

SIMULACIÓN DE LA OZONACIÓN DE AGUA RESIDUAL EN UNA TORRE EMPACADA

Ing. A. Sánchez-González^I, Ing. H. Sánchez-García^I, Dra. L. Delgado-Núñez^I,
MSc. A. González-Aragón^I, Dr. E. Henández-Martínez^{II}



ldn@correo.aqzc.uam.mx, masg@correo.aqzc.uam.mx

^IDepartamento de Energía, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, México, ^{II}Departamento de IPH, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, México

● Resumen

Se analizó la oxidación con ozono de la materia orgánica de agua residual realizada en una columna empacada operando a contracorriente. El proceso considera dos etapas, la transferencia de ozono de la fase gaseosa a la líquida y su posterior reacción. El efecto de la altura de la columna y forma del empaque sobre el proceso de oxidación se estimó con un modelo basado en ecuaciones básicas de transferencia de masa acopladas a una reacción química irreversible, con cinética de pseudo-primer orden. El modelo se simplifica al considerar aguas residuales con alto contenido de material orgánica, por lo que la velocidad de reacción es elevada y el proceso es controlado por la transferencia de masa. El perfil de demanda química de oxígeno (DQO) a lo largo de la columna depende de la temperatura y presión de operación, la solubilidad del ozono en el agua residual, la concentración de ozono en la corriente de gas alimentado, el contenido de materia orgánica en el agua residual y los flujos de las corrientes de líquido y gas. Se analizó el efecto sobre la oxidación al emplear diferentes empaques aleatorios y estructurados. Los materiales evaluados fueron anillos Pall de 1 pulgada, Norton Intalox 2T, Mellapak 250Y y Sulzer BX, para el cual se obtuvieron los mejores resultados.

Palabras clave: ozonación, torre empacada, simulación, agua residual, demanda química de oxígeno.

● Abstract

Ozone oxidation of wastewater's organic matter in a counter-flow-packed-column was analyzed. Two steps were considered in the oxidation process, the first involved the ozone mass transfer from gas to liquid phase and, the second was the oxidation reaction itself. Packing height and shape effects on the oxidation process were estimated using a model based on basic mass transfer relationships and an irreversible pseudo-first order kinetic reaction. Wastewaters with high organic matter contents, expressed as chemical oxygen demand (COD), were analyzed so the model was simplified considering that high reaction rate occurred and the mass transfer controlled the process. It was observed that COD concentration profile throughout the column depended on: temperature and operating pressure; ozone solubility in the wastewater; feed gas ozone concentration; wastewater's organic matter content; and both gas and liquid flow rates. The effect of different random and structured column packing materials on oxidation process was also analyzed. Evaluated Packing materials were: 1" Pall rings; Norton Intalox 2T; Mellapak 250Y; and, the best results were achieved with Sulzer BX.

Keywords: ozone oxidation, packed-column, simulation, wastewater, chemical oxygen demand.

● Introducción

En el presente trabajo se presenta la influencia de los parámetros de diseño de una torre empacada, como son tipo de empaque y altura de la misma, sobre la eficiencia de remoción mediante ozonación de la materia orgánica presente en agua residual alimentada a la torre. La degradación de materia orgánica se evalúa mediante la disminución de la demanda química de oxígeno (DQO).

En la simulación se consideran la temperatura y presión de operación, la solubilidad del ozono en el agua residual, la concentración de ozono en la corriente de gas alimentado, el contenido de materia orgánica en el agua residual alimentada, los flujos de las corrientes líquida y gaseosa, así como el coeficiente estequiométrico de la reacción de ozonación.

Una de las ventajas de emplear torres empacadas para realizar la ozonación de aguas residuales es que éstas tienen grandes superficies de contacto, lo que permite favorecer la transferencia del ozono de la fase gaseosa a la líquida. Una de las características de un buen empaque es tener una proporción elevada de espacios vacíos, del orden de 60 a 90 %, característica que permite que volúmenes relativamente grandes del líquido se pongan en contacto con el gas que fluye a través de las aberturas, con caídas de presión del gas relativamente bajas /1/.

