



SOLAR SAFE WATER

Puerto Iguazú - Misiones - República Argentina

EL REACTOR FOTOCATALÍTICO: ESTADO DEL ARTE

Dr. Julián Blanco Gálvez
PLATAFORMA SOLAR DE ALMERÍA



**MINISTERIO
DE EDUCACION
Y CIENCIA**

Ciemat

Centro de Investigaciones
Energéticas, Medioambientales
y Tecnológicas

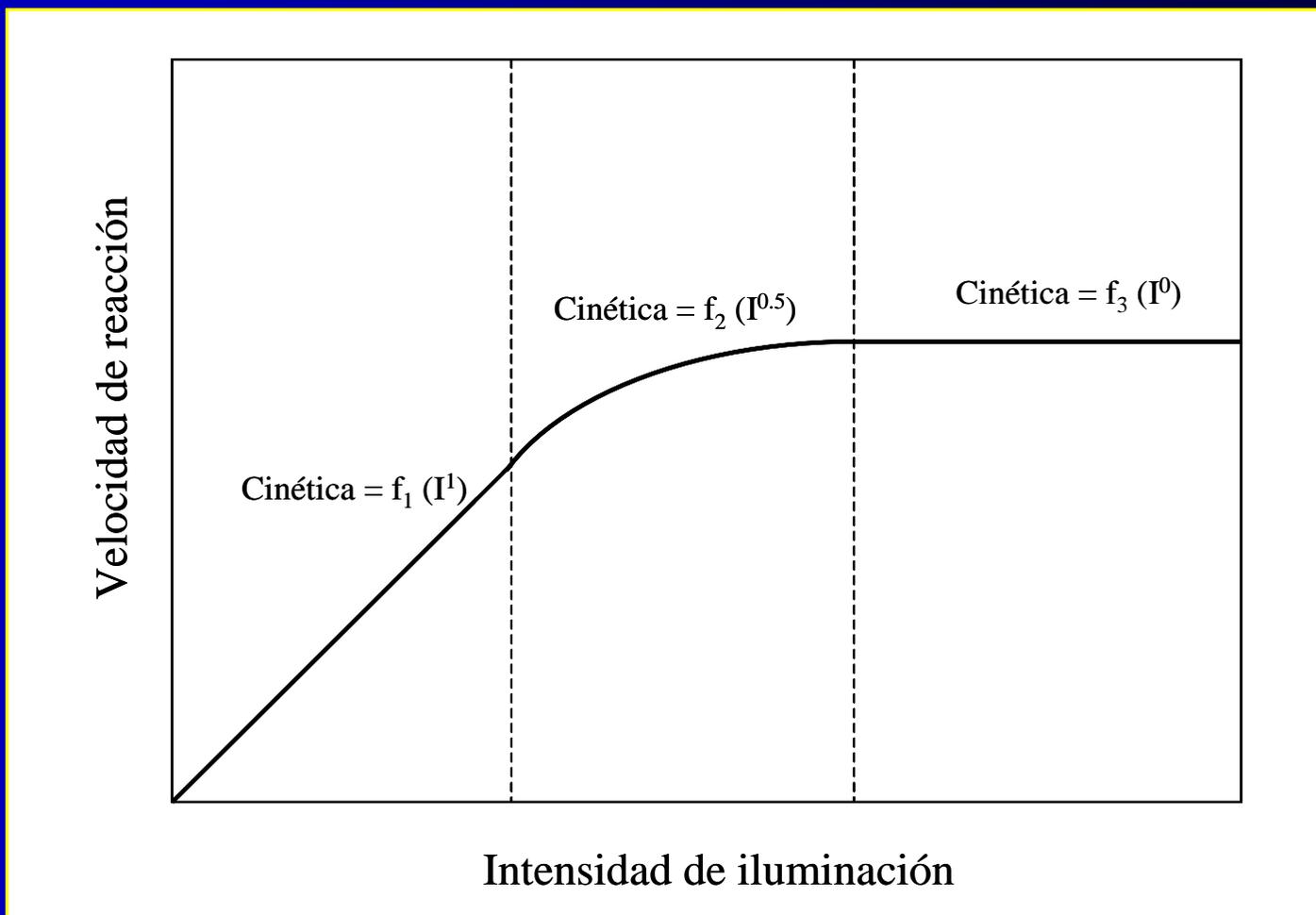


1. Reactores fotocatalíticos. Materiales y factores condicionantes de diseño
2. Reactores basados en lámparas
3. Reactores basados en captadores solares
4. Desarrollo y diseño de planta de tratamiento
5. Reflexión final

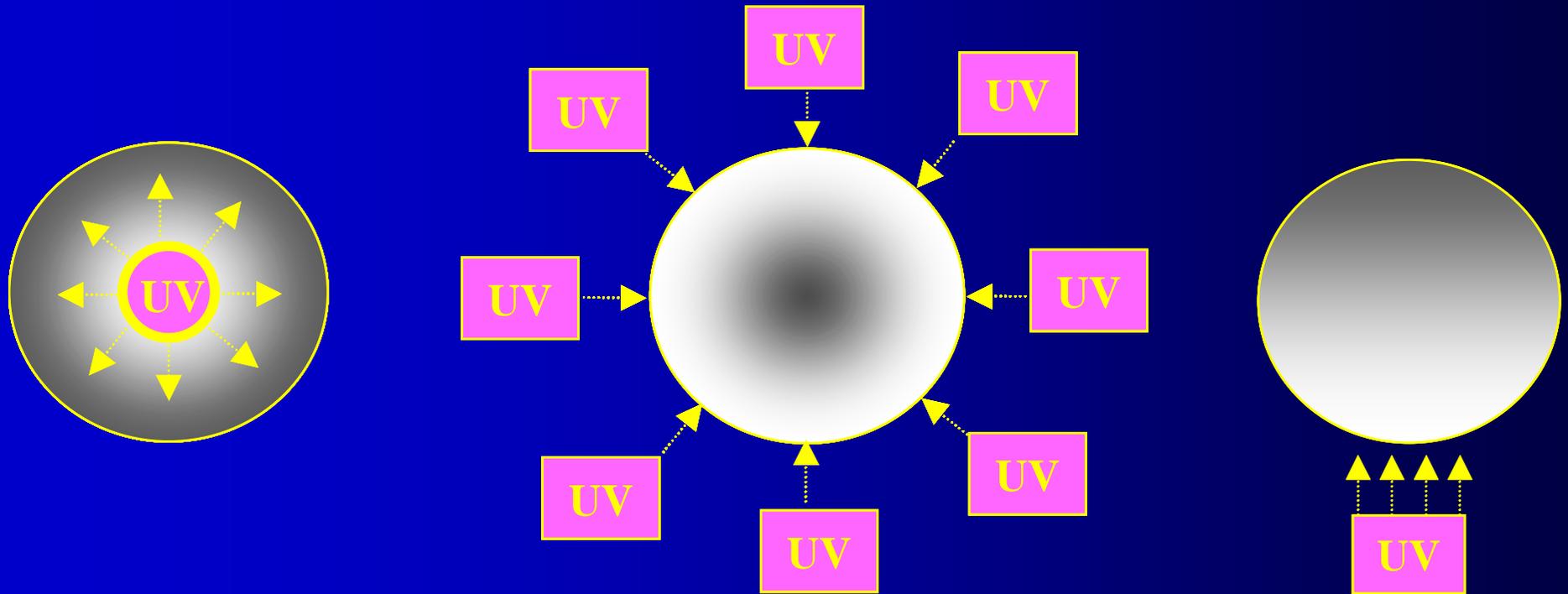
INTENSIDAD DE ILUMINACIÓN



- **Pequeños flujos de iluminación** los productos de reacción que se obtienen dependen linealmente con dicha iluminación (**orden 1**).
- **Flujos intermedios** la dependencia es con la raíz cuadrada de la intensidad de la luz (**orden 1/2**).
- **Flujos elevados de iluminación**, no existe dependencia (**orden 0**)

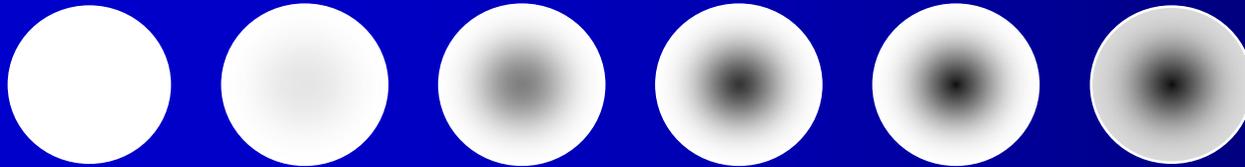


ILUMINACIÓN DEL REACTOR

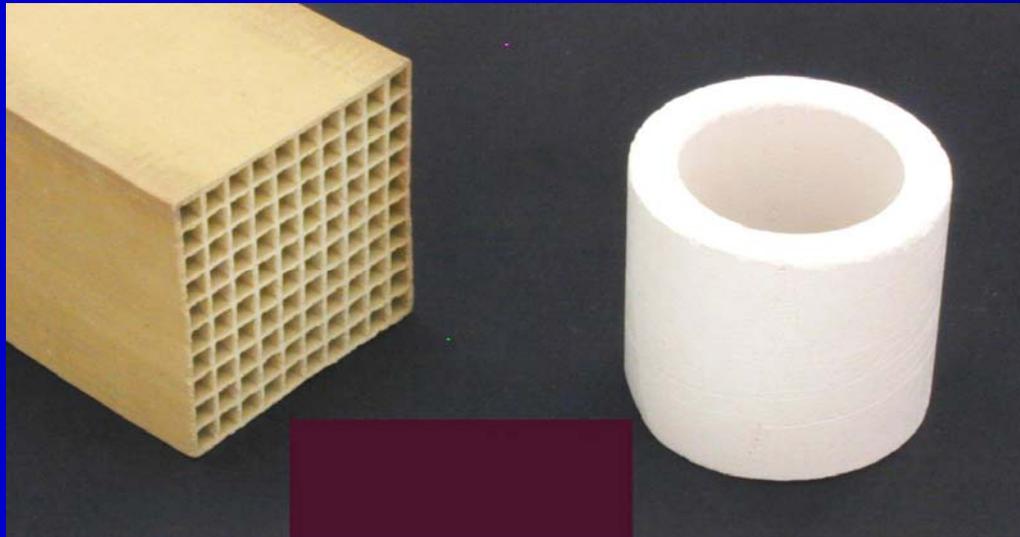
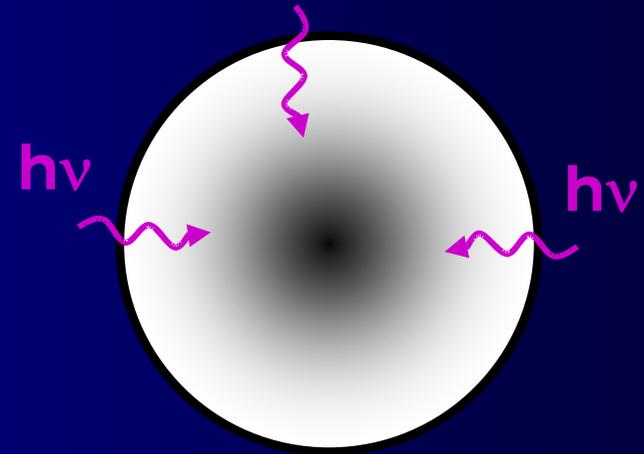


Existen diversas formas básicas de iluminar un reactor fotocatalítico, condicionando cada una de ellas las posibles configuraciones que puede adoptar el reactor para la optimización del mismo. En el tercer caso, por ejemplo, la forma tubular no parece la más adecuada

DISPOSICIÓN DEL CATALIZADOR

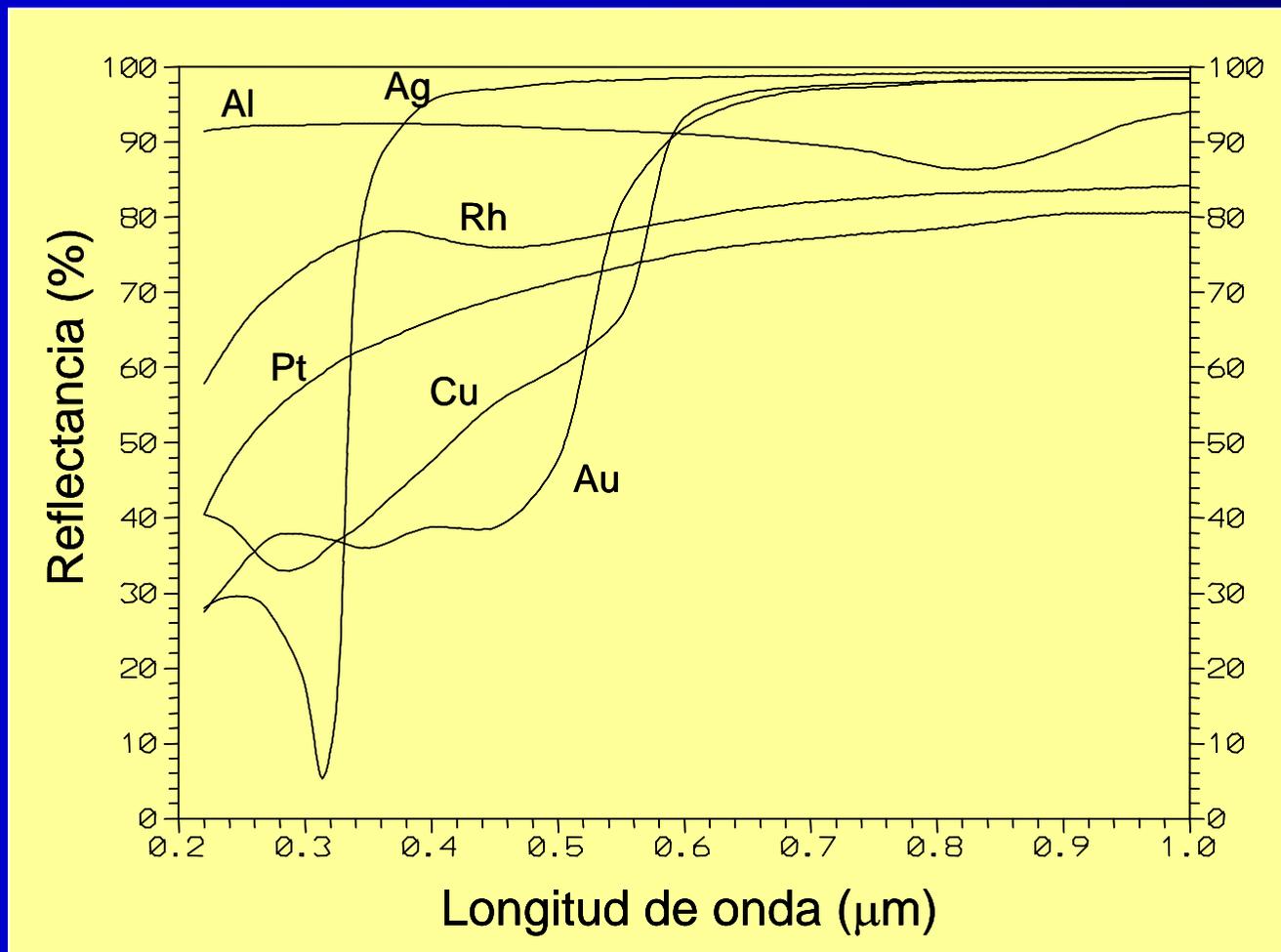


Zona iluminada del reactor al ir aumentando $[\text{TiO}_2]$



La forma de utilizar el catalizador puede condicionar fuertemente la configuración del reactor. En el caso de usar el catalizador en suspensión, para una concentración de 1 g/L de TiO_2 , la luz solar directa penetra apenas 1 cm en el reactor; si el catalizador está configurado en una forma sólida, el condicionante es aún mayor

