



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

*“Simulación de transporte de iones en una  
batería de flujo  
basado en electrodiálisis con membrana  
bipolar”.*

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
**INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTA:  
**VICENCIO VÁZQUEZ DIANA LIZBETH**

ASESOR: Dr. Rivero Martínez Eligio Pastor

COASESORA: Dra. Rodríguez Pérez Francisca Alicia

CUAUTITLÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO, 2023.



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN  
SECRETARÍA GENERAL  
DEPARTAMENTO DE TITULACIÓN**



ASISTENTE APROBATORIO

**UNAM  
CUAUTITLÁN  
DEPARTAMENTO  
DE TITULACIÓN**

**DR. DAVID QUINTANAR GUERRERO  
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN  
PRESENTE**

**ATN: DRA. MARIA DEL CARMEN VALDERRAMA BRAVO**  
Jefa del Departamento de Titulación  
de la FES Cuautitlán.

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos comunicar a usted que revisamos el: **Trabajo de tesis y examen profesional.**

**Simulación de transporte de iones en una batería de flujo basado en electrodiálisis con membrana bipolar.**

Que presenta la pasante: **Diana Lizbeth Vicencio Vázquez**

Con número de cuenta: **313248461** para obtener el título de: **Ingeniera Química**

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el **EXAMEN PROFESIONAL** correspondiente, otorgamos nuestro **VOTO APROBATORIO.**

**ATENTAMENTE**

**“POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU”**

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 15 de Febrero de 2023.

**PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO**

	NOMBRE	FIRMA
<b>PRESIDENTE</b>	Dr. Eligio Pastor Rivero Martínez	
<b>VOCAL</b>	M.C. Gilberto Atilano Amaya Ventura	
<b>SECRETARIO</b>	M. C. Graciela Martínez Cruz	
<b>1er. SUPLENTE</b>	MCE y MI. Ana María Soto Bautista	
<b>2do. SUPLENTE</b>	Q. Alejandra Daza González	

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional

*Memento Mori*  
*Memento Vivere*

*Dream and Let Dream*

## *Agradecimientos*

Agradezco el apoyo recibido al fondo mixto CONACYT-SENER-Sustentabilidad Energética —actualmente Programa F003 CONACyT— bajo el proyecto número 292862 “Desarrollo de Tecnologías de Almacenamiento de Energía de Bajo Costo: Baterías de Flujo y Celdas de Combustible Alcalinas”, quien financio este trabajo.

A mi hermana Liliana, por siempre apoyarme y acompañarme en cada uno de los retos que me propongo, por ser una de las fuerzas que me impulsa a esforzarme por ser mejor cada día, te quiero.

A mi hermano Brandon, por jugar conmigo cuando necesitaba un descanso de “la vida adulta”.

A mis padres, por apoyarme en todo lo que pudieron, gracias por preocuparse por mi futuro.

A mi queridísimo amigo Juan, por siempre ayudarme cuando más lo necesitaba, por tu amistad, por ser el mejor compañero que pude tener en este viaje.

A mi mejor #13 Alejandra, por siempre estar al pendiente del avance de la tesis, por tu amistad, por brindarme consejo y ánimos cuando más me costaba encontrar la luz.

A Raffaello, por siempre recordarme que soy una persona muy capaz y que la vida me tiene preparadas grandes cosas.

A la Dr. Alicia Rodríguez, por involucrarme en tan magnifico proyecto y su tiempo, gracias.

A Yeni y Ara, por hacer más amenas las noches en las que escribía.

Por último, pero no menos importante, al Dr. Eligio Rivera Pastor quien fue el mejor asesor y maestro que alguien pudiera tener, gracias por enseñarme, por su esfuerzo y dedicación, por siempre estar al pendiente de lo que pudiera necesitar para realizar este trabajo, muchas gracias.

<b>Contenido</b>	Pág.
<b>Introducción</b> .....	9
Objetivo General.....	11
Objetivos Particulares .....	11
Justificación .....	12
<b>1. Antecedentes</b> .....	13
1.1 Almacenamiento de energía.....	13
1.1.1 En centrales hidroeléctricas reversibles o por bombeo (PHES) .....	15
1.1.2 Por aire comprimido (CAES) .....	17
1.1.3 Almacenamiento de energía térmica (TES) .....	18
1.1.4 Por volante de inercia (FES).....	19
1.1.5 Por superconductividad magnética (SMES).....	20
1.1.6 Capacitores eléctricos de doble capa (EDLC) .....	21
1.1.7 Almacenamiento de energía Química (CES) .....	23
1.1.8 Almacenamiento de energía electroquímica (ECES).....	24
1.1.8.1 ECES: Baterías Secundarias .....	25
1.1.8.2 ECES: Baterías de flujo ácido-base .....	28
1.1.8.2.1 Factores que afectan su desempeño.....	30
1.1.8.2.2 Espaciadores de membrana.....	32
1.1.8.2.3 Membranas.....	33
1.1.8.2.4 Sistema de electrodos.....	36
<b>2. Modelos matemáticos</b> .....	38
2.1 Geométrico.....	38
2.2 Hidrodinámico .....	40
2.3 Transporte de iones.....	43
2.4 Membrana bipolar (BM).....	46
2.5 Distribución de Corriente .....	48
2.5.1 Distribución de Corriente Primaria.....	48
2.5.2 Distribución de Corriente Secundaria .....	49
2.5.3 Distribución de Corriente Terciaria .....	51
2.6 Metodología de Simulación .....	51
<b>3. Resultados y Discusión</b> .....	57
3.1. Velocidad.....	57

3.2. Presión .....	58
3.3. Densidad de disipación de potencia total .....	60
3.4. Concentración .....	61
3.5. Perfil de Concentración .....	62
3.6 Flux .....	64
3.7 Potencial de carga y descarga.....	66
3.8 Pérdida de potencial.....	70
3.9 Eficiencia de voltaje .....	73
<b>CONCLUSIONES</b> .....	<b>75</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>77</b>

## Nomenclatura

ABEM: Capa aniónica de la membrana bipolar.

ABFB: Batería de flujo ácido-base.

AEM: Membrana de intercambio aniónico.

AFC: Celda de combustible alcalina

BM: Membrana de intercambio bipolar.

Brug: Factor Bruggeman.

CBEM: Capa catiónica de la membrana bipolar.

CEM: Membrana de intercambio catiónico.

$C_{ma}$ : Capacidad de la membrana aniónica.

$C_{mba}$ : Capacidad de la capa aniónica de la membrana bipolar.

$C_{mbc}$ : Capacidad de la capa catiónica de la membrana bipolar.

$C_{mc}$ : Capacidad de la membrana catiónica.

$C_i$ : Concentración de la especie  $i$ .

$C_i^l$ : Concentración de la especie  $i$  en el líquido.

$D_{Cl}$ : Difusión de  $Cl^-$ .

$D_{Clm}$ : Coeficiente difusión de  $Cl^-$  en las membranas.

$D_H$ : Difusión de  $H^+$ .

$D_{Hm}$ : Coeficiente difusión de  $H^+$  en las membranas.

$D_i$ : Coeficiente de difusión de la especie  $i$ .

$D_{Na}$ : Difusión de  $Na^+$ .

$D_{Nam}$ : Coeficiente difusión de  $Na^+$  en las membranas.

$D_{OH}$ : Difusión de  $OH^-$ .

$D_{OHm}$ : Coeficiente difusión de  $OH^-$  en las membranas.

DMFC: Celda de combustible de metanol directo.

DT/ $\mu$ : Corrección por temperatura.

ED: Electrodialisis (por sus siglas en inglés).

ES: Sistema de electrodos.

F: Constante de Faraday/ cualquier fuerza externa, ejemplo, la gravedad.

GS: Sistema de generación.

g: Aceleración de la gravedad.

$H_{Cl}$ : Concentración HCl.

I: Matriz identidad (tensor con 9 componentes).

$i$ : Especie transportada.

$j^m$ : Densidad de corriente.

k: Permeabilidad malla entrada.

$k_{br}$ : Permeabilidad.  
 $k_f / k_b$ : Constantes cinéticas.  
 $K_{\beta\omega}$ : Tensor permeabilidad, el subíndice se utiliza para identificar si se trata de una variable o parámetro de la fase fluida.  
 $k'(E)$ : la constante de velocidad directa para la disociación del agua bajo el campo eléctrico E.  
L: Altura de la celda.  
LPH: Litros por hora.  
M: Concentración mol  
MCFC: Celda de combustible de carbonato fundido.  
n: Vector unitario normal.  
 $N_i^m$ : Flux de la especie i en la membrana.  
 $N_i^l$ : Flux de la especie i en el líquido.  
 $NaCl_0$ : Concentración NaCl.  
 $NaOH_0$ : Concentración NaOH.  
P: Presión.  
 $P_\beta$ : Presión del fluido en medio poroso.  
PAFC: Celda de combustible de ácido fosfórico.  
PEMFC: Celda de combustible de membrana de intercambio protónico.  
 $R_j$ : Término fuente, que es distinto de cero sólo en la unión bipolar.  
RED: Electrodiálisis inversa.  
rho: Densidad agua 43°C.  
SOFC: Celda de combustibles de óxidos sólidos.  
Superíndice  $\beta$ : Variable o parámetro de la fase fluida.  
T: Temperatura.  
t: Tiempo.  
u: vector velocidad/ velocidad del fluido.  
 $u_{m,i}$ : Movilidad iónica de la especie i.  
 $u_{m,i}^l$ : Movilidad iónica de la especie i en el líquido.  
UR: Unidad repetitiva.  
 $V_\beta$ : Velocidad del fluido en el medio poroso.  
W: Ancho de la celda y/o unidad repetitiva.  
 $W_a$ : Número adimensional de Wagner.  
 $W_{bj}$ : Grosor unión bipolar.  
 $W_{bm}$ : Grosor de la membrana bipolar.  
 $W_{ch}$ : Ancho del canal.  
 $W_m$ : Espesor de la membrana.

$z_i$ : Carga de la especie  $i$ .

ZCV: Voltaje de corriente cero.

### **Letras griegas**

$\beta_F$ : Coeficiente de Forchheimer (considera la densidad, porosidad, permeabilidad).

$\epsilon$ : Permitividad relativa.

$\epsilon_p$ : Porosidad.

$\epsilon_{\tau}$ : Relación porosidad/tortuosidad.

$\mu$ : viscosidad dinámica del fluido.

$\mu_{\beta}$ : Viscosidad del fluido en medio poroso.

$\rho$ : Densidad.

$\rho_{\beta}$ : Densidad del fluido en medio poroso.

$\sigma_m$ : Conductividad isotrópica.

$\varphi$ : Potencial eléctrico.

$\phi^l$ : Potencial eléctrico en el líquido.

$\phi^m$ : Potencial eléctrico en la membrana.

## Introducción

Hoy en día, la demanda de energía eléctrica supera los  $20 \times 10^3$  TWh/ año<sup>1</sup> con un aumento del 3% al año; esta energía es producida principalmente en centrales eléctricas de combustibles fósiles, nucleares e hidroeléctricas. A largo plazo, esta actividad parece insostenible debido al incremento en la demanda de energía, principalmente, por los países que están siendo industrializados, así como a los problemas ambientales que se están experimentando a nivel mundial.

Estos aspectos exigen que las fuentes convencionales sean utilizadas de manera eficiente y a su vez ser sustituidas de manera gradual por fuentes renovables que sean amigables con el ambiente. Estas fuentes, sin incluir la hidroeléctrica, proporcionan el 4% de la energía eléctrica, siendo la energía eólica y la solar sus principales contribuyentes; aunque este es un porcentaje pequeño, se espera que se incremente en un 25% para el año 2030 (*Alotto, P., 2014*).

Sin embargo, el uso de estas fuentes plantea algunos inconvenientes como la necesidad de sistemas de almacenamiento de la energía debido a que las fuentes renovables utilizan recursos naturales, los cuales dependen del tiempo y la disponibilidad climática, lo que provoca que la producción de energía sea de manera intermitente, es decir, que en ciertos periodos del año se genere una gran cantidad de energía mientras que en otros periodos esta sea mínima o casi nula.

Por lo que es importante complementar la generación de energía a partir de recursos naturales con sistemas de almacenamiento de energía que puedan mejorar la disponibilidad de energía eléctrica en todo momento de acuerdo con la demanda.

Diferentes tecnologías han sido propuestas dentro de las cuales las baterías de flujo representan una de las mejores opciones. El desarrollo de baterías de flujo ha sido un tema

---

<sup>1</sup> El Tera vatio-hora (TWh) es un múltiplo de la unidad de mediada vatio-hora que se utiliza para referir a las energías producidas por las centrales eléctricas durante cierto periodo de tiempo.

clave de investigación en todo el mundo para el almacenamiento de energía eléctrica a gran escala. Un tipo novedoso de batería de flujo es en el que mediante la electrodiálisis inversa (RED), utilizando membranas de intercambio iónico y bipolares, es posible almacenar grandes cantidades de energía. En estas baterías se aprovecha la reacción de neutralización de un ácido con una base para almacenar y recuperar energía eléctrica.

Estas baterías presentan ventajas importantes como las siguientes: utilizan electrolitos simples, abundantes y económicos, no producen sustancias venenosas, trabajan bajo condiciones no extremas de temperatura y presión, y son relativamente simples de operar y controlar. Sin embargo, aun cuando poseen una gran capacidad teórica de almacenamiento de energía, en la práctica presentan limitaciones importantes que redundan en una baja eficiencia.

Para entender su funcionamiento y evaluar su desempeño, en el presente trabajo, se desarrolla, mediante simulaciones en COMSOL Multiphysics<sup>2</sup>, una descripción de las características corriente potencial de una batería que utiliza soluciones de ácido clorhídrico, hidróxido de sodio y cloruro de sodio. Las simulaciones se plantean en función de las propiedades de las membranas, las condiciones de los reactivos (concentración, temperatura, etc.), y las condiciones de operación de la pila. Lo anterior para determinar las condiciones óptimas para obtener bajas caídas de potencial eléctrico, así como evaluar la cantidad de energía perdida durante la carga y descarga de la pila, y en consecuente, buscar alternativas para que esta pérdida sea la menor posible y con ello aumentar la eficiencia del sistema.

---

<sup>2</sup> Es un software utilizado como herramienta de modelado, análisis y resolución de fenómenos físicos utilizado en fabricación e investigación para verificar y optimizar procesos y dispositivos.

## Objetivo General

Llevar a cabo la simulación del transporte de iones en una batería de flujo ácido-base para describir su comportamiento en función de las condiciones de operación, utilizando un software comercial.

## Objetivos Particulares

- Utilizar el modelo de Brinkman para simular el flujo dentro de los canales de la batería por medio de una simulación en 2D.
- Describir el transporte de iones en las soluciones líquidas considerando los mecanismos de difusión, migración y convección para conocer su comportamiento dentro de la celda de electrodiálisis utilizando una simulación en 2D.
- Obtener la distribución de corriente terciaria en la batería de flujo para conocer el potencial dentro de la celda de electrodiálisis por medio de una simulación en 2D.
- Determinar la eficiencia de la batería de flujo para conocer las variantes que la afectan mediante una simulación en 2D.

## Justificación

El uso de energías renovables como alternativa a la generación de energía aún tiene ciertas limitaciones debido a que depende de condiciones meteorológicas, por lo que la generación de energía eléctrica se produce de manera intermitente; por ello es de suma importancia desarrollar baterías que puedan almacenar grandes cantidades de energía eléctrica para su posterior uso. Como alternativa, se propone la electrodiálisis inversa (RED), en donde se genera un potencial eléctrico a través de membranas de intercambio iónico, que separan soluciones salinas de diferentes concentraciones de iones.

La pila RED consiste en una secuencia de celdas que contienen compartimentos para el agua salina y otro para agua con bajo contenido de sal separadas por las membranas de intercambio iónico (catiónico y aniónico). Un concepto similar se utiliza en las baterías de flujo ácido-base, con la diferencia de que se aprovecha el mayor potencial de almacenamiento de la reacción de neutralización del ácido y la base en la interfase interna de una membrana bipolar, lo que se denomina como, electrodiálisis inversa con membranas bipolares.

Las baterías de flujo ácido base son muy prometedoras porque pueden llegar a almacenar, teóricamente, una densidad de energía de  $11 \text{ kWh/ m}^3$  en soluciones alcalinas y ácidas con una concentración de 1M. No obstante, el desarrollo de esta tecnología es relativamente nueva y se requiere diseñar celdas que sean más eficientes. El modelado y simulación surge como una herramienta para entender el funcionamiento de las celdas de electrodiálisis y al mismo tiempo mejorar su diseño para, en un futuro, poder desarrollar celdas que sean eficientes, amigables con el ambiente y de bajo costo.

# 1. Antecedentes

## 1.1 Almacenamiento de energía

El almacenamiento eficiente de la energía es un tema importante ya que existen nuevas formas de generarla a partir de fuentes sostenibles como son las energías limpias o no convencionales (eólica, solar, geotérmica). Por lo que, es importante complementar la generación de energía a partir de recursos naturales con sistemas de almacenamiento que puedan resguardar el exceso de energía producida.

Los servicios energéticos se pueden agrupar en dos categorías: *Calidad de energía*, la cual se refiere principalmente a los ciclos de carga/descarga en una escala de tiempo corta (s-min) sin dejar de lado la compensación de caída de potencia así como la regularización de la frecuencia y la estabilización de la red; y la *Gestión de energía*, esta se refiere a los ciclos de carga/descarga pero con una escala de tiempo larga (min-h) incluyendo el seguimiento y nivelación de la corriente, así como la reducción de picos y el cambio de los tiempos; esto a su vez contribuye al suministro de energía ininterrumpida (Alotto, P., 2014).

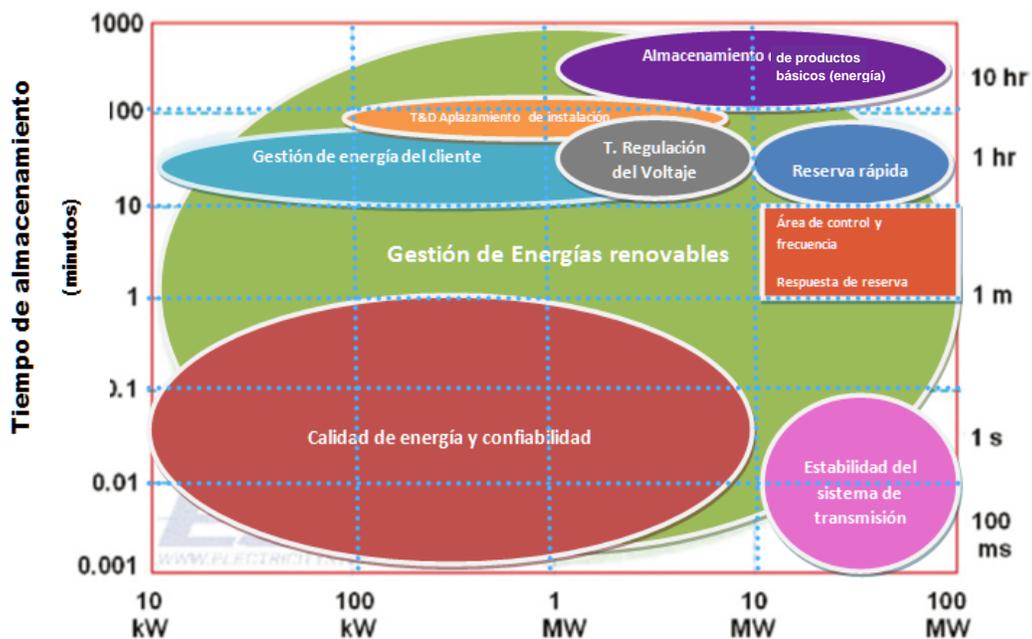


Figura 1.1. Asignación de diferentes requisitos de almacenamiento de energía en el diagrama de duración de descarga de energía.

Fuente: Alotto, P., 2014.

En la figura 1.1, se observan los principales requisitos para el almacenamiento de energía, los cuales abarcan la gestión de energía al cliente, el tiempo de regulación del voltaje, el área de control y frecuencia, entre otros.

Para resolver los problemas de la calidad y confiabilidad del almacenamiento de energía se debe abarcar de 10 kW hasta 10MW en un tiempo de almacenamiento de 0.001 minutos a un minuto; mientras que, para mejorar la estabilidad del sistema de transmisión, se debe alcanzar en 0.1 minutos como máximo y a una potencia de 100 MW. Ahora bien, el almacenamiento de la energía debe durar más de 10 horas y alcanzar una potencia de 100 MW.

La gestión de energías renovables cumple con la mayoría de los requisitos necesarios para el almacenamiento de energía casi al 100%, ya que, de acuerdo con la figura 1.1, el almacenamiento de productos básicos y la estabilidad del sistema de transmisión no son cubiertos en su mayoría por estas energías renovables y/o limpias. Sin embargo, estas pueden alcanzar un almacenamiento de casi 1000 minutos de duración y una potencia de 100 MW, aunque no al mismo tiempo.

Por consiguiente, dependiendo del servicio que se esté proporcionando a la sociedad la potencia varía de unos cuantos kilovatios (consumo doméstico) a varios gigavatios (consumo industrial). Se espera que en un futuro próximo el almacenamiento de energía forme parte de las redes de abastecimiento inteligente.

Las soluciones utilizadas en el almacenamiento deben de tener las siguientes características:

- Buen tiempo de respuesta.
- Capacidad de almacenamiento.
- Larga vida útil.
- Soportar una gran cantidad de ciclos de carga y descarga.
- Ser económicamente accesibles.
- No ser dañinas y/o que el impacto al medio sea mínimo.

A lo largo de los años, diversos investigadores han desarrollado diferentes tecnologías de almacenamiento. Se enunciarán algunas de ellas en los siguientes apartados.

### 1.1.1 En centrales hidroeléctricas reversibles o por bombeo (PHES)

Desde los años 20 se ha utilizado esta tecnología, esto ha provocado que sea la más desarrollada de todas. Esta se basa en el almacenaje de energía por medio del bombeo de agua desde un embalse inferior o río hasta un embalse superior (fig. 1.2). Es necesario que el desnivel entre ambos embalses sea de al menos 100 m para que este sistema sea eficiente.



Figura 1.2. Central hidroeléctrica de bombeo.

Fuente: Sector Electricidad, 2016.

Estas centrales funcionan de dos maneras:

- *Alta demanda de energía eléctrica:* el agua acumulada en el embalse superior es conducida a la sala de máquinas de la central, donde se transforma en electricidad. Finalmente, el agua circula por el desagüe y se almacena en el embalse inferior.

