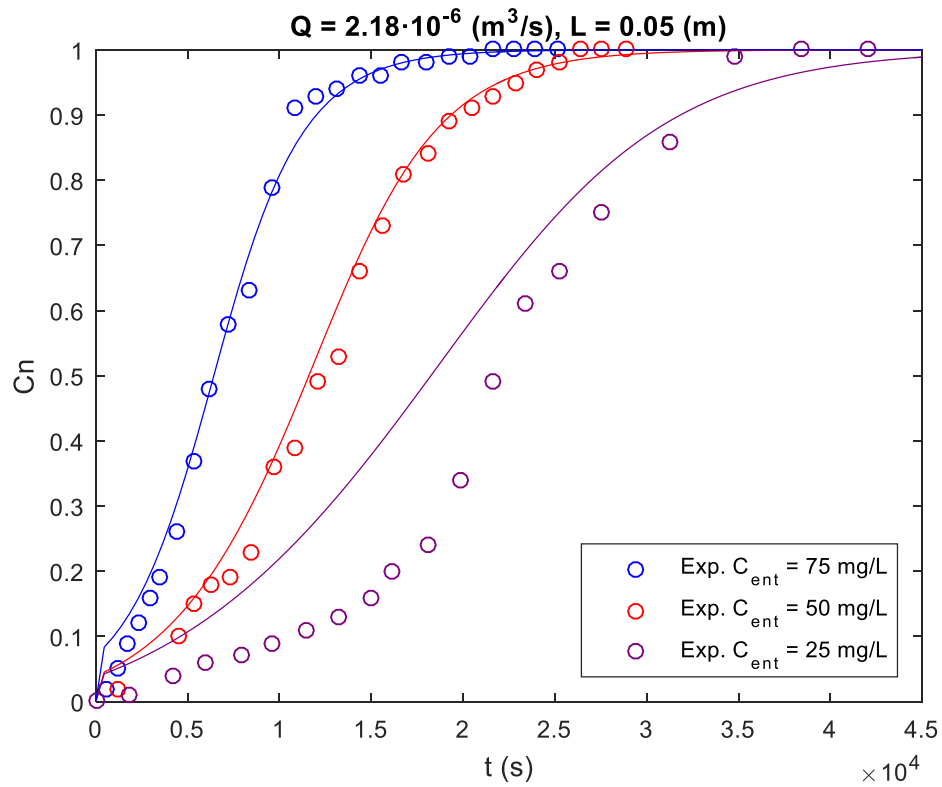


Figura 35. Representación gráfica de los datos experimentales y la simulación de la columna para diferentes concentraciones de entrada

7. DISEÑO DEL SISTEMA DE ADSORCIÓN

Tras validar el modelo de la columna en el apartado anterior, se pretende realizar el diseño del sistema de adsorción y dimensionar una columna que satisfaga las necesidades del proceso industrial expuesto y cumpla con los objetivos planteados.

En primer lugar, se han introducido, en el fichero que contiene los datos de operación de la columna, los nuevos valores de caudal, Q , y concentración de entrada, C_{ent} , del problema. Además, para conseguir tamaños de columna proporcionales y poder compararlas, se ha fijado la relación ⁽¹¹⁾ entre la longitud de la columna y el diámetro de la misma de la siguiente manera:

$$\frac{L}{D_c} = 5 \quad (107)$$

En la siguiente gráfica se han representado las curvas de ruptura para diferentes longitudes de columna establecidas:

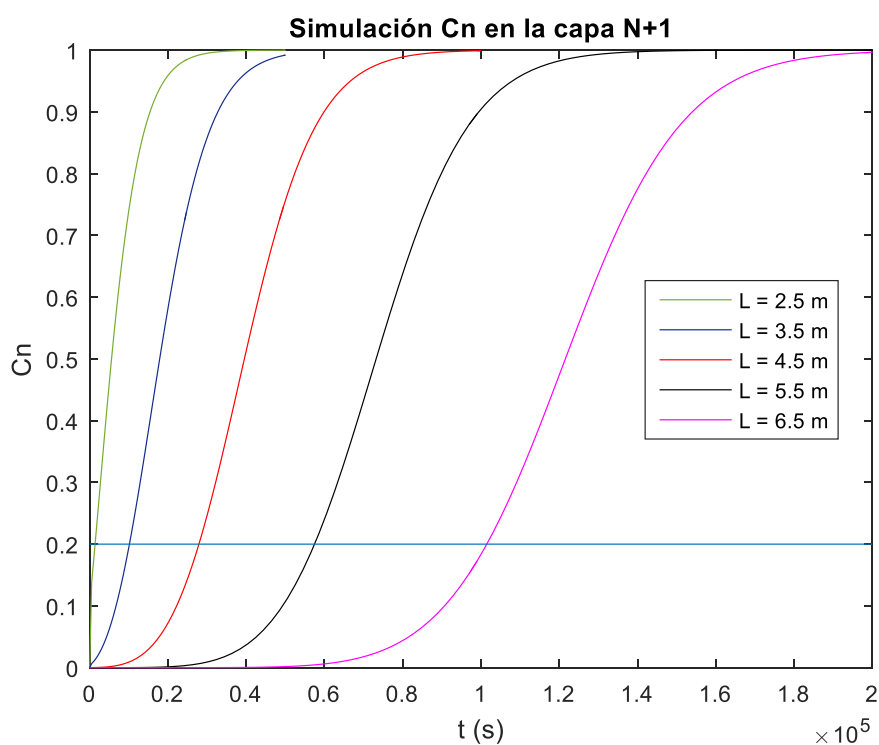


Figura 36. Curvas de ruptura para diferentes longitudes de columna

En la Figura 36, la línea azul horizontal representa la concentración normalizada de salida que se ha fijado para la solución del problema, esto es, la concentración de ruptura de la columna:

$$\frac{C}{C_{ent}} = \frac{1 \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right)}{5 \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right)} = 0.2 \quad (108)$$

A continuación, debemos conocer el tiempo que la columna puede realizar el proceso de adsorción hasta que la concentración de salida alcance el valor máximo que se ha fijado, es decir, cuándo se alcanza el valor de 0.2 en cada una de las curvas de ruptura representadas en la figura anterior, lo que se conoce como tiempo de ruptura.

En la siguiente tabla se muestran los tiempos obtenidos para la concentración de ruptura establecida de salida de 1 mg/L, en función de las diferentes longitudes:

Longitud de la columna, L (m)	Tiempo máximo establecido, t (s)
2.5	1376
3.5	$1.015 \cdot 10^4$
4.5	$2.79 \cdot 10^4$
5.5	$5.75 \cdot 10^4$
6.5	$1.015 \cdot 10^5$

Tabla 15. Tiempos máximos de operación de la columna para diferentes longitudes de la misma

Una vez conocido el tiempo máximo de operación para cada una de las diferentes alturas, éstos se representan en función del volumen de la columna para visualizar mejor las diferencias existentes y facilitar la decisión a la hora de elegir una altura u otra.

