



SEP
SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO



GOBIERNO DEL
ESTADO DE MÉXICO



TECNOLÓGICO DE ESTUDIOS SUPERIORES DE ECATEPEC
DIRECCIÓN ACADÉMICA
DIVISIÓN DE INGENIERÍA QUÍMICA Y BIOQUÍMICA
MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

*Estudio de hidrodinámica en una Batería de Flujo Ácido-Base
mediante Dinámica Computacional de Fluidos (CFD): desarrollo de
una metodología para su escalamiento*

T E S I S

QUE COMO REQUISITO PARCIAL PARA
OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

PRESENTA

I.Bt. CÉSAR MORALES GONZÁLEZ

COMITÉ TUTORIAL

Dr. José Antonio Arcos Casarrubias, Director
Dr. Eligio Pastor Rivero Martínez, Codirector (FES-CI)
Dr. Gastón Martínez de Jesús, Asesor/revisor
Dr. William Sánchez Ortiz, Asesor/revisor

Ecatepec de Morelos, México, agosto de 2024



GOBIERNO DEL
ESTADO DE MÉXICO

DICTAMEN DE LIBERACIÓN DE
PROYECTO DE TESIS

FO-TESE-DA-90

TIT05-ANEXO PM



DIRECCIÓN ACADÉMICA
DIVISIÓN ACADÉMICA DE INGENIERÍA QUÍMICA Y BIOQUÍMICA
PROGRAMA DE POSGRADO: MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

Fecha: 06 DE AGOSTO DE 2024

LIC. MARICELA REYES ALONSO
Jefa de la Unidad de Registro y Certificación
Presente

Datos generales

Nombre del alumno:

MORALES

GONZÁLEZ

CÉSAR

Apellido paterno

Apellido materno

Nombres (s)

Matrícula: 202121534

PROYECTO: ESTUDIO DE HIDRODINÁMICA EN UNA BATERÍA DE FLUJO ÁCIDO-BASE MEDIANTE DINÁMICA COMPUTACIONAL DE FLUIDOS (CFD): DESARROLLO DE UNA METODOLOGÍA PARA SU ESCALAMIENTO

DIRECTOR: DR. JOSÉ ANTONIO ARCOS CASARRUBIAS

CO-DIRECTOR: DR. ELIGIO PASTOR RIVERO MARTÍNEZ (FES-CI)

Dictamen:

Con base en el registro No. 2 correspondiente al periodo escolar 2021-2 asignado al proyecto de tesis

Estudio de hidrodinámica en una Bateria de Flujo Ácido-Base mediante Dinámica Computacional de Fluidos (CFD): desarrollo de una metodología para su escalamiento

presentado por el alumno referido; y después de haber sido desarrolladas las actividades requeridas, el Comité Tutorial, conformado por los integrantes que firman al calce, ha determinado que SI (X) NO () han sido cubiertos en su totalidad los requisitos que permitan a esta División Académica liberar al alumno de los trámites académicos para tal efecto e iniciar el trámite de obtención de grado de maestría en la Unidad de Registro y Certificación de este Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec.

Observaciones:

Comité Tutorial

DR. GASTÓN MARTÍNEZ DE JESÚS

Asesor

DR. WILLIAM SÁNCHEZ ORTIZ

Asesor



DR. JOSÉ ANTONIO ARCOS CASARRUBIAS
Director

c.c.p. Director de Tesis
Alumno
Expediente

Elaboró: DR. MIGUEL ÁNGEL VACA HERNÁNDEZ	Revisó y validó: Mtro. JUAN CARLOS BRETÓN POZAS	Enterado: Mtro. JUAN CARLOS BRETÓN POZAS
 Coordinador de Posgrado	 Encargado del Despacho de los Asuntos de la División	 Director Académico

Dedicatorias

El presente trabajo es resultado del esfuerzo conjunto de mi familia. Agradezco mi madre que hasta sus posibilidades me apoyo económica y moralmente. Mi amada esposa también merece reconocimiento, no solo por alentarme, sino por compartir su tiempo sin reservas. Asimismo, quiero destacar el papel de mis hijas, a quienes he buscado inspirar en su desarrollo profesional.

Este logro también es un testimonio de la persona que me enseñó que el trabajo es fundamental para alcanzar buenos resultados en la vida. Mi padre me inculcó la importancia de esforzarme y buscar siempre superarme. Le estoy enormemente agradecido.