- *Baja demanda de energía eléctrica*: se acciona la bomba que eleva el agua del embalse inferior al superior por medio de las turbinas de la central. De este modo, el agua que se almacena en el embalse superior puede volver a usarse en las horas en que se incrementa el consumo eléctrico. El bombeo de agua se da en las horas de valle<sup>3</sup>, que generalmente es por las noches.

Estas centrales se pueden clasificar de la siguiente manera:

- Almacenamiento por rebombeo de ciclo abierto (figura 1.3a): este tipo de centrales eléctricas tiene entradas de agua naturales a la cuenca inferior y su característica es que el agua sigue en su curso natural. Por lo tanto, requiere de una toma de entrada que solo capture el volumen necesario para bombear y, después del almacenamiento y la generación de energía, el agua regresa a su canal natural. Es posible que la cuenca se sobredimensione para capturar un volumen adicional que permite la operación correcta del PHES.
- Almacenamiento por rebombeo de ciclo cerrado (figura 1.3b): un cuerpo de agua que está estancado, como lo es una laguna o una cuenca artificial representa el depósito (se requiere trabajo de contención). El volumen de agua almacenado en la cuenca es el mismo que el que circula en el sistema. Por lo tanto, se alimenta exclusivamente del agua bombeada desde la cuenca inferior a la cuenca superior. En este caso, no hay contribuciones adicionales de agua y se requiere un primer llenado.

---

<sup>3</sup> La hora valle se refiere a la hora u horas en las que regularmente se produce un menor consumo o uso; mientras que las horas pico son las horas con mayor demanda.

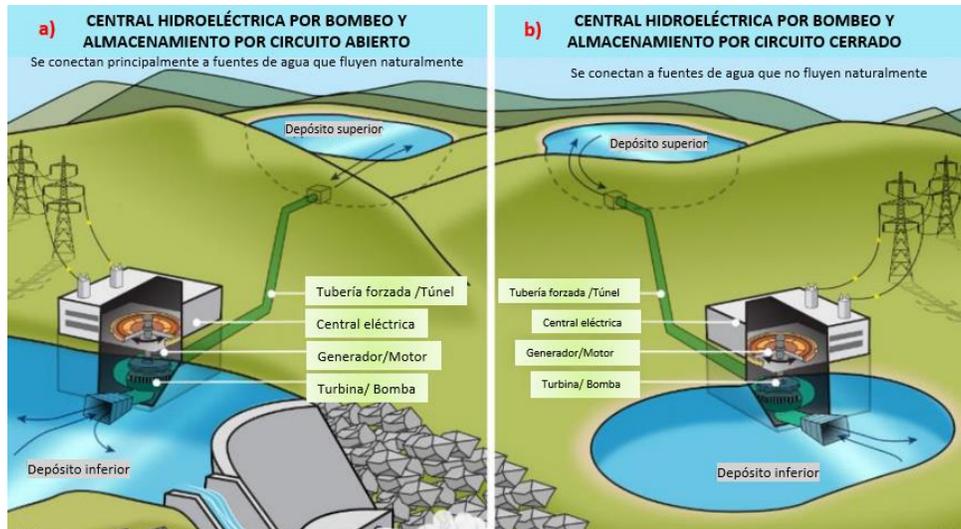


Figura 1.3. a) PHEs circuito abierto. b) PHEs circuito cerrado.

### 1.1.2 Por aire comprimido (CAES)

La primera planta de almacenamiento de este tipo fue instalada en Alemania en 1973. Esta tecnología tiene una eficiencia del 70% debido al alto desarrollo que ha tenido en 40 años. Se utiliza la energía eléctrica y de bajo costo para comprimir aire y posteriormente ser almacenado en depósitos bajo tierra que pueden ser naturales o artificiales (minas, cavernas) en forma de energía potencial elástica a ciertas condiciones (fig. 1.4). La energía que se produce puede ser almacenada por periodos bastante largos.

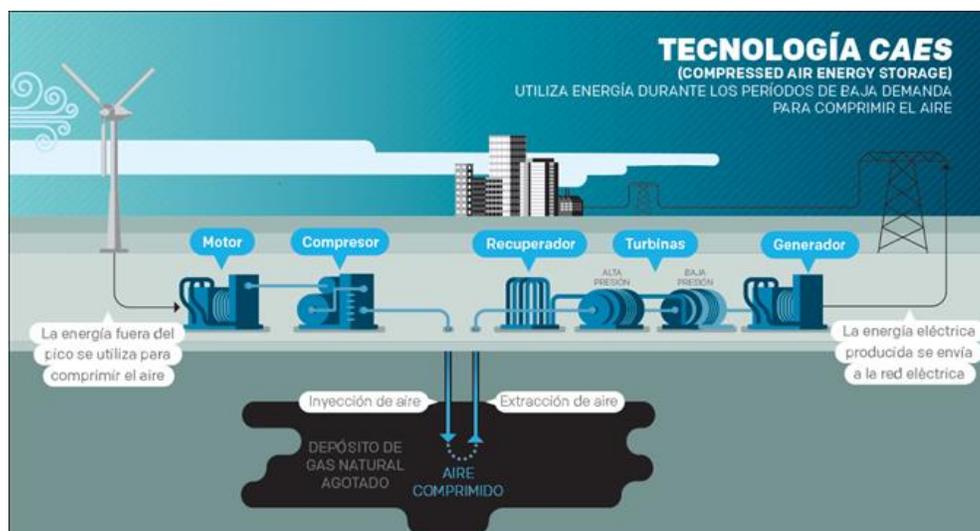


Figura 1.4. Almacenamiento de energía por aire comprimido.

Fuente: PROYECTO FSE, 2016.

Este tipo de plantas funcionan de la siguiente manera: en las horas valle se comprime el aire con la energía excedente para posteriormente almacenarse en la caverna a una presión de 4 a 8 MPa, mientras que en las horas pico, el aire es extraído al calentarlo, lo que provoca que este se expanda a través de una turbina de alta presión, para después ser mezclado con combustible, posteriormente esta mezcla pasa a través de una segunda turbina pero a diferencia de la primera esta turbina es de baja presión lo que permite que el proceso de expansión continúe. La energía es producida por medio de un generador que esta acoplada a las dos turbinas.

### **1.1.3 Almacenamiento de energía térmica (TES)**

La capacidad que tienen los materiales para almacenar energía depende de ciertas propiedades, como son la masa, la densidad, la conductividad térmica, la estabilidad química y mecánica, y el calor específico. Cabe resaltar que el volumen de una sustancia está directamente relacionado con la cantidad total de energía que puede almacenar. La energía térmica proviene de fuentes naturales, sin embargo, esta no siempre se puede obtener cuando se necesita debido a que tiende a disiparse. El almacenamiento de esta energía permite una convergencia entre el momento en que se genera y el momento de su uso.

Estos sistemas pueden almacenar energía para posteriormente ser utilizado bajo ciertas condiciones de temperatura, potencia o ubicación, esta última depende de si se necesita transportar o no.

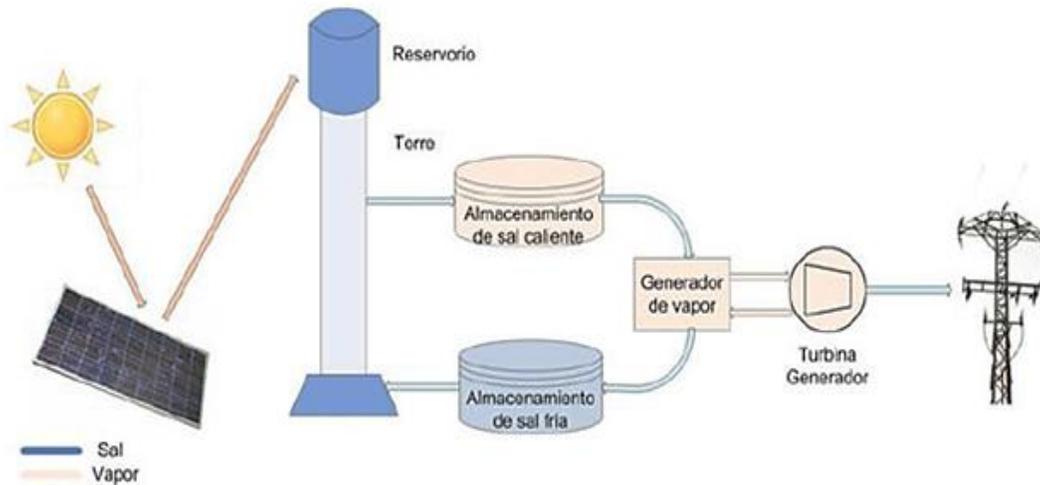
La energía de estos sistemas se puede almacenar de tres formas distintas:

- Calor sensible.
- Calor latente.
- Reacción Química.

Existen dos maneras de preservar la energía térmica, una vez que esta está confinada en algún depósito:

- Aislar el depósito del ambiente circundante.
- Uso de materiales con gran inercia térmica.

La figura 1.5 muestra el esquema para almacenar energía térmica utilizando una fuente de energía renovable, que en este caso es el sol. Esta forma de almacenar energía necesita de dos contenedores de sal, uno para la sal caliente y otro para la sal fría, un reservorio y un generador de vapor que es alimentado de una turbina y/o generador para posteriormente transferir la energía producida a la red de energía eléctrica.



**Figura 1.5. Almacenamiento de energía térmica.**

*Fuente: Guacaneme, 2014.*

### 1.1.4 Por volante de inercia (FES)

Este sistema de almacenamiento de energía se basa en el principio de la masa giratoria<sup>4</sup>. Se utiliza un dispositivo mecánico que tiene la función de almacenar energía eléctrica para posteriormente convertirla en energía cinética giratoria y viceversa, siempre que sea necesario.

La energía de entrada, que es extraída de una fuente de energía eléctrica, acelera al volante de inercia almacenando así la energía. El volante giratorio es accionado por un motor-generador eléctrico, el cual es el responsable del intercambio de energía eléctrica a cinética

<sup>4</sup> Cuando un objeto gira alrededor de un eje, este tiene diferentes velocidades y aceleraciones dependiendo de la parte del cuerpo que se esté estudiando; todo esto da como resultado una energía cinética de rotación.

y viceversa. Además de que este permite controlar al volante de inercia ya que comparten el mismo eje de rotación.

Los FES están constituidos por: un rotor giratorio, un motor-generador eléctrico, cuatro chumaceras o cojinetes (dos de empuje axial y dos radiales), una interfaz de electrónica de potencia y un contenedor o carcasa; como se puede observar en la figura 1.6.

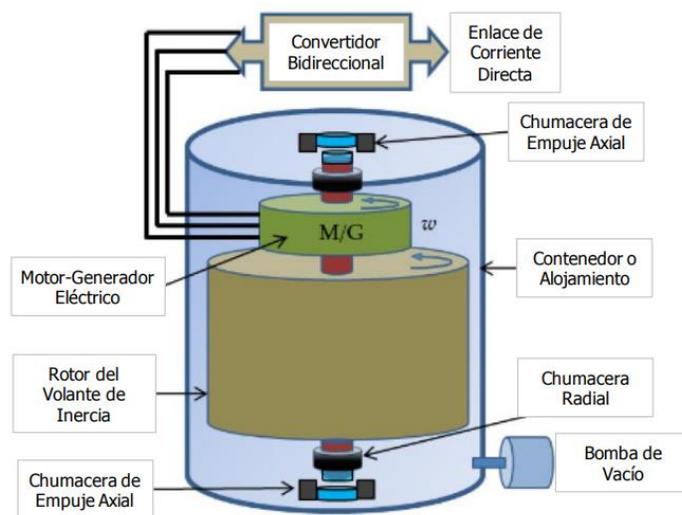


Figura 1.6. Almacenamiento de energía por volante de inercia.

Fuente: Scheweber, 2021.

### 1.1.5 Por superconductividad magnética (SMES)

Es la única tecnología conocida que puede almacenar energía eléctrica de manera directa en corriente eléctrica, a través de la generación de un campo magnético, el cual es creado por las corrientes que fluyen a través de un alambre superconductor embobinado.

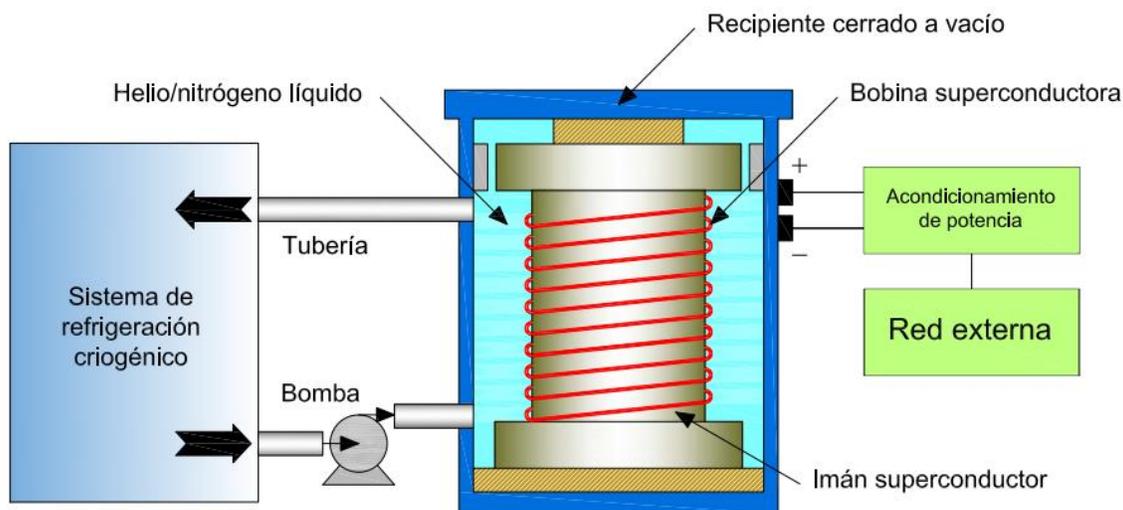
La bobina superconductora funciona de manera similar a la de un inductor convencional, con la diferencia de que la corriente directa fluye a través del alambre superconductor, por lo que el alambre requiere de un enfriamiento a temperaturas criogénicas<sup>5</sup> por debajo de su temperatura de transición superconductora, de manera que la corriente eléctrica fluye sin

<sup>5</sup> Son temperaturas que están por debajo del N<sub>2</sub> o a temperaturas más bajas, es decir, a temperaturas de 77.36 K o -195°C. Los principales refrigerantes criogénicos son el Nitrógeno y el Helio líquidos.

resistencia o pérdida de energía, lo que implica que no haya disipación térmica permitiendo así que la energía pueda ser almacenada por un tiempo indefinido.

La energía puede ser almacenada y/o descargada en periodos de tiempo cortos (segundos) o largos (horas), debido a que la energía puede ser transformada en corriente alterna y continua gracias a que se cuenta con un inversor. Estos almacenadores se componen principalmente de una bobina superconductora, un subsistema de acondicionamiento energético y un subsistema de vacío y refrigeración (fig. 1.7).

Las bobinas superconductoras pueden clasificarse en dos grupos: *Bobinas superconductoras de baja temperatura*, las cuales operan a una temperatura crítica ( $T_c$ ) menor a los 77K, y *Bobinas superconductoras de alta temperatura*, las cuales pueden operar a temperatura crítica mayor o igual a 77 K, estas se encuentran aún en fase de desarrollo.



**Figura 1.7. Almacenamiento de energía por superconductividad magnética.**

Fuente: Aguado R., 2021.

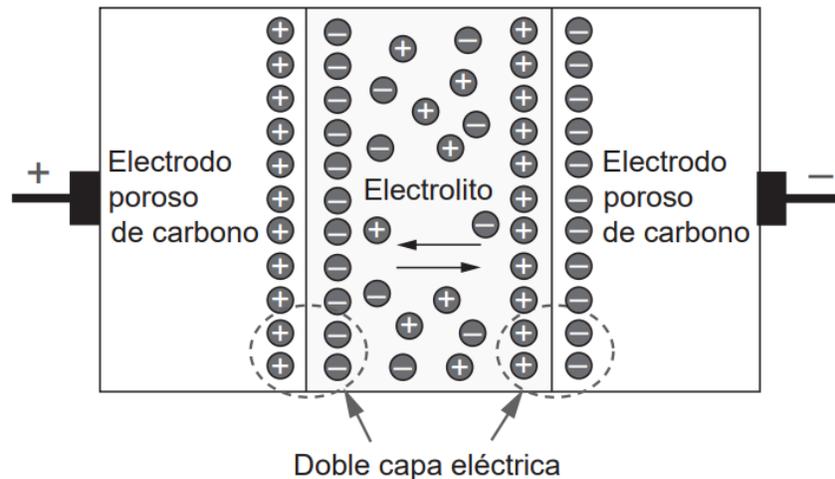
### 1.1.6 Capacitores eléctricos de doble capa (EDLC)

Los capacitores de doble capa, también conocidos como Super-Conductores están constituidos por al menos dos conductores eléctricos, generalmente son placas metálicas, un electrolito y una membrana porosa separadora, los cuales reemplazan al componente

dieléctrico<sup>6</sup> en un capacitor clásico. Este dispositivo puede almacenar energía eléctrica en forma de un campo electrostático<sup>7</sup> en el dieléctrico.

Los superconductores tienen características propias tanto de los capacitores como de las baterías electroquímicas, por lo que la energía se almacena en forma de cargas estáticas entre el electrolito y los conductores eléctricos. Se puede incrementar su capacidad de almacenaje al aumentar el área efectiva, la permitividad dieléctrica del material o reduciendo la separación entre ambas capas. Cabe resaltar que dentro de estos capacitores no se producen reacciones redox.

En la figura 1.8 se muestra un capacitor eléctrico de doble capa, en esta se puede ver claramente la doble capa que se forma dentro del capacitor y que ayuda a que el electrolito y el separador den una relación de carga y descarga dentro de este.



**Figura 1.8. Capacitores eléctricos de doble capa.**

*Fuente: Aguado R., 2021*

<sup>6</sup> Material que tiene una baja conductividad o que es aislante, por ejemplo, el vidrio.

<sup>7</sup> Son campos eléctricos que no varían con el tiempo (Frecuencia de 0 Hz) y son generados por cargas eléctricas fijas en el espacio, estos son distintos a los campos electromagnéticos.

### 1.1.7 Almacenamiento de energía Química (CES)

Estos sistemas pueden almacenar y liberar energía por medio de las reacciones químicas producidas por los compuestos que forman el sistema. Una celda de combustible es un sistema que convierte la energía química de un combustible, en energía eléctrica de forma continua. Los reactivos de estas celdas deben de ser suministradas continuamente de una fuente externa como pueden ser tanques o sistemas de distribución de los compuestos (hidrógeno, oxígeno, alcoholes, etc.).

Estas celdas se pueden dividir en seis grupos, dependiendo de la elección del electrolito:

- Celda de combustible alcalina (AFC).
- Celda de combustible de ácido fosfórico (PAFC).
- Celda de combustibles de óxidos sólidos (SOFC),
- Celda de combustible de carbonato fundido (MCFC),
- Celda de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC).
- Celda de combustible de metanol directo (DMFC)

Los principales componentes de estos sistemas son: la unidad electrolizadora, utilizada para convertir la energía de entrada en hidrógeno, un sistema de almacenamiento de hidrógeno en sí mismo y un sistema de conversión de hidrógeno, utilizado para convertir la energía química almacenada en energía eléctrica.

A continuación, se muestra un esquema de una celda de combustible basada en una membrana de intercambio protónico (fig. 1.9), en la cual se utiliza el hidrógeno como combustible y el oxígeno del aire como oxidante. A una parte del hidrógeno suministrado se le remueve un electrón provocando que el dihidrógeno ( $H_2$ ) pase a ser un hidrón (catión de hidrógeno) que al unirse con el oxígeno forma agua la cual sale a cierta temperatura; al igual que el agua formada, la otra parte del hidrógeno que no logro desprenderse de su electrón sale de la celda.

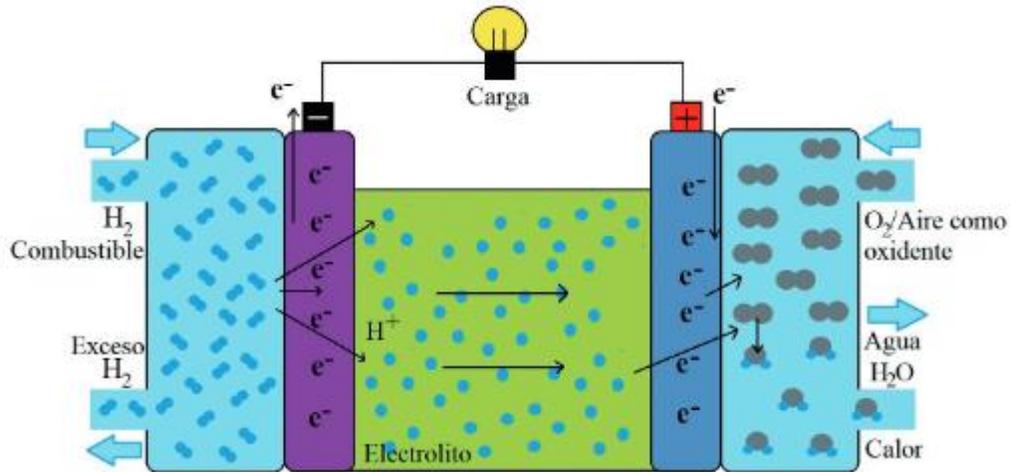


Figura 1.9. Celda de combustible basada en una membrana de intercambio protónico.

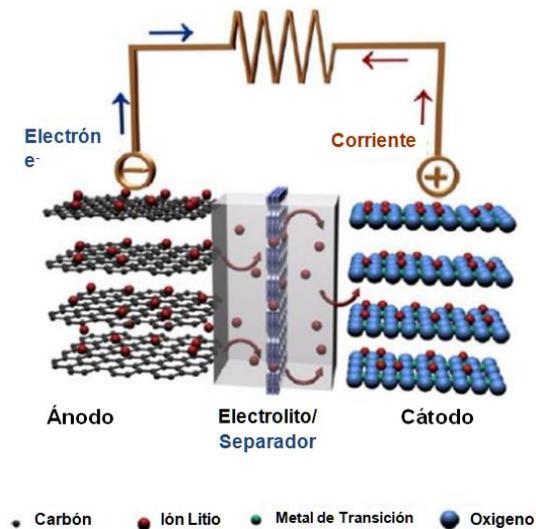
Fuente: Luo et al., 2015.

### 1.1.8 Almacenamiento de energía electroquímica (ECES)

Estos sistemas almacenan energía eléctrica al transformarla en energía química y a su vez puede suministrar electricidad a través de un proceso reversible de reacciones electroquímicas. Esto permite que los sistemas sean compactos y, al mismo tiempo, una la potencia con el dimensionamiento energético. Además de que tienen una función dual de carga y descarga y no tienen emisiones nocivas.