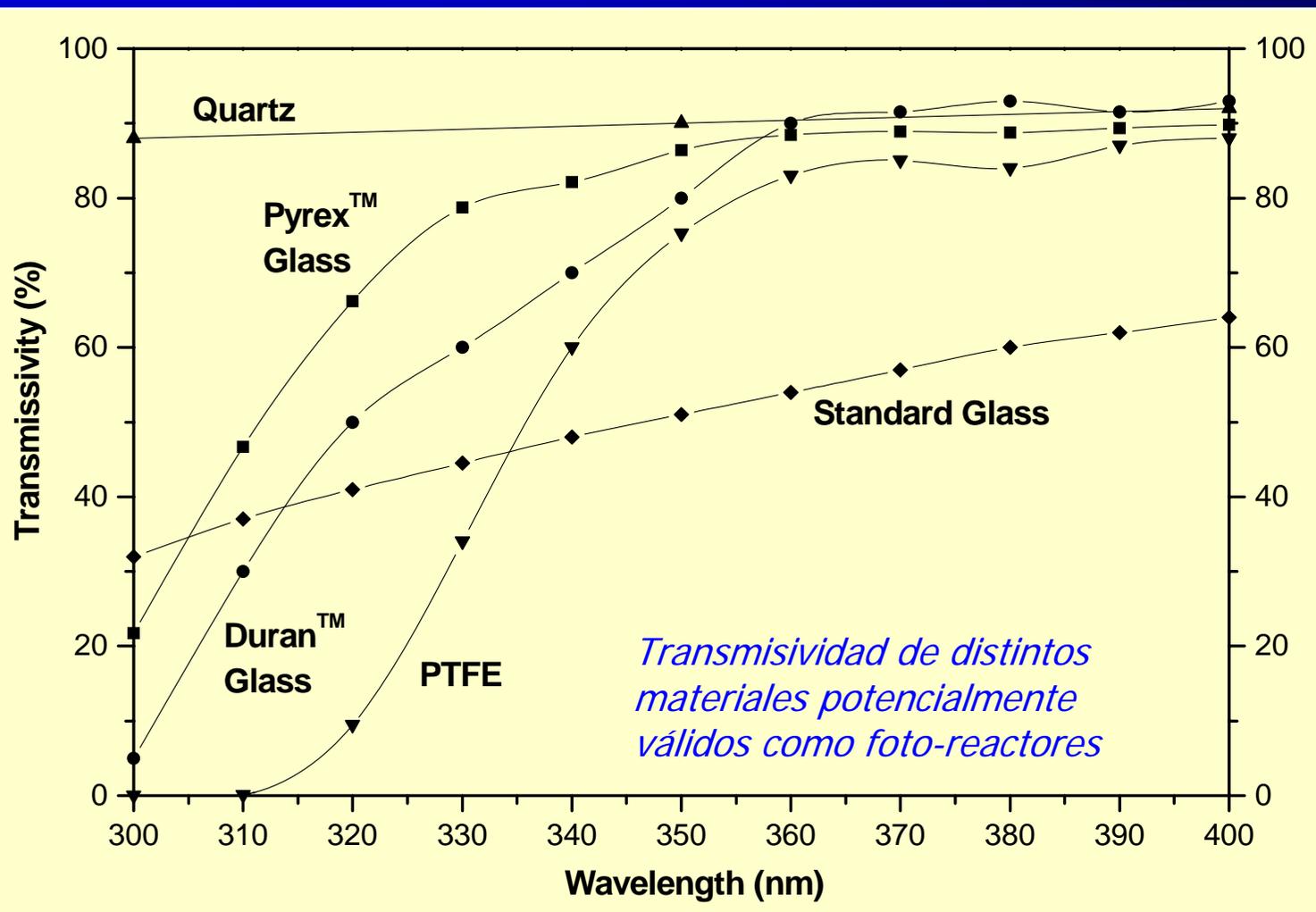
SUPERFICIE REFLECTANTE



La plata es el mejor elemento reflectante en el visible (espejos convencionales), pero no así en el intervalo UV. Para aplicaciones fotoquímicas en que los fotones UV son determinantes, el **aluminio** es el mejor material. Su protección contra la intemperie se puede realizar mediante anodizado (delgada capa de óxido) o mediante películas de plástico acrílico

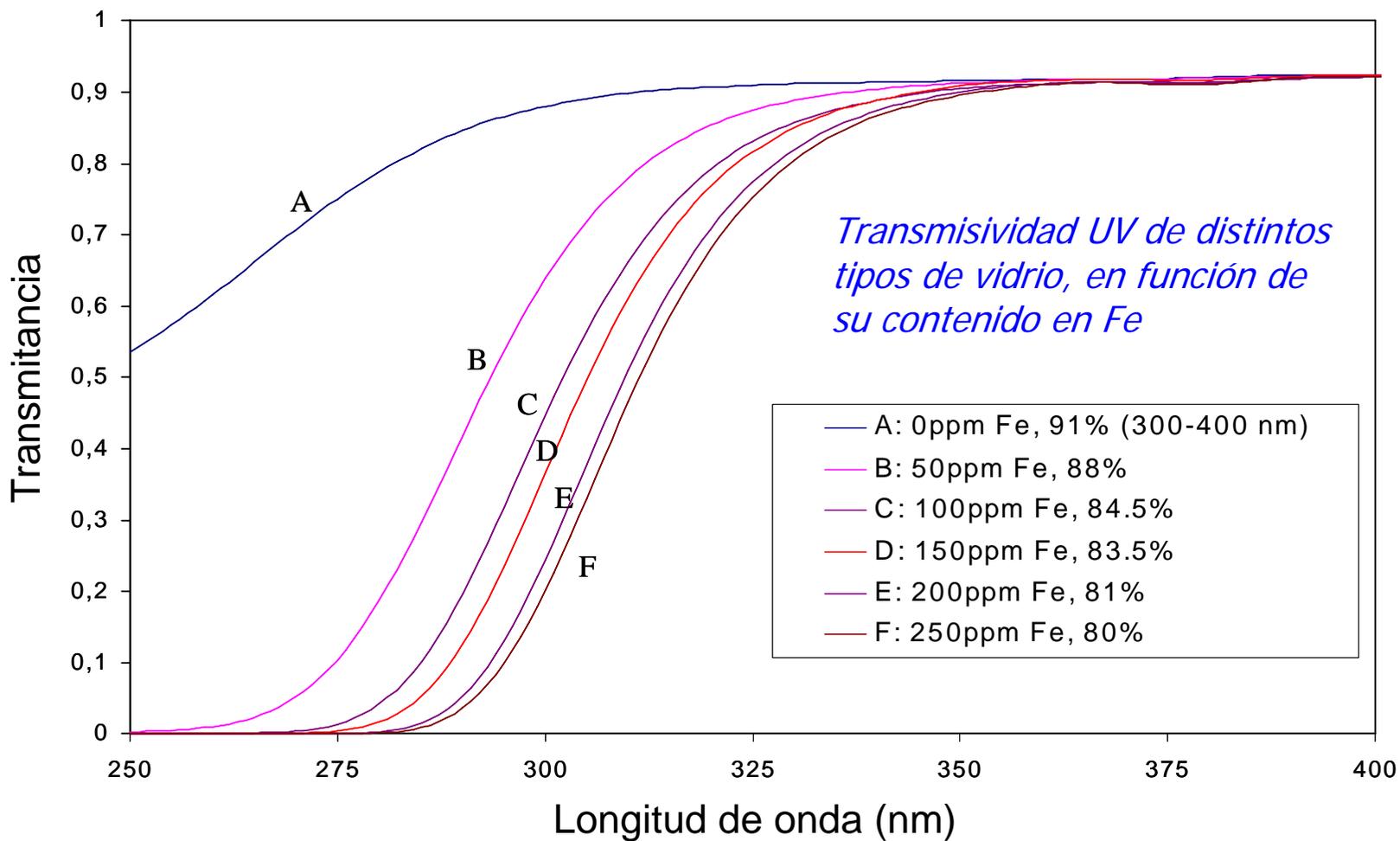


REACTOR FOTOQUÍMICO: MATERIALES



Entre los materiales válidos como reactores se encuentran los fluoropolímeros (químicamente inertes, con buena transmissividad y resistencia y buenos difusores de luz UV), materiales acrílicos y varios tipos de vidrio. El cuarzo es también un material excelente pero muy costoso.

REACTOR FOTOQUÍMICO: VIDRIO



Entre los diversos materiales potencialmente válidos, el vidrio (necesariamente con bajo contenido en hierro ya que este absorbe UV) parece la mejor opción

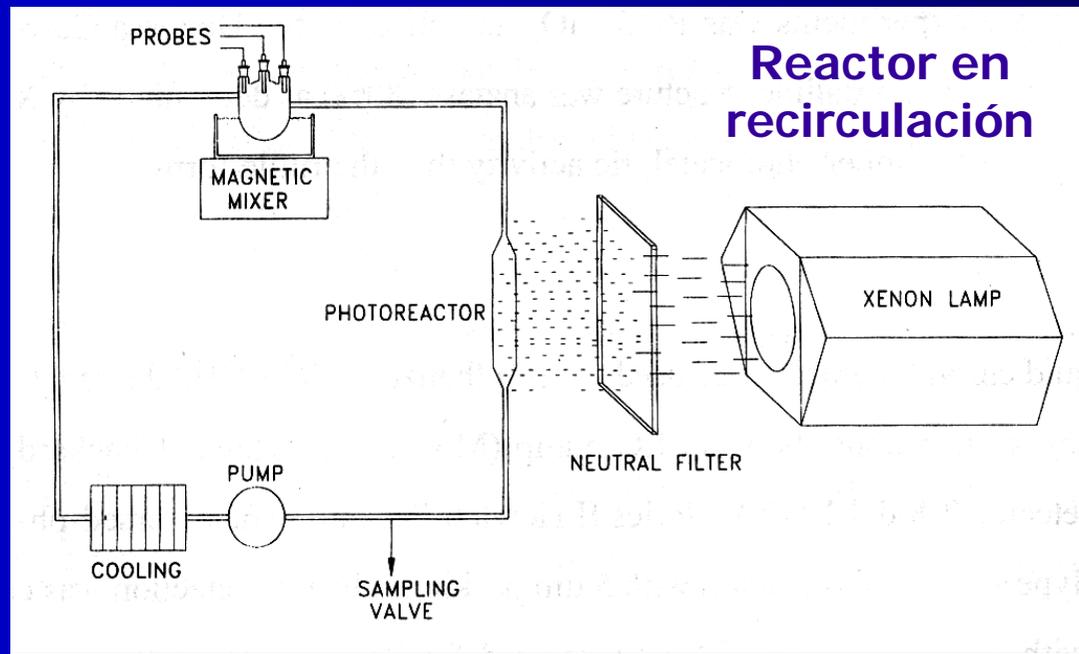


1. Reactores fotocatalíticos. Materiales y factores condicionantes de diseño
2. Reactores basados en lámparas
3. Reactores basados en captadores solares
4. Desarrollo y diseño de planta de tratamiento
5. Reflexión final

INSTALACIÓN DE LABORATORIO



Existen dos conceptos diferentes de instalaciones de laboratorio para llevar a cabo experiencias de fotocatalisis en agua. El primer concepto son los **sistema de recirculación**, en el cual el fotorreactor es iluminado mediante una lámpara (normalmente de xenon). El segundo concepto está basado en un **reactor continuamente agitado**, iluminado también mediante una lámpara. En ambos casos se suelen disponer filtros para estudiar la influencia de distintas longitudes de onda en el proceso.