Los empaques pueden ser aleatorios o estructurados. Debido a sus características geométricas, los empaques estructurados permiten obtener mayor eficiencia en los procesos de transferencia de masa, con respecto a los materiales aleatorios. De igual forma, presentan mayor capacidad y menor caída de presión, así como menor cantidad de líquido retenido, con lo cual se reducen los costos fijos y de operación, dando como resultado un alto rendimiento y bajo consumo de energía /2/.

● Métodos

Se desarrolló un modelo que considera la transferencia de ozono de la fase gaseosa a la líquida y la reacción de ozonación. El modelo considera que la velocidad de reacción de la materia orgánica es superior a velocidad de transferencia del ozono de la fase gaseosa a la líquida, consideración que es válida para aguas residuales con altas concentraciones de materia orgánica (número de Ha ≥ 3) /3/.

La simulación se implementó en MatLab y el programa se empleó para determinar los perfiles de concentración de ozono en la fase gaseosa y el contenido de materia orgánica en el agua residual a lo largo de la torre. Se realizaron simulaciones para los empaques estructurados: Norton Intalox 2T, Mellapak 250Y y Sulzer BX, así como con Anillos Pall, que es un empaque aleatorio.

TABLA 1. CARACTERÍSTICAS DE ALGUNOS DE LOS EMPAQUES EMPLEADOS EN LA SIMULACIÓN DE LA ABSORCIÓN REACTIVA

Tipo	Material	Tamaño nominal en in.	Fracción vacía, ϵ	Área superficial, a_v , ft^2/ft^3 (m^2/m^3)		Factor de empaque, F_p , ft^{-1} (m^{-1})	
Anillos Pall	Metal	1	0,94	63	(207)	56	(184)
		1 ½	0,95	39	(128)	40	(131)
		2	0,96	31	(102)	27	(89)
Mellapak 250Y	Metal		0,95	76	(249)	20	(66)
Norton Intalox 2T	Metal		0,97	65	(213)	17	(56)
Sulzer BX	Malla de alambre		0,85	213	(700)	70	(230)
			0,90	150	(492)	21	(69)

Modelo

En el desarrollo del modelo se consideró que la ozonación se realiza directamente por las moléculas de ozono adsorbidas en la fase líquida y no por radicales hidroxilo, éstos últimos se forman en procesos de oxidación avanzada, para lo cual tendría

que agregarse otro agente oxidante como el peróxido de hidrógeno o realizar la reacción en presencia de luz ultravioleta /4/.

Por otra parte, se consideró una cinética de oxidación rápida, es decir que la velocidad de la reacción química es mucho mayor a la velocidad de

transporte de ozono. En este caso el ozono que llega a la fase líquida reacciona rápidamente, por lo que la concentración global del ozono en esta fase es despreciable y el fenómeno que controla el proceso y determina la velocidad global de ozonación es la transferencia de masa.

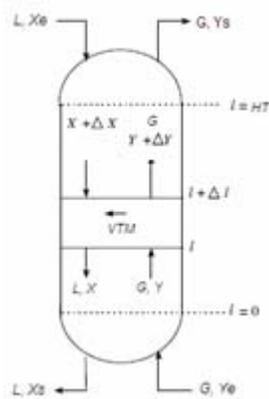


Fig. 1 Torre empacada en operación a contracorriente.

La figura 1 muestra el esquema de una torre empacada operando a contracorriente. La corriente líquida, con una relación molar de ozono en agua inicial X_e , se pone en contacto con una corriente gaseosa cuya relación molar inicial de ozono en oxígeno es Y_e . L y G representan los flujos molares de los componentes líquidos y gaseosos que no se transfieren de una fase a otra, en este caso el agua y el oxígeno. El agua residual alimentada no contiene ozono y, debido a que la reacción es rápida, la concentración de ozono en la fase líquida es despreciable a lo largo de toda la torre. Se considera que todo el ozono transferido a la fase líquida reacciona con la materia orgánica presente en el agua residual conforme a la reacción:



$$C_A = C_A^* \frac{\text{senh} \left[\left(1 - \frac{x}{\delta_L} \right) H_{a1} \right]}{\text{senh} H_{a1}} + C_{Ab} \frac{\text{senh} \left[\left(\frac{x}{\delta_L} \right) H_{a1} \right]}{\text{senh} H_{a1}} \quad (5)$$

donde δ_L es el espesor de la capa límite y H_{a1} el número de Hatta, cuyo cuadrado representa la relación entre la máxima velocidad de reacción