Los principales componentes de este tipo de almacenamiento son: un ánodo o electrodo positivo, un cátodo o electrodo negativo y un electrolito, el cual permite el paso de iones de un electrodo a otro. El transporte de iones sucede debido a la fuerza electromotriz de la celda, esta fuerza se debe a una diferencia de potencial entre ánodo y el cátodo.

Los sistemas de almacenamiento electroquímicos involucran tecnologías tales como las baterías secundarias y las baterías de flujo. En la figura 1.10 se presenta el esquema de una batería de litio, en el cual se puede observar que se tienen tres partes primordiales para que la batería funcione, estas son: el ánodo, el cátodo y un electrolito separador. Con el suministro de energía eléctrica se promueve el movimiento de electrones, así como la presencia de corriente dentro de la batería.



**Figura 1.10. Esquema de una batería de Litio.**

*Fuente: Song M., 2011.*

### 1.1.8.1 ECES: Baterías Secundarias

Las baterías recargables o secundarias están compuestas por un número de celdas electroquímicas conectadas en serie o paralelo, que a través de reacciones electroquímicas producen un cambio de potencial.

Los principales componentes de las celdas son un electrolito (líquido, sólido o en pasta), un electrodo positivo (ánodo) y un electrodo negativo (cátodo). Durante la descarga, las reacciones que suceden en ambos electrodos generan un flujo de electrones hacia un circuito externo. La batería se puede cargar nuevamente por medio de una diferencia de potencial aplicada de manera externa hacia los electrodos, debido a que, las reacciones son reversibles, (*Chen et al., 2009; Luo et al., 2015*).

En 2008, *Kishi et al.* patentó el prototipo de una batería y el método de generar energía eléctrica. Básicamente, este prototipo consiste en la reacción de descomposición del peróxido de oxígeno para la obtención de oxígeno y agua, como se ilustra en la figura 1.11.

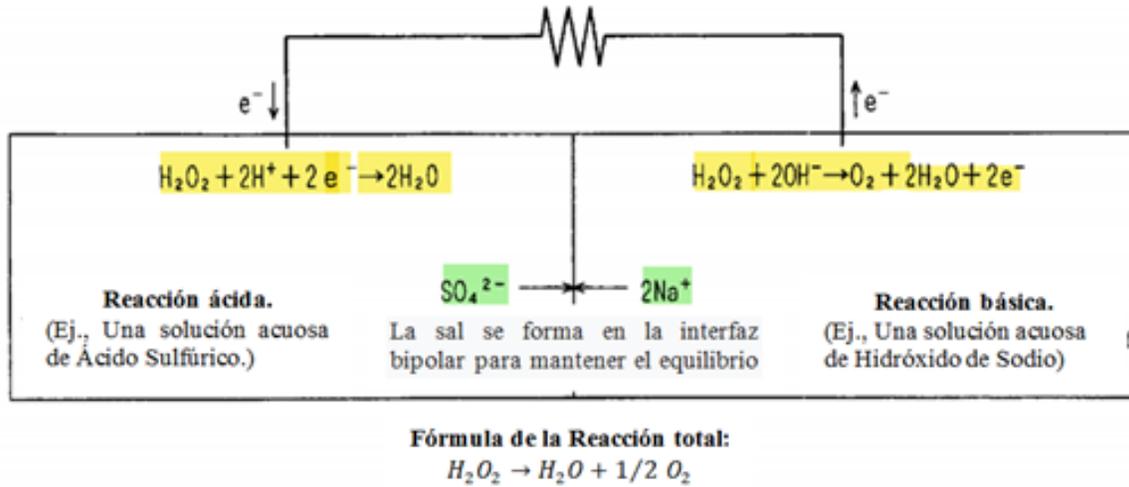


Figura 1.11. Prototipo de una segunda batería por descomposición de peróxido de oxígeno.

Fuente: Kishi et al., 2008.

En la figura 1.11.1 se muestra un esquema sobre la constitución del dispositivo que regenera la sustancia reactiva.

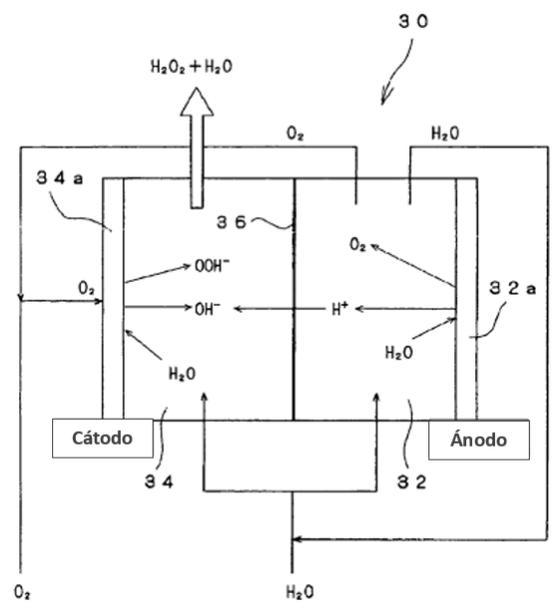
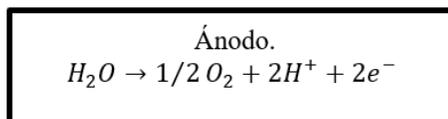
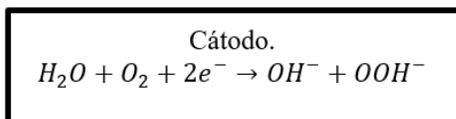


Figura 1.11.1 Esquema del dispositivo de regeneración del peróxido de oxígeno. Nomenclatura: 30, dispositivo regenerador de sustancias reactivas; 32, cámara de ánodo; 32 a, ánodo; 34, cámara de cátodo; 34 a, cátodo; 36 membrana de diafragma.

Fuente: Kishi et al., 2008.

En este sistema ocurren dos semirreacciones:



Para la solución ácida, Kishi enumera diferentes tipos de ácidos y diferentes tipos de hidróxidos para la solución básica. Sin embargo, también menciona que tanto el medio básico como el medio ácido puede ser un gel conductor de iones (básicos o ácidos). Estos se producen al gelatinizar alguna solución acuosa, para el respectivo medio, con un agente gelificante.

En la Tabla 1.1, se pueden observar cada una de las recomendaciones que hace Kishi et al., 2008 para las soluciones del medio básico y del medio ácido, así como los electrodos a utilizar.

**Tabla 1.1: Sistema de electrodos de Kishi et al.**

Medio Ácido	Medio Básico	Agente Gelificante para medio Ácido	Agente Gelificante para medio Básico	Electrodos
<p>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>            CH<sub>4</sub>O<sub>3</sub>S            HCl            HI            HBr            HClO<sub>4</sub>            HNO<sub>3</sub>            HIO<sub>4</sub>            H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>            HBF<sub>4</sub>            H<sub>2</sub>(SiF<sub>6</sub>)            C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub></p>	<p>Mg(OH)<sub>2</sub>            NaOH            LiOH            KOH            Ca(OH)<sub>2</sub>            Ba(OH)<sub>2</sub>            NH<sub>4</sub>OH            C<sub>4</sub>H<sub>13</sub>NO            C<sub>16</sub>H<sub>37</sub>NO</p>	<p>SiO<sub>2</sub>            (C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)<sub>n</sub>            Na<sub>2</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>n</sub> O</p>	<p>C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub>            (C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)<sub>n</sub></p>	<p>Pt.            Pt negro.            Pt revestido con óxido de Pt o Ag.            Ti, Acero inoxidable, Ni o Al con una película de grafito, nanotubos de grafito, carbono amorfo o carbón vítreo.</p>

### 1.1.8.2 ECES: Baterías de flujo ácido-base

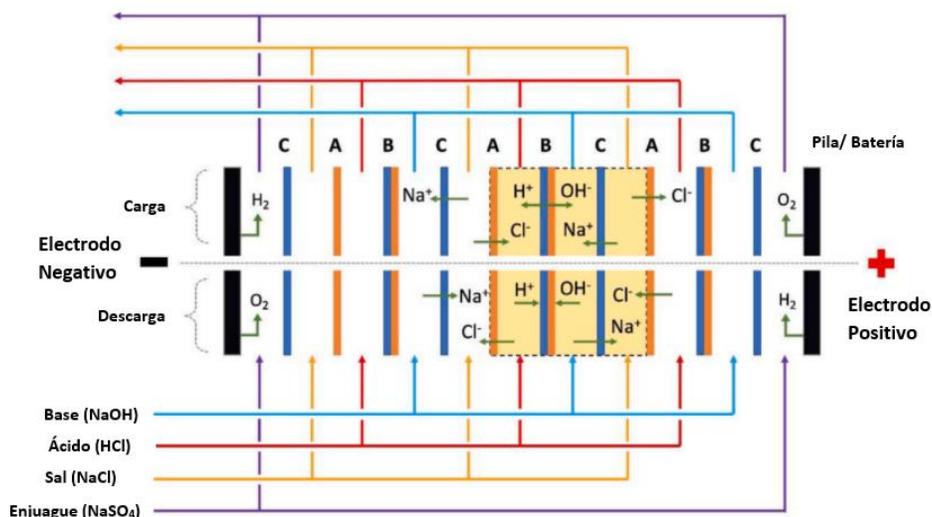
Estas baterías de flujo utilizan principalmente soluciones de NaCl a diferentes salinidades como vehículos de almacenamiento en unidades de membranas de intercambio iónico monopolar. Los gradientes de salinidad que se generan durante la fase de carga por electrodiálisis (ED, por sus siglas en inglés) y se convierten en una “mezcla controlada”, generada por el transporte selectivo de iones a través de las membranas, que en la fase de descarga devuelve energía eléctrica por electrodiálisis inversa (RED, por sus siglas en inglés) (Culcasi et al., 2020).

La densidad de energía se puede mejorar, más de tres veces en comparación de una batería de flujo por gradiente de concentración, al agregar una membrana de intercambio bipolar (BPM, por sus siglas en inglés), la cual permite que el almacenamiento de energía pueda ser por soluciones ácidas, básicas y salinas, debido a que se producen dos tipos de gradientes sobre esta membrana: gradiente de pH, generado por la producción de una sustancia ácida y una sustancia básica a cada extremo de la membrana bipolar; y un gradiente de salinidad, debido a la composición de las soluciones ácidas y básicas involucradas (Pänamäe et al., 2020).

Este sistema conocido como batería de flujo ácido-base (ABFB, por sus siglas en inglés) representa una forma innovadora, segura y sostenible de almacenar energía con un alto rendimiento (figura 1.12).

El proceso de electrodiálisis de membrana bipolar emplea la energía eléctrica para producir soluciones ácidas y alcalinas para posteriormente utilizar estas soluciones y generar energía eléctrica por medio de la electrodiálisis inversa.

Las membranas bipolares están formadas por una capa de intercambio catiónico y una membrana de intercambio aniónico que promueven la disociación del agua, debido a la acción de un campo eléctrico, en protones y iones hidroxilos ( $H^+$  y  $OH^-$ ) durante la carga, mientras que a la descarga ocurre una reacción de neutralización.



**Figura 1.12.** Esquema de una batería de flujo ácido-base y la dirección del transporte de iones durante los procesos de carga y descarga. Unidad repetitiva resaltada con una línea punteada. Se muestran las reacciones de los electrodos (Electrolisis del agua). Nomenclatura: A, membrana de intercambio aniónico; B membrana de intercambio bipolar; C, membrana de intercambio catiónico.

*Fuente: Ortega et al., 2022.*

Estas baterías se componen de varias unidades repetitivas (figura 1.12), las cuales constan de una membrana de intercambio catiónico (CEM, por sus siglas en inglés), una membrana de intercambio aniónico (AEM, por sus siglas en inglés) y una BM, todas ellas separadas por un espaciador con malla tejida (Culcasi et al, 2020).

Gurreri et al., 2020 indica que estos espaciadores se emplean para promover la mezcla de las soluciones de electrolitos (ácido, base y sal) y separar las membranas para formar lo que se conoce como canales.

La diferencia de potencial químico entre las soluciones salinas genera un transporte de iones desde la solución concentrada hacia la diluida, ya que los cationes se mueven de forma selectiva a través de las CEM hacia el cátodo al mismo tiempo que los aniones pasan a través de las AEM hacia el ánodo.

El transporte de iones se transforma en una corriente eléctrica por medio de reacciones redox que se llevan a cabo en los electrodos (cátodo y ánodo). La diferencia de potencial químico

genera una diferencia en el potencial eléctrico en cada membrana. Gurreri et al., 2014 indica que la suma de los voltajes generados en cada una de las membranas es la diferencia de potencial eléctrico disponible en los electrodos, conocido como voltaje de circuito abierto.

#### **1.1.8.2.1 Factores que afectan su desempeño**

El desempeño de la batería se puede ver afectada por los siguientes factores:

- Espaciadores.
- Membranas.
- Sistema de electrodos.
- Geometría de la batería.
- Condiciones de funcionamiento.
- Características de la alimentación.
- Dinámica de fluidos.

El último de estos factores influye en gran medida al rendimiento del proceso, debido a que esta abarca la caída de presión y la polarización por concentración<sup>8</sup>.

Los fenómenos de polarización por concentración afectan la eficiencia del proceso que realizan las membranas al reducir la fuerza impulsora teórica, es decir, reducir el flujo de iones (masa de iones) a través de las membranas de intercambio iónico acompañado por una diferencia entre la movilidad de los iones en la membrana y las fases de la solución, esto da lugar a gradientes de concentración en la capa límite entre la superficie de la membrana y la masa bien mezclada.

En la RED la polarización por concentración aumenta la concentración de la sal en el canal diluido lo que provoca la disminución en la concentración de sal en la superficie de la membrana del canal concentrado.

---

<sup>8</sup> Se refiere al retardo de la reacción electroquímica como un resultado de los cambios de concentración en la solución adyacente a los electrodos. Esta polarización predomina cuando la concentración de las especies es baja, por ejemplo, en ácidos diluidos o soluciones salinas (Hernández, 2002).

La caída de presión tiene un impacto importante en la eficiencia del proceso especialmente cuando se emplean soluciones con ciertas especies químicas a concentraciones y temperaturas específicas. La caída de presión total es evaluada desde la entrada hasta la salida de la pila, sin embargo, esta se puede seccionar en dos partes:

1. La caída de presión en los canales de distribución y/o colección.
2. La caída de presión a lo largo de los canales.

Se denomina canal al espacio que se forma de una membrana a otra, al estar ambas de forma paralela, y por el que fluye una solución. Estos canales suelen tener un grosor de 100-500  $\mu\text{m}$ . La velocidad media en un canal sin espaciadores esta entre 0.0018 y 1.5 m/s, mientras que para un canal con espaciadores es de 0.0057 a 0.232 m/s a diferentes presiones (*Tamburnini, 2012*).

Gurreri et al., 2014 menciona que las caídas de potencial generadas por los efectos en la capa límite, generalmente se dividen por la corriente eléctrica para obtener una “resistencia no óhmica”, que se puede comparar con la resistencia óhmica correspondiente dentro del canal.

Verman et al., 2009 señala que la polarización por concentración contribuye a la resistencia no óhmica; esta puede ser reducida aumentando la velocidad del fluido y así mismo la eficacia de la mezcla. Sin embargo, la polarización depende de igual manera del caudal y la concentración de alimentación, la geometría de la celda y de las características del espaciador (*Gurreri et al., 2014*).

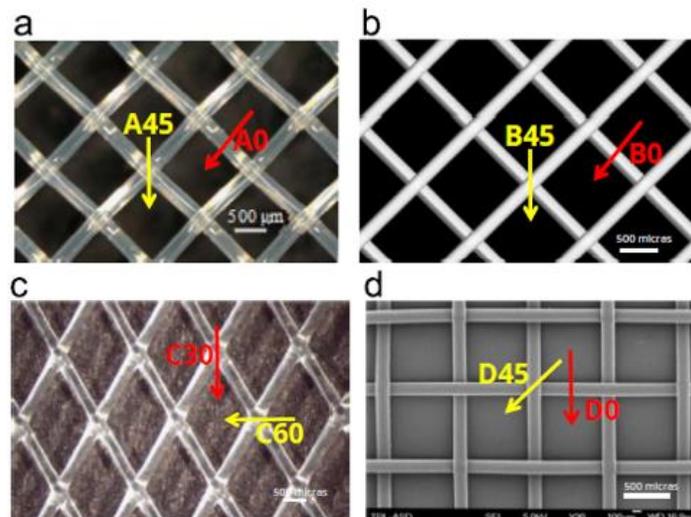
Ahora bien, existe un fenómeno conocido como corrientes iónicas de atajo y/o parásitas (Ionic shortcut currents/ parasitics currents, en inglés), el cual provoca la pérdida de potencia, así como la reducción de la eficiencia de una batería RED. Existen dos tipos de corrientes parásitas: en primer lugar, el transporte de coiones a través de las membranas debido a una selectividad restringida y, en segundo lugar, las corrientes iónicas de atajo, que surgen del transporte de iones a través de los canales de alimentación y drenaje (*Veerman et al., 2008*).

### 1.1.8.2.2 Espaciadores de membrana

Para la mezcla dentro de la celda de electrodiálisis (batería), la fuerza impulsora es el cambio de energía libre de Gibbs que se puede convertir en electricidad a través del transporte de iones que pasan por las membranas de intercambio iónico.

Existen espaciadores conductores, pero comúnmente se utilizan espaciadores no conductores para separar las membranas entre sí, para permitir que las soluciones fluyan entre ellas. Los espaciadores están formados por filamentos que pueden estar entrelazados o no, los cuales provocan que el flujo sea tortuoso ocasionando una fricción hidráulica adicional dentro de la celda que se traduce en una mayor caída de presión. No obstante, la malla en el espaciador sirve para promover el mezclado, lo cual es beneficioso para la transferencia de masa.

Se debe elegir el espaciador que cuente con las mejores características para lograr la disminución del flujo tortuoso. En la figura 1.13 se muestran los diferentes ángulos que pueden tener los filamentos de los espaciadores.



**Figura 1.13. Espaciadores comerciales: a) Fumatech, b) Espaciador ideal (no existe físicamente), c) Delstar y d) Deukum. Las flechas indican las diferentes direcciones del flujo.**

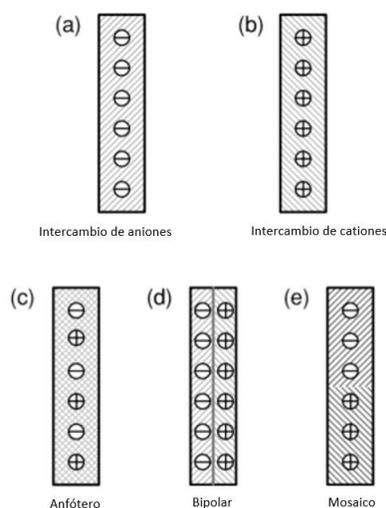
*Fuente: Gurreri et al., 2014.*

### 1.1.8.2.3 Membranas

Una membrana de intercambio iónico (IEM, por sus siglas en inglés) consta de una estructura porosa (generalmente, cadenas de polímeros entrelazadas) que contiene cargas fijas, neutralizadas con cargas opuestas móviles. La función de las cargas fijas es repeler iones de carga similar (co-iones) mientras que la membrana permanece permeable a iones de carga opuesta (contra-iones). Esta permeabilidad selectiva fue aclarada por primera vez en 1911 por el químico físico Frederick G. Donnan.

Las membranas de intercambio iónico se pueden dividir de la siguiente manera, de acuerdo con la carga y la distribución de sus grupos fijos (figura 1.14):

- De intercambio catiónico (CEM).
- De intercambio aniónico (AEM).
- Bipolares (BM).
- IEM anfóteros.
- Mosaico IEM.

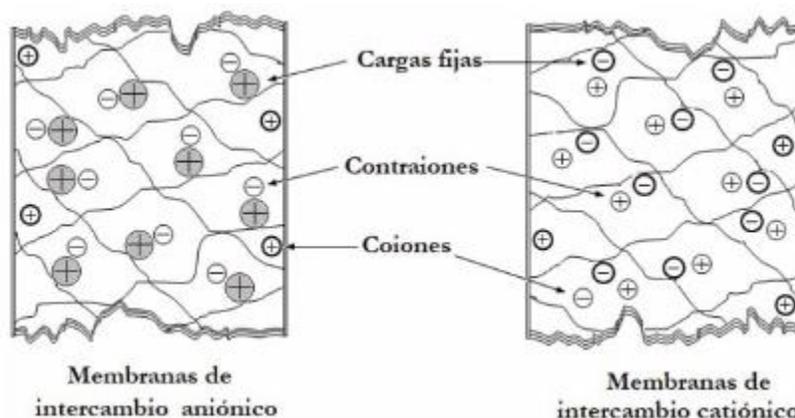


**Figura 1.14. Esquema de los diferentes tipos de membranas de intercambio iónico de acuerdo con sus cargas fijas.**

*Fuente: Luo Tao et al., 2018.*

Cuando se encuentran en contacto con una solución acuosa, los aniones móviles que contiene una membrana aniónica pueden ser desplazados hacia la solución y reemplazados por aniones presentes en la fase acuosa (a los que la membrana resulta permeable). Los cationes inmóviles, por otro lado, obstaculizan el transporte de especies positivamente cargadas que

se encuentran en la solución ya que éstos permanecen en la fase membrana. Es así como las membranas aniónicas permiten el paso de aniones a la vez que obstaculizan el flujo de cationes (figura 1.15). Las membranas catiónicas operan de igual forma, pero al tenerse cationes móviles y aniones fijos, estas permiten el flujo de especies con carga positiva (Gamuz, 2009).



**Figura 1.15. Esquema de las cargas de una membrana de intercambio aniónico y una membrana de intercambio catiónico.**

*Fuente: Torres et al., 2019.*

El potencial eléctrico en la interfase membrana-solución es responsable de la exclusión de los co-iones de la matriz de la membrana. Este potencial se conoce como potencial de Donnan, mientras que la exclusión de co-iones por parte de las IEM se denomina efecto de Donnan.