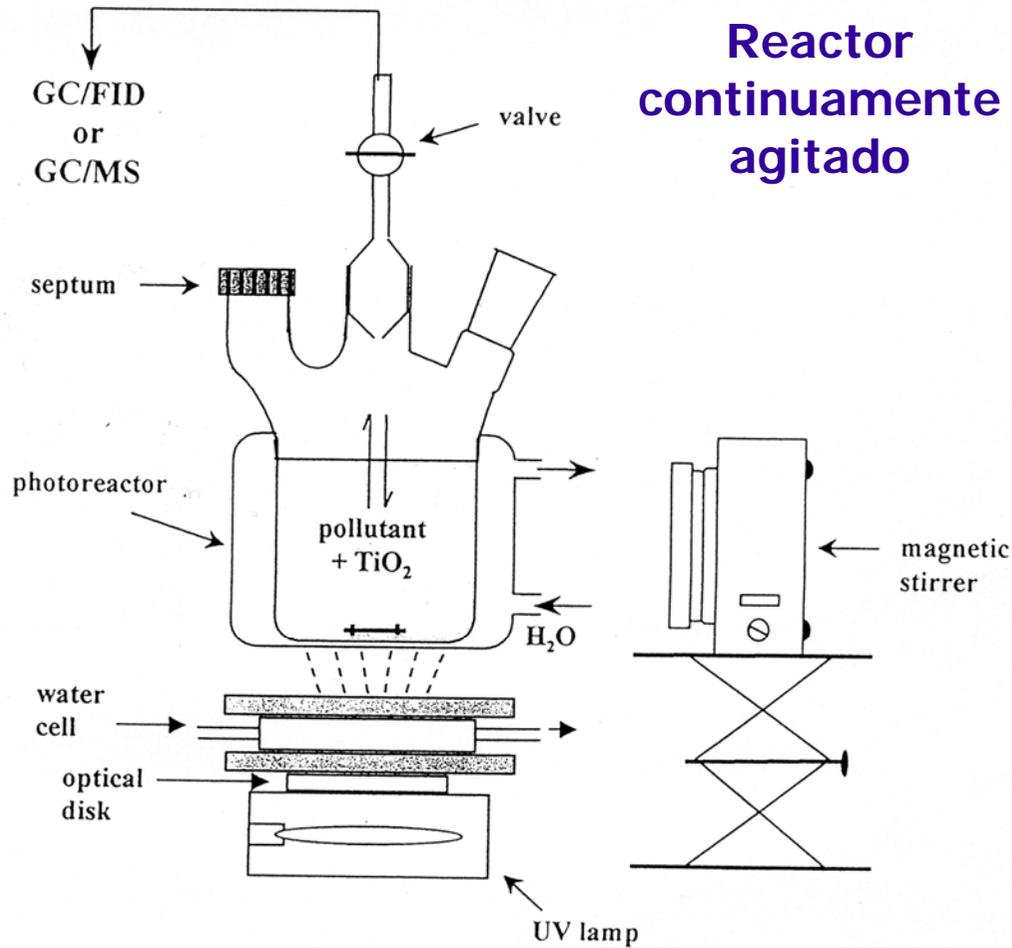


Esquema típico de sistemas experimentales en fase acuosa

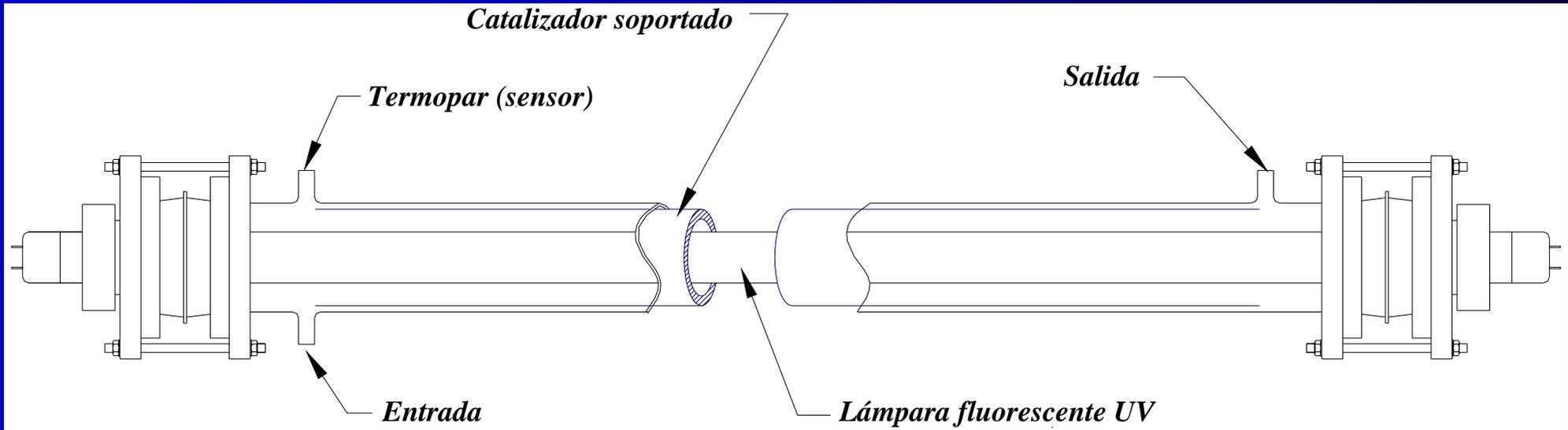
REACTOR AGITADO



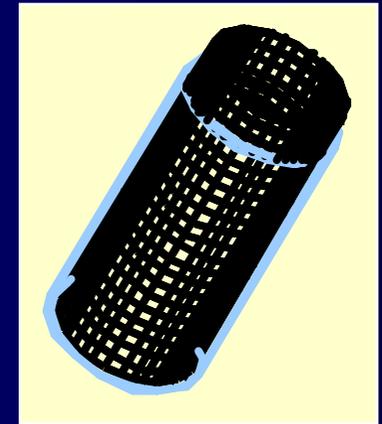
Reactor continuamente agitado



REACTORES DE BAJA CONCENTRACIÓN



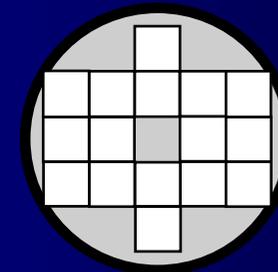
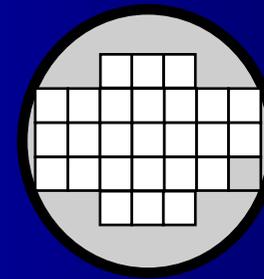
Sistema de fotorreactor tubular con el catalizador situado concéntricamente a la fuente de luz (lámpara UV). Los desarrollos experimentales tratan de determinar las mejores condiciones de tratamiento: superficie de catalizador expuesta a la radiación, configuración geométrica del catalizador, tiempo de residencia, concentraciones a tratar, etc.



REACTORES DE ALTA CONCENTRACIÓN

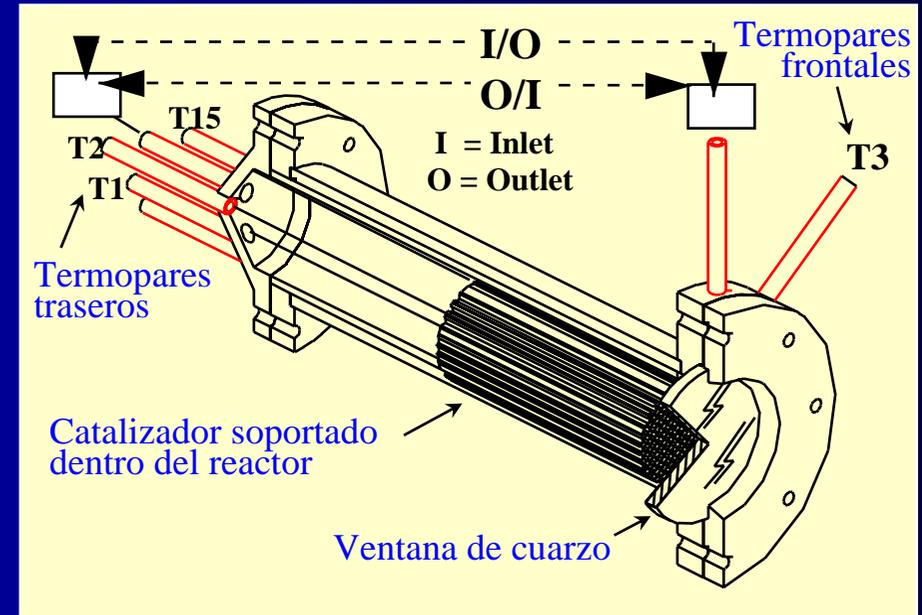
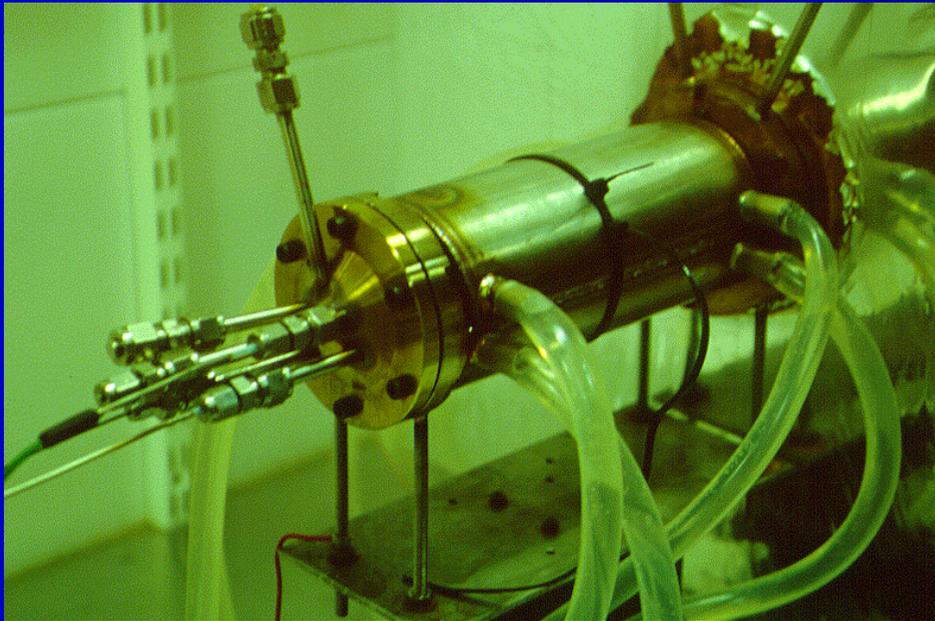


Proceso de optimización del reactor para la obtención de los tiempo de residencia adecuados, en función del contaminante a tratar

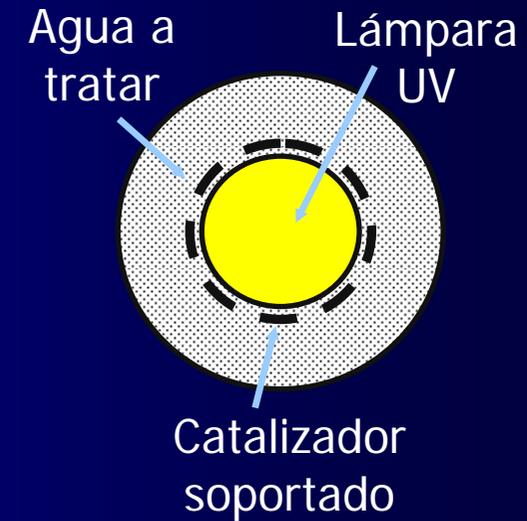
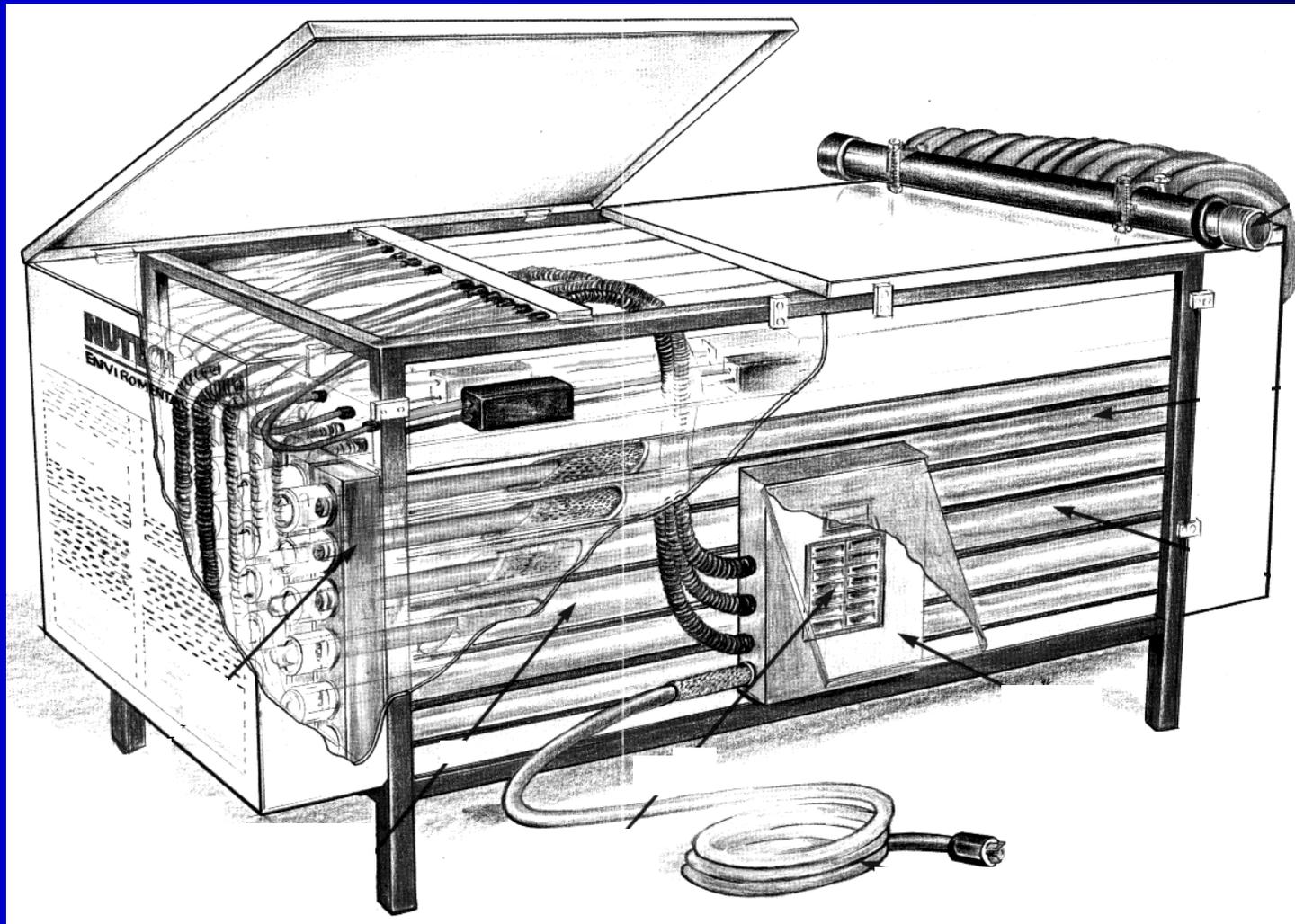


■ Canal abierto
■ Canal cerrado

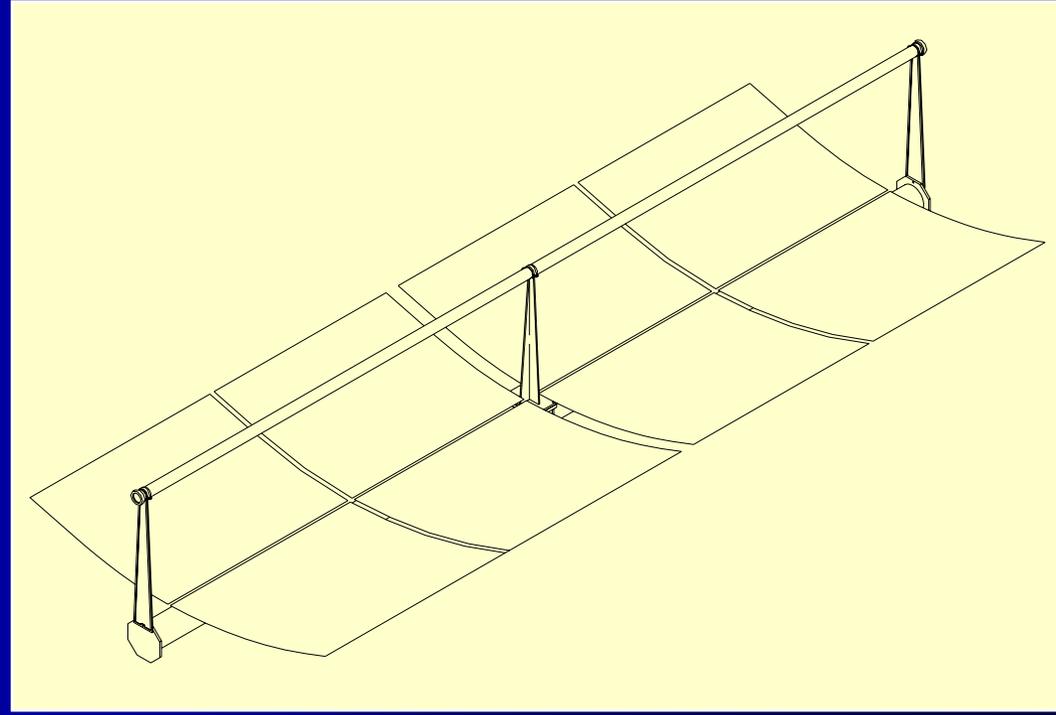
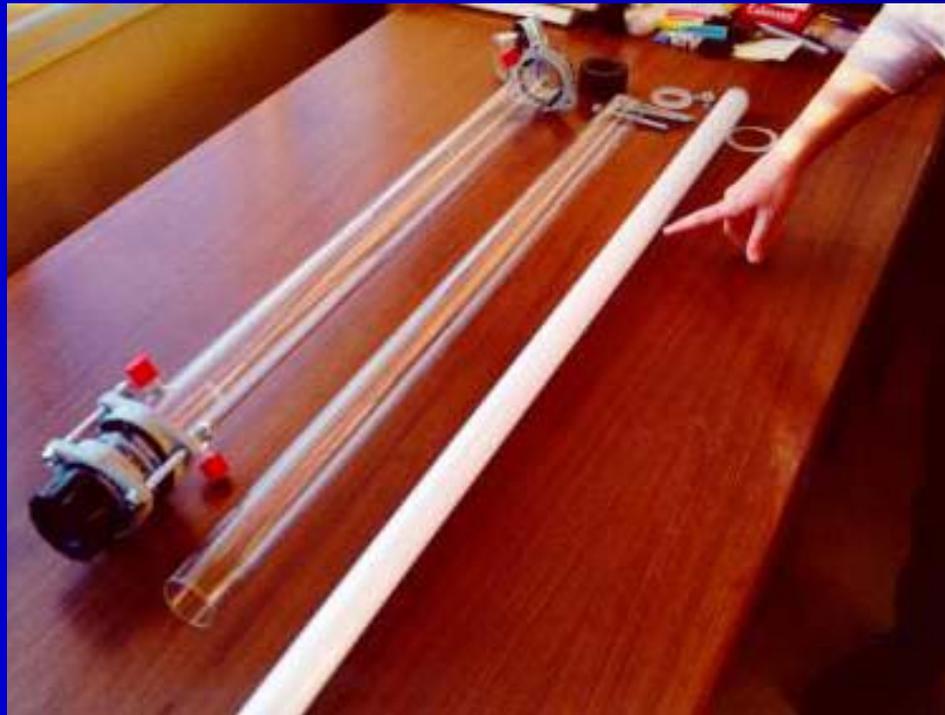
Anchura canal: 2.6 mm. Anchura canal: 3.6 mm.