Los sistemas ozono-agua están caracterizados por una baja concentración de ozono disuelto, por lo que la ley de Henry es aplicable. Los cálculos de absorción se simplifican al considerar que sólo el ozono se transfiere de una fase a otra y al expresar las concentraciones de ozono en relaciones molares (X y Y) en lugar de fracciones molares (x & y) por lo que la ley de Henry se transforma en una ecuación del tipo: $Y_{eq} = aX + b$. Los parámetros a y b se pueden obtener a partir de la constante de Henry, si ésta es conocida, o experimentalmente cuando la fase líquida es un medio complejo, como es el caso de las aguas residuales /5/.

El perfil de concentración de ozono en la fase líquida para una torre empacada a contracorriente sin reacción química se obtiene con la ecuación diferencial:

$$L \frac{dX}{dl} = -A_T \frac{a_m K_L}{a} (Y - (aX + b)) \quad (2)$$

donde L es el flujo molar del agua (kmol/s), A_T es el área transversal de la torre (m^2), a_m es el área específica del empaque (m^2/m^3) y K_L es el coeficiente global de transferencia de masa ($\text{mol } O_3/m \text{ s}$).

La ecuación de balance de materia para el proceso de absorción-reacción en la fase líquida está dado por:

$$D_T \nabla^2 C_A + r_A = U \nabla C_A + \frac{\partial C_A}{\partial t} \quad (3)$$

en la que A representa en este caso al ozono. Para un sistema estacionario, unidireccional y considerando que la reacción de ozonación tiene una cinética de pseudo primer orden la ecuación (3) se reduce a:

$$D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} = k_1 C_A \quad (4)$$

que con las condiciones de frontera: $x=0 \ C_A = C_A^*$ $x=\delta_L \ C_A = C_{Ab}$ proporciona el perfil de concentraciones en la interfase:

en la película y la máxima velocidad de absorción. Al considerar la ley de Fick, la ecuación (5) se transforma en:

$$N_{Ab} = -D_A \frac{dC_A}{dx} \Big|_{x=0} = M_1 \frac{H_{a1}}{\tanh H_{a1}} \left[1 - \frac{M_1 \frac{H_{a1}}{\sinh H_{a1} \cosh H_{a1}}}{R_{b1} + M_1 \frac{H_{a1}}{\tanh H_{a1}}} \right] \quad (6)$$

donde M_1 representa la velocidad máxima de absorción en la interfase ($k_L C_A^*$) y R_{b1} es la máxima velocidad de reacción en el seno de la fase líquida ($k_1 C_{Ab}$). Cuando se tiene un régimen cinético rápido, esto es $Ha > 3$, el proceso es controlado por la absorción, por lo que $C_{Ab} = 0$ y $N_{Ao} = M_1 H_{a1}$.

El número adimensional E , llamado factor mejoramiento, representa el número de veces que la adsorción física máxima se incrementa debido a la reacción y se calcula como:

$$E = \frac{N_{Ao}}{M_1} \quad (7)$$

En este caso $E = H_{a1}$.

Considerando que la variación diferencial de la relación molar de ozono en la fase gaseosa durante la absorción reactiva se relaciona con la variación diferencial de la relación molar de ozono en la fase gaseosa en la absorción sin reacción a través del factor de mejoramiento, que todo el ozono transferido a la fase líquida reacciona y que la disminución de la DQO se relaciona a través de z con la cantidad de ozono que reacciona se tiene:

$$\frac{dDQO}{dl} = \frac{8 \times 10^6}{3} \frac{z}{\rho_L} \frac{G}{L} \frac{dY}{dl} \quad (8)$$

donde dl representa la diferencial respecto a la altura de la torre.

● Resultados

En un sistema de absorción con reacción química gobernado por la transferencia de masa ($Ha > 3$)

el ozono transferido de la fase gaseosa a la líquida reacciona inmediatamente y en consecuencia se mantiene un gradiente de concentraciones elevado entre ambas fases, con lo que se consigue una mayor transferencia de ozono que en el sistema sin reacción.