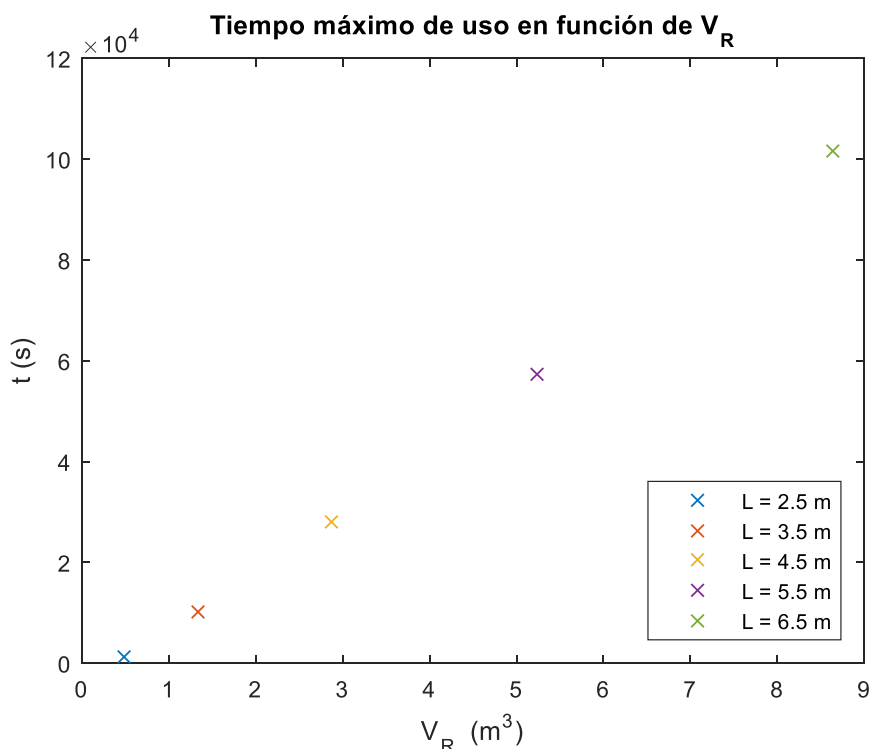


Figura 37. Tiempo máximo de operación en función del volumen de la columna

Como podemos observar en la Figura 37, el tiempo de funcionamiento de la columna crece proporcionalmente con el volumen de la misma, por lo que se decide realizar un diseño de columna con una altura de 6.5 m y con un diámetro de 1.3 m. Con esto conseguimos aumentar considerablemente el tiempo de ruptura a 28 horas, ofreciendo una serie de ventajas entre las que destaca la obtención de un mayor margen de tiempo a la hora de realizar la sustitución del carbón activo agotado por uno limpio y fresco ya que, como se detalla a continuación, éste no puede ser regenerado.

En la siguiente tabla se muestra un resumen de las condiciones de operación de la columna:

Longitud de la columna, L (m)	6.5
Diámetro de columna (m)	1.3
Caudal de entrada, Q (m³/s)	0.049
Concentración de entrada, C_{ent} (mg/L)	5
Velocidad superficial del fluido, v_F (m/s)	0.0369
Coefficiente de TMI, k_s^* (1/s)	$4.89 \cdot 10^{-4}$
Masa molecular de fenol, M_m (g/mol) del fenol	94.1112
Porosidad del lecho, ϵ_B	0.64
Parámetro de Langmuir, B (L/mg)	0.058
Parámetro de Langmuir, q_m (mg/g)	66.78
Masa de carbón activo de la columna, m_{AC} (g)	$2 \cdot 10^6$
Coefficiente de difusión acuosa, D_L (m²/s)	$6.02 \cdot 10^{-10}$
Número de Reynolds, Re	55.84
Número de Schmidt, Sc	1329
Número de Sherwood, Sh	123.66
Coefficiente de TME, k_F (m/s)	$9.62 \cdot 10^{-5}$
N	100

Tabla 16. Condiciones de operación de la columna de adsorción

8. REGENERACIÓN DEL CARBÓN ACTIVO

Como hemos comentado en la introducción, el proceso de adsorción consiste en la adherencia de contaminantes, fenol en este caso, sobre la superficie del adsorbente. Este fenómeno es reversible y el proceso contrario se conoce como desorción. Pese a que la regeneración puede llegar a ser muy lenta, la teoría de la adsorción señala que cambiando las condiciones en las que se encuentra el adsorbente, se podrá lograr el desprendimiento de los adsorbatos retenidos, dejando libre, de nuevo, su superficie y, restablecer así, toda o casi toda su capacidad original.

Afortunadamente, la estructura gráfica del carbón activado granular favorece su estabilidad bajo condiciones muy distintas. Resiste temperaturas elevadas, así como cambios bruscos de la misma, es duro y resiste a la abrasión, no se ve afectado por ácidos, álcalis ni muy diversos solventes, aunque reacciona con oxidantes fuertes. Basados en estas propiedades, existen métodos llamados de “reactivación” o de “regeneración”, con los que pueden eliminarse adsorbatos de diversa naturaleza, así como sustancias orgánicas e inorgánicas. Dependiendo del adsorbato o del contaminante en cuestión, habrá que elegir el método adecuado.

Independientemente de que se deseche o de que se vaya de reactivar, cuando un carbón activado se retira del proceso en el que se utilizó, recibe el nombre de “carbón activado agotado”.

La reactivación térmica es el método más utilizado para eliminar prácticamente todos los contaminantes orgánicos. No obstante, para la eliminación de nuestro adsorbato, la reactivación mediante la modificación del pH en solución acuosa es el método que mejor se ajusta a nuestras necesidades ya que su aplicación se reduce a procesos muy específicos en los que el carbón adsorbe un solo compuesto, como es el fenol. La capacidad de retención del fenol depende en gran medida del valor de pH. El fenol se adsorbe en cantidades relativamente altas a valores de pH bajos, por lo que el carbón activado saturado de este compuesto puede regenerarse lavándolo con una solución de NaOH al 4%.

Cabe destacar que el carbón agotado puede ser considerado como residuo peligroso según la cantidad y el tipo de contaminantes que ha retenido. Si es considerado como peligroso, su regeneración solo puede ser llevada a cabo por empresas que cuenten con los permisos adecuados, esto es, que sus instalaciones, el personal técnico y la metodología aseguren un tratamiento apropiado del residuo ⁽¹²⁾.

En nuestro caso, debido al proceso de refinado del petróleo y los contaminantes presentes en sus aguas residuales, el carbón activado que se utiliza en la columna de adsorción no puede ser regenerado de manera interna por la empresa, sino que debe extraerse del interior de la columna y gestionarse como residuo peligroso.

9. DISEÑO DE LA INSTALACIÓN HIDRÁULICA

Una vez calculadas las dimensiones que debe tener la columna, se procede a diseñar la instalación hidráulica del sistema.

Se debe tener en cuenta que el proceso de refinado está funcionando durante 120 h semanales sin interrupción, que el tiempo de ruptura de la columna dimensionada es de aproximadamente 28 horas (Tabla 15), y la operativa de realizar el cambio de carbón activo agotado requiere un total de 4 horas. Cabe destacar que la instalación tendrá dos columnas de adsorción idénticas funcionando en paralelo de manera que, cuando la que está funcionando alcance la concentración de ruptura a la salida, pasará a funcionar la segunda columna mientras en la primera se realiza el cambio del carbón activo agotado y así sucesivamente.

A continuación, se muestra el esquema de la instalación:

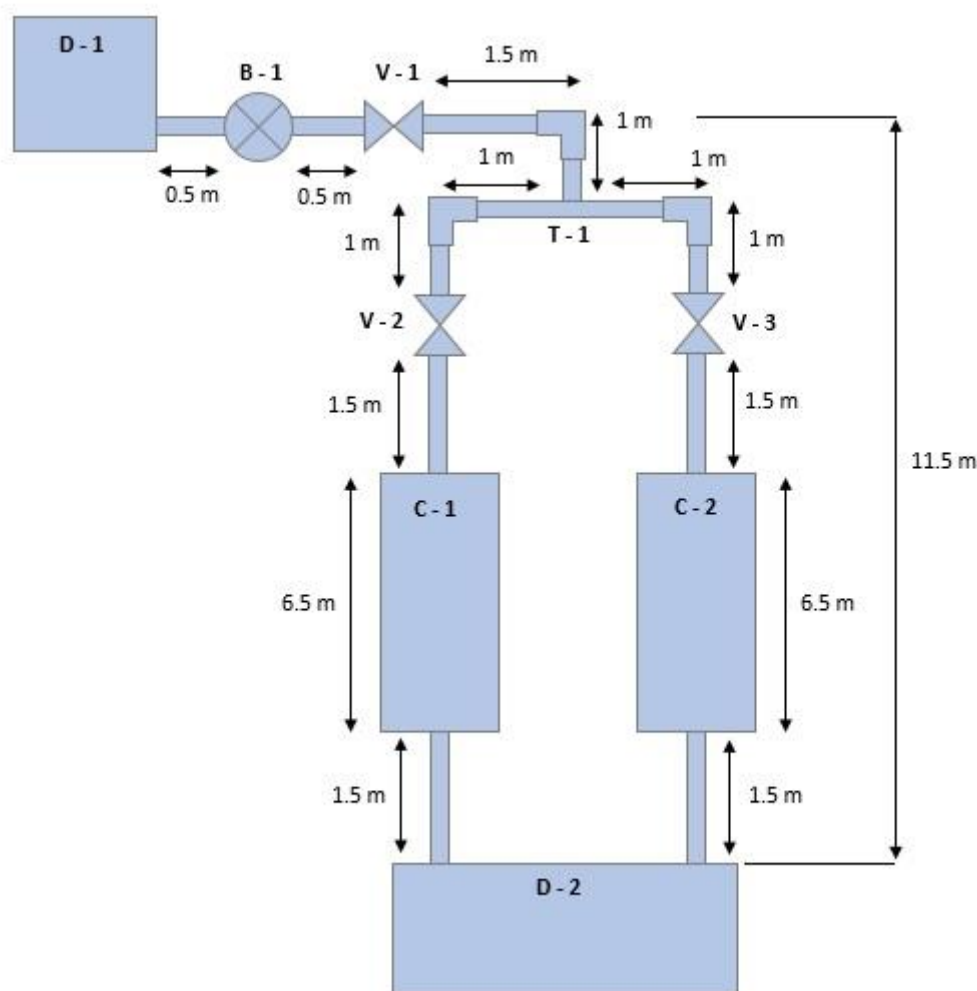


Figura 38. Esquema de la instalación hidráulica

En la siguiente tabla aparece un resumen de los elementos necesarios para la instalación del esquema hidráulico propuesto en la figura anterior:




Identificación	Elemento	Unidades
	Tuberías (varias longitudes)	12
	Estrechamiento/Ensanchamiento	4
	Codos de 90º	3
V-1, V-2, V-3	Válvulas de apertura	3
T-1	Válvula de 3 vías	1
B-1	Bomba centrífuga	1
D-1, D-2	Depósitos	2
C-1, C-2	Columnas de adsorción	2

Tabla 17. Elementos que forman la instalación hidráulica del sistema de adsorción

El depósito D-1 recoge el caudal que se desecha en la instalación. A continuación, el fluido es impulsado por una bomba centrífuga hacia el sistema de adsorción. La válvula V-1 es de seguridad, esto es, para cerrar completamente el paso de aguas hacia el proceso de depuración en caso de emergencia o para los mantenimientos de los fines de semana. Seguidamente el fluido se encuentra con una válvula de 3 vías que se encarga de dirigir el fluido hacia la columna que esté en funcionamiento. Ambas columnas de adsorción son idénticas, por lo que en ambas, el fluido pasará por una válvula reguladora del caudal (V-2 y V-3) que permitirá la entrada a la columna. Finalmente, las aguas depuradas son recogidas en el depósito D-2. A partir de aquí, se procede a recircular, de nuevo, parte del caudal.

En primer lugar, para calcular las pérdidas de carga de la instalación, necesitamos fijar la velocidad del fluido que pasará por el interior de las tuberías, $v_{F_{tub}}$, que, por condiciones del proceso, será de 1.5 m/s ⁽¹¹⁾. Con esto, y conocido el caudal del proceso, calculamos el diámetro que deberán tener las tuberías del proceso:

$$\frac{Q}{S_{tub}} = v_{F_{tub}} \quad (109)$$

- Donde S_{tub} es la sección de la tubería.

$$S_{tub} = \frac{Q}{v_{F_{tub}}} = \frac{0.049 \left(\frac{\text{m}^3}{\text{s}}\right)}{1.5 \left(\frac{\text{m}}{\text{s}}\right)} = 0.0327 \text{ m}^2 \quad (110)$$

$$S_{tub} = 0.0327 = \pi \cdot \left(\frac{D_{tub}}{2}\right)^2 \quad (111)$$

- Siendo D_{tub} el diámetro interior mínimo que deben tener las tuberías.

$$D_{tub} = 2 \cdot \sqrt{\frac{S_{tub}}{\pi}} = 0.2 \text{ m} \quad (112)$$

Este es el diámetro que necesitamos para nuestro sistema, no obstante, las tuberías comerciales ya vienen con un diámetro determinado por lo que, debemos de buscar una empresa proveedora que pueda ofrecernos tuberías de estas dimensiones y de PVC corrugado. Cabe destacar, que debemos elegir la tubería comercial fijándonos siempre en el diámetro interior, y no en el exterior.

En nuestro caso, la empresa proveedora es *Adequa SANECOR* ⁽¹³⁾. Esta empresa hace posible construir un sistema hidráulico mediante tuberías de PVC corrugado. Entre sus muchas aplicaciones, destaca el transporte de aguas residuales y otros líquidos por gravedad mediante tuberías industriales. Es por ello que podemos encontrar tuberías con elevados diámetros interiores que garantizan los caudales óptimos. Además, ofrece accesorios para toda la gama de diámetros.

En su catálogo de 2017, encontramos una gran variedad de productos, así como sus características físicas, químicas, mecánicas e hidráulicas. También aparecen reflejados los costes por unidad de producto. Para nuestro caso, nos decantamos por los *Tubos doble pared Teja SN8*. En la siguiente tabla se muestran los diferentes diámetros ofertados:

DN (mm)	Ø Exterior tubo	Ø Interior tubo	Ø Exterior max. copa	Código	€/m
160	160,0	146,0	182,0	1111818	12,75
200	200,0	182,0	228,0	1111819	17,09
250	250,0	227,5	284,0	1111820	27,50
315	315,0	285,2	358,0	1001998	37,50
400	400,0	364,0	448,0	1111822	60,76
500	500,0	451,8	563,0	2130991	108,89
630	649,2	590,0	734,0	1002147	120,32
800	855,7	775,0	954,0	1002148	195,14
1.000	1.072,3	970,0	1.222,0	1002149	281,72
1.200	1.220,0	1.102,9	1.379,0	1127518	396,67

Tabla 18. Diámetros ofertados para la tubería de PVC corrugado

Con el diámetro comercial, pasamos a recalcular la velocidad real que tendrá el fluido, para implementar dicho valor en las ecuaciones de pérdidas de carga de tuberías y accesorios (válvulas, codos...). La velocidad resultante que tendrá nuestro sistema es:

$$v_{F_{tub}} = \frac{Q}{S_{tub}} = \frac{Q}{\pi \cdot \left(\frac{D_{tub}}{2}\right)^2} = \frac{0.049 \left(\frac{m^3}{s}\right)}{\pi \cdot \left(\frac{0.2275}{2}\right)^2} \rightarrow v_{F_{tub}} = 1.2 \text{ (m/s)} \quad (113)$$

La ecuación para calcular la pérdida de carga en elementos como las válvulas, los codos y válvula de tres vías, viene definida mediante la siguiente expresión general:

$$h_f = k \cdot \frac{v_{F_{tub}}^2}{2g} \quad (114)$$

Donde:

- h_f (m) es la pérdida de carga
- g es el valor de la gravedad, 9.81 (m/s²)
- $v_{F_{tub}}$ (m/s) es el valor de la velocidad superficial del fluido en el interior de la tubería para el diámetro comercial de la misma, calculado mediante la ecuación (113).
- k es la constante que varía en función del elemento que se trate, cuyos valores se muestran en la siguiente tabla:

Valor de k para codo a 90°	0.625
Valor de k para bifurcación en T	1.75
Valor de k para válvulas de control	3

Tabla 19. Coeficientes para el cálculo de pérdidas de carga de los accesorios ⁽¹⁴⁾

Cabe destacar que no se tienen en cuenta las diferencias entre el estrechamiento y el ensanchamiento ya que, tal y como se muestra el esquema de la instalación, estos accesorios se han contabilizado como tuberías, por lo que no se han tenido en cuenta las pérdidas de carga a la entrada y a la salida de la columna.