REACTORES COMERCIALES



Sistema comercial para el tratamiento fotocatalítico de contaminantes en agua, basado en lámparas UV



Desde el un punto de vista medioambiental, el principal valor añadido de los sistemas fotocatalíticos para el tratamiento de contaminantes se tiene cuando se utiliza la **luz solar como fuente primaria de energía** para el proceso. Por ello, algunos desarrollos realizados plantean la posibilidad de reactores híbridos (utilizando tanto luz solar como lámparas eléctricas) o bien el uso alternativo de una u otra fuente de luz



1. Reactores fotocatalíticos. Materiales y factores condicionantes de diseño
2. Reactores basados en lámparas
3. Reactores basados en captadores solares
4. Desarrollo y diseño de planta de tratamiento
5. Reflexión final

DESARROLLO TECNOLÓGICO



Principales objetivos del Grupo de Química Solar del CIEMAT:

- **Desarrollo tecnológico** para posibilitar la transferencia efectiva de conocimientos al sector productivo
- **Desarrollo científico** para hacer viables y factibles aplicaciones concretas del proceso

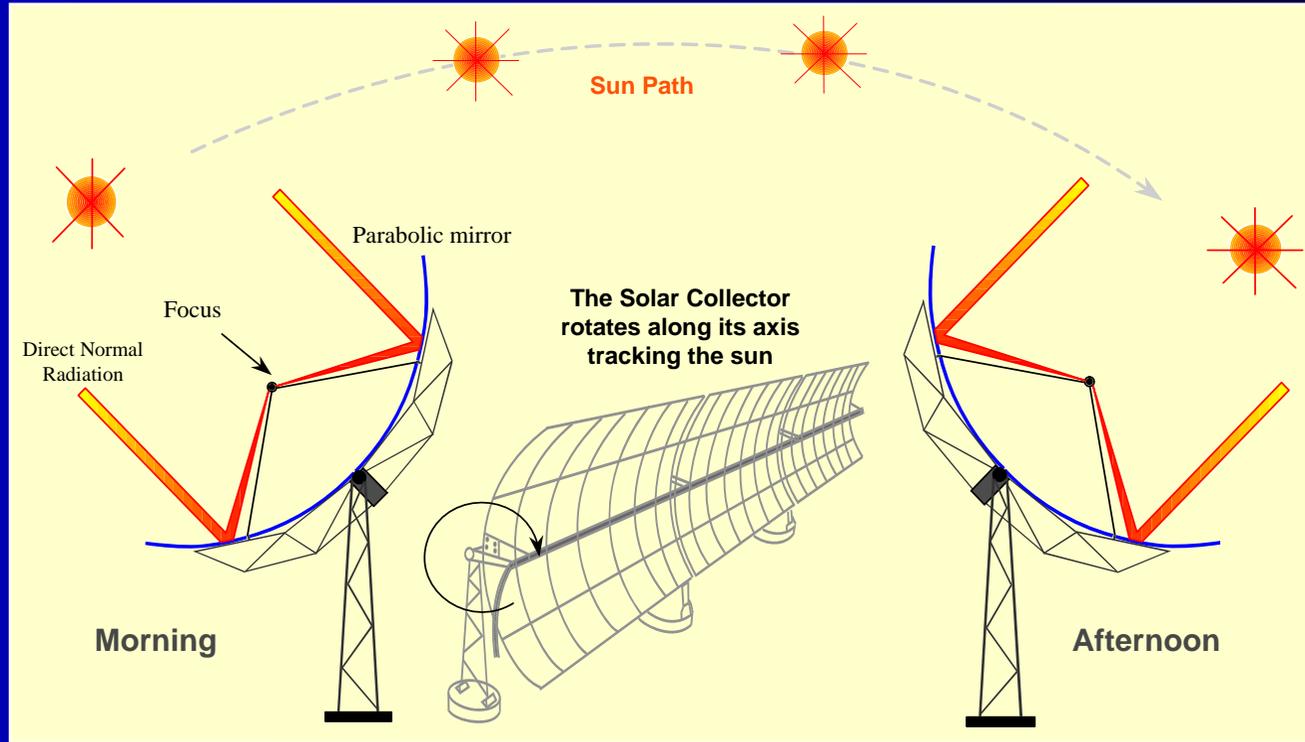
CAPTADORES CILINDRO-PARABÓLICOS



2-ejes



1-eje



Los primeros sistemas experimentales con tecnología solar para detoxificación de agua se basaron, a finales de los años 80, en **captadores cilindro-parabólicos** dado que era la tecnología en la que históricamente se ha puesto una mayor énfasis (**plantas SEGS**) y podía ser fácilmente modificada para procesos químicos.

INSTALACIÓN DE SANDIA (USA)



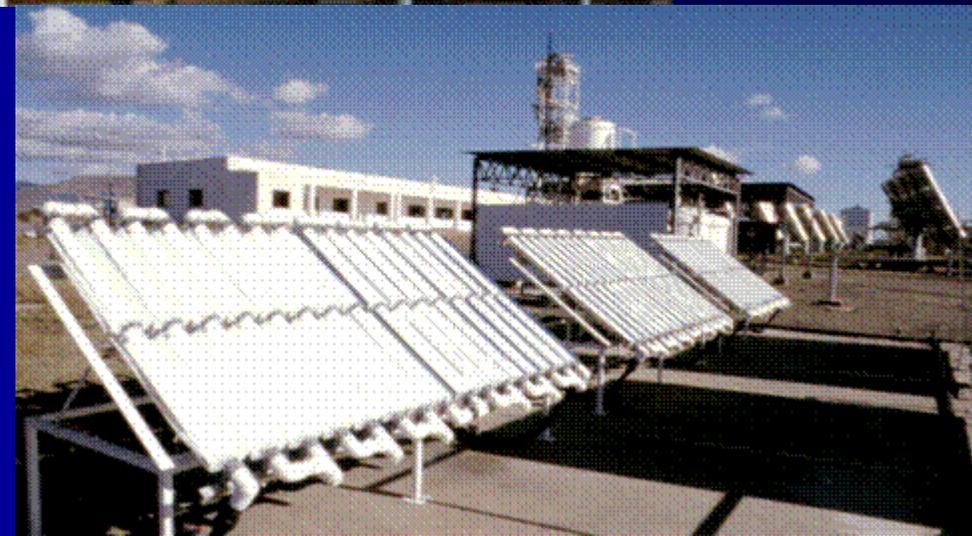
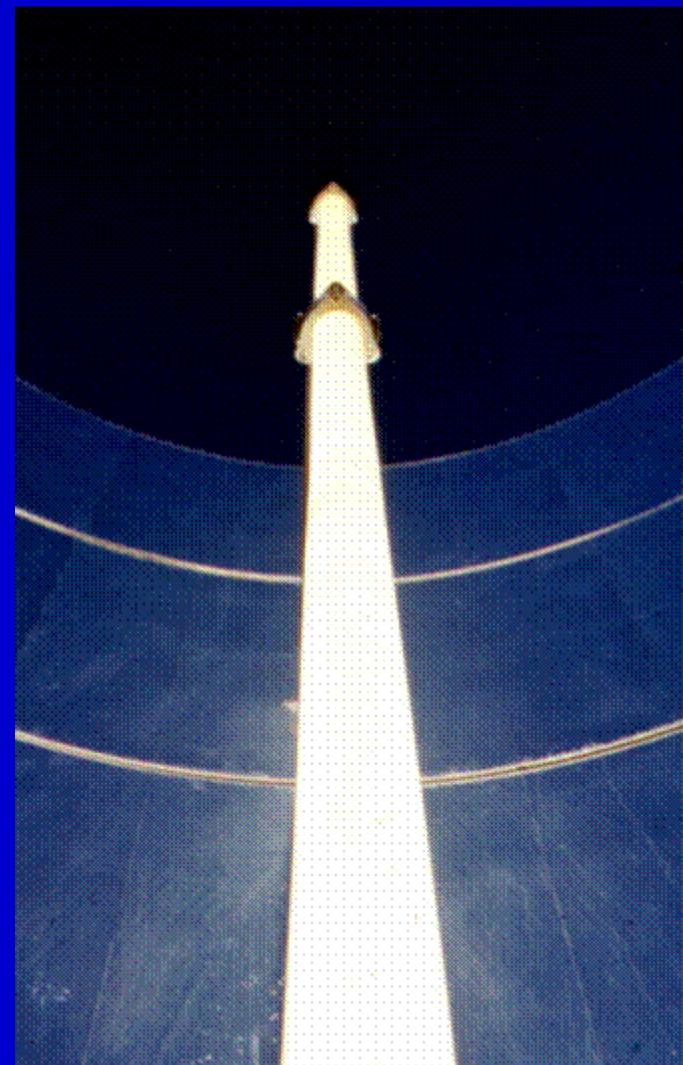
Primeros pasos en el desarrollo de la tecnología:

Sandia National Labs (USA) desarrolló en 1989 la primera instalación solar para la detoxificación de aguas contaminadas a nivel pre-industrial, usando colectores PTC con seguimiento en un eje.

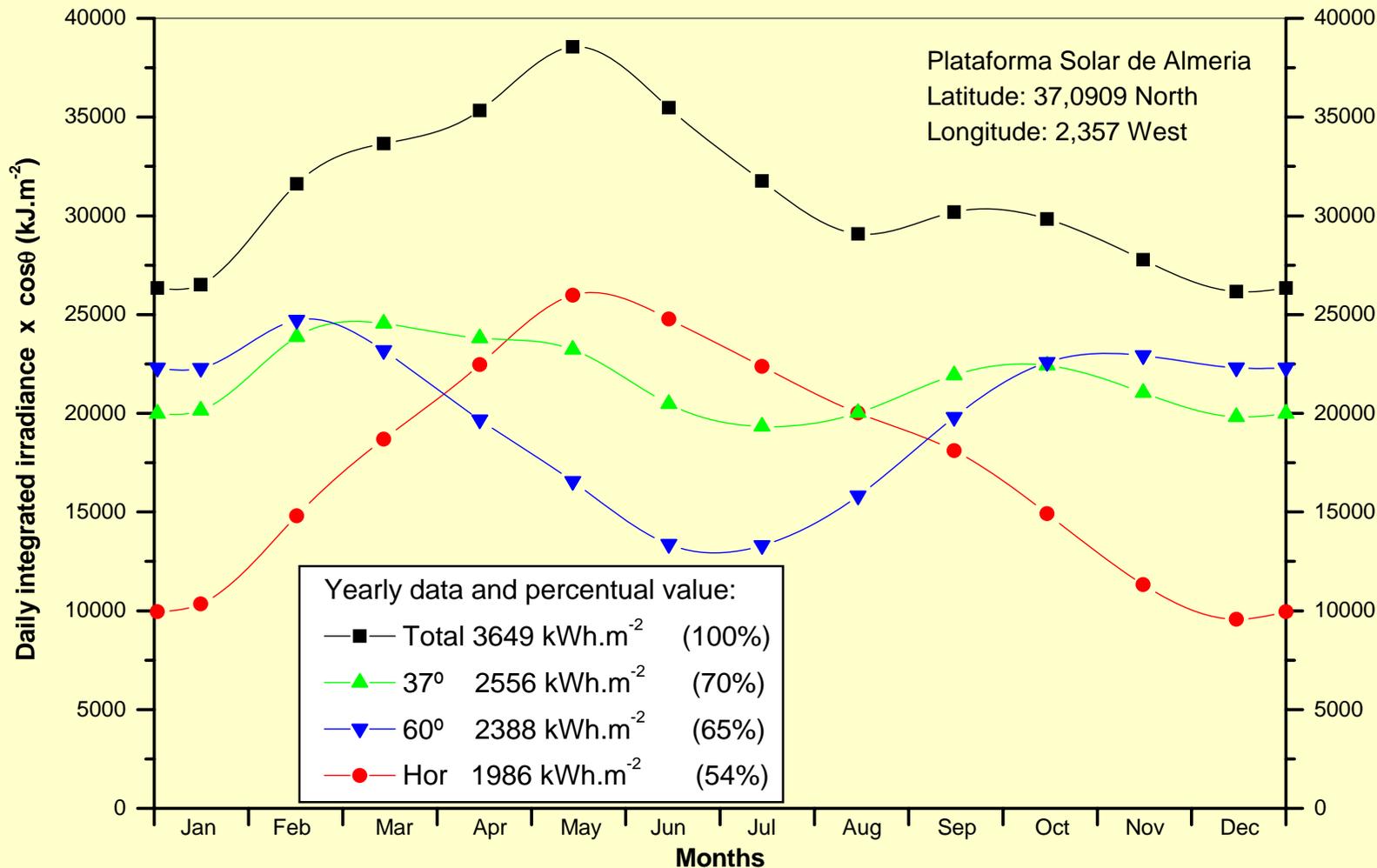
CIEMAT, en 1990, instaló la segunda en la Plataforma Solar de Almería, usando colectores PTC con seguimiento en dos ejes.