A continuación se presentan los perfiles de ozono y DQO obtenidos de la simulación de la absorción reactiva para una columna de 4 m de altura, con empaque Sulzer BX, operando con un flujo de líquido de 0,333 3 L/s, un flujo de gas de 13,964 L/s y con una concentración de ozono inicial en la corriente gaseosa de 10 %w, que corresponde a una relación molar O_3/O_2 inicial de $Y_{O_3} = 0,073 95$. El valor de DQO inicial empleado en la simulación es de 2 000 mg/L y un coeficiente z de 1. El valor de $h = 0$ corresponde a la parte baja de la torre y $h = 4 = HT$ se ubica en la parte alta de la misma.

A diferencia de la absorción sin reacción, en la que el ozono en la fase gaseosa alcanza rápidamente el equilibrio, cuando se lleva a cabo la absorción con reacción la relación molar de O_3/O_2 disminuye continuamente, hasta alcanzar una $Y_{O_3} = 0,058$ que corresponde a 8 %w de ozono en la corriente gaseosa de salida, contra el 9,9 %w ($Y_{O_3} = 0,073 35$) que se obtiene de la simulación del sistema sin reacción.

El ozono transferido reacciona en su totalidad con la materia orgánica presente en el agua, de forma que la concentración de ozono en la fase líquida es nula. Por otra parte la DQO disminuye conforme el agua residual desciende por la torre de 2 000 mg/L a la entrada hasta 755 mg/L a la salida.

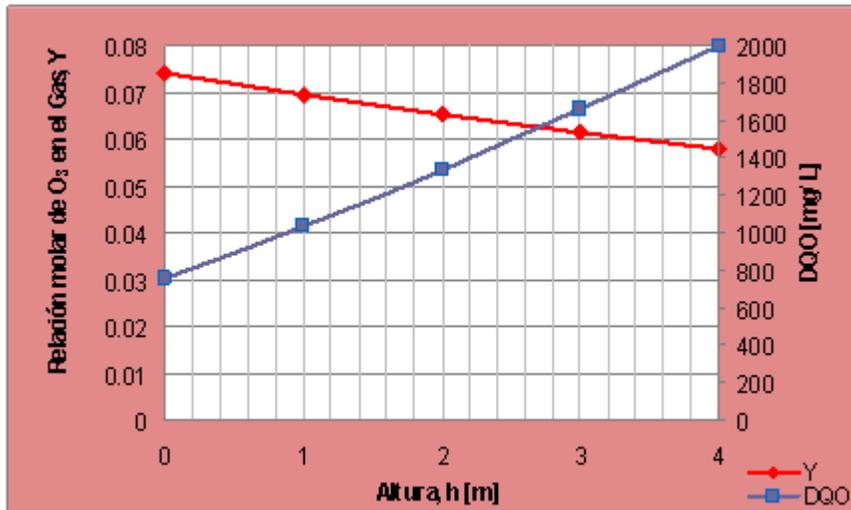


Fig. 2 Perfiles de DQO y relación molar de ozono en la fase gaseosa en función de la altura (h) en una columna empacada de altura total $H_T=4m$, empaque estructurado Sulzer BX, $L = 0,3333 \text{ L/s}$; $G = 13,964 \text{ L/s}$; $Y_0 = 0,07407$; $DQO_0 = 2000 \text{ mg/L}$ y $z = 1$.

La figura 3 muestra la relación molar de O_3/O_2 en el gas de la salida de la torre (Y_{O_3}) y la DQO del agua tratada en función de la altura total (H_T) de la torre empleada en la simulación. En este caso se reportan los datos obtenidos con el empaque Sulzer BX, que es para el cual se obtuvieron mejores

resultados. Cabe señalar que la relación molar de ozono en la fase líquida es nula en toda la torre debido a que se asume que la columna opera en régimen cinético controlado por la transferencia de masa ($Ha > 3$) por lo que todo el ozono transferido a la fase líquida reacciona.