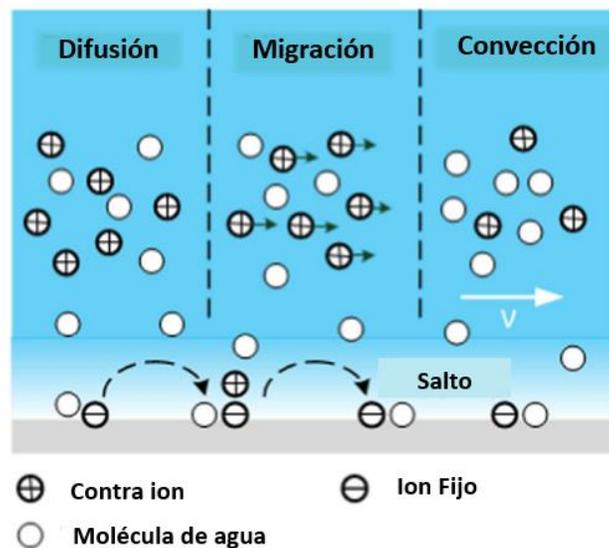
Dentro de las membranas ocurren tres fenómenos de transporte:

- **Convección:** ocurre cuando existe una diferencia de presión hidrostática en torno a la membrana lo que provoca un flujo en masa de una o más especies; la velocidad dependerá de la diferencia de presión y de la permeabilidad de la membrana.
- **Difusión:** ocurre cuando los componentes individuales se impregnan en una matriz y son independientes unos de otros, esto se debe a movimientos aleatorios provocados por un gradiente de potencial químico y del coeficiente de difusión de la especie que se difunde.

- **Migración:** ocurre cuando existe un movimiento de componentes cargados a través de una matriz producto de un gradiente de potencial electrostático; la velocidad de migración depende de dicho gradiente y de la movilidad de cada especie en la matriz. La movilidad de las especies está relacionada directamente con su coeficiente de difusión.

En el caso de la electrodiálisis predomina la migración, aunque, dependiendo de la densidad de corriente aplicada sobre la membrana, la difusión también jugará un rol importante.

Aunque existe un cuarto tipo que aún no es muy utilizado, el cual se conoce como “salto” de sitio de superficie (figura 1.16).



**Figura 1.16** Posibles mecanismos para el transporte de iones en las IEM: difusión, migración y convección que ocurren predominantemente en la fase intersticial del agua libre (mecanismo de Grotthuss para  $H^+$ ), mientras que el salto de sitio de superficie de los contra iones ocurre a lo largo de los grupos iónicos fijos en la interfaz.

Por otro lado, las membranas exhiben una resistencia eléctrica conocida como resistencia de área, la cual afecta el desempeño de la RED al disipar energía. Por lo general, esta resistencia depende de la capacidad de intercambio iónico y la movilidad de los iones dentro de la matriz de la membrana, además de que esta se ve afectada por la temperatura.

#### 1.1.8.2.4 Sistema de electrodos

La corriente eléctrica induce la separación parcial de los componentes de una solución iónica. Esta separación se lleva a cabo, colocando alternadamente membranas de intercambio iónico. La propiedad más importante de la membrana es su permeabilidad, es decir, la capacidad que tiene una membrana para dejar pasar o discriminar un ion según su carga.

Como se mencionó anteriormente la celda de electrodiálisis está compuesta por unidades repetitivas las cuales pueden estar compuestas por una membrana aniónica, una bipolar y una aniónica o sólo por una CEM y una AEM. La unidad repetitiva (UR) es la unidad básica de la celda y estas se pueden repetir “n” número de veces. El número de UR es conocido como el sistema de generación (GS). Cabe resaltar que las celdas están acomodadas entre un ánodo y un cátodo. El sistema de electrodos convierte la corriente iónica en corriente de electrones, generando así energía eléctrica (figura 1.17) (Veerman et al., 2010).

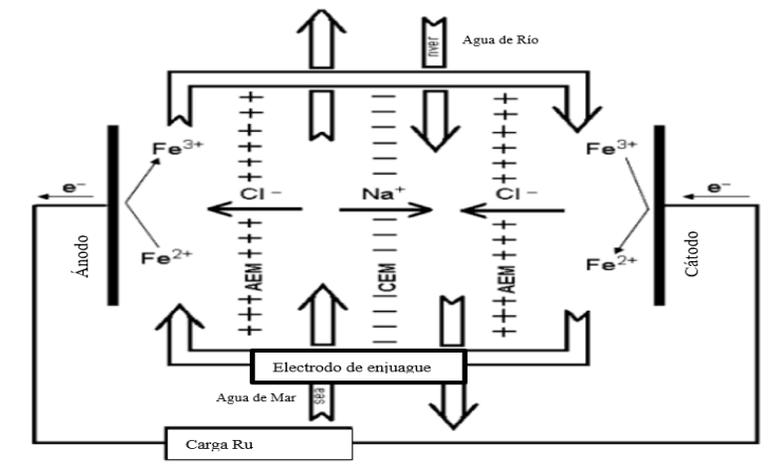


Figura 1.17. Pila de RED con una sola celda.

Fuente: Veerman et al., 2010.

El sistema de electrodos (ES) consiste en cuatro partes:

- Electroodos.
- Anolito y Catolito.
- Membranas externas.
- Equipo técnico para la recirculación de la solución de enjuague de los electrodos.

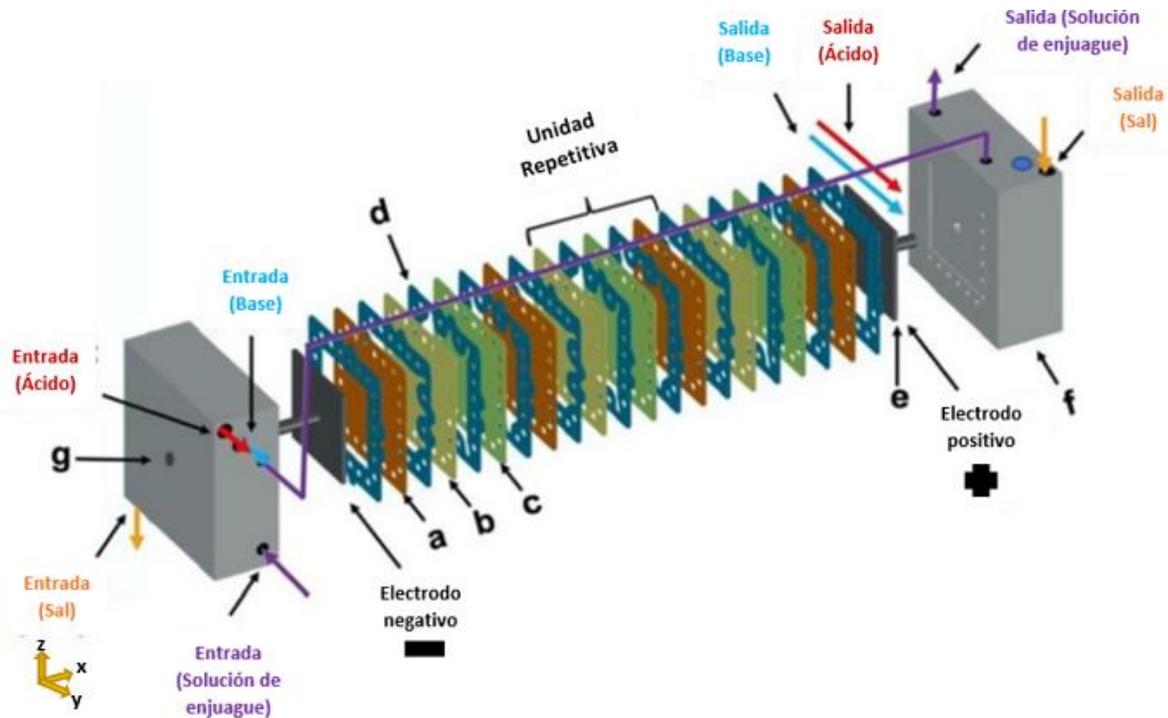
El pH se controla con una solución amortiguadora. El sistema de electrodos necesita equiparse con electrodos inertes, un par redox y un electrolito soporte, por ejemplo,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Existen diversos ES descritos en la literatura, no obstante, estos sólo son evaluados a nivel de laboratorio y no a nivel industrial. El sistema de electrodos es de suma importancia para un buen funcionamiento de la RED, ya que afectan de forma directa a las reacciones electroquímicas producidas, al consumo de energía, al transporte de los iones a través de las membranas y la reversibilidad, entre otros factores.

## 2. Modelos matemáticos

### 2.1 Geométrico

Para lograr simular una unidad repetitiva (UR) de la celda de electrodiálisis en 2D primero se debe tener un esquema en 3D de esta, que muestre cada uno de los componentes involucrados en el proceso de la electrodiálisis inversa (RED).



**Figura 2.1** Esquema de una batería de flujo ácido-base y la dirección general del flujo de las soluciones de electrolitos durante los procesos de carga y descarga. Nomenclatura: a es una membrana catiónica, b es una membrana aniónica y c es una membrana bipolar.

*Fuente: Ortega et al., 2022.*

Al llevar a cabo la proyección de la representación isométrica (figura 2.1) al plano  $x-y$  (figura 2.2), se observa que cada espaciador de membranas y membranas de intercambio iónico toman una figura simple, rectángulos, donde se respeta la altura ( $L$ ) y el ancho ( $W$ ) de los mismos.

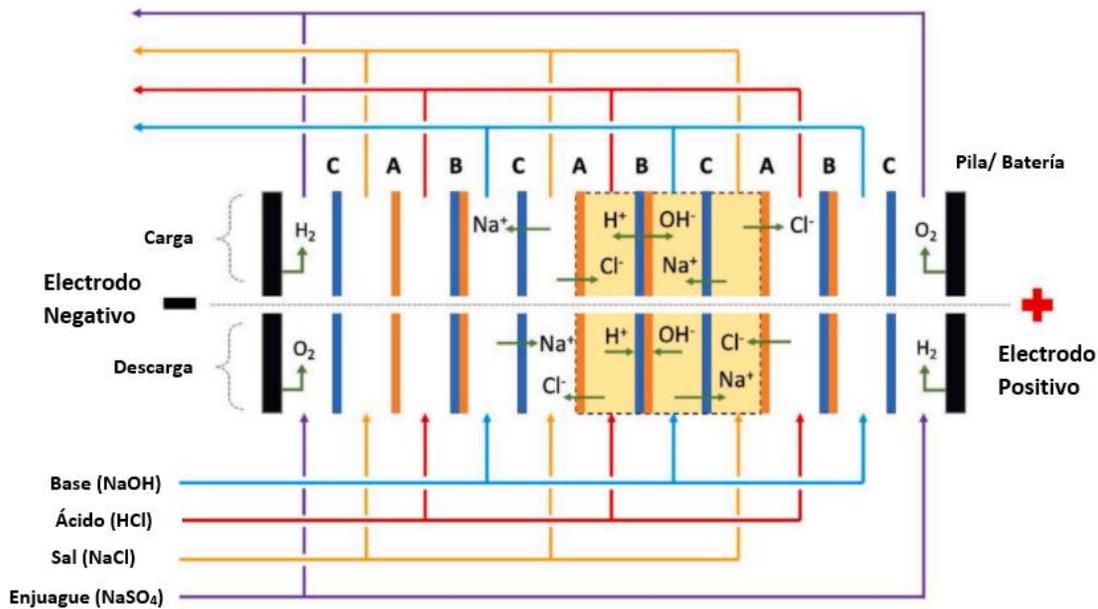


Figura 2.2. Esquema de una batería de flujo ácido-base y la dirección general del transporte de iones durante los procesos de carga y descarga. Unidad repetitiva resaltada con una línea punteada. Nomenclatura: A, membrana de intercambio aniónico; B membrana de intercambio bipolar; C, membrana de intercambio catiónico.

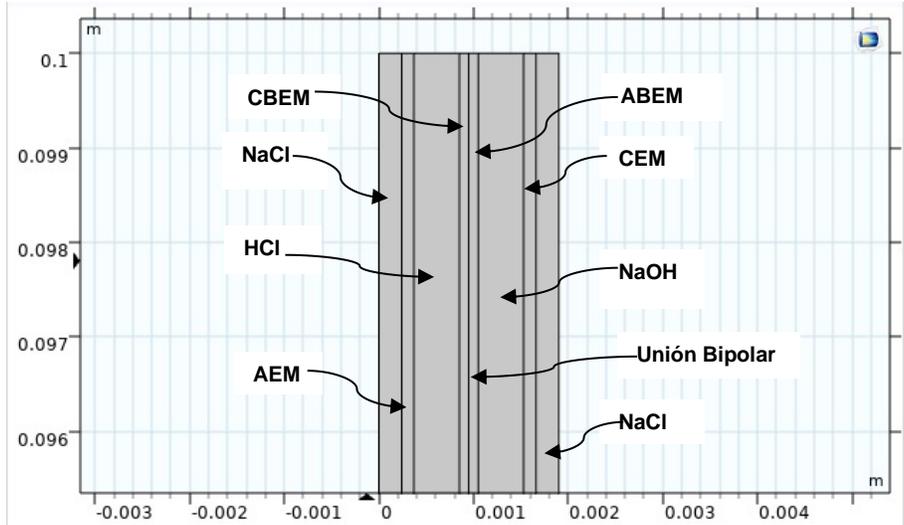
Fuente: Ortega et al., 2022.

Como consecuencia, no se toman en cuenta todos los detalles geométricos del espaciador de membranas sino únicamente las membranas de intercambio iónico y los compartimientos de las soluciones electrolíticas (NaCl, HCl y NaOH) como se observa en la figura 2.3; debido a que es una aproximación que toma en cuenta solamente los canales como elementos principales de la celda. Para una aproximación más real se recomienda revisar la tesis UNAM (en proceso) de Juan C. López, en la cual se simula una celda de electrodiálisis en 3D.

Esta UR está ordenada de la siguiente manera:

- I. Medio compartimento de la solución de NaCl
- II. Membrana de intercambio aniónico.
- III. Compartimento de la solución de HCl.
- IV. Membrana de intercambio bipolar
  - i. Capa de intercambio catiónico.
  - ii. Unión bipolar
  - iii. Capa de intercambio aniónico.

- V. Compartimento de la solución NaOH.
- VI. Membrana de intercambio catiónico.
- VII. Medio compartimiento de la solución de NaCl.



**Figura 2.3.** Esquema en 2D de la unidad repetitiva (UR); Nomenclatura: NaOH, solución de hidróxido de sodio; HCl, solución de ácido clorhídrico; NaCl, solución de cloruro de sodio; AEM, membrana aniónica; CEM, membrana catiónica, ABEM, capa de intercambio aniónico y CBEM, membrana de intercambio catiónico.

De esta forma, el sentido de los flujos de las soluciones está sobre el eje y, teniendo las entradas en la parte inferior del modelo y las salidas en la parte superior; mientras que, para la parte eléctrica, se imponen corrientes sobre el eje x, las cuales van de izquierda a derecha.

## 2.2 Hidrodinámico

El flujo en medios porosos tiene aplicaciones en materias relacionadas con hidrología, hidráulica, agricultura y numerosos procesos industriales, donde se ha utilizado con éxito la ecuación de Darcy, que relaciona velocidad con gradientes de presiones. Sin embargo, existen ciertos casos para los cuales el medio poroso se encuentra confinado por paredes sólidas que imponen una condición de no deslizamiento que no puede ser incorporada a la ecuación de Darcy (Zarate, 1998).

$$\langle v_\beta \rangle_\omega = -\frac{K_{\beta\omega}}{\mu_\beta} \cdot \nabla \langle p_\beta \rangle_\omega \dots \dots \dots (1)$$

*Donde:*

$\langle V_\beta \rangle$ : *Velocidad del fluido en el medio poroso*

$K_{\beta\omega}$ : *Tensor permeabilidad*

*Superíndice  $\beta$ : Variable o parámetro de la fase fluida*

$P$ : *Presión*

$g$ : *Gravedad*

$\rho$ : *Densidad*

En 1947, Brinkman consideraba que la ecuación de Darcy estaba limitada al no incluir los esfuerzos cortantes macroscópicos del tipo viscoso causados por el contacto del fluido con una superficie en la frontera del sistema. Brinkman realizó una analogía entre la ecuación de Stokes y la ecuación de Darcy diferenciando entre el esfuerzo viscoso cortante y el arrastre viscoso de los sólidos. También observó que se puede despreciar el efecto del esfuerzo viscoso cortante siempre y cuando se compare con el arrastre viscoso cuando la permeabilidad es pequeña. Lo último hace que el modelo de Brinkman no sea muy adecuado cuando se manejan medios poroso poco permeables.

La ecuación de Darcy con la primera corrección de Brinkman (2) incluye términos macroscópicos para los esfuerzos cortantes, lo que permite abordar el problema de capa límite y manejar la continuidad de la velocidad de los esfuerzos cortantes en la interface (Zarate, 1998).

$$0 = -\nabla \langle p_\beta \rangle_\omega^\beta + \mu_\beta \varepsilon_{\beta\omega}^{-1} \nabla^2 \langle v_\beta \rangle_\omega - \mu_\beta K_{\beta\omega}^{-1} \cdot \langle v_\beta \rangle_\omega \dots \dots \dots (2)$$

*Donde:*

$V_\beta$ : *Velocidad del fluido en el medio poroso.*

$K_{\beta\omega}$ : *Tensor permeabilidad, el subíndice se utiliza para identificar si se trata de una variable o parámetro de la fase fluida.*

$\mu_\beta$ : *Viscosidad del fluido en medio poroso.*

$\rho_\beta$ : *Densidad del fluido en medio poroso.*

$P_\beta$ : *Presión del fluido en medio poroso.*

$g$ : *Gravedad.*

La ecuación 2 no es adecuada para abordar problemas con medios porosos poco permeables, pero es aplicable para materiales altamente porosos ( $\varepsilon_{\beta\omega} \geq 0.8$ ).

El flujo de cada uno de los electrolitos dentro de los compartimentos de la unidad repetitiva (UR) se pueden describir mediante la ecuación de Brinkman-Forchheimer en estado estacionario (3) y la ecuación de continuidad (4) (Ortega, 2022).

El modelo hidrodinámico se puede desacoplar del modelo de transferencia de masa al suponer que existe un cambio insignificante en las propiedades (densidad y viscosidad) durante el proceso de electrodiálisis y electrodiálisis inversa (Ortega, 2022).

$$\frac{\rho}{\varepsilon_p} \left( (u \cdot \nabla) \frac{u}{\varepsilon_p} \right) = \nabla \cdot \left[ -pI + \frac{\mu}{\varepsilon_p} (\nabla u + (\nabla u)^T) \right] - \left( \frac{\mu}{k_{br}} + \beta_F |u| \right) u + F \dots \dots \dots (3)$$

$$\nabla \cdot u = 0 \dots \dots \dots (4)$$

Donde:

$\rho$ : densidad del fluido

$u$ : velocidad del fluido

$p$ : presión del fluido

$\mu$ : viscosidad dinámica del fluido

$\varepsilon_p$ : porosidad

$k_{br}$ : permeabilidad

$F$ : cualquier fuerza externa, ejemplo, la gravedad

$\beta_F$ : coeficiente de Forchheimer (considera la densidad, porosidad, permeabilidad y un factor adimensional para la porosidad)

$I$ : Matriz identidad (tensor con 9 componentes)

Se aplicaron las siguientes condiciones de frontera (Ortega, 2022) a los compartimentos que forman la UR:

1. Entrada de la celda, en  $y = 0, u \cdot n = u_{in}$
2. Salida de la celda, en  $y = L, \left[ -pI + \frac{\mu}{\varepsilon_p} (\nabla u + (\nabla u)^T) \right] n = -p_0 n$
3. En la superficie de la membrana,  $u = 0$

4. Límites externos, en  $x = 0$  y  $x = W$ ,  $u \cdot n = 0$ , y  $\left[ -pI + \frac{\mu}{\varepsilon_p} \mu (\nabla u + (\nabla u)^T) \right] n = 0$

Donde:

$W$ : ancho de la unidad repetitiva (UR)

$L$ : altura de la celda

La cuarta condición es de simetría, es decir, en estas fronteras se corta el perfil de velocidades al centro del canal de flujo donde el esfuerzo cortante es cero.

### 2.3 Transporte de iones

La ecuación de Nernst-Planck se utiliza para describir los procesos de reacción-difusión-convección con migración iónica debido a que, toma en consideración las fuerzas (potencial químico y potencial eléctrico) que actúan sobre el flujo neto de un ion cuando; por ejemplo, cuando este ion cruza una membrana.

La ecuación de Nernst-Planck (ec. 5) (Ortega, 2022) describe el transporte de masa de un flujo de especies  $i$  por medio de mecanismos de transporte tales como la difusión, la migración y la convección.

$$N_i = -(D_i \nabla C_i + z_i u_{m,i} F C_i \nabla \varphi) + u \cdot \nabla C_i \dots \dots \dots (5)$$

Donde:

$D_i$ : coeficiente de difusión de la especie  $i$

$C_i$ : concentración de la especie  $i$

$z_i$ : carga de la especie  $i$

$u_{m,i}$ : movilidad iónica de la especie  $i$

$F$ : constante de Faraday

$\varphi$ : potencial eléctrico

$u$ : vector velocidad

$i$ : especie transportada

La conservación de la especie  $i$  en algunos de los compartimentos da como resultado la ecuación 6 (Ortega, 2022); donde las especies  $i$ , que en el caso de la UR serían:

1. Compartimento de sal:  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  ( $l=s$ ),
2. Compartimento de ácido:  $\text{H}^+$  y  $\text{Cl}^-$  ( $l=a$ ),

3. Compartimento de la base: Na<sup>+</sup> y OH<sup>-</sup> (l=b) y
4. Unión bipolar (membrana bipolar): H<sup>+</sup> y OH<sup>-</sup> (l=j).

$$\frac{\partial C_i^l}{\partial t} = -\nabla \cdot N_i^l + R_i = \nabla \cdot (D_i^l \nabla C_i^l - u C_i^l + z_i u_{m,i}^l F C_i^l \nabla \phi^l) + R_i \dots \dots \dots (6)$$

Donde:

*t*: Tiempo

*R<sub>i</sub>*: Término fuente, que es distinto de cero sólo en la unión bipolar

*u<sub>m,i</sub><sup>l</sup>*: Movilidad iónica de la especie *i* en el líquido

*C<sub>i</sub><sup>l</sup>*: Concentración de la especie *i* en el líquido

*φ<sup>l</sup>*: Potencial eléctrico en el líquido

En este modelo no se consideran las desviaciones por electroneutralidad que pueden ocurrir cerca de las membranas. No obstante, estas ecuaciones deben cumplir con la condición macroscópica de electroneutralidad en cada compartimento (ec. 7) (Ortega, 2022).

$$\sum z_i C_i^l = 0 \dots \dots \dots (7)$$

Ahora bien, el conjunto formado por las ecuaciones de conservación, en cada compartimento, y la condición de electroneutralidad definen la concentración de todos los iones, así como el potencial eléctrico.