Agradecimientos

Quiero agradecer a todo el comité tutorial, así como a todos los profesores que me apoyaron para la elaboración de este proyecto. Por su esfuerzo y dedicación, que con sus conocimientos, experiencia y motivación se logró obtener la preparación académica necesaria para concluir satisfactoriamente con esta investigación.

Al Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec por brindarme la oportunidad y recursos necesarios para poder obtener un grado de preparación académica que me posiciona en un nivel educativo que me abrirá un campo laboral, científico y profesional más competitivo.

A las facilidades otorgadas por la FES Cuautitlán Campo No. 1 en Laboratorio de Experimental Multidisciplinario de Ingeniería Química. Así como a profesor Dr. Eligio Pastor Rivero.

RESUMEN

Una excelente opción para el almacenamiento de energía es la batería de flujo ácido-base (ABFB por sus siglas en inglés acid-base flow battery). Esta batería utiliza el proceso de electrodiálisis en membranas internas y su material reactivo consiste en una solución salina (regularmente cloruro de sodio (NaCl) a una concentración de 0.25 a 1 M), dependiendo del tipo y tamaño de celda con la que se trabaja. Además, estos productos son inofensivos para el medio ambiente y para los seres humanos. Sin embargo, se requiere mejorar la eficiencia energética y el rendimiento de estas baterías para poder utilizarlas de manera más efectiva.

En este trabajo, se llevó a cabo el modelado utilizando Dinámica Computacional de Fluidos (CFD por sus siglas en inglés Computational Fluid Dynamics) y la simulación de una ABFB a escala de laboratorio de la hidrodinámica de los fluidos de una celda conformada solo por un separador de membrana, con el objetivo de analizar el efecto del diseño de diferentes celdas en la caída de presión. El modelado se realizó en un pequeño dominio de la celda unitaria utilizando las ecuaciones de Brinkman-Forchheimer en un medio poroso con los parámetros que se obtuvieron utilizando las ecuaciones de Navier-Stokes de un flujo laminar, para posteriormente modelar el flujo hidráulico en la celda completa mediante un flujo libre y poroso.

Los resultados obtenidos de pérdida de presión mediante CFD mostraron una excelente concordancia con los datos experimentales (ver figura 1), tanto en la celda comercial con área activa de 100 cm², así como en la de manufactura propia con área activa de 1000 cm². Estos resultados nos permiten confirmar el escalamiento de diferentes configuraciones de áreas activas de celda utilizando la CFD.