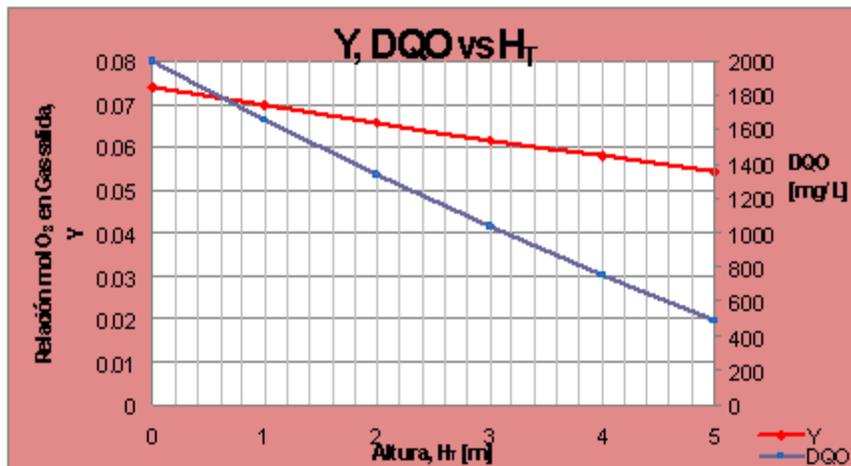


Fig. 3 Relación molar de O_3/O_2 en la fase gaseosa (Y) y DQO en las corrientes de salida de torres de altura total (H_T), para un empaque estructurado Sulzer BX en un sistema con reacción química, $L = 0,333,3 \text{ L/s}$; $G = 13,964 \text{ L/s}$; $DQO_0 = 2000 \text{ mg/L}$ y $z = 1$.

En la figura 4 se presentan los perfiles de DQO del agua tratada en función de la altura en la torre (h); la altura total de la torre (H_T) varía para cada empaque de forma que se obtenga una corriente líquida de

salida con una DQO de alrededor de 760 mg/L. En la tabla 2 se indica la altura total de la torre empleada en la simulación de la absorción reactiva para cada empaque y la DQO del agua a la salida de la torre.

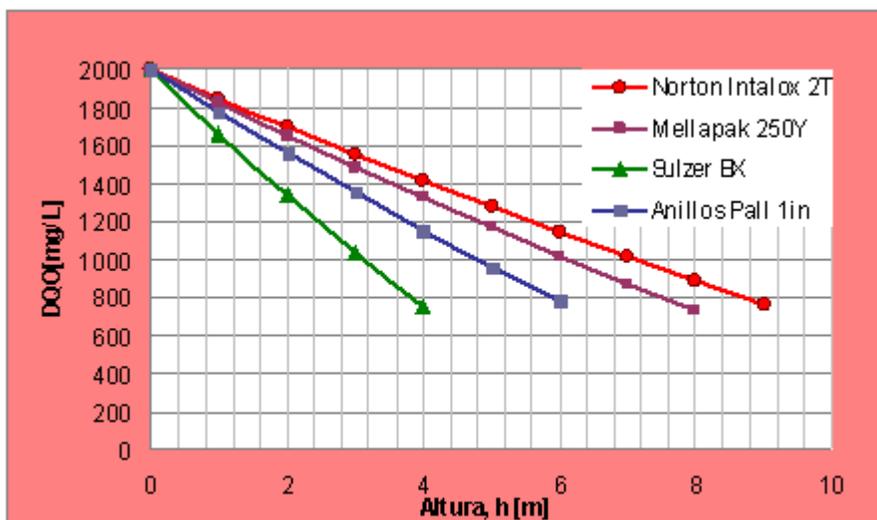


Fig. 4 Perfiles de DQO vs altura recorrida para torres de altura total H_T^* con diferentes empaques en sistemas con reacción química, $L = 0,3333 \text{ L/s}$; $G = 13,964 \text{ L/s}$; $DQO_0 = 2000 \text{ mg/L}$ y $z = 1$. *Los valores de H_T requeridos para cada empaque se presentan en la tabla 2.