También es posible calcular la densidad de corriente producida por el transporte de iones en la solución líquida, dando como resultado la ecuación 8 (Ortega, 2022), donde el término convectivo ha sido eliminado al aplicar la condición de electroneutralidad.

$$j^l = F \sum z_i N_i^l = -F \sum z_i (D_i^l \nabla C_i^l + z_i u_{m,i}^l F C_i^l \nabla \phi^l) \dots \dots \dots (8)$$

Mientras que la conservación de la carga en las membranas da como resultado la ecuación 9 (Ortega, 2022), donde la densidad de corriente *j<sup>m</sup>* se establece a través de la caída óhmica

de potencial con una conductividad isotrópica  $\sigma_m$ , esto sucede al suponer un efecto despreciable del gradiente de concentración.

$$\nabla \cdot j^m = \nabla \cdot \left\{ -F \sum z_i (z_i u_{m,i}^m F C_i^m \nabla \phi^m + D_i^m \nabla C_i^m) \right\} \approx \nabla \cdot (-\sigma^m \nabla \phi^m) = 0 \dots \dots \dots (9)$$

El acoplamiento entre los modelos que representan a los compartimentos de los electrolitos y a las membranas de intercambio iónico adyacentes se lleva a cabo a través de la condición de continuidad de flujo y de sus, respectivos, potenciales de Donnan, estas condiciones de contorno se utilizan para ambos lados de la membrana, específicamente en la interfaz membrana de intercambio iónico-solución electrolítica. La continuidad del flujo y del potencial de Donnan en la interfaz membrana de intercambio iónico-solución electrolítica, están dados por las ecuaciones 10 y 11 (Ortega, 2022).

$$n \cdot N_i^m = n \cdot N_i^l \dots \dots \dots (10)$$

Donde:

n: Vector unitario normal.

$N_i^m$ : Flux de difusión de la especie i en la membrana.

$N_i^l$ : Flux de difusión de la especie i en el líquido.

$$\Delta \phi_D^m = \phi^m - \phi^l = -\frac{RT}{z_i F} \ln \frac{C_i^m}{C_i^l} \dots \dots \dots (11)$$

Las otras condiciones de frontera son:

Entrada a la celda, en  $y = 0$ ,  $C_i^l = C_{i,in}^l$  y  $n \cdot j^l = 0$  (Concentración en la entrada y sin flujo de corriente eléctrica desde el exterior, en la entrada)

Salida de la celda, en  $y = L$ ,  $-n \cdot D_i^l \nabla C_i^l = 0$  y  $n \cdot j^l = 0$  (Sin difusión molecular a la salida y sin flujo de corriente hacia el exterior en la salida)

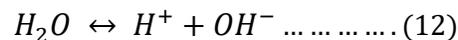
Límites externos,  $x = 0$ ,  $\phi^s = 0$  y  $x = W$ ,  $\phi^s = V_{RU}$  y  $C_i^s(W, y) = C_i^s(0, y)$

## 2.4 Membrana bipolar (BM)

Las membranas bipolares (BM) están constituidas por tres partes esenciales; una capa de intercambio catiónico (CBEM), una capa de intercambio aniónico (ABEM) y una interface que surge de la unión de ambas capas conocida como unión bipolar. A diferencia de otros procesos con membranas de intercambio iónico, la BM no se aplica con fines de separación, sino para obtener una reacción en la unión bipolar de la membrana.

Se ha utilizado este tipo de membrana en electrodiálisis para la producción o recuperación de ácidos y bases a partir de la separación de sales debido a su capacidad para generar  $H^+$  y  $OH^-$  por la disociación del agua ( $H_2O$ ) en la unión bipolar, generalmente con la ayuda de un catalizador.

La reacción de disociación es un proceso natural que ocurre en agua pura, de acuerdo con la ecuación 12, donde las constantes cinéticas hacia adelante y hacia atrás son  $k_f$  y  $k_b$ , respectivamente.



En el equilibrio, la reacción directa es igual a la reacción inversa y el producto, constante, de las concentraciones de  $H^+$  y  $OH^-$ , a esto se le conoce como la constante de disociación del agua (ecuación 13).

$$\frac{k_f C_{H_2O}}{k_b} = C_{H^+} C_{OH^-} = K_w \dots \dots \dots (13)$$

Aunque el mecanismo de disociación del agua en la unión BM sigue siendo controvertido, es comúnmente aceptado que su rapidez depende básicamente de dos factores: a) la magnitud del campo eléctrico, y b) el efecto catalítico de los grupos funcionales fijos en la membrana y/o el catalizador añadido. El primero de estos factores se refiere al aumento de la constante cinética de disociación por el campo eléctrico según el segundo efecto Wien dado por la ecuación 14.



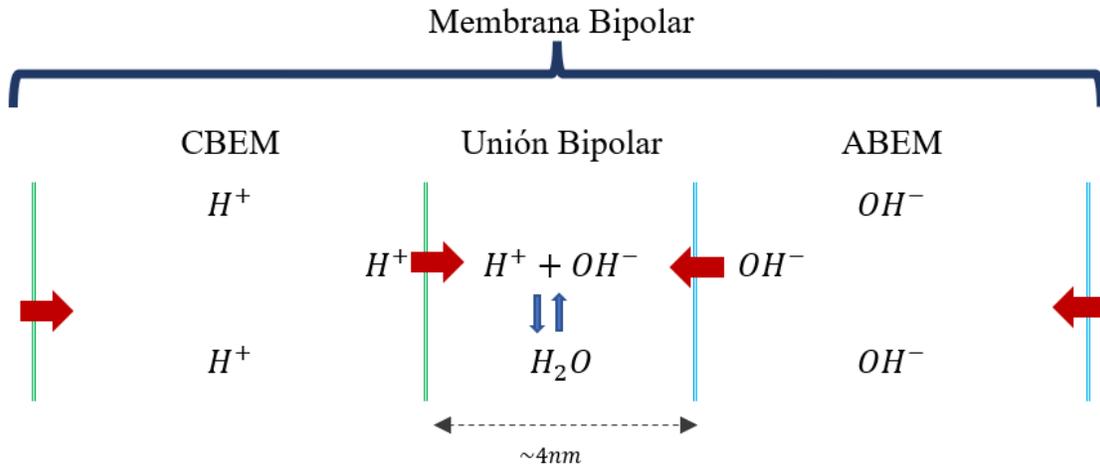


Figura 2.5. Esquema de la membrana bipolar a la descarga.

## 2.5 Distribución de Corriente

Se considera que existen, por lo general, tres categorías de distribución de corriente de polarización, correspondientes a una condición de sobrepotencial del electrodo.

### 2.5.1 Distribución de Corriente Primaria

La densidad de corriente  $i$  sobre el electrodo está ligada al sobrepotencial (distribución de potencial de electrodo) de activación y por consiguiente al potencial del electrodo correspondiente. La distribución primaria ocurre cuando pareciera que no existe ningún sobrepotencial en los electrodos y como si todo gradiente de concentración fuera despreciable en la solución. En consecuencia, ni la cinética de reacción ni el transporte de materia intervienen.

Debido a que no existe producción ni desaparición de cargas eléctricas en el volumen que engloba los electrodos, el balance de cargas se reduce a la siguiente expresión en 2 dimensiones utilizando la ecuación de LAPLACE:

$$\frac{\partial^2 \phi_S}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi_S}{\partial y^2} = 0 \dots \dots \dots (16)$$

Cuya solución  $\phi_S(x, y)$  debe satisfacer las condiciones límites  $\phi_S = cte$  sobre cada electrodo y sobre todas las otras superficies que no corresponden a los electrodos:

$$\frac{\partial \phi_S}{\partial x} = 0 \quad y \quad \frac{\partial \phi_S}{\partial y} = 0 \quad \dots \dots \dots (17)$$

Se puede presentar una distribución de corriente primaria uniforme en celdas con electrodos perfectamente planos o bien con dos cilindros coaxiales con sus extremos cerrados, estos casos corresponden a condensadores eléctricos planos o cilíndricos.

La distribución primaria depende principalmente de parámetros geométricos y es independiente de la conductividad eléctrica y del electrodo (Coeuret, 1992).

Otra definición que podemos encontrar sobre este tipo de distribución de corriente lo da el software, con el que se simulará el funcionamiento de la unidad repetitiva en 2D, COMSOL MULTIPHYSICS. Esta nos dice que *la “distribución primaria ignora los sobrepotenciales de activación debido a las reacciones de transferencia de carga y se puede utilizar para estimar las pérdidas óhmicas en modelos simplificados de celdas electroquímicas, donde los sobrepotenciales de las reacciones de los electrodos son pequeños en comparación con la caída óhmica de potencial en el electrodo y los electrolitos”*.

### **2.5.2 Distribución de Corriente Secundaria**

Este tipo de corriente ocurre cuando existe la presencia de un sobrepotencial de activación en el electrodo. Cuando la distribución de corriente es diferente de la distribución primaria se entiende que se está en un caso de distribución de corriente secundaria.

En esta distribución se admite que el sobrepotencial de concentración debido a los cambios de concentración, cerca del electrodo, es despreciable; esto implica que se toma en cuenta la cinética de reacción, pero no influye el transporte de materia.

Por lo tanto, el potencial de electrodo  $E = \phi_M + \phi_S$  está asociada a la densidad de corriente  $i$  a través de la ecuación cinética que la liga al sobrepotencial  $\eta$  y que se puede identificar con la ley de Tafel-Volmer.

La distribución de corriente sobre el electrodo plano utilizando la ecuación de LAPLACE y la solución  $\phi_S(x, y, z)$ , así como la relación que tiene el potencial  $\phi_S$  y  $i$  es:

$$i = \underbrace{-y \left( \frac{d\phi_S}{dy} \right)_{y=0}}_{\text{Ley de OHM en el electrodo}} = \underbrace{\text{función de } \eta, \text{ es decir función de } \phi_S \dots \dots \dots}_{\text{ecuación cinética}} \dots \dots \dots (18)$$

La uniformidad de la distribución secundaria de corriente se cuantifica con el número adimensional de Wagner (Wa), el cual se expresa de la siguiente forma:

$$Wa = \underbrace{-\frac{\sigma}{X}}_{\text{Resistencia óhmica del electrolito}} * \underbrace{\frac{d\eta}{di}}_{\text{Pendiente de la curva de polarización}} \dots \dots \dots (19)$$

Donde X es una dimensión geométrica característica de la celda de electrólisis y que por lo general se refiere a la distancia entre electrodos, mientras que  $\sigma$  es la conductividad. Entre mayor sea el número de Wagner más uniforme es la densidad secundaria de corriente sobre el electrodo.

Un electrodo que cuenta con una buena conductividad propicia la uniformidad de la corriente secundaria, mientras que el aumento de X interviene con esta uniformidad y puede dar preferencia a la distribución primaria (Coeuret, 1992).

Por otro lado, la definición que nos brinda COMSOL MULTIPHYSICS sobre la distribución de corriente secundaria es que esta tiene en cuenta los sobrepotenciales de activación. La ecuación de Butler-Volmer y Tafel describe la relación existente entre este sobrepotencial y la transferencia de carga mediante expresiones cinéticas.

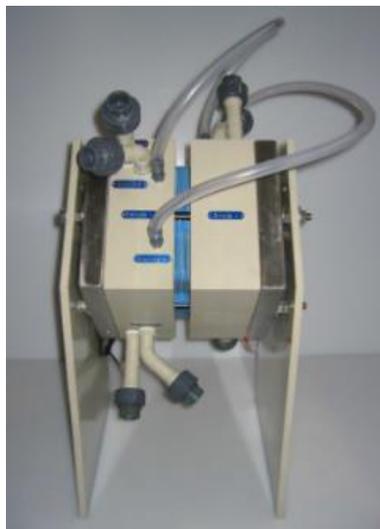
### 2.5.3 Distribución de Corriente Terciaria

El sobrepotencial de activación debe de estar asociada al sobrepotencial de concentración cuando existe una variación de concentración cerca de los electrodos, la solución para describir esta distribución plantea un problema matemático complejo. No obstante, es importante debido a que los dos tipos de sobrepotencial se encuentran asociados en la mayoría de los problemas prácticos.

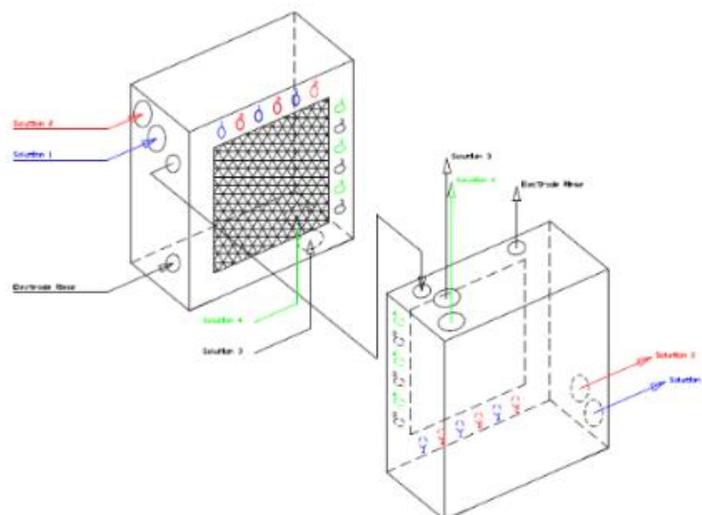
La distribución de densidad de corriente local sobre el electrodo se asemeja a la distribución espacial del coeficiente de transferencia de materia (Coeuret, 1992). La distribución de corriente terciaria de Nernst-Plank contiene interfaces con diferentes opciones de conservación para el modelado de celdas electroquímicas genéricas. Estas interfaces describen la distribución de corriente y potencial en la celda tomando en cuenta el transporte individual de especies cargadas (iones) en el electrolito junto con la cinética de la reacción de transferencia de carga (COMSOL MULTIPHYSICS).

### 2.6 Metodología de Simulación

Para realizar el modelado y simulación de la celda de electrodiálisis se utilizó como prototipo una celda de la marca FUMATECH FT-ED-100-3-10 (figura 2.6).



**Figura 2.6. Celda de electrodiálisis FUMATECH FT-ED-100-3-10.**



**Figura 2.7. Arreglo de la celda de electrodiálisis FUMATECH FT-ED-100-3-10.**

Los parámetros que fueron utilizados para la simulación de la celda de electrodiálisis se muestran en la tabla 2.1.

**Tabla 2.1. Características y parámetros utilizados para simular la celda de electrodiálisis en COMSOL MULTIPHYSICS.**

Característica/ Parámetro	Símbolo	Valor	Valor (unidades de longitud en metros)
Longitud de la celda	L	0.1 m	0.1 m
Espesor de la membrana	$W_m$	0.13mm	$1.3 \times 10^{-4}$ m
Ancho del canal	$W_{ch}$	0.48 mm	$4.8 \times 10^{-4}$ m
Grosor de la membrana bipolar	$W_{bm}$	100 micras	$1 \times 10^{-4}$ m
Grosor unión bipolar	$W_{bj}$	1 (micra)* 000.4	$4 \times 10^{-9}$ m
Temperatura	T	316.15 K	No aplica
Flujo 20 LPH	$v_{avg}$	0.11574 m/s	0.11574 m/s
Capacidad de la membrana catiónica	$C_{mc}$	1.2 M	$1200 \text{ mol/m}^3$
Capacidad de la membrana aniónica	$C_{ma}$	1M	$1000 \text{ mol/ m}^3$
Capacidad de la capa catiónica de la membrana bipolar	$C_{mbc}$	$1 \text{ mol/dm}^3$	$1000 \text{ mol/ m}^3$
Capacidad de la capa aniónica de la membrana bipolar	$C_{mba}$	$C_{mbc}$	$1001 \text{ mol/ m}^3$
Concentración NaCl	$NaCl_o$	0.25 M	$250 \text{ mol/ m}^3$
Concentración HCl	$HCl_o$	0.25 M	$251 \text{ mol/ m}^3$
Concentración NaOH	$NaOH_o$	0.25 M	$252 \text{ mol/ m}^3$
Corrección por temperatura	DT/mu	1.5362	No aplica

<i>Continuación tabla 2.1</i>			
No aplica	$D_{na}$	Brug* DT/mu *1.334 x10 <sup>-9</sup> [m <sup>2</sup> /s]	1.5328 x10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s
Coefficiente de difusión de Cl <sup>-</sup>	$D_{Cl}$	Brug* DT/mu *2.039 x10 <sup>-9</sup> [m <sup>2</sup> /s]	2.3429 x10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s
Coefficiente de difusión de H <sup>+</sup>	$D_H$	Brug* DT/mu *9.312 x10 <sup>-9</sup> [m <sup>2</sup> /s]	1.07 x10 <sup>-8</sup> m <sup>2</sup> /s
Coefficiente de difusión de OH <sup>-</sup>	$D_{OH}$	Brug* DT/mu *5.26 x10 <sup>-9</sup> [m <sup>2</sup> /s]	6.044 x10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s
Coefficiente difusión de Na <sup>+</sup> en las membranas	$D_{nam}$	$\epsilon_{tao} * D_{na} / Brug$	6.4758 x10 <sup>-11</sup> m <sup>2</sup> /s
Coefficiente difusión de Cl <sup>-</sup> en las membranas	$D_{Clm}$	$\epsilon_{tao} * D_{Cl} / Brug$	9.8981 x10 <sup>-11</sup> m <sup>2</sup>
Coefficiente difusión de H <sup>+</sup> en las membranas	$D_{Hm}$	$\epsilon_{tao} * D_{Hm} / Brug$	4.5204 x10 <sup>-10</sup> m <sup>2</sup>
Coefficiente difusión de OH <sup>-</sup> en las membranas	$D_{OHm}$	$\epsilon_{tao} * D_{OH} / Brug$	2.5534 x10 <sup>-10</sup> m <sup>2</sup>
Relación porosidad/tortuosidad	$\epsilon_{tao}$	0.0316	0.0316
Fración hueca malla entrada	$\epsilon$	0.824	0.824
Factor Bruggeman	Brug	epsilon <sup>1.5</sup>	0.74798
Kw a 43°C=3.6284e <sup>-14</sup>	$K_w$	3.6284 x10 <sup>-14</sup>	3.6284E-14
Densidad agua 43 °C	rho	992.0098231 [kg/m <sup>3</sup> ]	992.01 kg/ m <sup>3</sup>
Concentración agua a 43 °C	H <sub>2</sub> O	$\rho / M_{agua}$	55065 mol/ m <sup>3</sup>
Permeabilidad malla entrada	k	3.242678 x10 <sup>-9</sup> [m <sup>2</sup> ]	3.2427 x10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup>
Coefficiente de arrastre para modelo Brinkman	$C_f$	0.594876*1.75/ (150* $\epsilon^3$ ) <sup>2</sup>	0.11364
Densidad NaCl 0.25M 43°C	$\rho_{NaCl}$	999.88[kg/m <sup>3</sup> ]	999.88 kg/ m <sup>3</sup>
Viscosidad NaCl 0.25M 43°C	$\mu_{NaCl}$	0.000619[Pa*s]	6.19 x10 <sup>-4</sup> Pa.s
Densidad HCl 0.25M 43°C	$\rho_{HCl}$	996.33[kg/m <sup>3</sup> ]	996.33 kg/ m <sup>3</sup>
Viscosidad HCl 0.25M 43°C	$\mu_{HCl}$	0.00064125[Pa*s]	6.4125 x10 <sup>-4</sup> Pa*s
Densidad NaOH 0.25M 43°C	$\rho_{NaOH}$	1002.6[kg/m <sup>3</sup> ]	1002.6 kg/ m <sup>3</sup>
Viscosidad NaOH 0.25M 43°C	$\mu_{NaOH}$	0.000648945[Pa*s]	6.4895 x10 <sup>-4</sup> Pa*s
Masa molar agua	$M_{agua}$	18.01528[g/mol]	0.018015 kg/mol
Flujo	Flujo	20[L/h]* $\rho$	0.0055112 kg/s
Concentración de referencia	$C_{ref}$	1[M]	1000 mol/ m <sup>3</sup>

Para poder realizar los estudios de Dinámica Computacional de Fluidos (CFD, por sus siglas en inglés) de la celda de electrodiálisis se siguieron los siguientes pasos. Primero, se tomaron las medidas pertinentes de las membranas FUMATECH FT-ED-100-3-10 (figura 2.8).



**Figura 2.8. Membrana de intercambio iónico de la marca comercial FUMATECH.**

Para la simulación en 2D se utilizó el software COMSOL MULTIPHYSICS.

Al iniciar el software aparecieron dos opciones: asistente de modelo y modelo en blanco, se eligió la primera opción.

Después se procedió a elegir la dimensión del espacio que se utilizaría en la simulación, en este caso fue la 2D.

En la siguiente pantalla se requería elegir la física que regiría la simulación, para este caso se eligieron dos opciones, con su respectiva subárea:

- Electroquímica → Distribución de corriente primaria y secundaria.  
→ Distribución de densidad de corriente terciaria, Nernst Planck
- Flujo de fluidos → Flujo de fluidos en medios porosos y superficies  
→ Ecuación de Brinkman

Todos los estudios se hicieron en un estado estacionario. Una vez que se eligió la física el programa abrió una nueva página en donde se podía construir el modelo. Primero que nada, se ingresaron la densidad, conductividad, coeficiente de difusión, temperatura, fracción de espacios vacíos, entre otros para poder simular. En la sección de geometría se dio click izquierdo para desplegar una lista de opciones para posteriormente elegir “*Rectangular*”. Se insertaron 5 rectángulos con las siguientes medidas:

**Tabla 2.2 Dimensiones de los compartimentos y membranas para una unidad repetitiva de la celda de electrodiálisis.**

Nº	Ancho	Altura	X	y
1	$W_{ch} * 3 + 2 * W_m + 2 * W_{bm} + W_{bj}$	L	0	0
2	$W_{ch} * 2 + 2 * W_m + 2 * W_{bm} + W_{bj}$	L	$W_{ch} / 2$	0
3	$W_{ch} * 2 + 2 * W_{bm} + W_{bj}$	L	$W_{ch} / 2 + W_m$	0
4	$2 * W_{bm} + W_{bj}$	L	$W_{ch} / 2 + W_m + W_{ch}$	0
5	$W_{bj}$	L	$W_{ch} / 2 + W_m + W_{ch} + W_{bm}$	0

Se finalizó uniendo todos los rectángulos.

Una vez que se tuvo el diseño de la unidad repetitiva, se procedió a desarrollar la física elegida previamente, comenzando con la ecuación de Brinkman:

Se dio click izquierdo sobre la “*Ecuación de Brinkman*” para desplegar las opciones de esta física, y se eligieron las siguientes:

- Propiedades del fluido y la matriz (se eligió 3 veces esta opción).
- Valores iniciales.
- Pared
- Entrada.
- Salida
- Simetría.

En cada una de las opciones elegidas se ingresaron los valores y/o condiciones en las que trabajaría la unidad repetitiva (presión, concentración de iones, temperatura, coeficiente de difusión, etc.)

Mientras que las opciones a elegir para la física de “*Electroquímica*”, para los compartimentos, fueron:

- Electrolito.
- Sin flujo.
- Aislamiento.