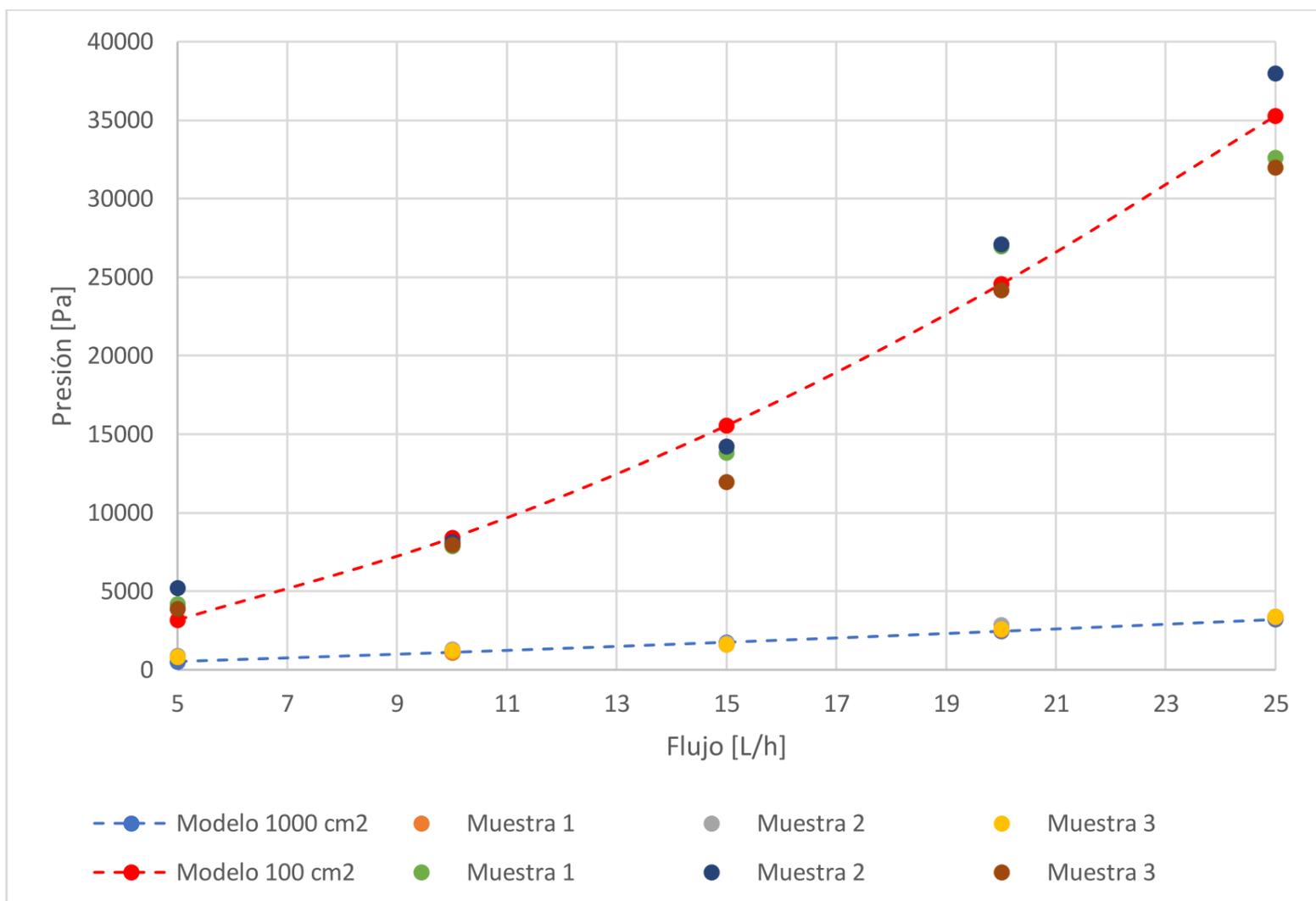


Figura 1. Resultados de caída de presión del modelo de celda de 100 cm² y 1000 cm² (líneas punteadas azul y roja respectivamente), así como las muestras obtenidas en la experimentación de cada celda. Se puede apreciar que los modelos desarrollados mediante CFD ofrecen una buena predicción para el funcionamiento del modelo de laboratorio, lo que sugiere que es factible escalar a diferentes tamaños de celda (Fuente propia).

Figure 1. Pressure drop results from the 100 cm² and 1000 cm² cell models (blue and red dashed lines respectively), along with samples obtained from each cell experiment. It can be observed that the models developed using CFD provide a good prediction for the laboratory model's operation, suggesting that scaling to different cell sizes is feasible (Own source).

Palabras clave: batería, celda, membrana bipolar, membrana catiónica, membrana aniónica.

ABSTRACT

An excellent option for energy storage is the acid-base flow battery (ABFB). This battery uses the electro dialysis process on internal membranes and its reactive material consists of a saline solution (regularly sodium chloride (NaCl) at a concentration of 0.25 to 1 M), depending on the type and size of cell being worked with. In addition, these products are harmless to the environment and to humans. However, it is necessary to improve the energy efficiency and performance of these batteries to use them more effectively.

In this work, modeling was carried out using Computational Fluid Dynamics (CFD) and the simulation of a laboratory-scale ABFB of fluid hydrodynamics, with the objective of analyzing the effect of different cell designs on pressure drop and friction energy losses. Modeling was performed using the Brinkman-Forchheimer equations, and parameters were obtained from the simulation of small domains of unit cells using the Navier-Stokes equations.

The results obtained from the pressure drop analysis using CFD showed excellent agreement with the experimental data, both for the commercial cell with an active area of 100 cm² and for the in-house manufactured cell with an active area of 1000 cm². These results allow us to confirm the scalability of different cell active area configurations using CFD (see figure 1).

Keywords: battery cell, bipolar membrane, cationic membrane, anionic membrane.

INDICE

Resumen.....	VI
Abstrac.....	VIII
Capítulo 1. Introducción	11
Problemática	12
Justificación	16
Antecedentes.....	18
Objetivos	22
Objetivo general.....	22
Objetivos específicos	22
Hipótesis.....	22
Capítulo 2. Marco teórico	23
Batería de flujo ácido base.....	26
Membranas bipolares y monopolares	28
Química de la batería: optimización de electrolitos para la batería.....	29
Diseño de la pila.....	30
Simulación de operación y escalado de un separador de membranas	33
Modelado a través del programa COMSOL Multiphysics ®.....	38
Materiales utilizados	39
Recursos disponibles para el trabajo	43
Capítulo 3. Metodología	44
Metodología	45
Primera etapa	47
Segunda etapa	54
Experimentación en celda completa.....	56
Capítulo 4. Resultados y discusión	58
Primera etapa. Flujo laminar con ecuación de Navier-Stokes	59
Primera etapa: Flujo en medio poroso con las ecuaciones de Brinkman- Forchheimer	66
Segunda etapa. Modelo de flujo libre y poroso de la celda completa.	71
Tercera etapa. Validación con experimentación.	75
Ajuste de modelo.....	81
Estudios posteriores para complementar.....	89