Finalmente, los valores de los coeficientes de la Tabla 19 así como la velocidad del fluido calculada, se sustituyen en la ecuación (114) para obtener el valor de la pérdida de carga. Se debe tener en cuenta que dicha pérdida sucede en cada uno de los elementos existentes en el sistema (Tabla 17), por lo que deben ser sumadas.

$$h_{f_{codo}} = 0.625 \cdot \frac{1.2^2}{2 \cdot 9.81} = 0.0459 \text{ (m)} \quad \rightarrow \quad h_{f_{codo}} = 2 \cdot 0.0459 = 0.0918 \text{ (m)} \quad (115)$$

$$h_{f_{3 \text{ vías}}} = 1.75 \cdot \frac{1.2^2}{2 \cdot 9.81} = 0.1284 \text{ (m)} \quad \rightarrow \quad h_{f_{3 \text{ vías}}} = 1 \cdot 0.1284 = 0.1284 \text{ (m)} \quad (116)$$

$$h_{f_{válvulas}} = 3 \cdot \frac{1.2^2}{2 \cdot 9.81} = 0.2202 \text{ (m)} \quad \rightarrow \quad h_{f_{válvulas}} = 2 \cdot 0.2202 = 0.4404 \text{ (m)} \quad (117)$$

La siguiente tabla muestra un resumen de las pérdidas de carga totales para el sistema hidráulico propuesto:

Pérdidas de carga de los codo a 90° (m)	0.0918
Pérdidas de carga de válvula de 3 vías (m)	0.1284
Pérdidas de carga en las válvulas de control (m)	0.4404

Tabla 20. Pérdidas de carga en los accesorios del sistema

Por otro lado, para conocer la pérdida de carga que ocurre en las tuberías del sistema, utilizamos la ecuación de Darcy-Weisbach, cuya expresión es:

$$h_{f_{tub}} = f \cdot \frac{L \cdot v_{F_{tub}}^2}{2 \cdot g \cdot D_{tub}} \tag{118}$$

De la expresión anterior, el único parámetro que nos falta es el factor de fricción, f , que viene determinado por el número de Reynolds, Re , y la rugosidad relativa, ϵ_r , según:

$$f = f(Re, \epsilon_r) \tag{119}$$

El número adimensional de Reynolds viene determinado por la siguiente expresión:

$$Re = \frac{D_{tub} \cdot v_{F_{tub}}}{\nu} = \frac{0.2275 \cdot 1.2}{7.83 \cdot 10^{-7}} = 3.49 \cdot 10^5 \tag{120}$$

Para el cálculo de la rugosidad relativa, necesitamos conocer el valor de la rugosidad absoluta del PVC, ϵ , que en nuestro caso es de 0.01 mm:

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{D_{tub}} = \frac{0.01 \text{ (mm)}}{227.5 \text{ (mm)}} = 0.000044 \tag{121}$$

A partir de los valores obtenidos del número de Reynolds y de la rugosidad relativa, una de las formas para conocer el factor de fricción es mediante el diagrama de Moody ⁽¹⁴⁾:

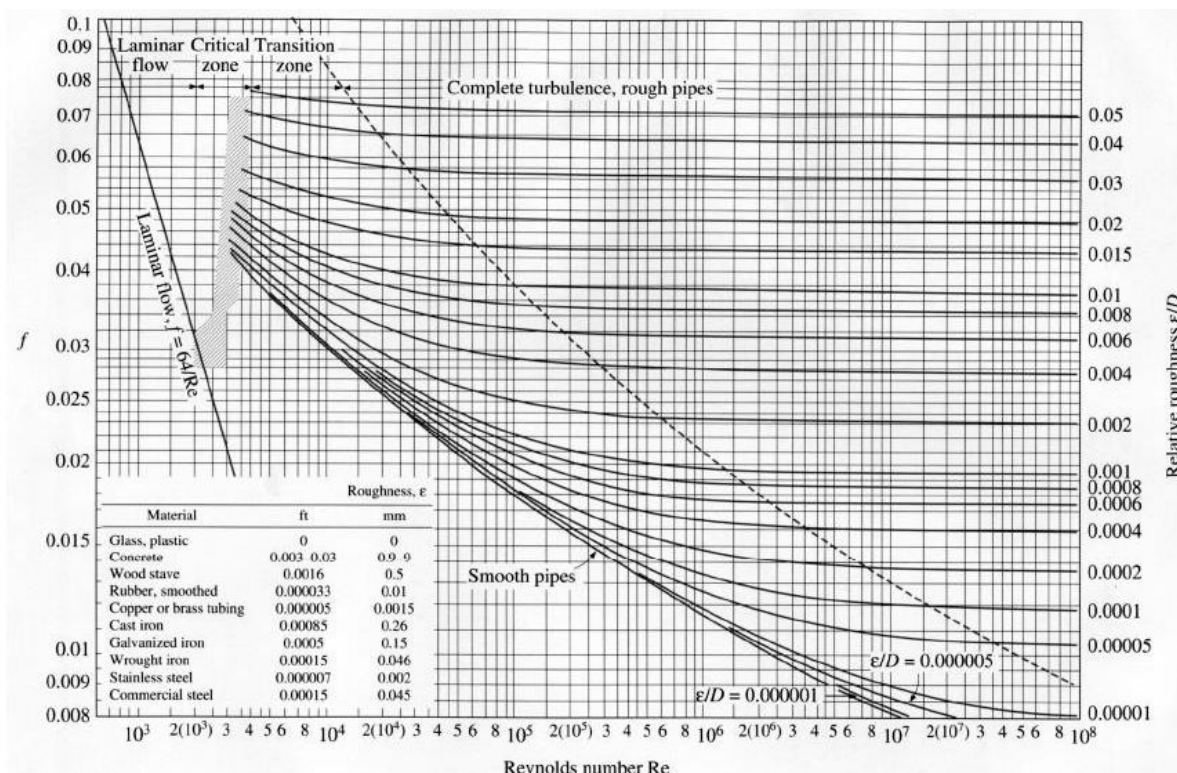


Figura 39. Diagrama de Moody

Según el gráfico anterior, el factor de fricción para el cálculo de la pérdida de carga de las tuberías es de 0.014. Teniendo en cuenta que hay un total de 8.5 m de tuberías por las que pasa el agua cuando la columna está en funcionamiento, la pérdida de carga en las tuberías del sistema es de:

$$h_{f_{tub}} = 0.014 \cdot \frac{8.5 \cdot 1.2^2}{2 \cdot 9.81 \cdot 0.2275} = 0.0384 \text{ (m)} \quad (122)$$

La siguiente tabla resume las características de las tuberías de la instalación:

Número de Reynolds, Re	$3.49 \cdot 10^5$
Rugosidad relativa, ε_r	0.000044
Factor de fricción, f	0.014
Pérdida de carga en la tubería, $h_{f_{tub}}$ (m)	0.0384

Tabla 21. Características de las tuberías de la instalación hidráulica

Por último, necesitamos conocer la caída de presión que existe dentro de la columna de adsorción para ello utilizaremos la ecuación de Ergun:

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{150 \cdot v_F \cdot \mu \cdot (1 - \varepsilon_B)^2}{d_p^2 \cdot \varepsilon_B^3} + \frac{1.75 \cdot \rho_p \cdot v_F^2 \cdot (1 - \varepsilon_B)}{d_p \cdot \varepsilon_B^3} \quad (123)$$

Como resultado de la ecuación anterior, y para una longitud de columna de 6.5 m, la caída de presión existente es de 40717 Pa, lo que equivale a 4.15 m de columna de agua. Las pérdidas totales de la instalación se muestran en la siguiente tabla:

Pérdidas totales de la instalación, $h_{f_{total}}$ (m)	4.85
---	------

Tabla 22. Pérdidas totales de la instalación hidráulica

Finalmente, para conocer la potencia requerida en la bomba, B-1, aplicaremos la ecuación de Bernoulli generalizada, cuya expresión es:

$$z_1 + \frac{P_1}{\gamma} + \frac{v_1^2}{2g} + H_b = z_2 + \frac{P_2}{\gamma} + \frac{v_2^2}{2g} + h_{f_{total}} \quad (124)$$

Siendo:

- z_1 y z_2 las alturas a las que se encuentran los depósitos D-1 y D-2 del sistema.
- P_1 y P_2 las presiones en cada uno de los depósitos.
- v_1 y v_2 las velocidades del fluido en cada uno de los depósitos.
- γ es el peso específico del fluido.
- H_b la altura de la bomba, B-1.
- $h_{f_{total}}$ las pérdidas totales del sistema.