INSTALACIÓN DEL CIEMAT (PSA)



CAPTADOR ESTÁTICO. EFICIENCIA ANUAL



Eficiencia anual de un **colector estático (placa plana)** para distintas orientaciones. Ubicación geográfica: PSA. La máxima eficiencia anual se obtiene con una inclinación igual a la latitud local

MEDICIÓN DE RADIACIÓN UV



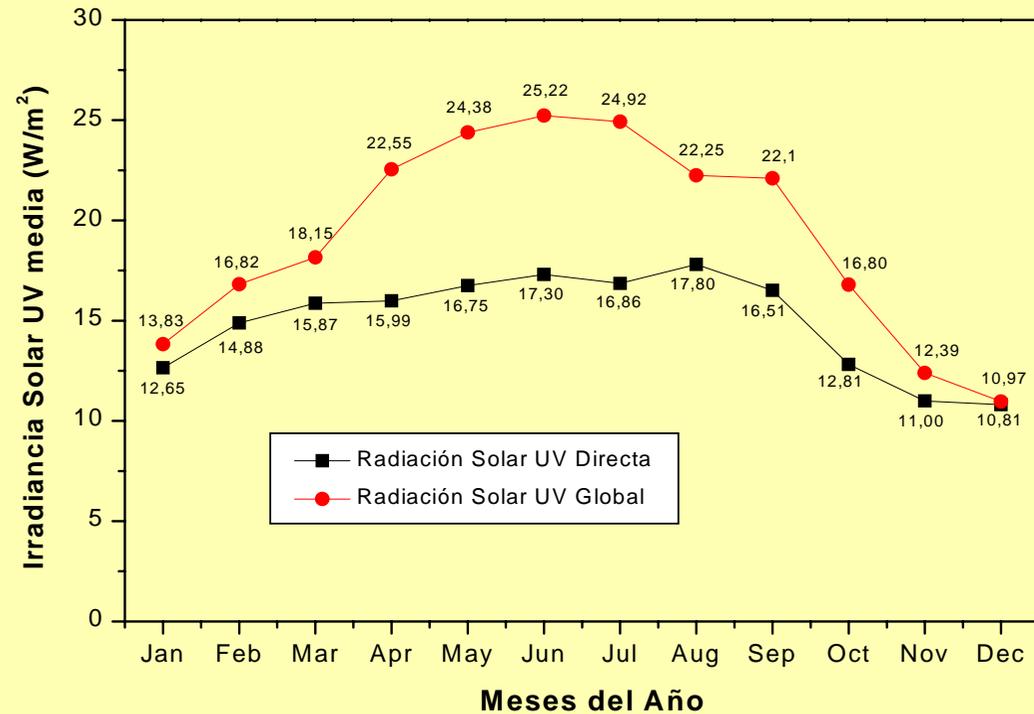
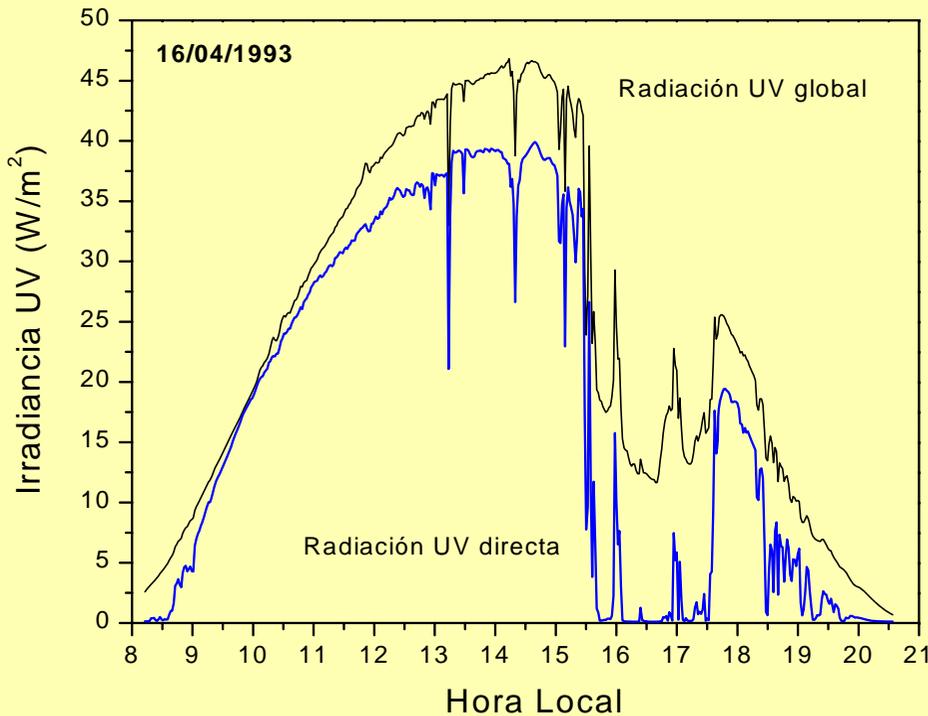
Sensor para medida de la radiación solar UV global horizontal (izda) y radiación UV directa (dcha), dispositivo que requiere sistema de seguimiento solar

Radiación directa: aquella que no sufre interacción alguna con la atmósfera en su trayectoria hasta la superficie terrestre. Dado que es la única que se conoce su trayectoria, es la única que puede concentrarse.

Radiación difusa: aquella que interacciona con las partículas de la atmósfera, cambiando su trayectoria.

Radiación global: es la suma de la radiación directa mas la difusa.

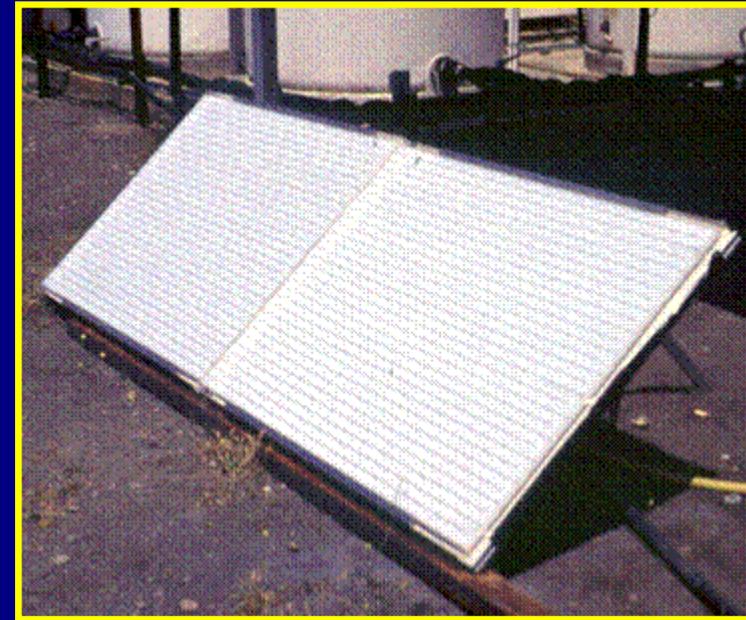
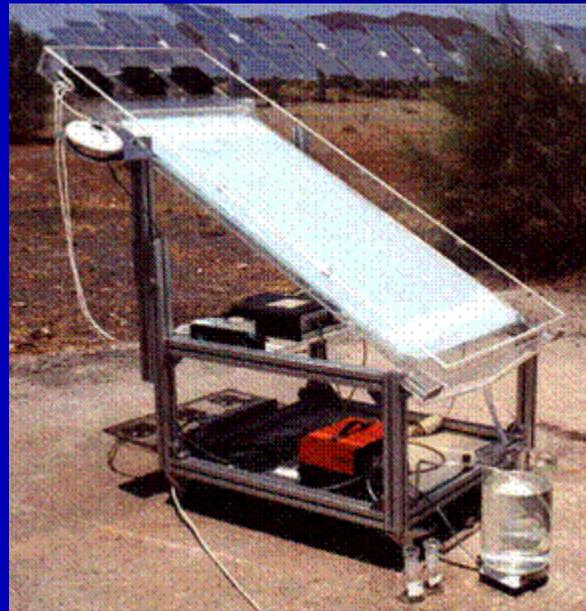
RADIACIÓN UV GLOBAL Y DIRECTA



Irradiancia solar UV global (negro) y UV directa (azul) en un día donde confluyen una buena radiación (mañana sin nubes) y una mala radiación (tarde nublada) [PSA]

Irradiancia solar UV media (global y directa) en la PSA (1991-1995). Valor medio de la radiación UV directa: 14,94 Wm^{-2} . Valor medio de la radiación UV global: 19,20 Wm^{-2} (28,5% mayor)

REACTORES SIN CONCENTRACIÓN SOLAR



Un gran número de **colectores sin concentración** ($CR = 1$) han sido diseñados y ensayados con objeto de obtener los reactores más adecuados para procesos químicos en general y de detoxificación solar en particular debido a sus **importantes ventajas**:

- Menor coste (no hay partes móviles ni sistema de seguimiento solar y sus componentes son mucho más simples)
- La estructura que necesitan es también mucho más simple y fácil de instalar
- Menores requerimientos de operación y mantenimiento

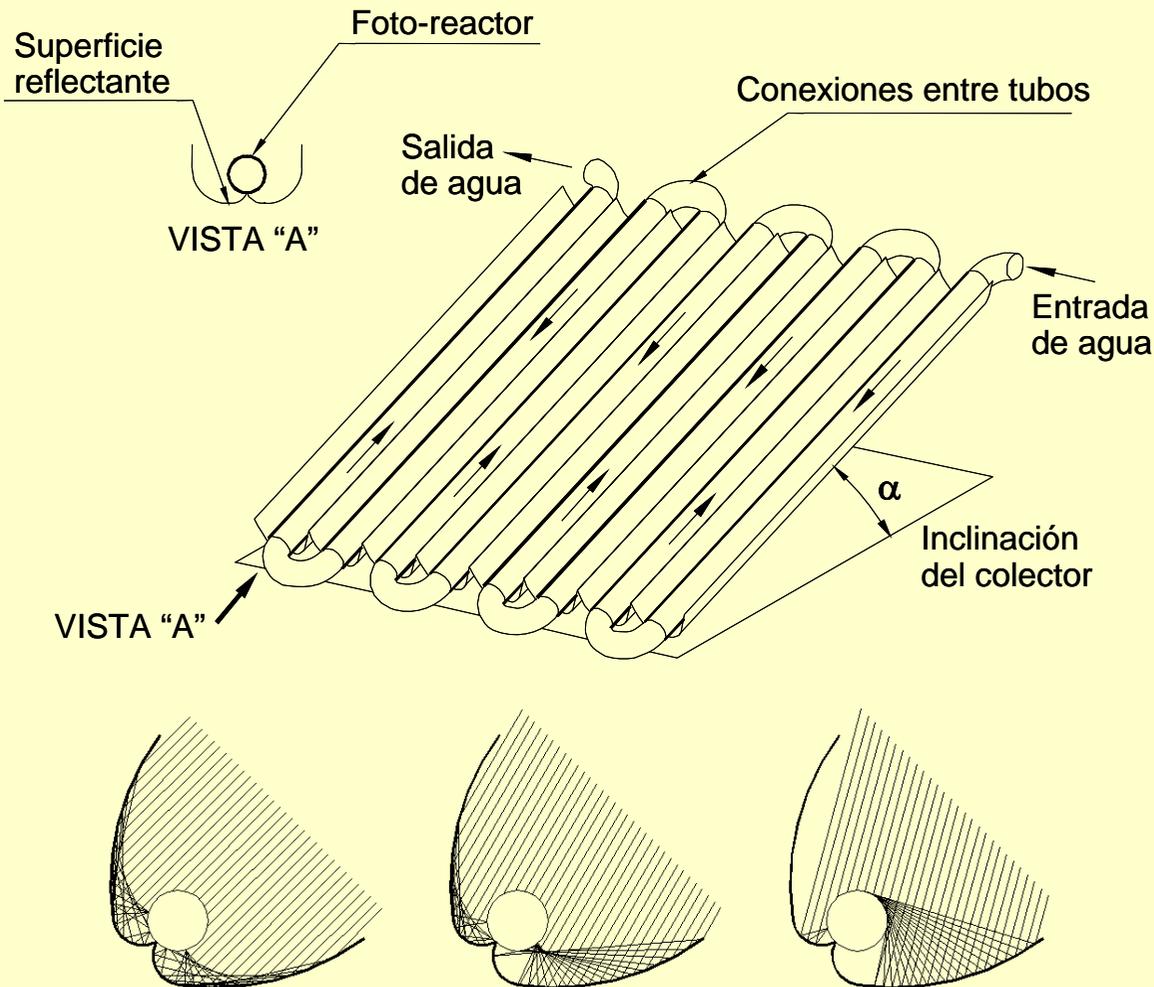
REACTORES SIN CONCENTRACIÓN SOLAR



Sin embargo, el diseño de reactores robustos no es sencillo debido a los requerimientos de resistencia a la intemperie, baja pérdida de carga, elevada transmitancia en el UV, operación a elevadas presiones, etc.



REACTORES BASADOS EN COLECTORES CPC



Los **Concentradores Parabólico-Compuestos (CPC)** son colectores estáticos con una superficie reflectante que sigue una involuta alrededor de un reactor cilíndrico. Esta configuración posee una de las mejores óptica para sistemas sin concentración solar

REACTORES CPC PARA FOTOCATÁLISIS

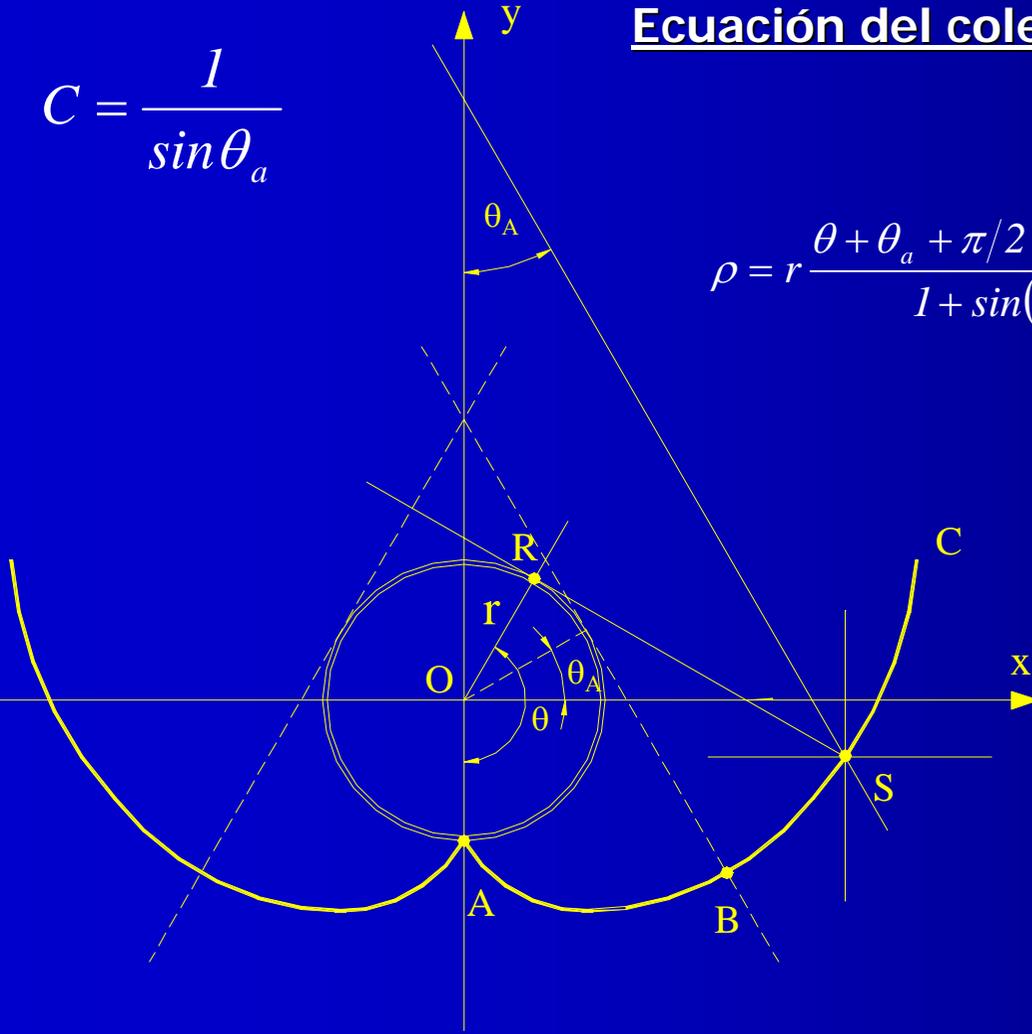


$$C = \frac{1}{\sin \theta_a}$$

Ecuación del colector CPC (punto genérico S):

$$\rho = r \theta \quad \text{for } |\theta| \leq \theta_a + \pi/2 \quad \text{Parte A-B}$$

$$\rho = r \frac{\theta + \theta_a + \pi/2 - \cos(\theta - \theta_a)}{1 + \sin(\theta - \theta_a)} \quad \text{for } \theta_a + \frac{\pi}{2} \leq |\theta| \leq \frac{3\pi}{2} - \theta_a \quad \text{Parte B-C}$$