TABLA 2. ALTURA TOTAL DE LA TORRE REQUERIDA PARA OBTENER UNA DQO DE SALIDA DE APROXIMADAMENTE 760 mg/L CON DIFERENTES EMPAQUES

Empaque	Altura total de la torre H_T (m)	DQO de salida del agua tratada (mg/L)
Norton intalox 2T	9	761
Mellapak 250Y	8	730
Sulzer BX	4	755
Anillos Pall 1 pulgada	6	776

$L = 0,3333 \text{ L/s}$; $G = 13,964 \text{ L/s}$; $Y_0 = 0,074$; $DQO_0 = 2000 \text{ mg/L}$ y $z = 1$

La figura 5 y la tabla 3 presentan los valores de DQO de salida que se obtendría para torres

de altura total entre 1 y 5 metros para 3 empaques estructurados y uno aleatorio.

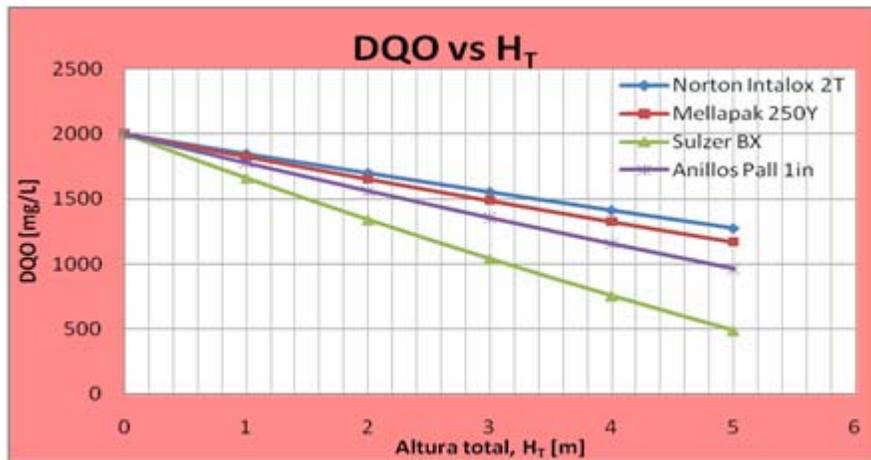


Fig. 5 DQO del agua residual de salida contra a ltura total de la torre, para distintos empaques. $L = 0,3333 \text{ L/s}$; $G = 13,964 \text{ L/s}$; $DQO_0 = 2000 \text{ mg/L}$ y $z = 1$.

TABLA 3. DQO DE SALIDA EN FUNCIÓN DEL TIPO DE EMPAQUE Y ALTURA TOTAL DE LA TORRE (HT) PARA $L = 0,3333 \text{ L/s}$; $G = 13,964 \text{ L/s}$; $Y_0 = 0,07407$; $DQO_0 = 2000 \text{ mg/L}$, $Z = 1$

HT (m)	Norton Intalox 2T	Mellapak 250Y	Sulzer BX	Anillos Pall 1 plg
1	1 847	1 824	1 660	1 776
2	1 699	1 653	1 340	1 560
3	1 554	1 487	1 039	1 352
4	1 413	1 326	755	1 153
5	1 276	1 170	487,5	960,8

El porcentaje de remoción de la tabla 4 se calculó a partir de:

$$\% \text{ de remoción} = \frac{DQO_{\text{inicial}} - DQO_{\text{final}}}{DQO_{\text{inicial}}} \times 100 \quad (9)$$

TABLA 4. REMOCIÓN DE DQO ALCANZADA EN FUNCIÓN DEL TIPO DE EMPAQUE Y ALTURA TOTAL DE LA TORRE (HT) PARA $L = 0,3333 \text{ L/s}$; $G = 13,964 \text{ L/s}$; $Y_0 = 0,07407$; $DQO_0 = 2000 \text{ mg/L}$, $Z = 1$

HT (m)	Norton Intalox 2T	Mellapak 250Y	Sulzer BX	Anillos Pall 1 plg
1	7,65	8,8	17	11,2
2	15,05	17,35	33	22
3	22,3	25,65	48,05	32,4
4	29,35	33,7	62,25	42,35
5	36,2	41,5	75,625	51,96

De los datos anteriores se observa que el empaque con mejores resultados es el estructurado Sulzer BX, seguido de los anillos pall de 1 pulgada, Mellapak 250Y y finalmente el Norton Intalox 2T.