Cabe destacar que ambos depósitos se encuentran abiertos a la atmósfera, por lo que el término de la presión puede ser despreciado. También podemos despreciar los términos de velocidad del fluido por la capacidad que tienen los depósitos de agua residual y depurada, D-1 y D-2. Con todo esto, la ecuación anterior queda simplificada de la siguiente manera:

$$H_b = z_2 - z_1 + h_{f_{total}} = -6.65 \quad (125)$$

Según la ecuación anterior, la bomba tiene una altura negativa, por lo que no haría falta la bomba centrífuga para impulsar el fluido con el caudal establecido y la velocidad calculada, por tuberías del diámetro comercial fijado.

10. ESTIMACIÓN ECONÓMICA

Para tener una buena estimación económica de todo el proyecto, se deben tener en cuenta los costes de instalación y de explotación que a continuación se detallan.

Debido a sus propiedades, se ha decidido hacer la columna de acero inoxidable. Tras introducir todos los datos en la base de datos ⁽¹⁵⁾ para calcular su coste, cada columna tiene un coste de 40256€, por lo que el precio de ambas columnas sería de 80512€.

Según el catálogo de 2017 de la empresa *Adequa SANECOR* ⁽¹³⁾, las tuberías del modelo corrugado de PVC, según la Tabla 21, tienen un coste de 27.5 €/m. Nuestra instalación tiene un total de 13.5 m de longitud, por lo que el precio total sería de 371.25€. El precio de la válvula de tres vías es de 80.46€ y los codos ascienden a 99.98€ la unidad. Por último, el precio por unidad de válvula es de 914.57€.

La siguiente tabla muestra el resumen de los costes de instalación del sistema de adsorción:

2 columnas de adsorción (€)	80512
13.5 m de tubería(€)	371.25
Válvula de tres vías (€)	80.46
3 codos de 90º (€)	299.94
3 válvulas (€)	2743.71
COSTE DE INSTALACIÓN (€)	84007

Tabla 23. Costes de instalación

Teniendo en cuenta que la vida de nuestra instalación es de 10 años, el coste total de instalación que se puede atribuir a cada año de vida de la instalación es de:

Vida de la instalación (años)	10
COSTE DE INSTALACIÓN (€/año)	8400.7

Tabla 24. Costes anuales de instalación

En cuanto al carbón, necesitamos 2000 kg por columna. Nuestro proveedor nos hace una oferta de 400€/Tn de carbón activado, debido a la gran cantidad de material que necesitaremos. El precio total para cada columna asciende a 800€. Teniendo en cuenta que la empresa trabaja 5280 horas anuales, necesitaríamos carbón para 189 columnas al año ya que cada columna puede trabajar durante 28 horas. En nuestro caso, no es posible regenerar el carbón ya que, al final del proceso de adsorción, es considerado como residuo peligroso, por lo que la gestión anual del carbón es un coste de explotación. La gestión del carbón activado es de 0.18 €/kg, por lo que la gestión de cada columna es de 360€.

La siguiente tabla muestra el resumen de los costes de explotación anuales de la instalación:

Carbón activo anual (€)	151200
Gestión de carbón activo anual (€)	68040
COSTE DE EXPLOTACIÓN (€/año)	219240

Tabla 25. Costes anuales de explotación

Sumando los costes de instalación y los de explotación, el coste total anual se resume en la siguiente tabla:

Costes totales de instalación (€)	8400.7
Costes de explotación (€)	219240
COSTES TOTALES ANUALES (€/año)	227640

Tabla 26. Costes totales anuales del sistema de adsorción

Finalmente, con todos los datos obtenidos podemos conocer cuánto cuesta tratar 1 m³ de agua en el sistema de adsorción. Podemos conocer este valor mediante la siguiente expresión:

$$\frac{\text{€}}{\text{m}^3} = \frac{\text{Costes totales anuales}}{Q \cdot \text{Tiempo de trabajo}} = \frac{227640 \text{ €}}{176.4 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \cdot 5280 \text{ h}} = 0.24 \text{ €/m}^3 \quad (126)$$

El coste de tratamiento de las aguas urbanas está alrededor de 0.2 €/m³. En este caso, la empresa podría tratar sus propias aguas mediante el método de adsorción por un coste total de 0.24 €/m³. La diferencia de precio se puede ver compensada por la gran independencia que ofrece poder tratar tus propias aguas residuales, tanto para reutilizarlas como para verterlas, por lo que el diseño del sistema de adsorción sería adecuado para implantarlo en el proceso productivo.

11. CONCLUSIONES

Por lo que al equilibrio se refiere, los valores iniciales que se asignan a los parámetros de las isothermas de Langmuir y Freundlich deben de acercarse a los valores de los datos experimentales y ser del mismo orden de magnitud que los optimizados ya que, si existe mucha diferencia, el programa puede no funcionar correctamente. Además, destacar que los datos experimentales se ajustan satisfactoriamente para ambas isothermas, sin embargo, por sencillez matemática se ha decidido trabajar con la ecuación de Langmuir.

En cuanto a la cinética, los coeficientes de transferencia de materia optimizados presentan valores coherentes, sin embargo, el intervalo de confianza no se calcula correctamente y ofrece valores que no tienen sentido. Tras varias pruebas con diferentes valores iniciales, siempre se obtiene el mismo valor optimizado para los coeficientes. Creemos que el problema radica en la manera interna de operar que tiene el programa, por lo que, aunque se desestimen los intervalos de confianza, se considera correcta la optimización, ya que, además, se ajusta perfectamente a los datos experimentales.

La simulación del comportamiento de la columna mediante el modelo matemático de Linear Driving Force, LDF, ofrece grandes resultados ajustándose perfectamente a los datos experimentales. El coeficiente de materia externo calculado mediante correlaciones empíricas coincide con el del artículo, lo que nos asegura que la forma de operar ha sido la correcta.

Tras diseñar varios tamaños de columna y observar las diferencias entre sus tiempos de ruptura, se ha optado por la columna de mayor longitud de las estudiadas ya que ofrecía mayor tiempo de operación, posibilitando el cambio a la segunda columna y un margen temporal suficiente como para realizar las operaciones de mantenimiento en la primera, como el cambio del carbón activo, que será gestionado como residuo peligroso mediante una empresa autorizada. La columna diseñada para la planta de refinado cumple con los objetivos marcados y consigue depurar aguas residuales industriales. Además, se ha realizado el diseño del sistema hidráulico necesario para su implantación.

Finalmente, en cuanto a la estimación económica, resaltar que el coste total del sistema de adsorción es bastante asumible por parte de la empresa para su aplicación, ya que no supone un gran esfuerzo económico para el tamaño de la empresa y consigue que todos sus vertidos a la red pública estén dentro de los límites legales establecidos, ahorrándose posibles problemas con las entidades públicas de saneamiento de aguas residuales.