- Valores iniciales
- Potencial del electrolito.
- Flujo de entrada.
- Flujo saliente.
- Contorno de membrana de intercambio iónico (una para la membrana catiónica y otra para la membrana aniónica, en el caso del compartimento de NaCl).
- Densidad de corriente de electrolito.
- Concentración.

Cabe resaltar que cada uno de los compartimentos de la unidad repetitiva (NaCl, NaOH y HCl) fue un estudio de distribución de corriente terciaria (tcd, de acuerdo con la nomenclatura que maneja Comsol). Para los compartimentos de HCl y NaOH no se requiere el apartado de densidad de corriente de electrolito.

También se utilizó el apartado de tcd para la simulación de la unión bipolar en la membrana bipolar, en la cual se lleva a cabo la disociación o formación de agua, dependiendo de si la unidad repetitiva está trabajando a una densidad de corriente positiva (carga) o una negativa (descarga).

Mientras que todas las membranas (CEM, AEM, BAEM, BCEM) que están presentes dentro de la UR, estuvieron regidas por la distribución de corriente secundaria. Por último, se hizo el mallado de la unidad repetitiva, el cuál fue más fino en las zonas donde se unían los compartimentos con las membranas de intercambio iónico y se procedió a calcular el modelo.

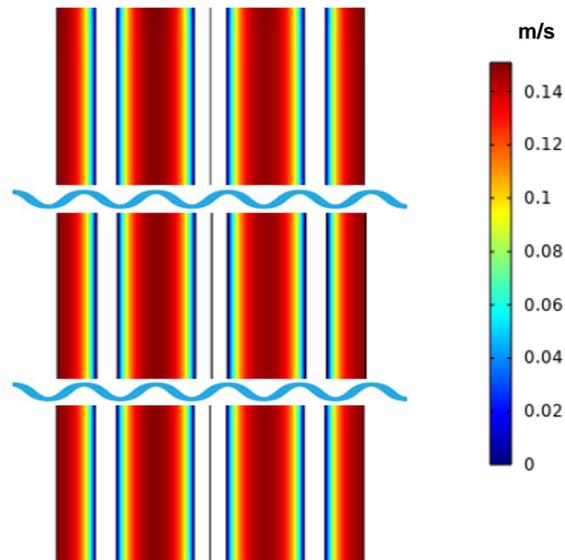
### 3. Resultados y Discusión

#### 3.1. Velocidad

El perfil de velocidad<sup>9</sup>(flujo) obtenido a partir del modelo de Brinkman dentro de los compartimentos de la celda es parecido al que ocurre dentro de una tubería; donde la velocidad del fluido es 0 cuando este entra en contacto con las paredes, que en este caso son las membranas, debido a que hay fricción entre ambos.

El punto de velocidad máxima del fluido es 0.14 m/s, y esta se alcanza en la parte central del compartimento, y la velocidad va disminuyendo hacia las membranas; es decir, que la distribución de velocidad es simétrica dentro de los compartimentos de la celda. El perfil de velocidad promedio es simétrico, pero cambia a lo largo del eje y.

En la figura 3.1 se puede observar el perfil de velocidad a lo largo de la celda, esta figura se divide en tres partes (de abajo hacia arriba): la entrada a la celda, a la mitad(L/2) y a la salida de esta.

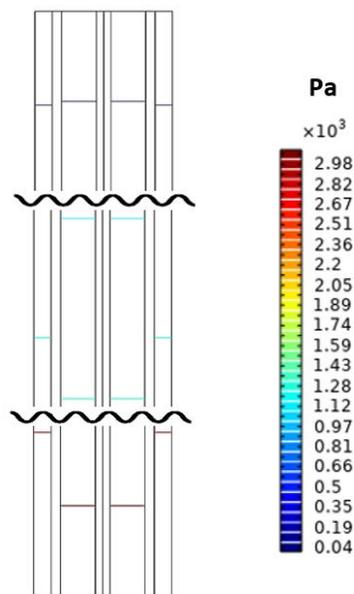


**Figura 3.1. Velocidad dentro de la celda de electrodiálisis en m/s, corte arriba, en medio y debajo (a Q=20 LPH, T= 316.15 K y C=0.25 M).**

<sup>9</sup> Se refiere a la distribución de la velocidad dependiente de la ubicación en una sección transversal.

### 3.2. Presión

En la figura 3.2 se observa la presión existente a lo largo de la celda. La presión de entrada a la celda, en el primer corte (de abajo hacia arriba), es de  $2.98 \times 10^3$  Pa, mientras que la presión observada antes de la salida, para el último corte, es de  $0.04 \times 10^3$  Pa cabe resaltar que una de las condiciones de salida es que la presión de salida -para toda la celda- sea igual a 0. La caída de presión dentro de la celda se debe a la fricción que existe entre el fluido y las paredes sólidas de la malla entretejida y membranas. Esta es una caída de presión por pérdidas mayores, las cuales se deben al rozamiento de un flujo completamente desarrollado que pasa a través de segmentos del sistema con área de sección transversal constante.

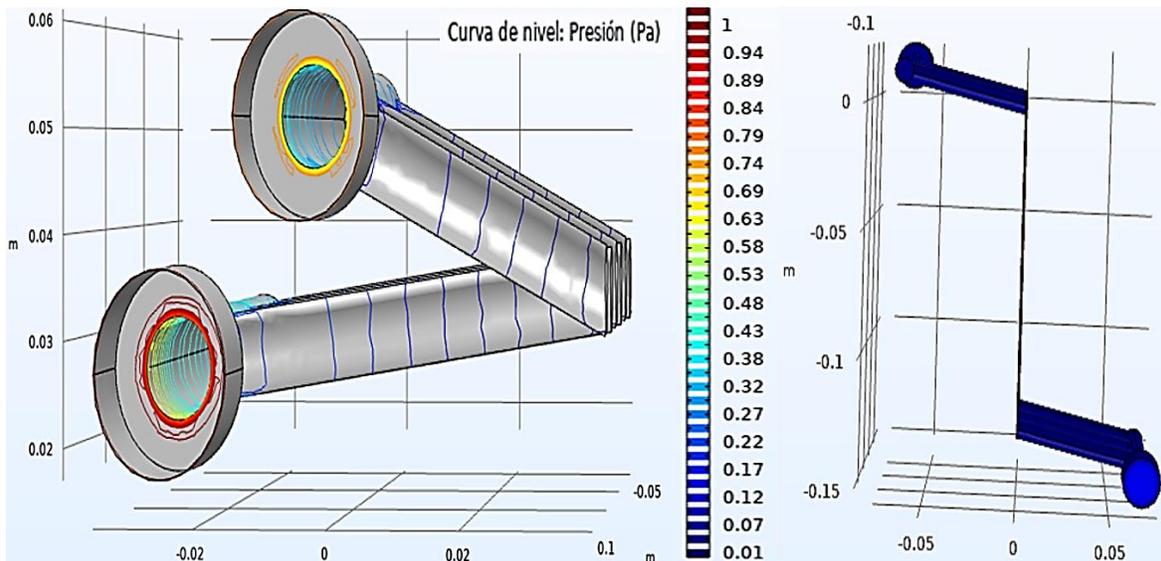


**Figura 3.2. Presión dentro de la celda de electrodiálisis en Pa, corte arriba, en medio y debajo (a  $Q=20$  LPH,  $T= 316.15$  K y  $C=0.25$  M).**

Por otro lado, se puede apreciar que la presión en cada uno de los compartimientos de la celda es diferente; en los compartimientos del NaCl (extremos) la presión es mayor a la que existe dentro del compartimiento de la base y el ácido, esto se debe posiblemente a diferencias en las propiedades de las soluciones de cada compartimiento.

Ahora bien, esta pérdida de presión solo es dentro de la celda, sin embargo, en la operación real también se tiene que tomar en cuenta la caída de presión dentro de los cabezales y sub-

cabezales, los cuales llevan el fluido (soluciones) desde los recipientes que contienen las soluciones hacia la celda y hasta la salida de esta con ayuda de cuatro bombas -una por cada solución: NaOH, HCl, NaCl y la solución de enjuague-, estos cabezales se encuentran inclinados dentro de la celda como se puede apreciar en la figura 3.3 a).



**Figura 3.3. a) Inclinación de los cabezales que alimentan a los compartimentos de la celda, b) Presión dentro de los cabezales (a  $Q=20$  LPH,  $T= 316.15$  K y  $C=0.25$  M).**

Esta inclinación y el cambio de dirección del flujo influyen en la caída de presión debido a que se considera que son pérdidas menores. En la figura 3.3 b), se observa que la presión máxima que puede alcanzar la solución a la entrada del cabezal es de 0.89 Pa, sin embargo, esta presión continúa disminuyendo a lo largo del cabezal y sub-cabezales hasta una presión de entrada a los compartimentos de 0.07 Pa, para una alimentación de 20L/h.

A medida que aumenta la pérdida de presión, también incrementa la energía requerida por las bombas del sistema para compensarla, lo cual lleva a mayores costos de operación.

### 3.3. Densidad de disipación de potencia total

El calor se transfiere de una zona a otra básicamente por tres mecanismos: conducción, convección y radiación. La conducción es la difusión del calor dentro de un medio material sin que haya desplazamiento de materia, esta predomina en los sólidos. La convección consiste en la propagación del calor por desplazamiento de porciones de materia a distinta temperatura, se puede realizar por cambios de densidad, esta predomina en líquidos y gases. La radiación es la emisión de energía en forma de ondas electromagnéticas de diferentes longitudes de onda, se presenta en su mayoría en gases. En la mayoría de los casos la propagación se produce por más de un mecanismo.

En la figura 3.4 se observa que la densidad de disipación de potencia dentro de la celda va en aumento conforme las soluciones, que están a una  $T=40^{\circ}\text{C}$ , pasan a través de esta. La disipación ocurre en la región en la que se encuentran la membrana y la solución en contacto. La densidad más pequeña, que es de  $1 \text{ W/m}^3$ , se presenta principalmente cerca de la membrana bipolar, sin embargo, esto también ocurre del lado de la membrana aniónica que está en contacto con la solución de NaCl, mientras que el lado que está en contacto con la solución de HCl alcanza una disipación máxima de  $2 \text{ W/m}^3$  casi al final de la celda.

Por otro lado, la densidad de disipación máxima ocurre en los contornos de la membrana catiónica en donde la disipación aumenta de  $1.4 \text{ W/m}^3$  a  $2 \text{ W/m}^3$  y, en general, la disipación de potencia se mantiene en  $1.7 \text{ W/m}^3$ .

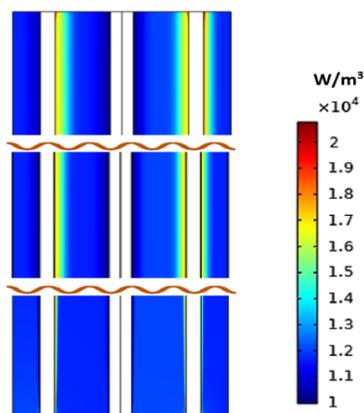


Figura 3.4. Densidad de disipación de potencia total dentro de la celda de electrodiálisis en  $\text{W/m}^3$ , corte arriba, en medio y debajo (a  $Q=20 \text{ LPH}$ ,  $T= 316.15 \text{ K}$  y  $C=0.25 \text{ M}$ ).

### 3.4. Concentración

La concentración dentro de la celda varía a lo largo de la celda a partir de la concentración inicial de  $250 \text{ mol/m}^3$  (figura 3.5). En los compartimentos de la solución de NaCl se tiene la concentración máxima desde la entrada de la celda y comienza a variar a lo largo de la misma en la región que está cerca de la membrana aniónica (AEM-NaCl) hasta una concentración de aproximada de  $280 \text{ mol/m}^3$ . Mientras que la solución de NaCl cercana a la membrana catiónica (CEM-NaCl) alcanza una concentración mínima de  $250 \text{ mol/m}^3$ . Las condiciones de entrada son de 20 LPH, concentración de  $250 \text{ mol/m}^3$  para todas las soluciones, densidad de corriente  $200 \text{ A/m}^2$  y una temperatura de  $316.15 \text{ K}$ .

Ahora bien, la región AEM-HCl varía de una concentración de  $250 \text{ mol/m}^3$  (a la entrada de la celda) hasta  $295 \text{ mol/m}^3$  (a la salida), y en la región CEM-NaOH la concentración comienza en  $250 \text{ mol/m}^3$  y alcanza un valor de  $300 \text{ mol/m}^3$ . Por otro lado, tanto la región BM-NaOH como la región BM-HCl, alcanza una concentración máxima de  $260 \text{ mol/m}^3$ .

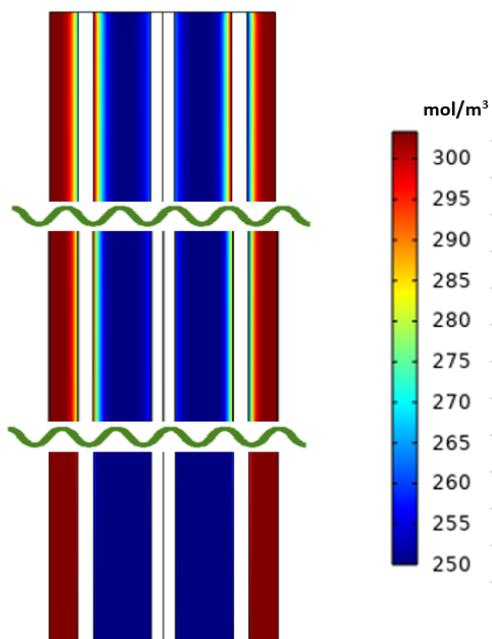


Figura 3.5. Concentración dentro de la celda de electrodiálisis en  $\text{mol/m}^3$ , corte arriba, en medio y abajo (a  $Q=20 \text{ LPH}$ ,  $T= 316.15 \text{ K}$  y  $C=0.25 \text{ M}$ ).

### 3.5. Perfil de Concentración

El perfil de concentración de iones a una altura de  $L/2$  en cada uno de los compartimientos de la celda de electrodiálisis con membrana bipolar se muestra en las figuras 3.6 y 3.7. Los cálculos se hicieron a una temperatura de  $40^{\circ}\text{C}$ , una concentración de la disolución de entrada de  $250\text{ mol/m}^3$  y diferentes densidades de corriente. Los resultados obtenidos durante la etapa de carga de la batería se pueden apreciar en la figura 3.6. Mientras que el perfil de concentración durante la descarga de la celda se puede apreciar en la figura 3.7.

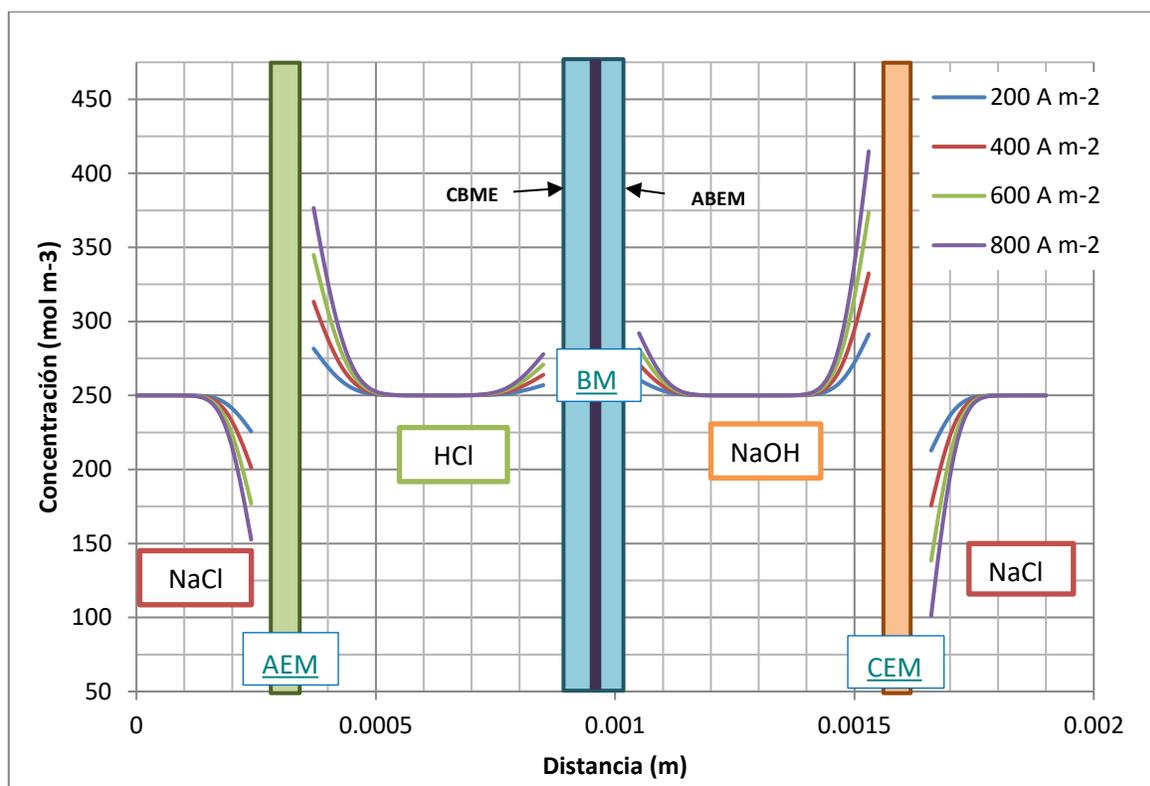
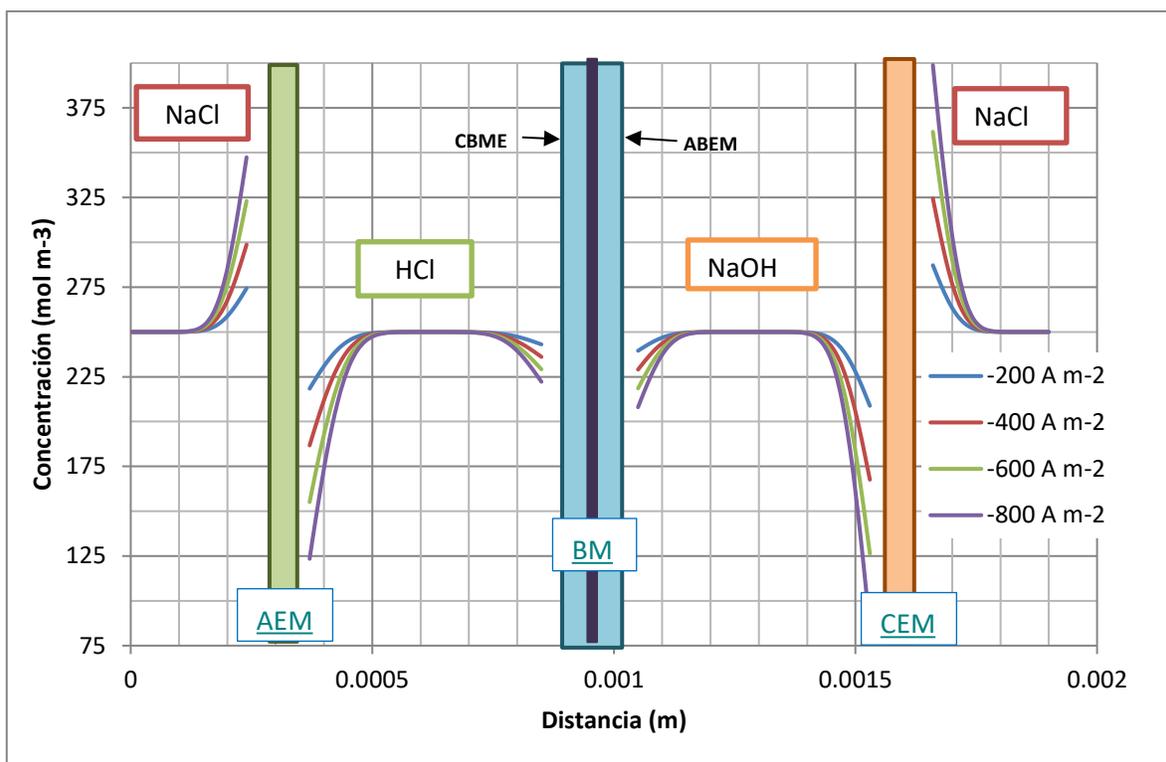


Figura 3.6 Perfil de concentración de una celda de electrodiálisis con membrana bipolar durante la carga en la sección transversal a una altura de  $L/2$  (a  $Q=20\text{ LPH}$ ,  $T= 316.15\text{ K}$  y  $C=0.25\text{ M}$ ).

Durante la carga, los iones  $\text{H}^+$  y  $\text{OH}^-$  generados en la unión bipolar de la membrana se transportan a los compartimientos de HCl y NaOH a través de la membrana aniónica y catiónica de la membrana bipolar, respectivamente.

Esto provoca un incremento de la concentración de iones en la región del electrolito cercana a la membrana bipolar, este incremento es directamente proporcional a la densidad de

corriente, es decir, entre más grande sea el valor de la densidad de corriente la concentración de los iones será mayor. Se puede observar que a una misma densidad de corriente la concentración de iones en el compartimento de NaOH es mayor que en el de HCl, esto se debe a que existe una mayor movilidad en los iones  $H^+$  en comparación con los iones  $OH^-$ .



**Figura 3.7** Perfil de concentración de una celda de electrodiálisis con membrana bipolar durante la descarga en la sección transversal a una altura de  $L/2$  ( $Q=20$  LPH,  $T= 316.15$  K y  $C=0.25$  M).