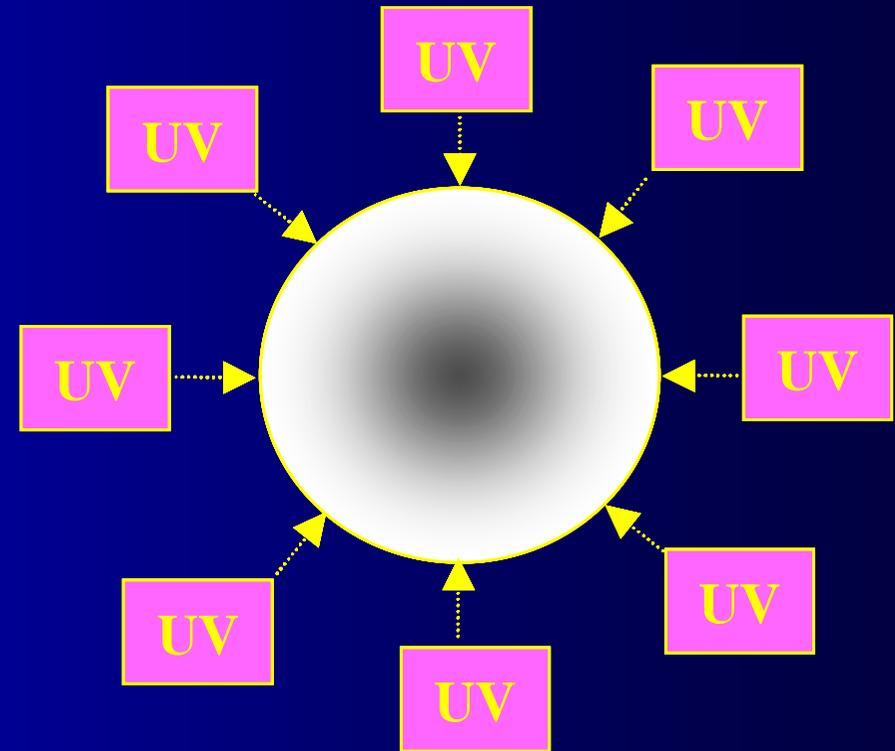
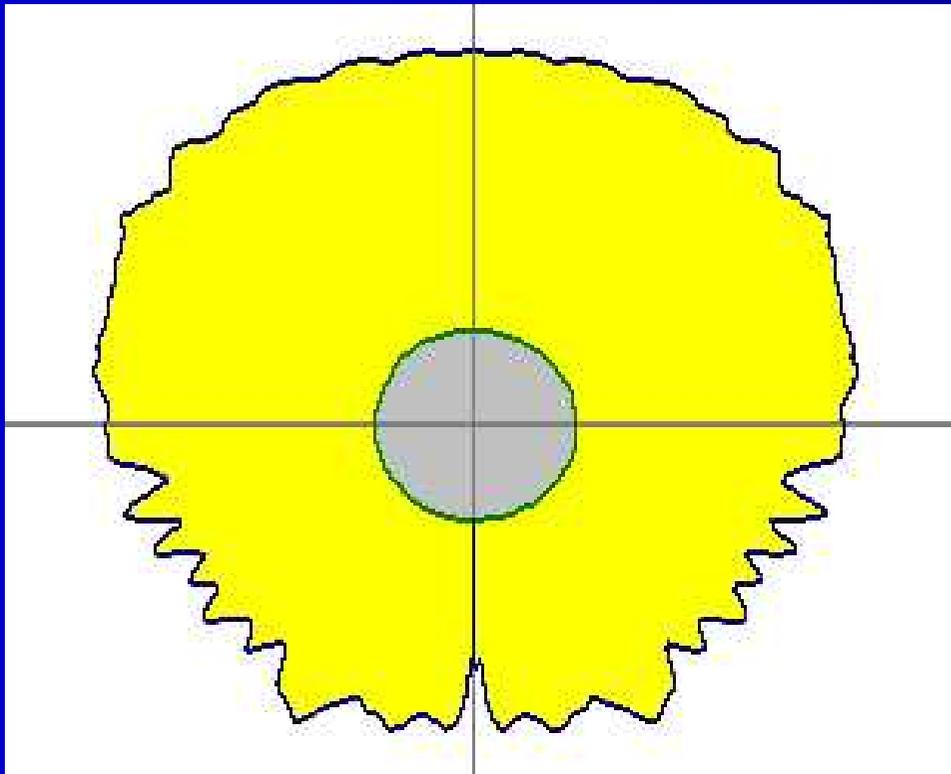
El factor de concentración, C , es una función del semiángulo de aceptación, θ_a :

$$\text{Si } \theta_a = 90 \Rightarrow C = 1$$

ILUMINACIÓN GLOBAL EN REACTOR CPC



Distribución global de radiación en reactor CPC desde el orto hasta el ocaso (hora solar entre 06:00 y 18:00)



COMPARATIVA DE REACTORES SOLARES



COLECTORES CILINDRO-PARABOLICOS

VENTAJAS

Flujo turbulento
No vaporización de compuestos volátiles

INCONVENIENTES

Solo radiación directa
Alto coste
Baja eficiencia óptica
Baja eficiencia cuántica
Sobrecalentamiento del agua

COLECTORES SIN CONCENTRACIÓN

VENTAJAS

Radiación difusa y directa
No calentamiento
Bajo coste
Alta eficiencia óptica y cuántica

INCONVENIENTES

Flujo laminar (baja transferencia de materia)
Vaporización de productos



COMPARACIÓN DE EFICIENCIAS



El uso del Tiempo de Residencia puede llevar a conclusiones erróneas cuando se tienen importantes diferencias en la radiación incidente sobre el foto-reactor (debido a nubes o al uso de días diferentes de experimentación). Una forma de evitar este problema es el uso de una relación entre el tiempo de experimentación el volumen del reactor, la superficie captadora y la energía radiante incidente sobre dicha superficie ($UV_G = W_{UV}/m^2$) de acuerdo con la siguiente expresión:

$$Q_{UV,n} = Q_{UV,n-1} + \Delta t_n \overline{UV}_{G,n} \frac{A_{CPC}}{V_{TOT}}; \quad \Delta t_n = t_n - t_{n-1}$$

$Q_{UV,n}$: energía total acumulada hasta el instante n en el foto-reactor, por unidad de volumen, durante un experimento u operación del mismo [kJ L^{-1}].

$\overline{UV}_{G,n}$: radiación solar media incidente sobre la superficie captadora del reactor desde el tiempo t_{n-1} hasta el tiempo t_n [kW m^{-2}]

t_n : tiempo experimental transcurrido desde la muestra $n-1$ hasta la muestra n (s)

A_{CPC} : área total captadora (de reactores tipo CPC) [m^2]

V_{TOT} : total plant volume (L)

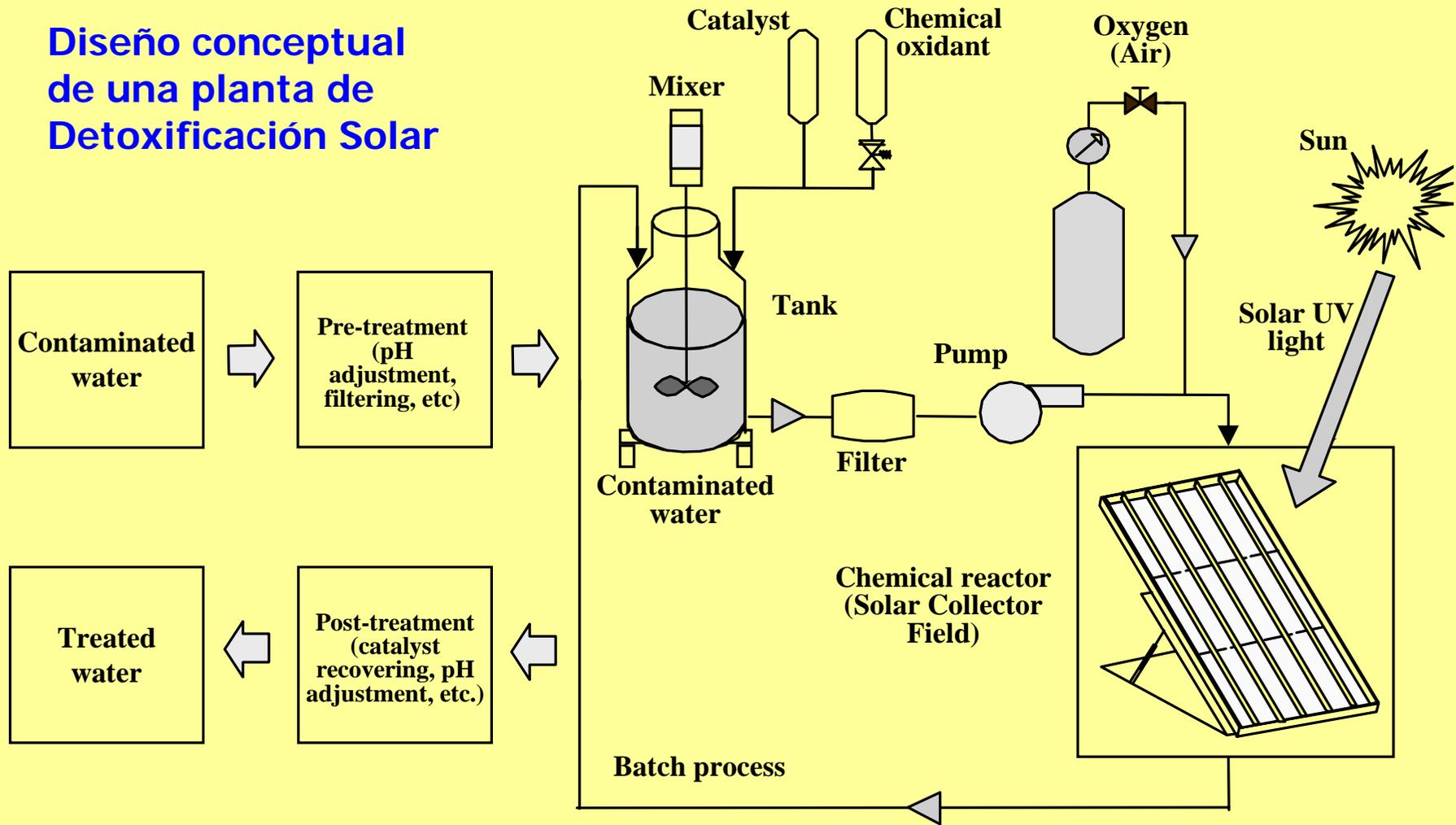
1. Reactores fotocatalíticos. Materiales y factores condicionantes de diseño
2. Reactores basados en lámparas
3. Reactores basados en captadores solares
4. Desarrollo y diseño de planta de tratamiento
5. Reflexión final



PLANTA DE FOTOCATÁLISIS SOLAR



Diseño conceptual de una planta de Detoxificación Solar



PROYECTO SOLARDETOX

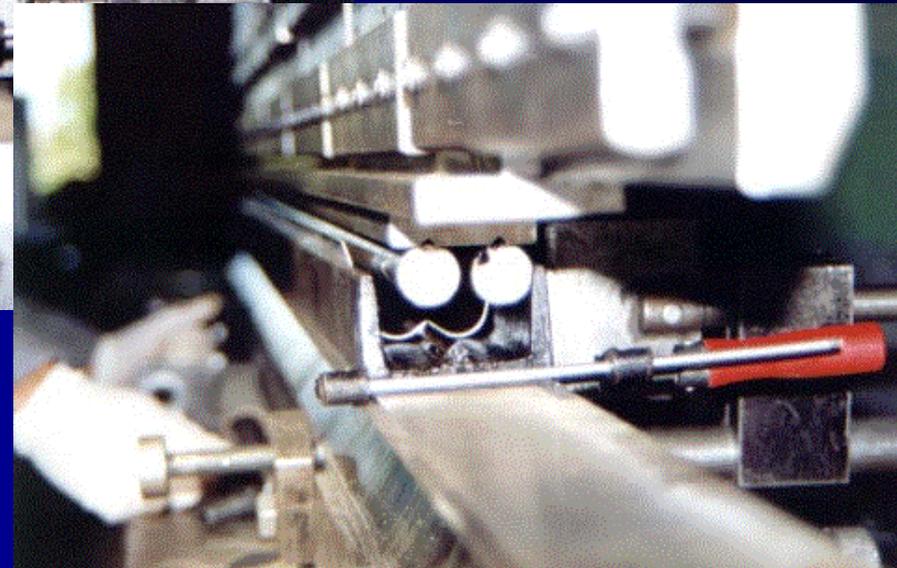
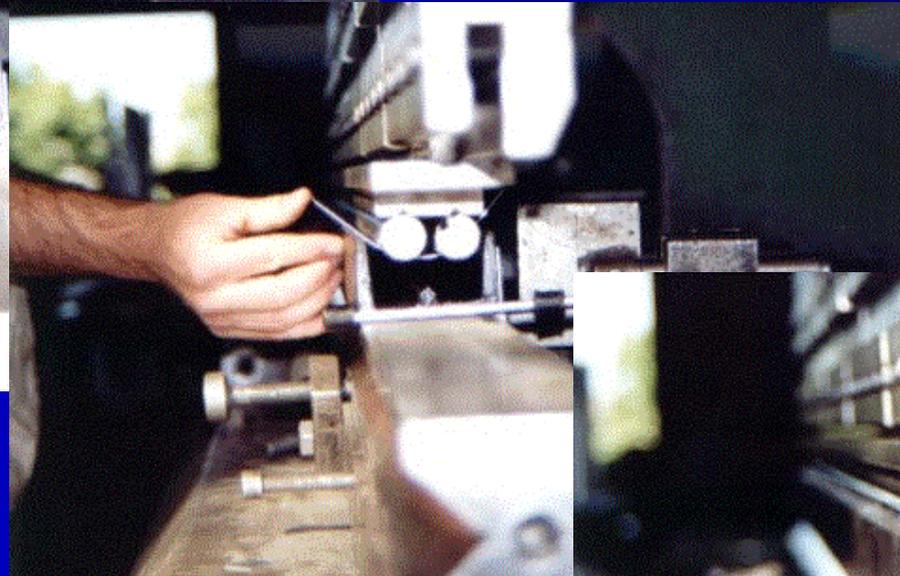
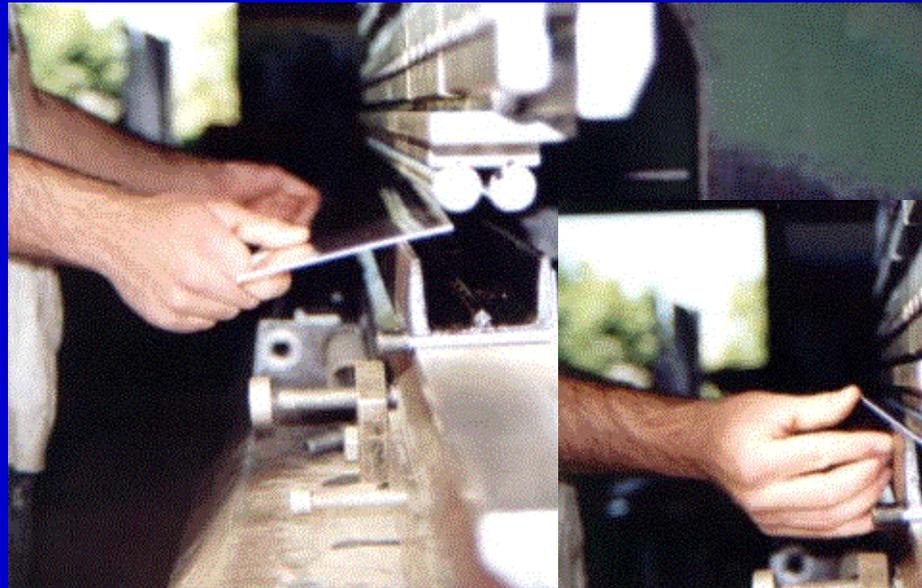


Planta diseñada y construida en las instalaciones de la empresa HIDROCEN S.L.
(Arganda del Rey, Madrid, España), 2000.