12. NOMENCLATURA

A_s	Área superficial externa total de las partículas de adsorbente, (m^2)
B	Parámetro de la isoterma de Langmuir, (L/mg)
C	Concentración de fenol en la fase líquida para un tiempo t , (mg/L)
C_0	Concentración inicial de fenol en la fase líquida, (mg/L)
C_{ent}	Concentración de fenol a la entrada de la columna, (mg/L)
C_{eq}	Concentración de fenol en el equilibrio, (mg/L)
C_n	C normalizada, (mg/L)
C_s	Concentración de fenol en la superficie externa del adsorbente, (mg/L)
C_{sn}	C_s normalizada, (mg/L)
D_c	Diámetro de la columna, (m)
D_L	Coefficiente de difusión acuosa, (m^2/s)
D_{tub}	Diámetro de la tubería, (m)
d_p	Diámetro de la partícula, (m)
g	Valor de la gravedad, (m/s^2)
H_b	Altura de la bomba, (m)
h_f	Pérdida de carga en los accesorios del sistema hidráulico, (m)
$h_{f_{tub}}$	Pérdida de carga en las tuberías, (m)
k	Coefficientes empíricos para pérdidas en los accesorios
K	Parámetro de la isoterma de Freundlich, $((mg/g)/(mg/L)^n)$
k_F	Coefficiente de TME, (m/min)
k_s	Coefficiente de la TMI, (m/min)
k_F^*	Coefficiente definido para la TME, ($m^3/(min \cdot kg)$)
k_s^*	Coefficiente definido para la TMI, (1/min)
m_A	Masa de adsorbente para el equilibrio y la cinética, (kg)
m_{AC}	Masa de adsorbente total en la columna, (kg)
M_m	Masa molecular del fenol, (g/mol)
n	Parámetro de la isoterma de Freundlich
\dot{n}_F	Flujo por unidad de superficie de TME, ($mg/(m^2 \cdot min)$)
\dot{N}_F	Flujo másico, (mg/min)
n_p	Número de partículas de adsorbente en la columna
\dot{n}_s	Flujo por unidad de superficie de TMI, ($mg/(m^2 \cdot min)$)
P_b	Potencia real de la bomba, (W)

\bar{q}	Carga de adsorbente para un tiempo t , (mg/g)
q_{eq}	Carga de adsorbente en el equilibrio, (mg/g)
q_{eq0}	Carga de adsorbente en equilibrio con C_0 , (mg/g)
q_{eqent}	Carga de adsorbente en equilibrio con C_{ent} , (mg/g)
q_m	Parámetro de la isoterma de Langmuir, (mg/g)
\bar{q}_n	\bar{q} normalizada, (mg/g)
q_s	Carga en la superficie externa de la partícula de adsorbente, (mg/g)
q_{sn}	q_s normalizada, (mg/g)
Re	Número de Reynolds.
r_p	Radio de la partícula, (m)
Sc	Número de Schmidt
S_{tub}	Sección de las tuberías de la instalación hidráulica, (m)
Sh	Número de Sherwood
$t_{i_{cr}}$	Tiempo ideal de la curva de ruptura, (s)
t_{max}	Tiempo máximo de simulación para la cinética, (min)
V_A	Volumen total de adsorbente (material y poros), (m ³)
V_L	Volumen de la disolución, (m ³)
V_{mat}	Volumen sólo de material adsorbente, (m ³)
V_{poro}	Volumen que ocupan los poros del adsorbente, (m ³)
V_R	Volumen del reactor, (m ³)
V_{TP}	Volumen total que ocupan todas las partículas de adsorbente, (m ³)
V_{1p}	Volumen de una partícula de adsorbente, (m ³)
ε_B	Porosidad del lecho
ε_p	Porosidad de la partícula
ν	Viscosidad cinemática, (m ² /s)
μ	Viscosidad dinámica, (kg/(m·s))
v_F	Velocidad superficial del fluido, (m/s)
$v_{F_{tub}}$	Velocidad superficial del fluido en el interior de las tuberías, (m/s)
ρ	Densidad del agua, (kg/m ³)
ρ_p	Densidad aparente de la partícula de adsorbente, (kg/m ³)
ρ_{pr}	Densidad real de la partícula de adsorbente, (kg/m ³)
γ	Peso específico del fluido, (N/m ³)

13. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Portal educativo. *El agua: sus diferentes usos y conservación*. (19-07-2017)
<https://www.portaleducativo.net/cuarto-basico/638/El-agua-sus-diferentes-usos-y-conservacion>
- [2] Wikipedia. *Tratamiento de aguas*. (19-07-2017)
https://es.wikipedia.org/wiki/Tratamiento_de_aguas
- [3] Asok Adak, Anjali Pal. *Removal of phenol from aquatic environment by SDS-modified alumina: Batch and fixed bed studies*. Sep. and Purif. Technology, 50 (2006) 256-262
- [4] Carbotecnia. *Carbón activado. ¿Qué es el carbón activado?* (20-07-2017)
<https://www.carbotecnia.info/encyclopedia/que-es-el-carbon-activado/>
- [5] J.M.D. Tascón, en *Adsorption by carbons*, E. BOTTANI, J. TASCÓN (Eds), Cap. 2, Elsevier, 2008
- [6] Petia Mijaylova Nacheva (2011). *Water Management in the Petroleum Refining Industry*. Mexican Institute of Water Technology.
- [7] Abbas Hamid Sulaymon, Dheyaa Wajid Abbood, Ahmed Hassoon Ali. *Removal of phenol and lead from synthetic wastewater by adsorption onto granular activated carbon in fixed bed adsorber: prediction of breakthrough curves*. Desalination and Water Treatment 40 (2012) 244-253.
- [8] Worch, Eckhard (2012). *Adsorption Technology in Water Treatment. Fundamentals, Processes, and Modeling*. Göttingen: Walter de Gruyter GmbH & Co, 345.
- [9] Web Plot Digitizer. <http://arohatgi.info/WebPlotDigitizer/app/>
- [10] Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. (25-07-17)
<http://www.insht.es/portal/site/Insht/>
- [11] Nigar Kantarci, Fahir Borak, Kutlu O. Ulgen (2005) Elsevier. *Bubble column reactors*.
- [12] Carbotecnia. *Regeneración del carbón activo*. (05-07-17)
<https://www.carbotecnia.info/encyclopedia/carbon-activado-reactivacion/>
- [13] Adequa Sanecor. Catálogo de 2017. <http://adequa.es/>
- [14] Ranald V. Giles. *Mecánica de fluidos e hidráulica*. Schaum, mcgraw-hill.
- [15] Base de datos para la estimación de costes de la columna.
<http://www.mhhe.com/engcs/chemical/peters/data/ce.html>

ANEXO I. VARIABLES PARA LA DISCRETIZACIÓN

Para implementar dichas ecuaciones en el programa, se debe establecer una relación entre las variables particulares de nuestro problema y las genéricas que utiliza el programa Matlab. En la siguiente tabla se establecen dichas relaciones, así como los contadores utilizados:

LÍQUIDO		SÓLIDO	
$j = 2 : N + 1$		$j = 1 : N + 1$	
C_2	Y_1	\bar{q}_1	Y_{N+1}
C_3	Y_2	\bar{q}_2	Y_{N+2}
...
C_j	Y_{j-1}	\bar{q}_j	Y_{N+j}
...
C_N	Y_{N-1}	\bar{q}_N	Y_{2N}
C_{N+1}	Y_N	\bar{q}_{N+1}	Y_{2N+1}

Tabla 27. Relación entre variables particulares y genéricas. Contadores.