Modelado de celda de 100 cm ² para determinar el potencial eléctrico.....	89
Conclusiones	97
Referencias	99
Anexos	103
Anexo 1. Ecuaciones de Navier-Stokes.....	104
Anexo 2 Ecuación de Brinkman y el coeficiente de Forchheimer.....	105
Apéndices	107
Productos de este trabajo.....	108

Capítulo 1. Introducción

Los separadores de membranas de la ABFB consisten en mallas poliméricas que se colocan entre membranas alternas. Estos separadores juegan un papel crucial al garantizar una distribución uniforme del flujo hidráulico, mejorar el transporte de iones entre las unidades de repetición de membranas y mantener una caída de presión mínima, evitando así el deterioro de las membranas. Las características clave que afectan el rendimiento de una membrana incluyen la velocidad del fluido, el diseño de las celdas y las características geométricas de los separadores.

El proceso fundamental en el funcionamiento de estas baterías es la electrólisis con membranas de intercambio iónico, que se utiliza para convertir una solución salina en una solución de ácido y base. Aunque este proceso aún está en desarrollo, este trabajo se enfoca en el estudio hidrodinámico de una ABFB dentro del separador de membrana utilizando CFD. El objetivo es reducir el impacto con las membranas, para luego escalar las configuraciones a celdas de mayor tamaño y validar los resultados con celdas experimentales de laboratorio.

Problemática

La creación de nuevos medios de producción de energía enfrenta diversos desafíos, en gran parte debido a nuestra dependencia de los hidrocarburos (ver figura 2), y su inminente agotamiento (ver figura 3). Además, la situación económica, social y política en México ha restringido la exploración y explotación de alternativas sostenibles para la generación de energía [1, 2 y 3].