- *100 m² of campo de captadores CPC*
- *Volumen total de tratamiento: 800 L*
- *Operación en proceso por lotes*
- *Operación automática*
- *Aplicación: oxidación de CN⁻ a OCN⁻*

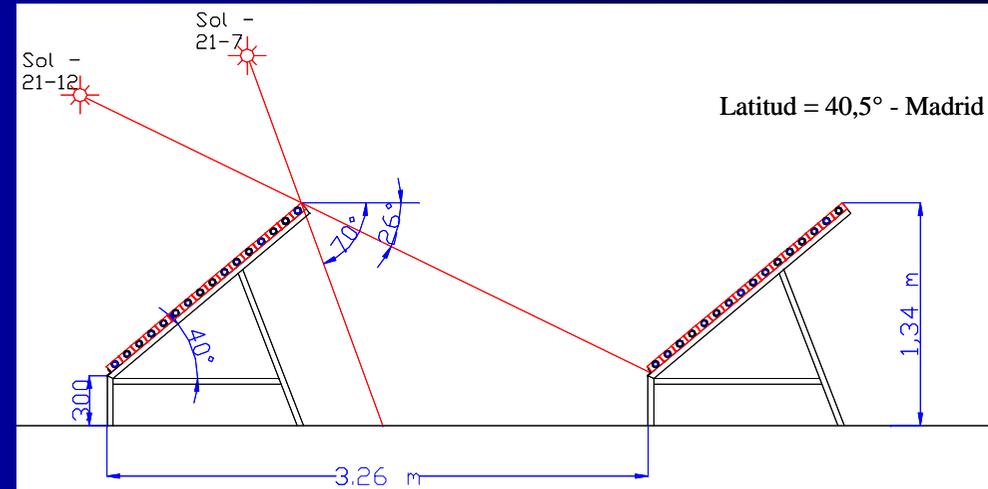
FABRICACIÓN DEL COLECTOR CPC



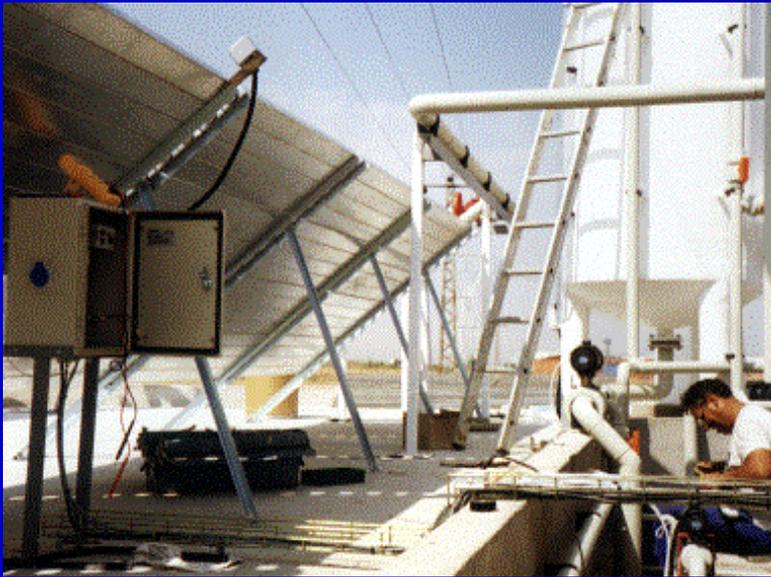
EMBALAJE Y TRANSPORTE DE CPCs



MONTAJE DE COLECTORES CPC

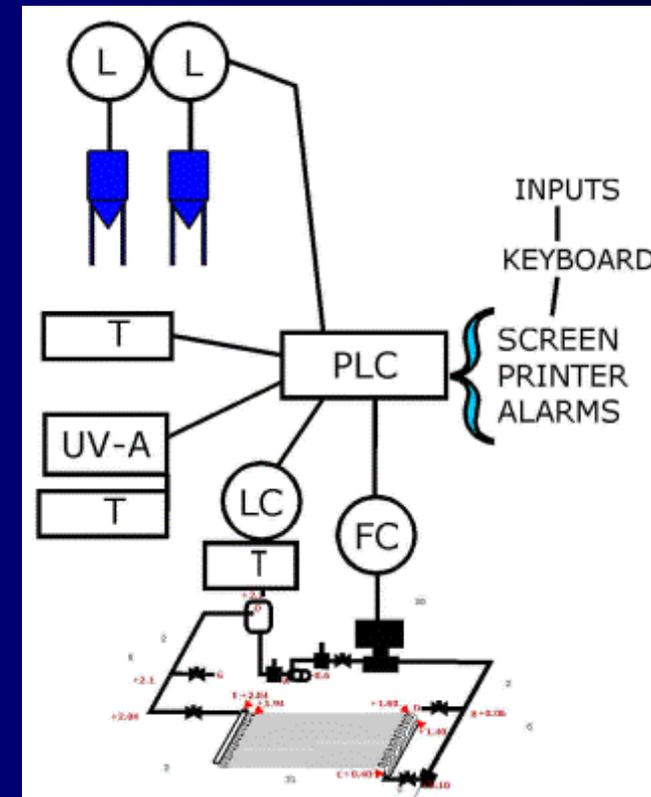


SISTEMA DE CONTROL



El **sistema de control** implementado permite unos mínimos requerimientos de operación. Un autómata programable (**PLC**) recibe y almacena los siguientes parámetros, en función de los cuales controla y opera el sistema:

- Radiación solar UV-A
- Caudal de agua
- Temperatura del agua
- Temperatura ambiente
- Nivel del depósito de recirculación
- Nivel del depósito de almacenamiento
- Nivel del depósito de sedimentación



AGRICULTURA INTENSIVA BAJO PLÁSTICO



Depósitos de distribución

La agricultura intensiva bajo plástico requiere un uso de plaguicidas y pesticidas unas 200 veces mayor que la agricultura convencional

RECICLADO DE ENVASES DE PESTICIDAS



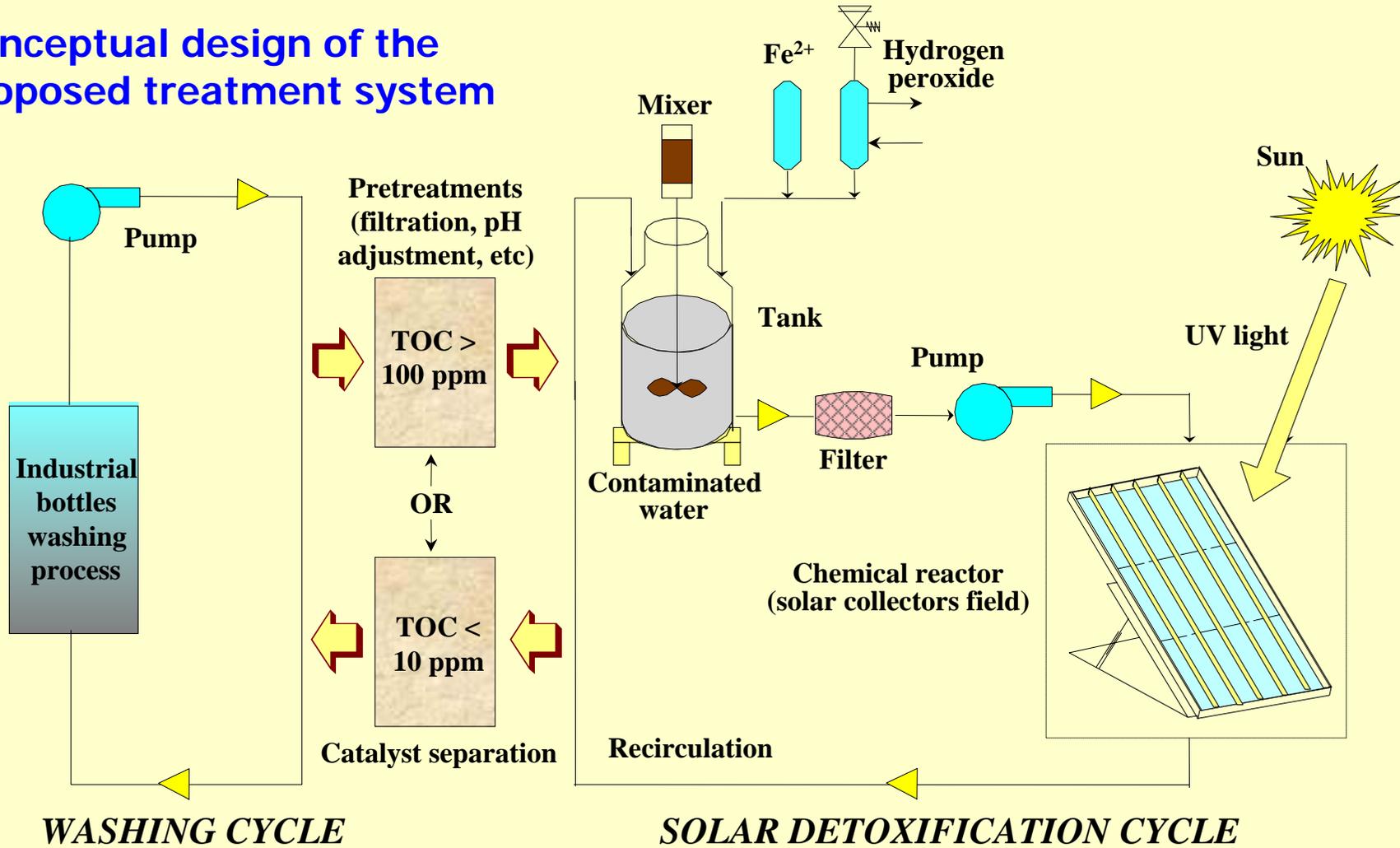
- Recogida selectiva de **residuos plásticos** de la agricultura intensiva bajo plástico para su reciclado
- Aplicación de la **fotocatálisis solar** para el tratamiento del agua residual procedente del reciclado de envases de pesticidas y otras sustancias
- El proceso de Foto-Fenton fue finalmente seleccionado, después de un estudio de viabilidad, para tratar anualmente **$1,875 \text{ m}^3$** de agua con **100 mg L^{-1}** de TOC (sobre **200 mg L^{-1}** de pesticidas)



DISEÑO CONCEPTUAL



Conceptual design of the proposed treatment system



DISEÑO Y DIMENSIONADO DE PLANTA



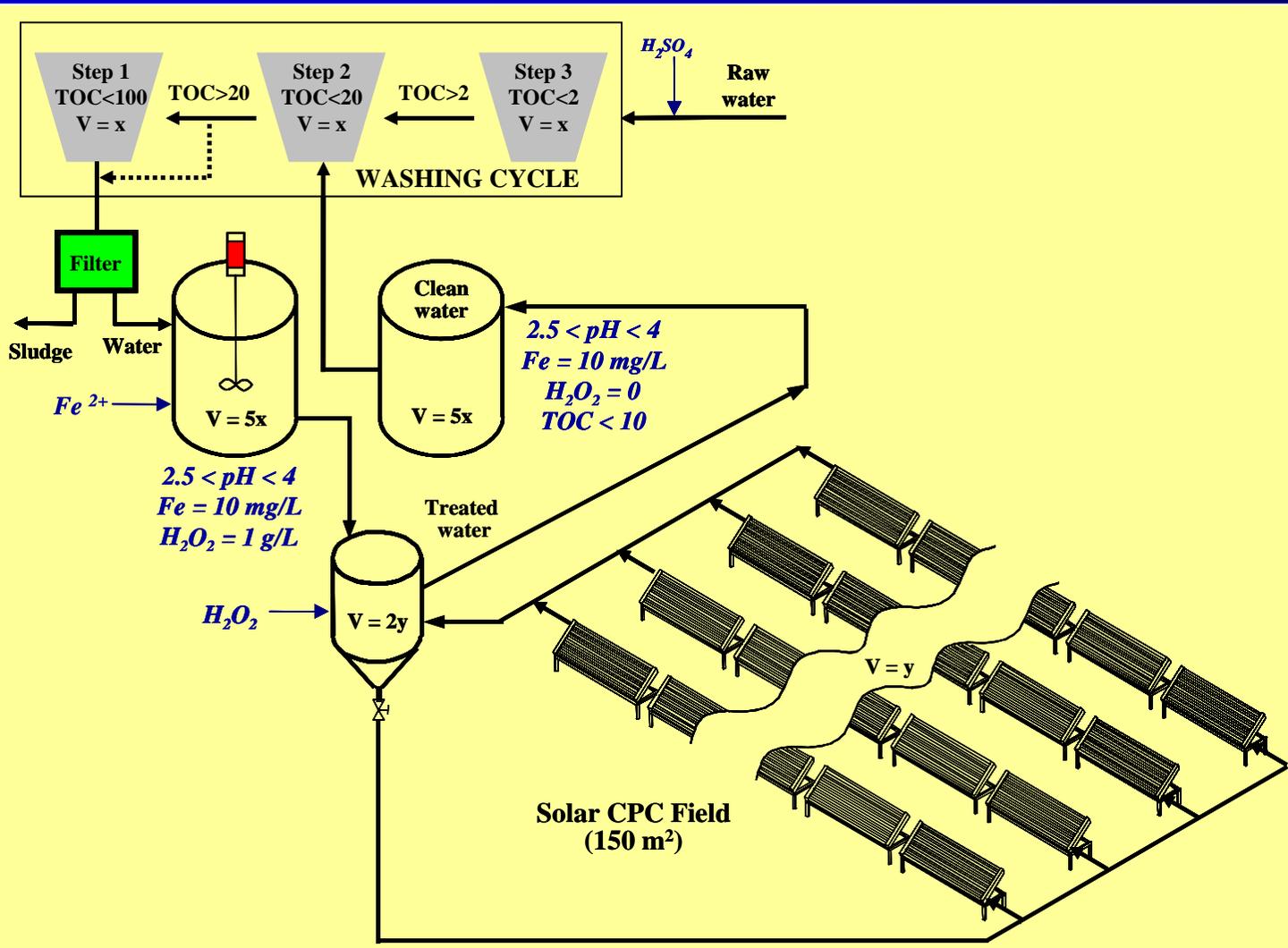
Parámetros de diseño:

- Volumen total de agua a tratar anualmente (V_t): **1,875 m³**
- Horas anuales de operación del campo solar (T_o): **3000 h**
- Valor medio anual de la radiación solar UV global (UV_G), salida a puesta de sol: **18.6 W_{UV} m⁻²**
- Energía solar media necesaria para degradar los contaminantes (Q_{UV}): **12 kJ_{UV} L⁻¹**

$$A_r = \frac{Q_{UV} V_t}{T_s UV_G} = \frac{12 \times 10^3 \times 1875 \times 10^3}{3000 \times 3600 \times 18.6} \left[\frac{J L^{-1} L}{s W m^{-2}} \right] = 112 m^2$$

Tamaño final seleccionado de la planta solar
(área de captadores solares): **150 m²**

DISEÑO Y OPERACIÓN DE LA PLANTA



Operación de planta:

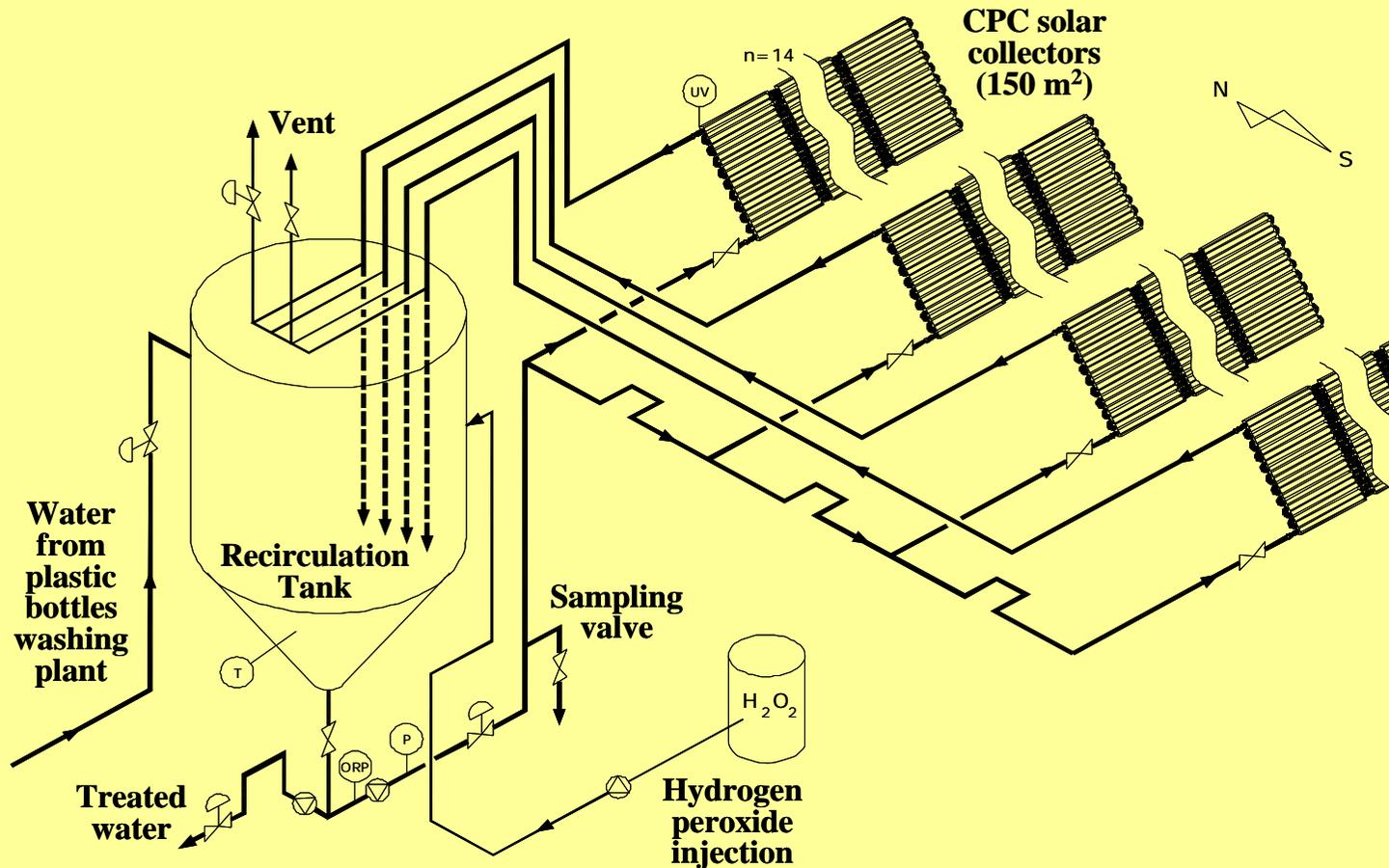
- Un triple proceso de lavado es aplicado al plástico triturado (el agua es usada hasta **TOC = 100 mg L**)
- El agua es filtrada para eliminación de lodos y transferida a un tanque de **3000 L** previo al tratamiento fotocatalítico
- Allí el **pH** es ajustado y se añade **Hierro** para preparar el agua para el proceso de **Foto-Fenton**

DISEÑO Y OPERACIÓN DE LA PLANTA



Operación de planta:

- d) El sistema es operado en proceso **por lotes** usando un tanque de recirculación de **2000 L**
- e) Las **4 filas de CPCs** están conectadas en paralelo y los **14 módulos** de cada fila, en serie
- f) Después del tratamiento, el agua es **retornada** al sistema de lavado y el tanque es **llenado** con un nuevo lote



DATOS FINALES DE LA PLANTA



Datos del campo solar:

- a) Módulos individuales CPC compuestos por **20 tubos paralelos: 2.7** m²/módulo de superficie
- b) 4 filas paralelas con **14 módulos** cada una sobre una plataforma inclinada 37° (latitud local)
- c) Superficie total de captadores: **150 m²**
- d) Volumen total de fotorreactores: **1,061 L**
- e) Volumen total por lote de tratamiento: **1,500 a 2,000 L**

1. Reactores fotocatalíticos. Materiales y factores condicionantes de diseño
2. Reactores basados en lámparas
3. Reactores basados en captadores solares
4. Desarrollo y diseño de planta de tratamiento
5. Reflexión final

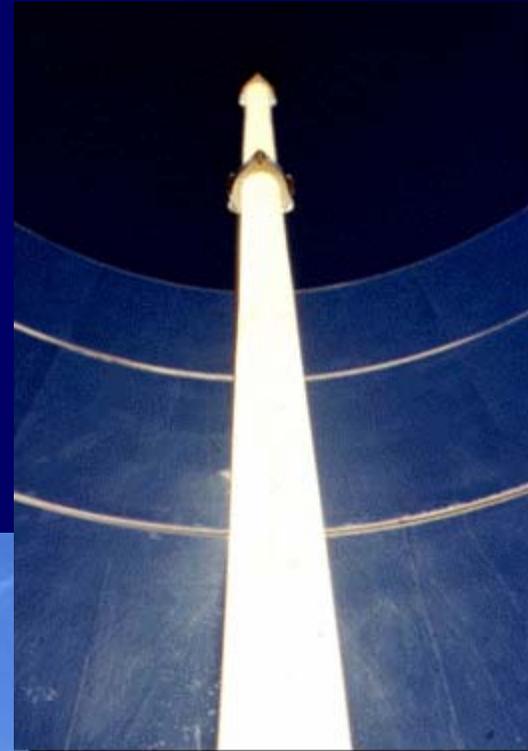


PLATAFORMA SOLAR DE ALMERÍA



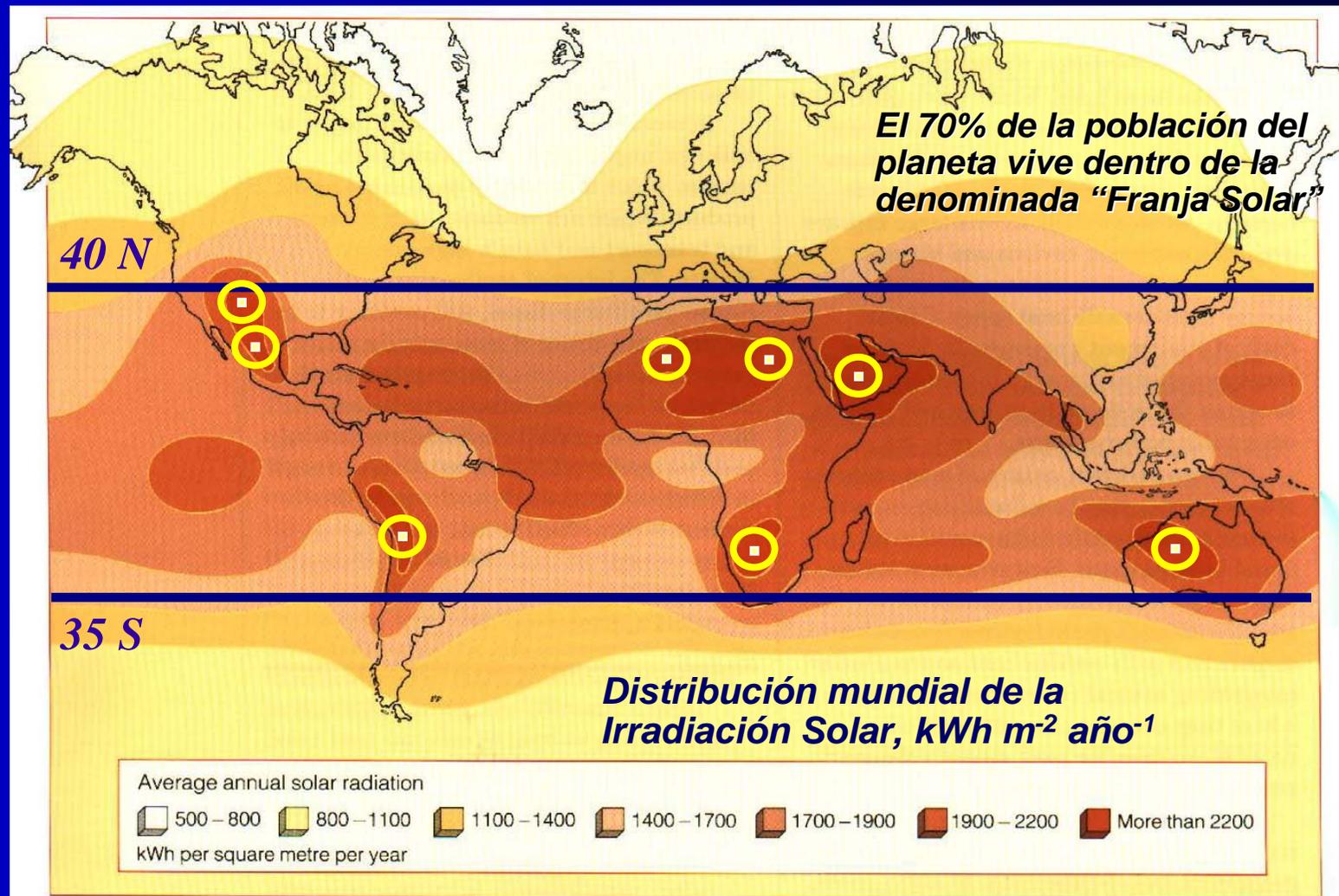
Mayor y más completa
instalación existente en el
mundo para el ensayo de
tecnologías solares de
concentración y desarrollo
de sus aplicaciones

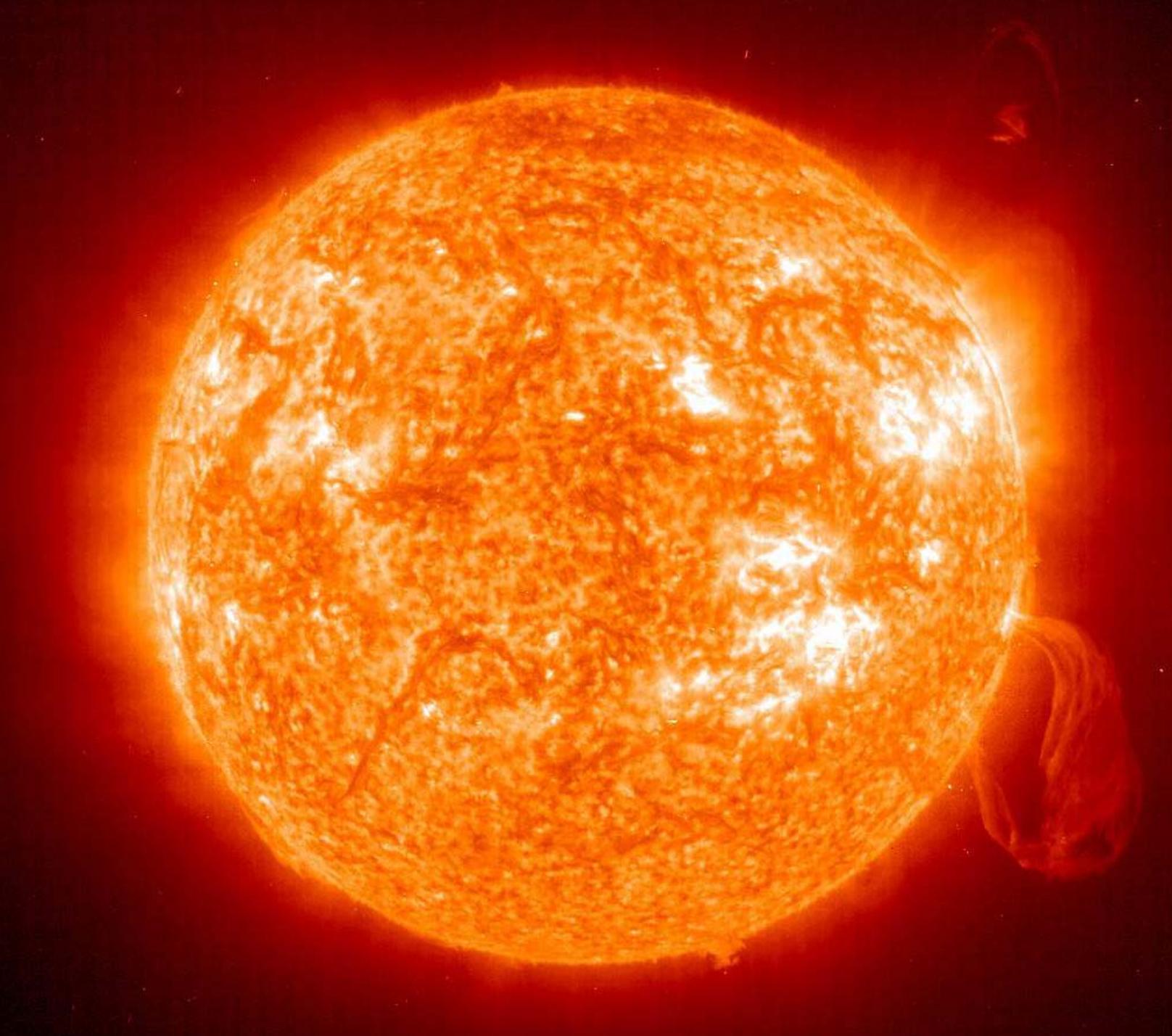
APLICACIONES MEDIOAMBIENTALES DE LA ENERGÍA SOLAR



POTENCIAL DE LA ENERGÍA SOLAR

- Consumo total anual de energía (2003): 12 TW (105 E+6 GWh)
- Radiación media anual de 2200 kWh/m²
- Eficiencia total de captación: 35%
- Eficiencia ciclo combinado: 45%
- Area de captación que se requeriría: 8 cuadrados de 195 km de lado (o 500 de 25 km)





**Muchas
gracias
por
su
atención**