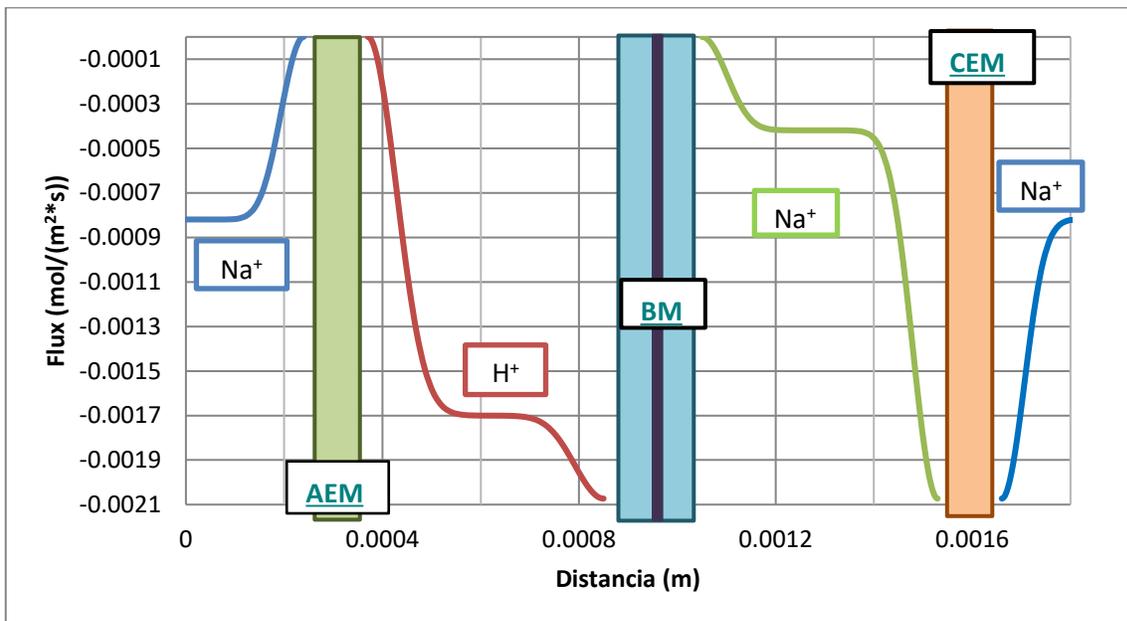
Mientras que a la descarga el proceso se invierte, es decir, que la concentración de los iones  $H^+$  y  $OH^-$  presentes en sus respectivos compartimentos disminuye debido a que estos se transportan hacia la unión bipolar donde son neutralizados y forman  $H_2O$ . Entre mayor sea la densidad de corriente aplicada a la celda de electrodiálisis la concentración de los iones en la región cercana a la membrana bipolar será menor.

### 3.6 Flux

Como se mencionó anteriormente, dentro de la unidad repetitiva (UR) de la celda de electrodiálisis ocurren ciertos procesos de transferencia (difusión, migración y convección), en los que se establece el movimiento de masa en una o varias direcciones bajo la acción de una fuerza impulsora, a esto se le conoce como flux.

La difusión como la convección pueden contribuir al transporte de iones en la membrana, pero su efecto será pequeño en comparación con la migración (electromigración) cuando la fuerza impulsora es el potencial eléctrico. En las figuras siguientes solo se tomaron en consideración dos de los tres mecanismos de transferencia de masa más comunes: difusión y migración, debido a que la transferencia de masa por convección dentro de la UR es muy pequeña por lo que esta se puede despreciar.

En la figura 3.8, se ilustra el flux total de los cationes ( $\text{Na}^+$  y  $\text{H}^+$ ) de cada una de las soluciones dentro de la UR en su compartimento correspondiente a la carga. Se observa que el flux total de los cationes permanece constante en el centro del compartimento y a medida que estos se van acercando a las membranas de intercambio iónico tiende a disminuir o aumentar su ídem.

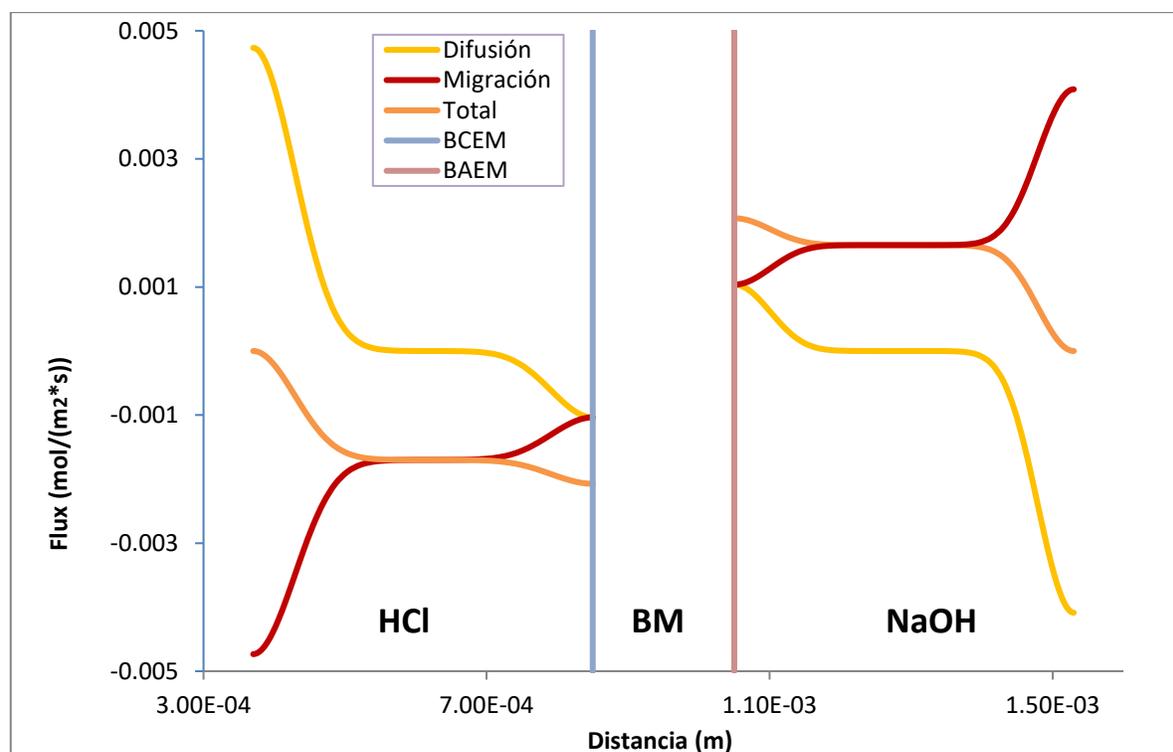


**Figura 3.8** Flux total de cationes de una unidad repetitiva con membrana bipolar durante la carga en la sección transversal a una altura de  $L/2$  (a  $200 \text{ A}/\text{m}^2$ ,  $Q=20 \text{ LPH}$ ,  $T=316.15 \text{ K}$  y  $C=0.25 \text{ M}$ ).

En la figura 3.9 se observan tanto el compartimento de HCl como el de NaOH separados únicamente por la membrana bipolar. En cada uno de estos compartimentos se aprecia el flux de difusión y el de migración, así como, el flux total (que es la suma de ambos fluxes) de los iones  $H^+$  y  $OH^-$ , respectivamente.

El flux de difusión se refiere al movimiento que realizan los iones debido a una diferencia (gradiente) de concentración dentro de la solución; mientras que el flux de migración es el movimiento efectuado por los iones debido a un gradiente de potencial eléctrico.

En el compartimento de HCl el flujo de difusión de los iones  $H^+$  disminuye conforme estos se acercan a la capa catiónica de la membrana bipolar (BCEM), mientras que el flux de migración incrementa conforme se acerca a esta capa y el flux total disminuye desde 0 hasta  $-0.0011 \text{ mol/ m}^2 \cdot \text{s}$ . En el compartimiento de NaOH sucede lo contrario, el flux de difusión incrementa mientras que el flux de migración disminuye y el flux total aumenta de 0 a  $0.0011 \text{ mol/ m}^2 \cdot \text{s}$  conforme los iones  $OH^-$  se acercan a la capa aniónica de la membrana bipolar.



**Figura 3.9 Flux de difusión, migración y total para el compartimento de HCl y NaOH para una Unidad Repetitiva de la celda de electrodiálisis (a  $Q=20$  LPH,  $T= 316.15$  K y  $C=0.25$  M).**

Tao Luo et al., reporta que el cambio general de la permeabilidad depende del grosor de la capa limite, no obstante, la selectividad iónica está determinada tanto por la membrana como por las condiciones de contorno. Aunque, cabe resaltar que la permeabilidad de las IEM es normalmente alta cuando la concentración de la carga fija en la membrana es menor que la del electrolito externo. Para las baterías de flujo el transporte selectivo de iones  $H^+$  y  $OH^-$  a través de las membranas es de suma importancia.

### 3.7 Potencial de carga y descarga

En la figura 3.10 se muestra el potencial eléctrico en una sección transversal a la mitad de la altura de la celda de electrodiálisis, a una concentración de  $250 \text{ mol/m}^3$ , un flujo de  $20 \text{ L/min}$ , una temperatura de  $43^\circ\text{C}$  y una densidad de corriente de  $0 \text{ A/m}^2$ , esto con el fin de conocer el voltaje de corriente cero (ZCV, por sus siglas en inglés) de la celda. Dando como resultado un  $ZCV=0.767 \text{ V}$ .

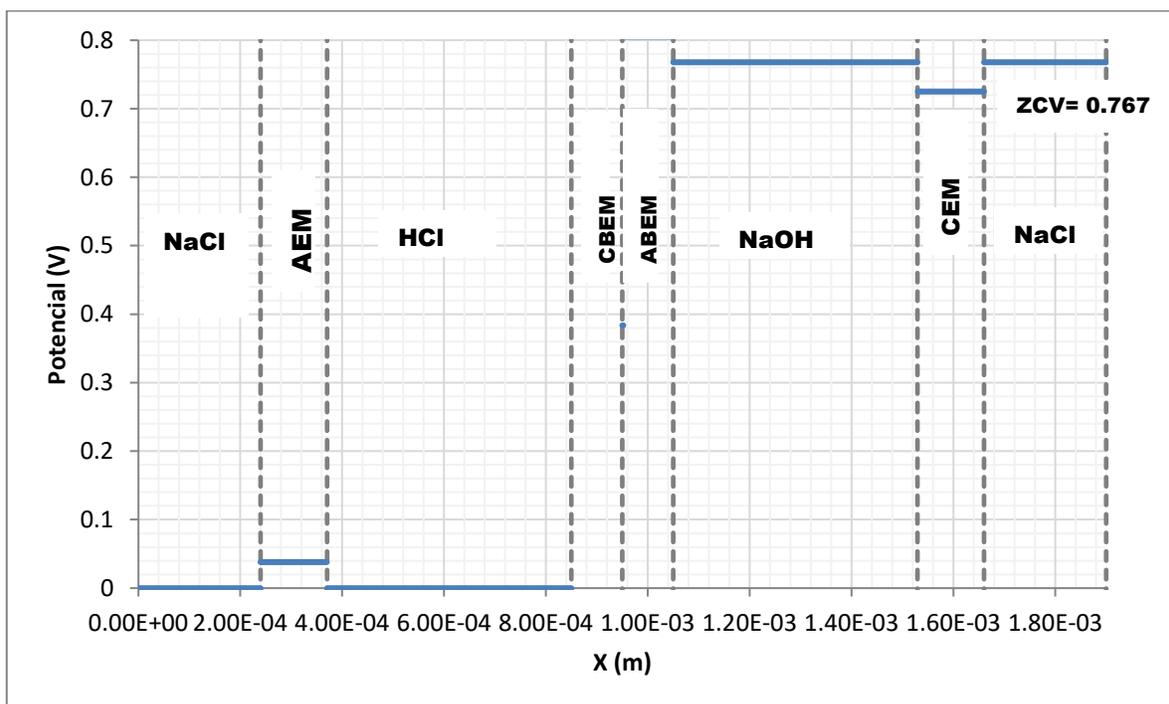
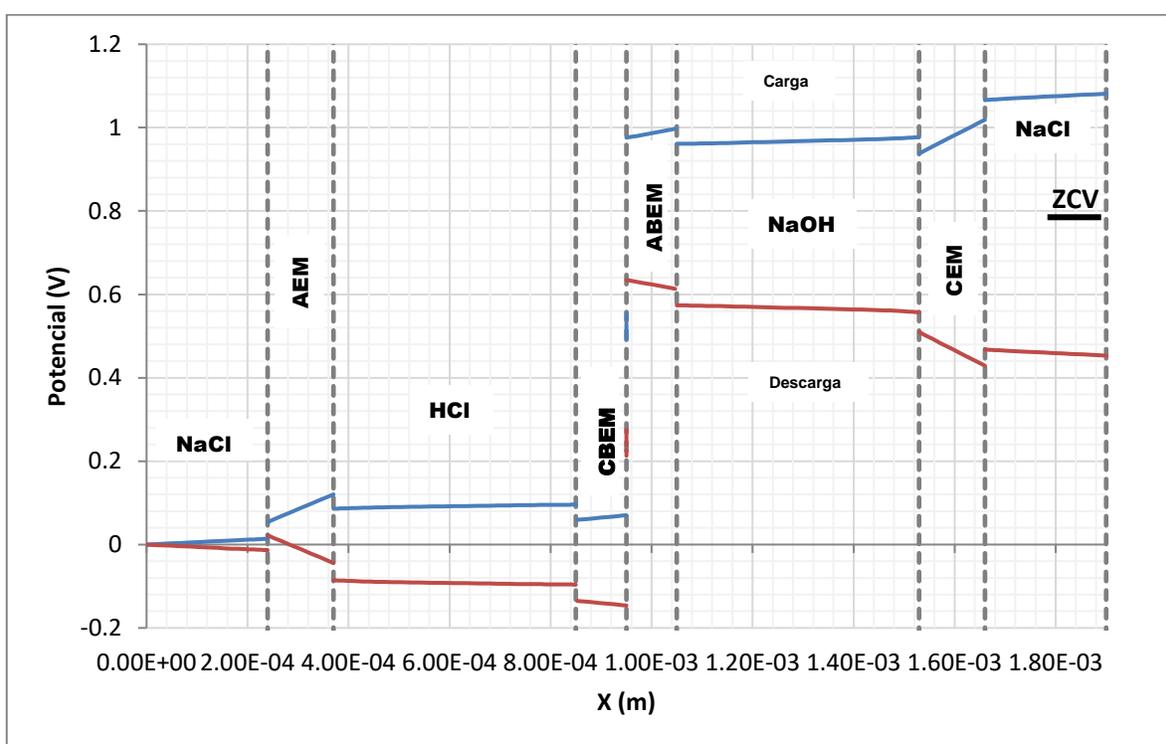


Figura 3.10. Distribución del potencial eléctrico en la sección transversal de la celda a una densidad de corriente  $0 \text{ A/m}^2$  y una concentración de HCl, NaOH y NaCl de  $250 \text{ mol/m}^3$ . (a  $Q=20 \text{ LPH}$ ,  $T= 316.15 \text{ K}$  y  $C=0.25 \text{ M}$ )

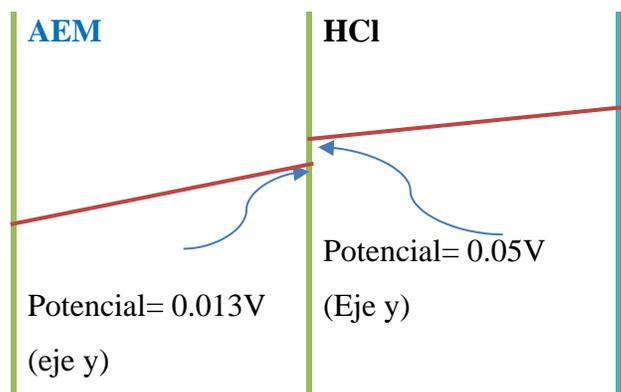
Mientras que, el potencial eléctrico de la celda unitaria a una densidad de corriente de 200 A/m<sup>2</sup> y una concentración de 250 mol/m<sup>3</sup> para todas las soluciones se puede observar en la figura 6.9, en esta se ven los compartimentos de NaCl, HCl y NaOH, así como las membranas de intercambio iónico: AEM, CEM y BM (con su capa aniónica y catiónica, CBEM y ABEM, respectivamente).

El potencial obtenido durante la carga de la celda se encuentra representado por la línea superior en la figura 3.11, mientras que el potencial de descarga es la línea inferior.



**Figura 3.11. Distribución del potencial eléctrico en la sección transversal de la celda a una densidad de corriente 200 A/m<sup>2</sup> y una concentración de HCl, NaOH y NaCl de 250 mol/m<sup>3</sup>. — carga y — descarga (a Q=20 LPH, T= 316.15 K y C=0.25 M).**

La sumatoria de los potenciales de Donnan obtenida para esta densidad de corriente es de 0.786. Este valor se obtuvo por medio de la sumatoria de las diferencias de potencial entre las membranas y los compartimentos, como se muestra en la tabla 6.1, cada diferencia fue calculada entre membranas y compartimentos a lo largo de un corte transversal a la mitad de la altura de la celda (figura 3.12).



La diferencia entre ambos potenciales se conoce como potencial de Donnan= **0.037 V**.

**Figura 3.12.** Potencial de Donnan en la sección transversal del primer compartimento de la celda a una densidad de corriente 200 A/m<sup>2</sup> y una concentración de 250 mol/m<sup>3</sup> a la carga.

**Tabla 3.1 Potenciales de Donnan para todos los componentes de la celda de electrodiálisis**

(densidad de corriente de corriente 200 A/m<sup>2</sup> y una concentración de HCl, NaOH y NaCl de 250 mol/m<sup>3</sup>).

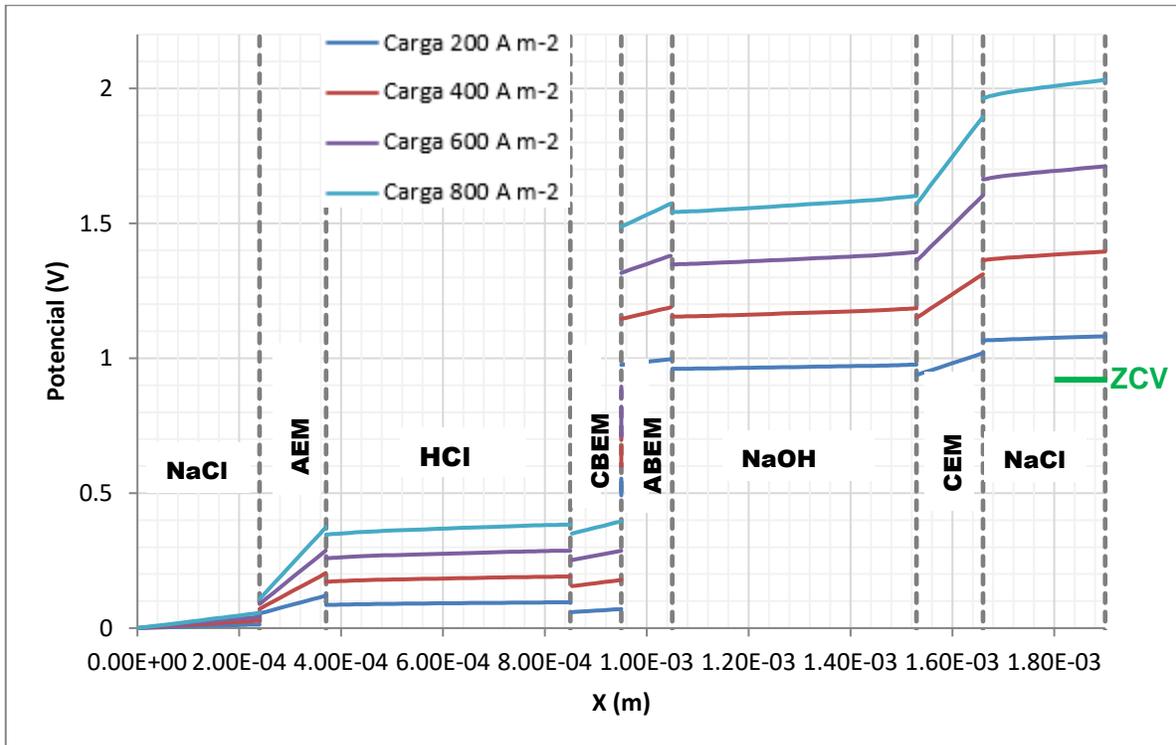
NaCl		AEM		HCl		CBEM		Unión Bipolar	
0	0.013	0.05	0.12	0.085	0.095	0.059	0.07	0.49	0.55
0.037		-0.035		-0.036		0.42			
ABEM		NaOH		CEM		NaCl		Σpotencial	
0.97	0.99	0.96	0.97	0.93	1.01	1.06	1.08		
0.42	-0.03		-0.04		0.05				<b>0.786</b>

Este cálculo proporciona un valor cercano al de ZCV de una celda, tanto este valor como el de ZCV difieren únicamente por algunas cifras significativas (0.019 V) y representa el voltaje adicional consumido debido a la polarización de concentración.

Como se puede observar en la figura 3.13, la diferencia de potencial de la unidad repetitiva (UR) es de 1.08 V, si a este potencial se le resta el ZCV nos da una diferencia de potencial de 0.313 V (1.08 V-0.767V). Este potencial que se encuentra por encima del potencial de

corriente cero es el necesario para mover los iones a través de las membranas y las soluciones (compartimentos) para un paso de carga a una densidad de corriente de  $200 \text{ A/m}^2$ .

Entre mayor sea la densidad de corriente proporcionada a la celda de electrodiálisis mayor será la diferencia de potencial (figura 3.13), y por consiguiente el potencial necesario para mover los iones a través de la celda.



**Figura 3.13. Distribución del potencial eléctrico en la sección transversal de la celda a diferentes densidades de corriente y una concentración de HCl, NaOH y NaCl de  $250 \text{ mol/m}^3$  (a  $Q=20 \text{ LPH}$ ,  $T=316.15 \text{ K}$ ).**

En la tabla 3.2 se muestra el voltaje de la UR de la celda de electrodiálisis a diferentes densidades de corriente, así como el voltaje necesario para mover los iones a través de esta.

**Tabla 3.2 Potencial de Voltaje a la salida de la celda de electrodiálisis a diferentes Voltajes.**

Densidad de corriente (A/m <sup>2</sup> )	ZCV Donnan (V)	ZCV a 0 A/m <sup>2</sup> (V)	Potencial de la UR (V)	Voltaje necesario para transportar iones a través de la celda (V)
200	0.786	0.767	1.081	0.314
400			1.395	0.628
600			1.711	0.944
800			2.031	1.264

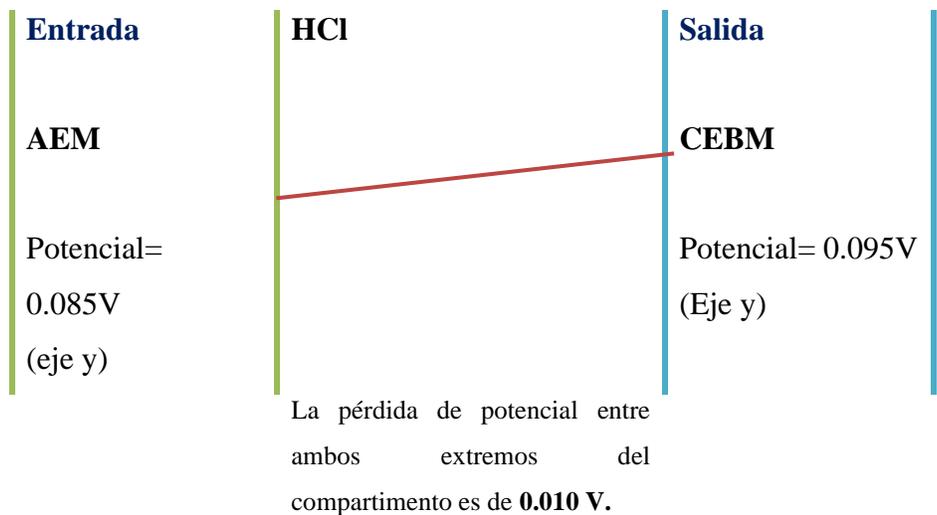
Como se señaló en la tabla 3.2, se requiere un sobre potencial debido a que dentro de la celda se tienen pérdidas óhmicas en las membranas y las soluciones de electrolitos y para compensar las pequeñas diferencias en los potenciales de Donnan que surgen de la polarización de concentración.