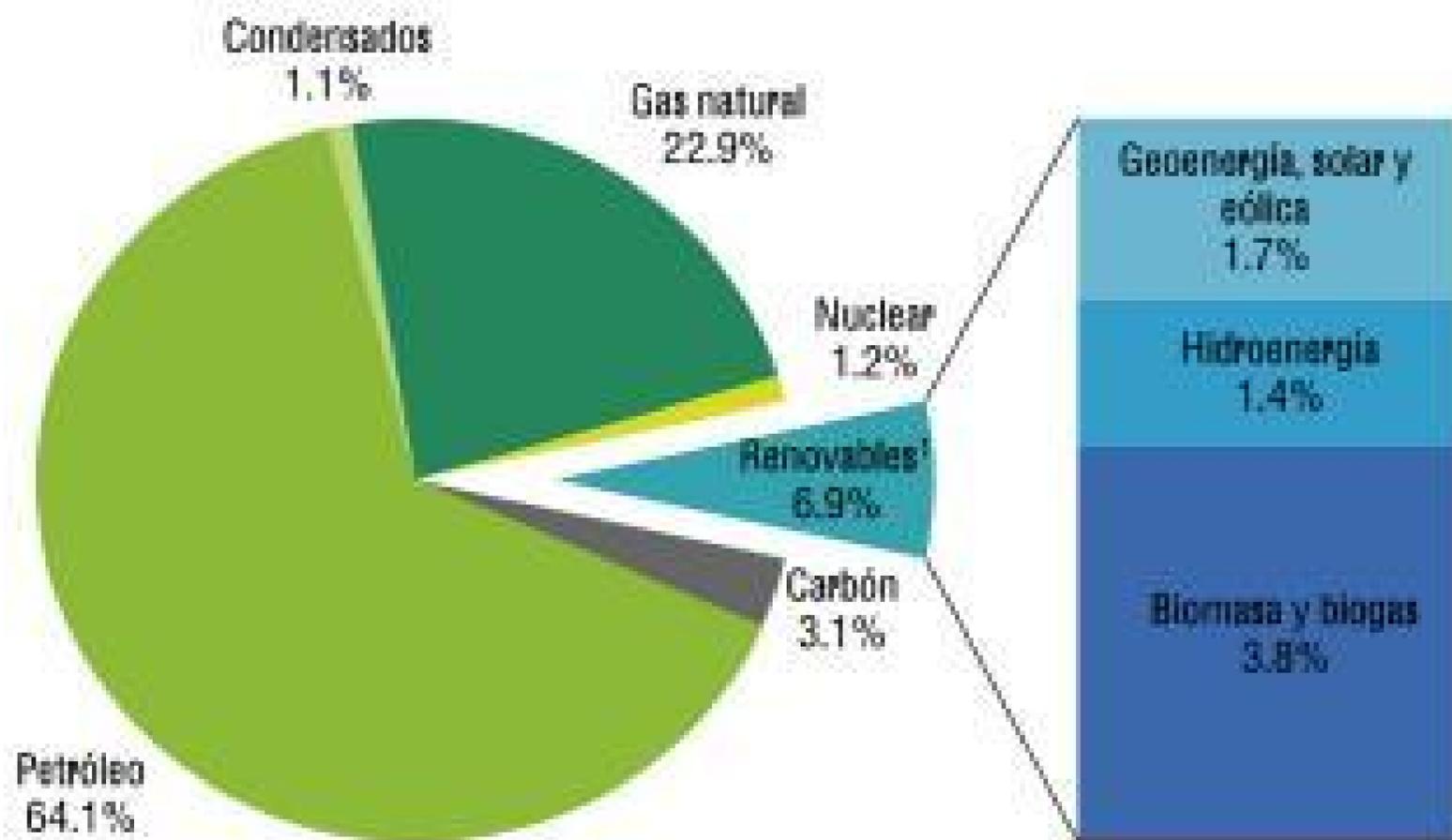


Figura 2. Producción de energía primaria en México 2011 [4].

Sin embargo, la demanda de energía está en constante aumento, lo que ha llevado a un cambio hacia fuentes de energía más limpias y renovables, como la solar y la eólica. Aunque la energía solar ha sido utilizada durante mucho tiempo, surge la pregunta ¿por qué no aprovechamos más estas fuentes de energía? Es importante tener en cuenta que estas energías tienen limitaciones debido a su dependencia de la disponibilidad temporal. Por ejemplo, la energía eólica requiere viento y la energía solar necesita sol.