Estos resultados muestran que el desempeño del empaque en la absorción reactiva de ozono para oxidación de materia orgánica, cuando el proceso es controlado por la transferencia de masa, está

correlacionado con el factor de empaque en mayor medida que con el área superficial del mismo.

A medida que la DQO disminuye, la velocidad de ozonación también lo hace, y el modelo desarrollado ya no es aplicable. Se empezaría a acumular una cantidad de ozono en la fase líquida, disminuyendo así el gradiente de concentraciones de ozono entre ambas fases, que tendría como consecuencia una disminución en la transferencia de ozono.

Para disminuir la misma cantidad de DQO el agua residual tendría cada vez recorrer una mayor distancia, por lo que la gráfica de DQO de salida en función de la altura de la torre se haría asintótica. Para las condiciones presentadas, esto sucede cuando se alcanza alrededor de 200 mg/L de DQO en la salida del agua residual tratada. Por tal motivo no se presenta

el valor de DQO de salida para torres empacadas con Sulzer BX de altura total mayor a 5 m.

La tabla 5 presenta el por ciento de remoción, caída de presión y diámetro de la torre requerido para torres empacadas de 5 m de altura total operando flujo de líquido de $L = 0,333\ 3\ \text{L/s}$; flujo de la corriente de zono en oxígeno $G = 13,964\ \text{L/s}$; concentración peso de ozono en la corriente de gas alimentada de 10 % w ($Y_0 = 0,074\ 07$); DQO del agua residual alimentada de 2 000 mg/L y un coeficiente estequiométrico (z) de 1.

Para calcular la caída de presión, se consideró que la torre opera a un 50 % de inundación, considerando que es recomendable trabajar en un intervalo de 50 a 80 % de inundación. Al aumentar el por ciento de inundación aumenta la caída de presión y disminuye el diámetro de la columna.

TABLA 5. PORCENTAJE DE REMOCIÓN, CAÍDA DE PRESIÓN Y DIÁMETRO DE TORRES DE 5 m DE ALTURA OPERANDO AL 50 % DE INUNDACIÓN CON $L = 0,333\ 3\ \text{L/s}$; $G = 13,964\ \text{L/s}$; $Y_0 = 0,074\ 07$; $DQO_0 = 2\ 000\ \text{mg/L}$, $Z = 1$

Empaque	% remoción	ΔP [in H ₂ O/ft altura empaque]	Diámetro [cm]
Norton Intalox 2T	36	0,05	13,19
Mellapak 250 Y	42	0,045	13,12
Sulzer BX	76	0,042	13,05
Anillos Pall 1 in.	52	0,055	16,27



Conclusiones

De las simulaciones realizadas con diferentes empaques estructurados y aleatorios, se observa que el empaque sulzer BX proporciona la mejor remoción de DQO con la menor caída de presión y el menor diámetro de columna. Con los anillos pall de una pulgada se obtiene la segunda mejor remoción de materia orgánica, sin embargo la caída de presión y el diámetro de la columna requerida son mayores que para los empaques estructurados.

Finalmente cabe señalar que se espera que este trabajo sea la base para obtener modelos de absorción reacción para otros regímenes, por ejemplo controlados por la reacción de ozonación y no por la transferencia de masa, como ocurre con el modelo presentado.



Bibliografía

1. CHARPENTIER, J. C. "Mass Transfer Rates in Gas Liquid Absorbers and Reactors Advances in Chemical Engineering." Vol. 11. Academic Press, New York. 5-102, 1981.
2. HENRIQUES DE BRITO, M.; U. VON STOCKAR; P. MENENDEZ BANGERTER; M. BOMIO. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33 (3), 1994.

3. BELTRAN, F. J. *Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems*, Lewis Publishers, 2004.
4. CHEN, Y.H. *et al.* "Dynamic Behavior of Ozonation with Pollutant in a Countercurrent Bubble Column with Oxygen Mass Transfer." *Water Research* (37) 2583–2594, 2003.
5. KUSIC, H.; N. KOPRIVANAC; A. L. BOZIC. "Minimization of Organic Pollutant Content in Aqueous Solution by Means of AOPs: UV- and Ozone-Based Technologies." *Chemical Engineering Journal* (123) 127-137, 2006.