ANEXO II. DATOS EXPERIMENTALES DEL EQUILIBRIO

C_e (mg/L)	q_e (mg/g)
0.013	0.018
1.385	8.145
1.913	8.582
2.625	9.291
3.311	10.218
3.865	11.418
4.288	13.000
5.290	14.909
6.266	17.418
7.454	21.182
11.095	25.873
17.718	32.200
28.536	42.782

Tabla 28. Valores experimentales del equilibrio

ANEXO III. DATOS EXPERIMENTALES DE LA CINÉTICA

t (min)	C/C₀	t (min)	C/C₀
0.000	0.996
2.902	0.867	50.000	0.317
6.027	0.788	60.714	0.266
8.929	0.721	75.000	0.199
11.830	0.655	90.179	0.151
15.625	0.613	105.580	0.124
20.313	0.540	119.866	0.098
25.000	0.489	150.670	0.067
29.911	0.452	180.134	0.051
40.402	0.374	209.821	0.045
...	...	240.625	0.040

Tabla 29. Valores experimentales de la cinética

ANEXO IV. PROPIEDADES DEL AGUA A DIFERENTES TEMPERATURAS

A continuación, se representa gráficamente el valor de la viscosidad dinámica y de la densidad a diferentes temperaturas:

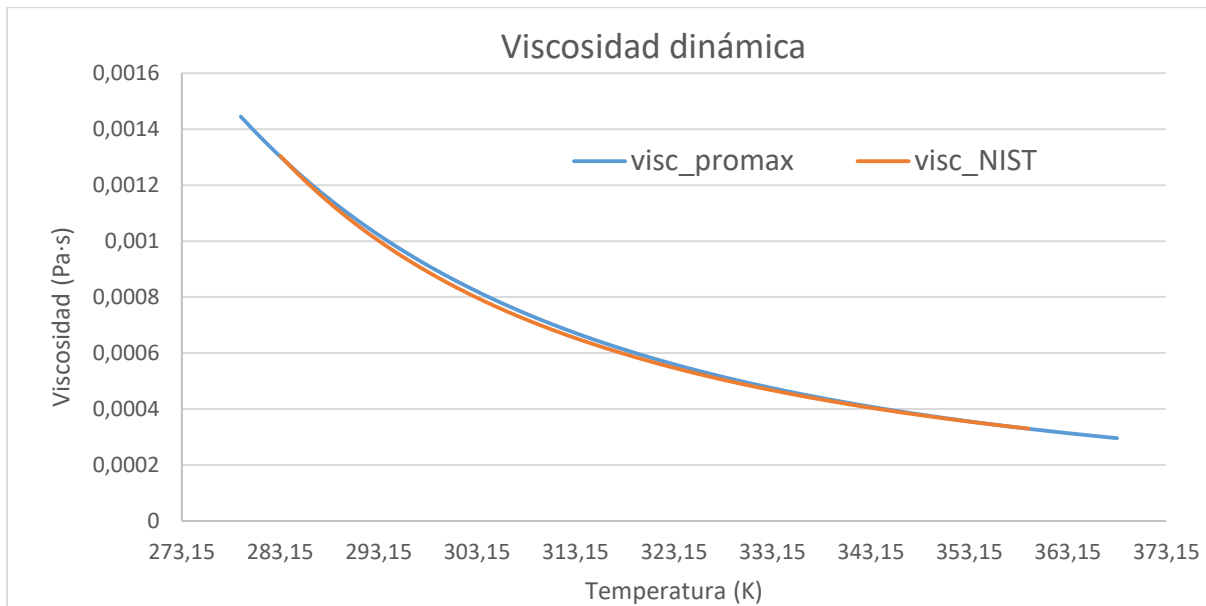


Figura 40. Datos de viscosidad dinámica del agua

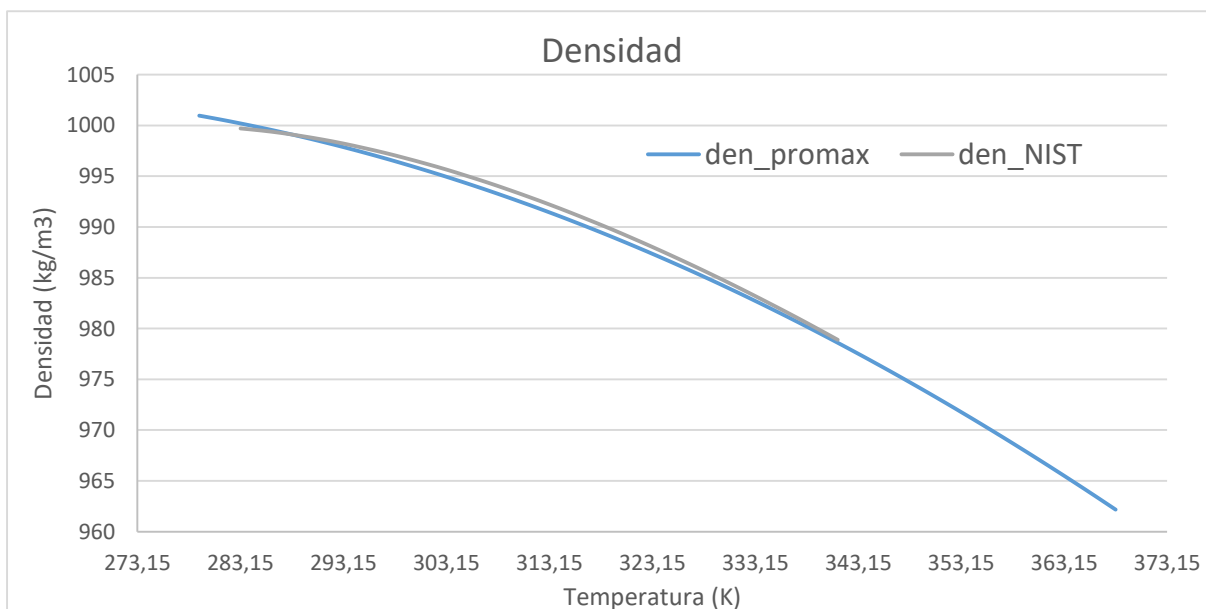


Figura 41. Datos de la densidad del agua

ANEXO V. DATOS EXPERIMENTALES PARA DIFERENTES ESCENARIOS DE COLUMNA

Datos experimentales para diferentes caudales de entrada:

$C_{ent} = 50 \text{ mg/L}, L = 0.05 \text{ m}$					
$Q = 4.17 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$		$Q = 2.18 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$		$Q = 1.39 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$	
t (s)	C/C _{ent}	t (s)	C/C _{ent}	t (s)	C/C _{ent}
605.33	0.02	60.53	0.00	60.53	0.00
1840.19	0.06	2421.31	0.05	2384.99	0.02
2348.67	0.09	3038.74	0.06	3583.54	0.03
3002.42	0.20	3619.86	0.06	4491.53	0.03
3510.90	0.23	4527.85	0.10	5435.84	0.03
4455.21	0.35	5435.84	0.15	6343.83	0.04
5363.20	0.45	6343.83	0.17	7251.82	0.06
6307.51	0.54	7251.82	0.20	8450.36	0.10
7215.50	0.69	8450.36	0.23	9612.59	0.11
8377.72	0.80	9648.91	0.35	10811.14	0.12
9576.27	0.88	10847.46	0.39	12009.69	0.23
10774.82	0.92	12009.69	0.49	13208.23	0.26
11973.37	0.94	13208.23	0.53	14370.46	0.27
13135.59	0.96	14370.46	0.66	15677.97	0.33
14297.82	0.97	15714.29	0.73	16876.51	0.38
15641.65	0.99	16876.51	0.81	18075.06	0.48
16840.19	0.99	18075.06	0.84	19237.29	0.52
18002.42	0.99	19273.61	0.88	20399.52	0.57
19200.97	0.99	20435.84	0.90	21634.38	0.69
20363.20	0.99	21634.38	0.92	22796.61	0.74
21561.74	1.00	22796.61	0.95	23958.84	0.82
22723.97	1.00	23995.16	0.97	25157.39	0.89
23922.52	1.00	25157.39	0.98	26501.21	0.92
		26464.89	0.99	27663.44	0.93
		27663.44	1.00	28861.99	0.96
		28861.99	1.00	30060.53	0.98
				31222.76	0.99
				32421.31	0.99
				33583.54	0.99
				34273.61	0.99
				34782.08	1.00
				36125.91	1.00

Tabla 30. Datos experimentales para $C_{ent} = 50 \text{ (mg/L)}$, $L = 0.05 \text{ (m)}$ y diferentes caudales de entrada

Datos experimentales para diferentes longitudes de columna:

$C_{ent} = 50 \text{ mg/L}, Q = 2.18 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$					
L = 0.05 m		L = 0.10 m		L = 0.15 m	
t (s)	C/C _{ent}	t (s)	C/C _{ent}	t (s)	C/C _{ent}
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
3340.625	0.061	4169.041	0.018	6111.281	0.000
4363.384	0.097	6115.690	0.037	8982.329	0.005
5295.075	0.147	7691.121	0.049	11852.869	0.007
6038.699	0.172	9636.243	0.055	14724.088	0.014
6967.508	0.197	11304.436	0.068	17968.898	0.049
8267.196	0.226	13250.916	0.086	20939.662	0.116
9485.314	0.351	14828.381	0.115	23817.155	0.178
10508.751	0.393	16129.765	0.159	29942.511	0.301
11816.578	0.493	18080.654	0.215	36067.867	0.424
13117.793	0.536	19665.412	0.307	41824.379	0.560
14429.012	0.664	21622.745	0.418	48040.971	0.672
15362.061	0.726	23209.537	0.528	53887.702	0.788
16668.193	0.811	25166.870	0.640	59919.787	0.905
17968.220	0.843	27770.994	0.739	66035.986	0.949
18899.233	0.887	31297.314	0.807	71874.237	0.991
20290.836	0.911	34825.838	0.893	77985.348	0.991
21496.744	0.930	38442.036	0.937	83820.208	1.004
22795.245	0.949	41967.508	0.997	89931.319	1.004
23816.646	0.974	45486.026	0.997	95949.668	1.003
25021.707	0.985	49097.985	1.004		
26319.360	0.997	52894.112	1.003		

Tabla 31. Datos experimentales para $C_{ent} = 50 \text{ (mg/L)}$, $Q = 2.18 \cdot 10^{-6} \text{ (m}^3/\text{s)}$ y diferentes alturas

Datos experimentales para diferentes concentraciones de entrada:

$Q = 2.18 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$, $L = 0.05 \text{ m}$					
$C_{\text{ent}} = 25 \text{ mg/L}$		$C_{\text{ent}} = 50 \text{ mg/L}$		$C_{\text{ent}} = 75 \text{ mg/L}$	
$t \text{ (s)}$	C/C_{ent}	$t \text{ (s)}$	C/C_{ent}	$t \text{ (s)}$	C/C_{ent}
0.00	0.00	1181.14	0.02	550.85	0.02
1774.36	0.01	4480.93	0.10	1181.14	0.05
4221.40	0.04	5370.76	0.15	1737.29	0.09
5963.98	0.06	6260.59	0.18	2330.51	0.12
7891.95	0.07	7298.73	0.19	2923.73	0.16
9634.53	0.09	8485.17	0.23	3516.95	0.19
11414.20	0.11	9671.61	0.36	4406.78	0.26
13193.86	0.13	10858.05	0.39	5296.61	0.37
14973.52	0.16	12044.49	0.49	6186.44	0.48
16159.96	0.20	13193.86	0.53	7187.50	0.58
18087.92	0.24	14380.30	0.66	8373.94	0.63
19867.59	0.34	15566.74	0.73	9560.38	0.79
21647.25	0.49	16753.18	0.81	10783.90	0.91
23426.91	0.61	18087.92	0.84	11970.34	0.93
25206.57	0.66	19274.36	0.89	13156.78	0.94
27579.45	0.75	20460.81	0.91	14343.22	0.96
31287.08	0.86	21647.25	0.93	15529.66	0.96
34809.32	0.99	22833.69	0.95	16679.03	0.98
38368.64	1.00	24020.13	0.97	18013.77	0.98
42076.27	1.00	25243.64	0.98	19200.21	0.99
		26393.01	1.00	20386.65	1.00
		27579.45	1.00	21573.09	1.00

Tabla 32. Datos experimentales para $Q = 2.18 \cdot 10^{-6} \text{ (m}^3/\text{s)}$, $L = 0.05 \text{ (m)}$ y diferentes concentraciones de entrada

ANEXO VI. NORMATIVA

Para introducirnos en normativa, cabe destacar que todos los productos químicos llevan asociado un número CAS (*Chemical Abstract Service*). El número CAS se trata de una identificación numérica única que se asigna a cada compuesto químico y que nos permite acceder a bases de datos en las que podemos encontrar información sobre su composición, propiedades físicas y químicas, ficha de seguridad, límites de exposición y de vertido, así como información toxicológica.

El número CAS del fenol es el 108-95-2. El Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT) ⁽ⁱ⁾ ofrece información relacionada con la Ficha de seguridad, los valores límites de exposición profesional 2017 en el trabajo así como documentación toxicológica para el establecimiento del límite de exposición profesional del fenol.

En la actualidad, el gran desarrollo y la convivencia de tantas actividades industriales, ha hecho que sea imprescindible regular y controlar la cantidad y la calidad de los residuos que éstas generan y vierten al medioambiente.

Las plantas industriales pueden tener focos emitiendo vapores y contaminantes a la atmósfera mediante el uso de campanas extractoras, lavadores de gases, calderas... No obstante, todos estos focos de emisión también están sometidos a normativas específicas de contaminantes en el aire, vapores emitidos y tienen valores límites de emisión dependiendo de la sustancia propia de cada actividad.

Por lo que a nuestro trabajo respecta, las empresas cuyas aguas residuales son vertidas al alcantarillado público, también deben regirse por normativa. Es el *Real Decreto 60/2011, de 21 de enero, sobre las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas* ⁽ⁱⁱ⁾, la que rige, de manera general, los vertidos al medioambiente.

Para la Comunidad Valenciana, es la *LEY 2/1992, de 26 de marzo, del Gobierno Valenciano, de saneamiento de las aguas residuales de la Comunidad Valenciana* ⁽ⁱⁱⁱ⁾, la que marca las pautas y la actuación sobre las aguas de vertido. El Canon de Saneamiento es un tributo de la Generalitat, establecido mediante la ley citada anteriormente, que se exige desde 1993. Se trata de un impuesto ecológico cuyo fin es mejorar el nivel de conservación de Medio Ambiente de la Comunitat Valenciana. Para ello, su recaudación se afecta a la financiación de los gastos de gestión y explotación de las instalaciones de evacuación, tratamiento y depuración de aguas residuales de titularidad pública y, en su caso, de las obras de construcción de estas instalaciones. Todo esto podemos encontrarlo en el *Real Decreto 266/1994, de 30 de diciembre, del Gobierno valenciano, por el que se aprueba el Reglamento sobre el Régimen Económico-Financiero y Tributario del Canon de saneamiento* ^(iv).

En nuestro caso, es la Entidad Pública de Saneamiento de Aguas Residuales (EPSAR) la que establece, en primer lugar, los valores límite en aguas de vertido a la Estación Depuradora de Aguas Residuales (EDAR) más cercana. A continuación, se muestra una tabla con algunos de los parámetros más comunes a todas las industrias y sus valores límites marcados por la EPSAR:

PARÁMETROS	UNIDADES	CONCENTRACIÓN
pH	(U. de pH)	5.5 - 9
Sólidos en suspensión	(mg/L)	500
Materiales sedimentables	(mL/L)	15
Sólidos gruesos	-	Ausentes
DBO ₅	(mg/L)	500
DQO	(mg/L)	1000
Temperatura	(°C)	40
Conductividad eléctrica a 25°C	(μS/cm)	3000
Color	-	Inapreciable a dilución
Fenoles	(mg/L)	2.00

Tabla 33. Parámetros y valores límites fijados por la EPSAR ^[v]

Referencias:

- [i] Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT)
<http://www.insht.es/portal/site/Insht/>
- [ii] Ministerio de Medio Ambiente, y Medio Rural y Marino. Ref.: BOE-A-2011-1139. RD 60/2011, de 21 de enero, sobre las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas.
- [iii] Diari oficial de la Generalitat Valenciana. Ref.: 0805/1992. Ley 2/1992, de 26 de marzo, del Gobierno Valenciano, de saneamiento de las aguas residuales de la Comunidad Valenciana.
- [iv] Decreto 266/1994, de 30 de diciembre, del Gobierno valenciano, por el que se aprueba el Reglamento sobre el Régimen Económico-Financiero y Tributario del Canon de saneamiento.
<http://www.epsar.gva.es/sanejament/canon/canon.aspx?idtipo=61>
- [v] Entidad Pública de Saneamiento de Aguas Residuales (EPSAR)
<http://www.epsar.gva.es/>