Durante la descarga también se requiere una diferencia del potencial respecto al ZCV para mover los iones a través de los componentes de la celda en la dirección opuesta. No obstante, esta diferencia es ligeramente mayor que la diferencia de potencial a la carga debido a que existen pequeños cambios en la conductividad de las soluciones y las membranas.

### 3.8 Pérdida de potencial

Dentro de la celda de electrodiálisis existe una pérdida de potencial por cada compartimento y membrana, en la tabla 3.3 se puede observar la diferencia de potencial que se tiene en cada uno de ellos de manera transversal a una distancia de  $L/2$  (figura 3.14).

En la tabla 3.3, se observa la pérdida de potencial existente para cada uno de los componentes de la celda en una sección transversal  $L/2$ , así como la sumatoria de todas estas pérdidas.



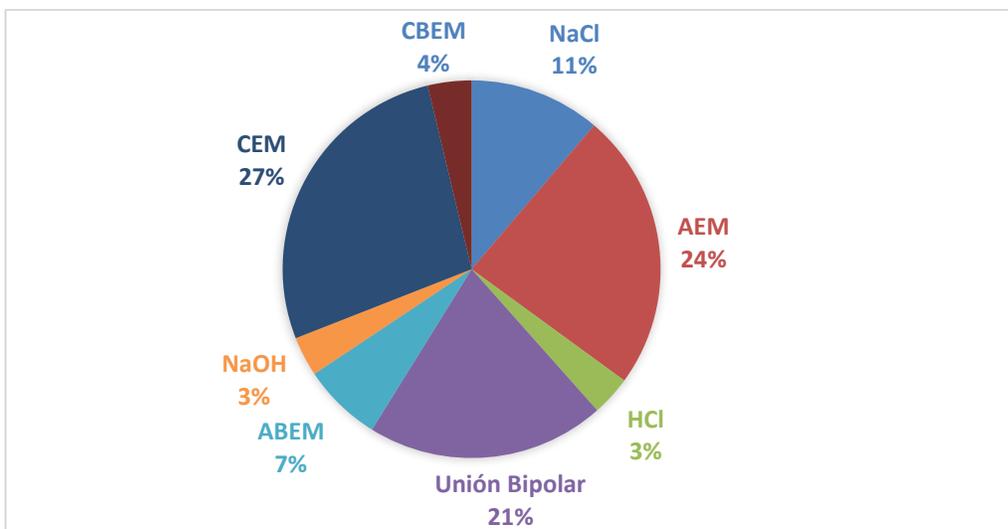
**Figura 3.14.** Pérdida de potencial en la sección transversal (L/2) del compartimento de HCl de la celda unitaria a una densidad de corriente 200 A/m<sup>2</sup> y una concentración de 250 mol/m<sup>3</sup> a la carga.

**Tabla 3.3. Pérdidas de potencial en los diferentes componentes de la celda de electrodiálisis**

(densidad de corriente de corriente 200 A/m<sup>2</sup> y una concentración de HCl, NaOH y NaCl de 250 mol/m<sup>3</sup>).

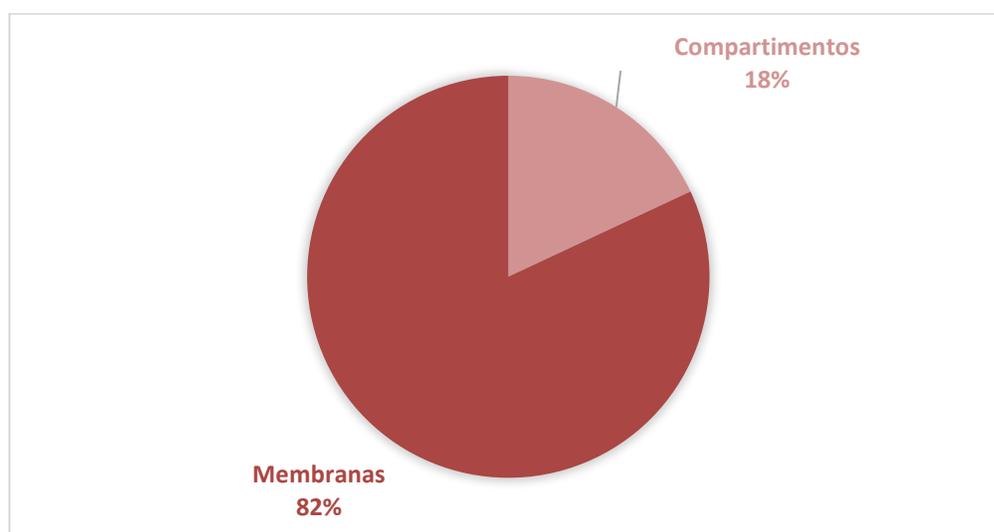
NaCl		AEM		HCl		CEBM		Unión Bipolar	
0	0.013	0.05	0.12	0.085	0.095	0.059	0.07	0.49	0.55
0.013		0.07		0.010		0.011		0.06	
ABEM		NaOH		CEM		NaCl		Σpotencial	
0.97	0.99	0.96	0.97	0.93	1.01	1.06	1.08		
0.02		0.01		0.08		0.02		<b>0.294</b>	

La sumatoria de todas las diferencias de potencial se traducen en la pérdida de potencial que existe a lo largo de la celda de electrodiálisis. En la figura 3.15, se muestra el porcentaje con el que contribuye cada componente de la celda a esta pérdida de potencial. Cabe resaltar que en el compartimento de NaCl de sodio se realizó la sumatoria de los dos compartimentos de la sal (izquierdo y derecho).



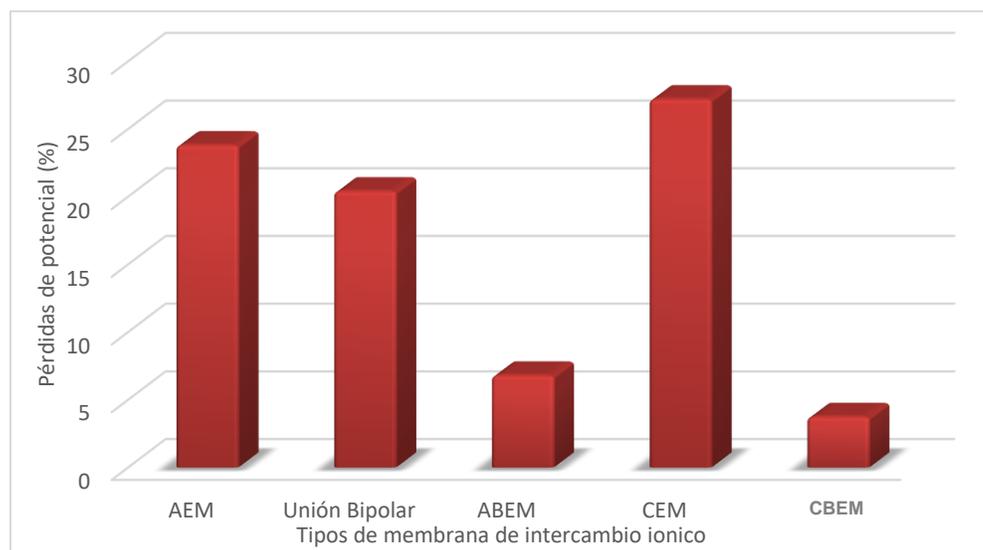
**Figura 3.15.** Pérdidas de potencial de cada uno de los componentes de la celda de electrodiálisis a una densidad de corriente  $200 \text{ A/m}^2$  y una concentración de HCl, NaOH y NaCl de  $250 \text{ mol/m}^3$ .

Estas pérdidas de potencial van desde  $0.01 \text{ V}$  que equivale al 3% del total en el caso de los compartimentos de NaOH y HCl y hasta  $0.08 \text{ V}$  lo cual equivale al 27% del total para la membrana catiónica de intercambio iónico. Con estos datos se puede apreciar que la mayor parte de las caídas de potencial dentro de la celda se llevan en las membranas de intercambio iónico con un 82% (figura 3.16).



**Figura 3.16.** Pérdidas de potencial de los compartimentos y las membranas de intercambio iónico a una densidad de corriente  $200 \text{ A/m}^2$  y una concentración de HCl, NaOH y NaCl de  $250 \text{ mol/m}^3$ .

Ahora bien, la mayor pérdida (caída) de potencial ocurre en la membrana de intercambio catiónico (CEM) seguido de la membrana de intercambio aniónico (AEM), la unión bipolar, la membrana de intercambio aniónico bipolar y la membrana de intercambio catiónico bipolar (figura 3.17).



**Figura 3.17 Pérdidas de potencial de cada membrana de intercambio iónico densidad de corriente 200 A/m<sup>2</sup> y una concentración de HCl, NaOH y NaCl de 250 mol/m<sup>3</sup>**

No obstante, si se considera como un todo a la membrana bipolar (Unión bipolar, ABEM y CEBM), se observa que el porcentaje con el que contribuye a la caída de potencial es de un 51% sobre el total, el cual equivale a 0.091 V.

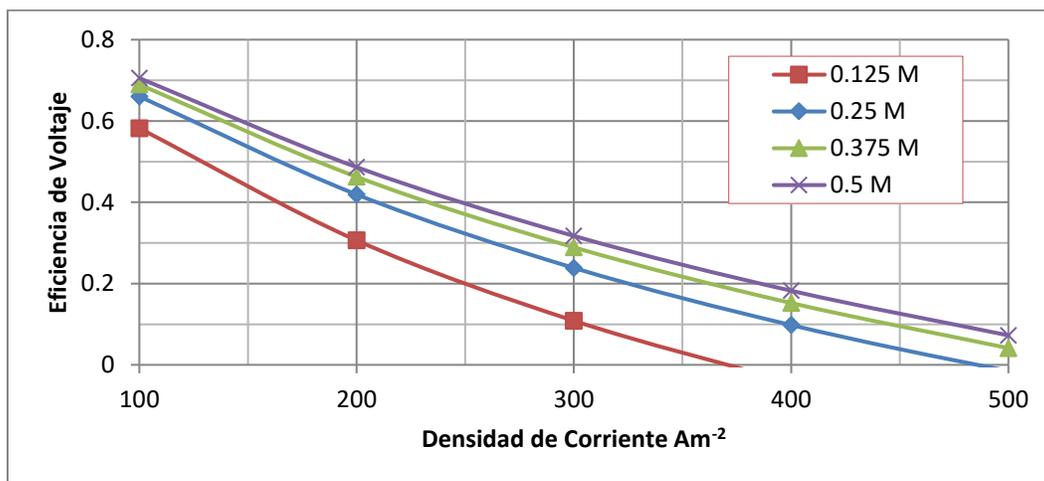
### 3.9 Eficiencia de voltaje

Para saber cuál es la eficiencia de voltaje de la celda esta se simuló en un rango de densidad de corriente de 100 A/m<sup>2</sup> hasta 500 A/m<sup>2</sup>. A densidades de corriente superiores, la celda de electrodiálisis necesita un mayor sobrepotencial para poder contrarrestar la caída de potencial provocando una baja eficiencia.

Por cada densidad de corriente se cambió la concentración de las soluciones dentro de los compartimentos desde 0.125 mol/m<sup>3</sup> hasta 0.5 mol/m<sup>3</sup> (M). Los resultados reflejaron que existe una eficiencia de voltaje de, aproximadamente, 70% a una densidad de corriente de

100 A/m<sup>2</sup> y una concentración de 0.5 mol/m<sup>3</sup>. Cabe resaltar que tanto el flujo volumétrico como la temperatura de la celda no sufrió ninguna modificación.

En la figura 3.18, se puede observar que la densidad de corriente es inversamente proporcional a la eficiencia mientras que, la concentración de las soluciones es directamente proporcional a la eficiencia de voltaje, es decir, que al aumentar la concentración en las soluciones la eficiencia también aumenta.



**Figura 3.18** Eficiencia de voltaje de la celda de electrodiálisis a diferentes densidades de corriente y concentraciones en las soluciones a una temperatura de 316.15 K.

## CONCLUSIONES

A través de la ecuación de Brinkman para medios porosos se logró modelar una unidad repetitiva de la celda de electrodiálisis y así conocer el comportamiento de las soluciones dentro de esta, mediante características como lo son la velocidad y la presión.

El perfil de velocidad dentro de la celda es simétrico, alcanzando una velocidad máxima de 0.14 m/s en el centro de cada uno de los compartimentos y una velocidad de 0 cerca de las membranas; este es un perfil permanente porque no cambia en la dirección del flujo. El gradiente de la velocidad se debe a la fricción que existe entre las membranas y el fluido, este fenómeno también provoca una caída de presión a lo largo de la celda de electrodiálisis, la cual cambia en cada uno de los compartimentos de las soluciones debido a las diferentes propiedades ( $\rho$  y  $\mu$ ) de estas. Dentro de la unidad repetitiva existe una disipación de potencia total, que va en aumento conforme las soluciones pasan a través de esta; esta disipación es mayor en la región membrana-solución.

Con la distribución de la corriente secundaria y terciaria, se obtuvo un perfil de concentración para la carga y descarga de la celda de electrodiálisis, dichos perfiles muestran un aumento de la concentración ( $C > 400 \text{ mol/m}^3$ ) de los iones  $\text{H}^+$  y  $\text{OH}^-$  debido a la disociación del agua y una disminución de esta concentración ( $C < 125 \text{ mol/m}^3$ ) cuando estos iones son neutralizados al formar moléculas de agua; estas reacciones se llevan a cabo dentro de la unión bipolar.

Este gradiente de concentración está relacionado con el flujo de los iones, el cual se produce a través de la difusión y migración de estos iones a través de la unidad repetitiva. El flux (flujo de iones) está estrechamente relacionado con la permeabilidad de las membranas.

Por otro lado, se observó que los potenciales de Donnan dentro de la celda determinan el voltaje de corriente cero (ZCV). Las pérdidas de potencial ocurren en los compartimentos y membranas, cuando se le suministra una densidad de corriente a la unidad repetitiva. Los compartimentos contribuyen con un 18% de las pérdidas ( $\text{HCl}$ , 3%;  $\text{NaOH}$ , 3%;  $\text{NaCl}$ , 11%),

mientras que las membranas lo hacen con un 82% (*AEM*, 24%; *CEM*, 27%; *BM*: *ABEM*, 7%; *CBEM*, 4%; *unión bipolar*, 21%).

La sumatoria de estas pérdidas establece el potencial necesario para mover los iones a través de las membranas y los compartimientos. La densidad de corriente proporcionada a la celda de electrodiálisis es directamente proporcional a la diferencia de potencial, y por consiguiente el potencial necesario para mover los iones a través de la celda.

La eficiencia de la celda de electrodiálisis es determinada por factores como la concentración, la temperatura, la densidad de corriente suministrada y la permeabilidad de las membranas, ya que, esta determina la eficiencia culómbica y, en última instancia, la eficiencia energética de una batería de flujo.

Por último, el modelado y simulación son herramientas útiles para entender y comprender el funcionamiento de las baterías de flujo basadas en electrodiálisis y al mismo tiempo mejorar su diseño para poder desarrollar celdas que sean eficientes, de bajo costo y amigables con el ambiente.

## BIBLIOGRAFÍA

- Aguado, R., Casteleiro-Roca, J. L., Jove, E., Zayas-Gato, F., Quintián, H., & Calvo-Rolle, J. L. (2021). Hidrógeno y su almacenamiento: el futuro de la energía eléctrica. 10-53.
- Alotto, P., Guarnieri, M., & Moro, F. (2014). Redox flow batteries for the storage of renewable energy: A review. *Renewable and sustainable energy reviews*, 29, 325-335.
- Burheim, O. S., Seland, F., Pharoah, J. G., y Kjelstrup, S. (2012). Improved electrode systems for reverse electro-dialysis and electro-dialysis. *Desalination*, 285, 147-152.
- Coeuret, F. (1992). *Introducción a la ingeniería electroquímica*. Reverté, 205- 213.
- COMSOL Multiphysics ® v. 5.5. [www.comsol.com](http://www.comsol.com) COMSOL AB, Stockholm, Sweden.
- Culcasi, A., Gurreri, L., Zaffora, A., Cosenza, A., Tamburini, A., Cipollina, A., & Micale, G. (2020). Ionic shortcut currents via manifolds in reverse electro dialysis stacks. *Desalination*, 485, 114450.
- Gamuz, J. A. G. (2009). *Caracterización hidrodinámica y fenomenológica de membranas selectivas* (Doctoral dissertation, Universidad de Murcia).
- Guacaneme, J. A., Velasco, D., & Trujillo, C. L. (2014). Revisión de las características de sistemas de almacenamiento de energía para aplicaciones en micro redes. *Información tecnológica*, 25(2), 175-188.
- Gurreri, L., Tamburini, A., Cipollina, A., Micale, G., & Ciofalo, M. (2014). CFD prediction of concentration polarization phenomena in spacer-filled channels for reverse electro dialysis. *Journal of membrane science*, 468, 133-148.
- Hernández Márquez, J. S. (2002). *Monitoreo de la protección catódica a línea submarina No. 161 de 36" ø Rebombeo/Dos Bocas de la Región Marina Suroeste en la sonda de Campeche*.
- Kim, Y. y Logan, BE (2011). Producción de hidrógeno a partir de suministros inagotables de agua dulce y salada utilizando celdas de electrólisis y celdas de electrodiálisis inversa microbianas. *Actas de la Academia Nacional de Ciencias*, 108 (39), 16176-16181.
- Kishi, K., Shimotani, K., Miyahara, T., Hasegawa, S., y Nishihara, Y. (2008). U.S. Patent No. 7,432,013. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Luo, T., Abdu, S., & Wessling, M. (2018). Selectivity of ion exchange membranes: A review. *Journal of membrane science*, 555, 429-454.

- Luo, X., Wang, J., Dooner, M., & Clarke, J. (2015). Overview of current development in electrical energy storage technologies and the application potential in power system operation. *Applied energy*, 137, 511-536.
- Martínez L., Juan Carlos. (En proceso, 2023). Simulación CFD de compartimentos de una celda de electrodiálisis para el almacenamiento de energía. Tesis UNAM. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Mei, Y., & Tang, C. Y. (2018). Recent developments and future perspectives of reverse electro dialysis technology: A review. *Desalination*, 425, 156-174.
- Octaviano, C., Olivares, E., Ruiz, R., et al. (2020). Catálogo de Tecnologías de almacenamiento de energía. Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático, 42-67.
- Olivares Hernández, Roberto, (2004). Análisis del problema de Transporte de calor por convección natural entre un fluido y un medio poroso. Universidad Autónoma de México.
- Ortega, A., Arenas, L. F., Pijpers, J. J., Vicencio, D. L., Martínez, J. C., Rodríguez, F. A., & Rivero, E. P. (2022). Modelling water dissociation, acid-base neutralization, and ion transport in bipolar membranes for acid-base flow batteries. *Journal of Membrane Science*, 641, 119899.
- Pärnamäe, R., Gurreri, L., Post, J., van Egmond, W. J., Culcasi, A., Saakes, M., ... & Tedesco, M. (2020). The acid–base flow battery: Sustainable energy storage via reversible water dissociation with bipolar membranes. *Membranes*, 10(12), 409.
- Proyecto FSE. (9 de noviembre de 2016). Almacenamiento de energía, la revolución tecnológica silenciosa. Proyecto FSE. <https://www.proyectorfse.mx/2016/11/09/almacenamiento-energia-la-revolucion-tecnologica-silenciosa/>
- Schweber Bill. (12 de agosto de 2021). Is it again time for the flywheel-based energy storage systems? EDN. <https://www.edn.com/is-it-again-time-for-the-flywheel-based-energy-storage-systems/>
- Sector Electricidad. (16 de noviembre de 2016). ¿Cómo funciona una central hidroeléctrica de bombeo? Sector Electricidad. <https://www.sectorelectricidad.com/16510/como-funciona-una-central-hidroelectrica-de-bombeo/>
- Song, M. K., Park, S., Alamgir, F. M., Cho, J., & Liu, M. (2011). Nanostructured electrodes for lithium-ion and lithium-air batteries: the latest developments, challenges, and perspectives. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 72(11), 203-252.
- Tamburini, A., La Barbera, G., Cipollina, A., Ciofalo, M., & Micale, G. (2012). CFD simulation of channels for direct and reverse electro dialysis. *Desalination and Water Treatment*, 48(1-3), 370-389.

- Torres Rodríguez, L. M., Montes Rojas, A., Vázquez Rodríguez, G., & Pérez Díaz, E. (2019). Uso de curvas de polarización para entender el transporte de iones a través de una membrana de intercambio iónico. *Educación química*, 30(4), 6-15.
- Tufa, R. A., Pawlowski, S., Veerman, J., Bouzek, K., Fontananova, E., di Profio, G., y Curcio, E. (2018). Progress and prospects in reverse electro dialysis for salinity gradient energy conversion and storage. *Applied energy*, 225, 290-33.
- Veerman, J., Post, J. W., Saakes, M., Metz, S. J., y Harmsen, G. J. (2008). Reducing power losses caused by ionic shortcut currents in reverse electro dialysis stacks by a validated model. *Journal of Membrane Science*, 310(1-2), 418-430.
- Veerman, J., Saakes, M., Metz, S. J., y Harmsen, G. J. (2010). Reverse electro dialysis: evaluation of suitable electrode systems. *Journal of Applied Electrochemistry*, 40(8), 1461-1474.
- Vermaas, D. A., Veerman, J., y Saakes, M. (2015). U.S. Patent Application No. 14/387,621.
- Xia, J., Eigenberger, G., Strathmann, H., & Niekem, U. (2020). Acid-base flow battery, based on reverse electro dialysis with bi-polar membranes: Stack experiments. *Processes*, 8(1), 99.
- Zárate Morales, Epifanio, (1998), Estudio de líquidos entre una pared porosa y una impermeable. Universidad Autónoma de México.
- Zhu, X., Kim, T., Rahimi, M., Gorski, C. A., y Logan, B. E. (2017). Integrating Reverse-Electro dialysis Stacks with Flow Batteries for Improved Energy Recovery from Salinity Gradients and Energy Storage. *ChemSusChem*, 10(4), 797-803.