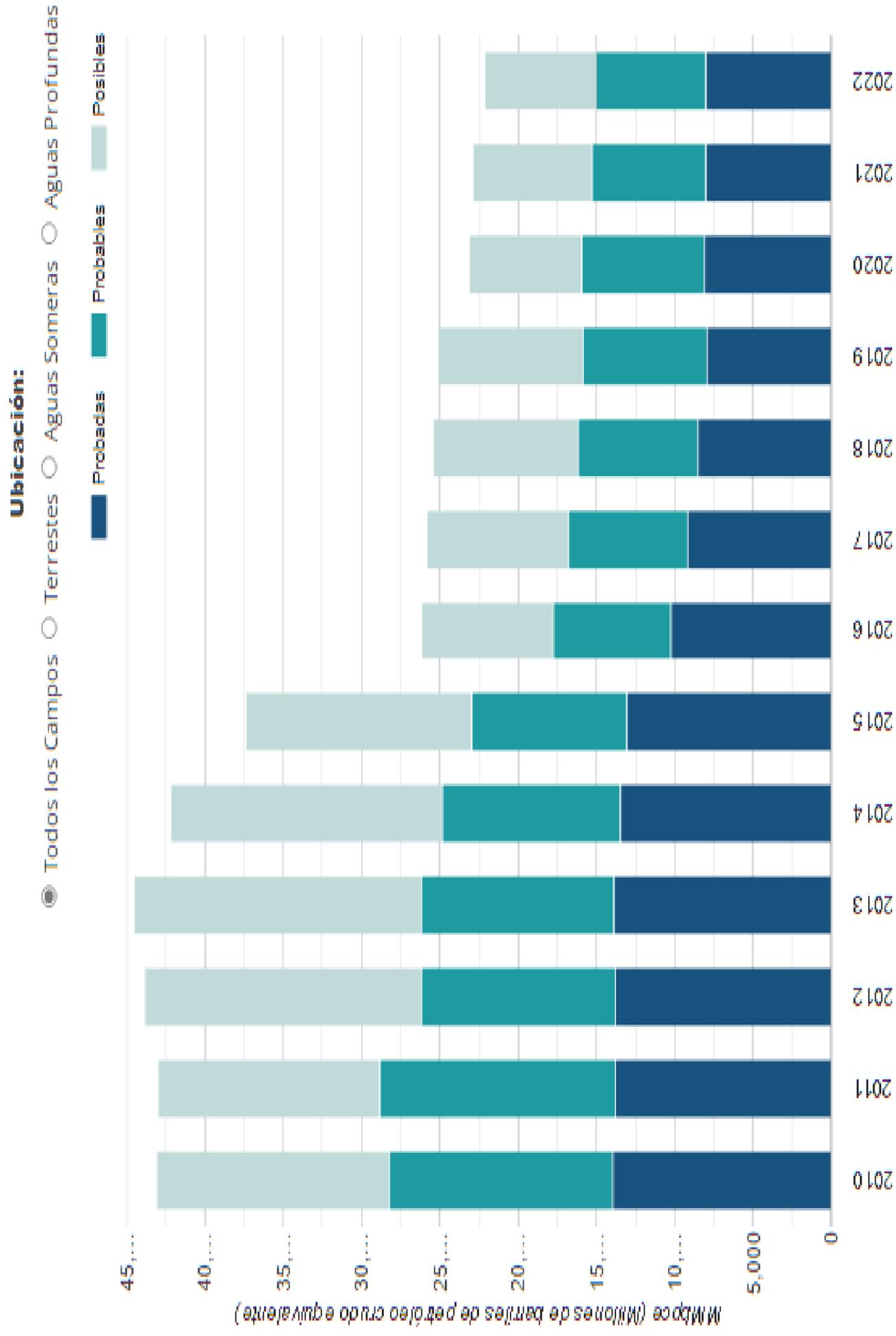


Figura 3. Reservas de petróleo en México [5].

A pesar de estas limitaciones, en el territorio nacional, las energías renovables son altamente viables gracias a la diversidad geográfica del país, lo que permite un desarrollo regionalizado. En el norte del país, la energía solar es viable, en el centro la energía geotérmica, y en el sur principalmente la energía eólica [3]. Aunque la energía geotérmica está reservada para el uso gubernamental, todavía tenemos la opción de aprovechar la energía eólica y solar.

Para poder utilizar estas energías de manera eficiente y racional es imperativo contar con un medio de almacenamiento de energía, siendo así el uso de baterías la alternativa más adecuada, no obstante, las baterías con las que se cuenta actualmente presentan un alto costo y contienen materiales tóxicos para el medio ambiente, entre los que encontramos: mercurio, cadmio, níquel, manganeso y litio [6]; en México entre 1960-2002 se generaron aproximadamente 189,382 toneladas de contaminantes peligrosos [6].

El aprovechamiento de energías renovables a través del uso de baterías, precisa de un esfuerzo en investigación y desarrollo en el campo de nuevas tecnologías, que permitan la creación de nuevos dispositivos capaces de obtener el mayor beneficio a menor costo e impacto ambiental. Así mismo merecen ser objeto de estudio su eficiencia en aplicación operativa, es decir, donde y para que se utilizaran las baterías de almacenamiento, y dependiendo de esto decidir el tamaño adecuado de las baterías.

Las baterías operan a través de las reacciones químicas de los compuestos químicos que la forman, un enlace químico es un nivel energético molecular que es ocupado por un electrón. Los compuestos disponen de niveles energéticos ocupados, llamados enlazantes, y otros desocupados de mayor energía conocidos como anti-enlazantes. Por lo tanto, cualquier compuesto químico puede recibir o donar electrones produciendo una reacción conocida como óxido-reducción, la cual es un proceso básico de cualquier batería [7].

Justificación

En vista de esta problemática ambiental las ABFB se presentan como una alternativa, debido a que el material de reacción consiste en agua y un electrolito, que puede ser cualquier sal soluble en agua y de bajo costo. El diseño de la batería es relativamente sencillo y puede ser adecuado a distintos tipos de necesidades (hogar, industria o comercio).

Una celda básica (ver figura 4) está compuesta por una membrana bipolar (BPM por sus siglas en ingles BiPolar Membrane), una catiónica (CEM por sus siglas en ingles cationic exchange membrane) y una aniónica AEM por sus siglas en ingles anionic exchange membrane), un separador de membranas. La membrana bipolar es contenida en un recipiente eléctricamente hermético por donde circula una corriente de solución salina para obtener un fluido de solución ácida y otro de base, como se detallará más adelante.

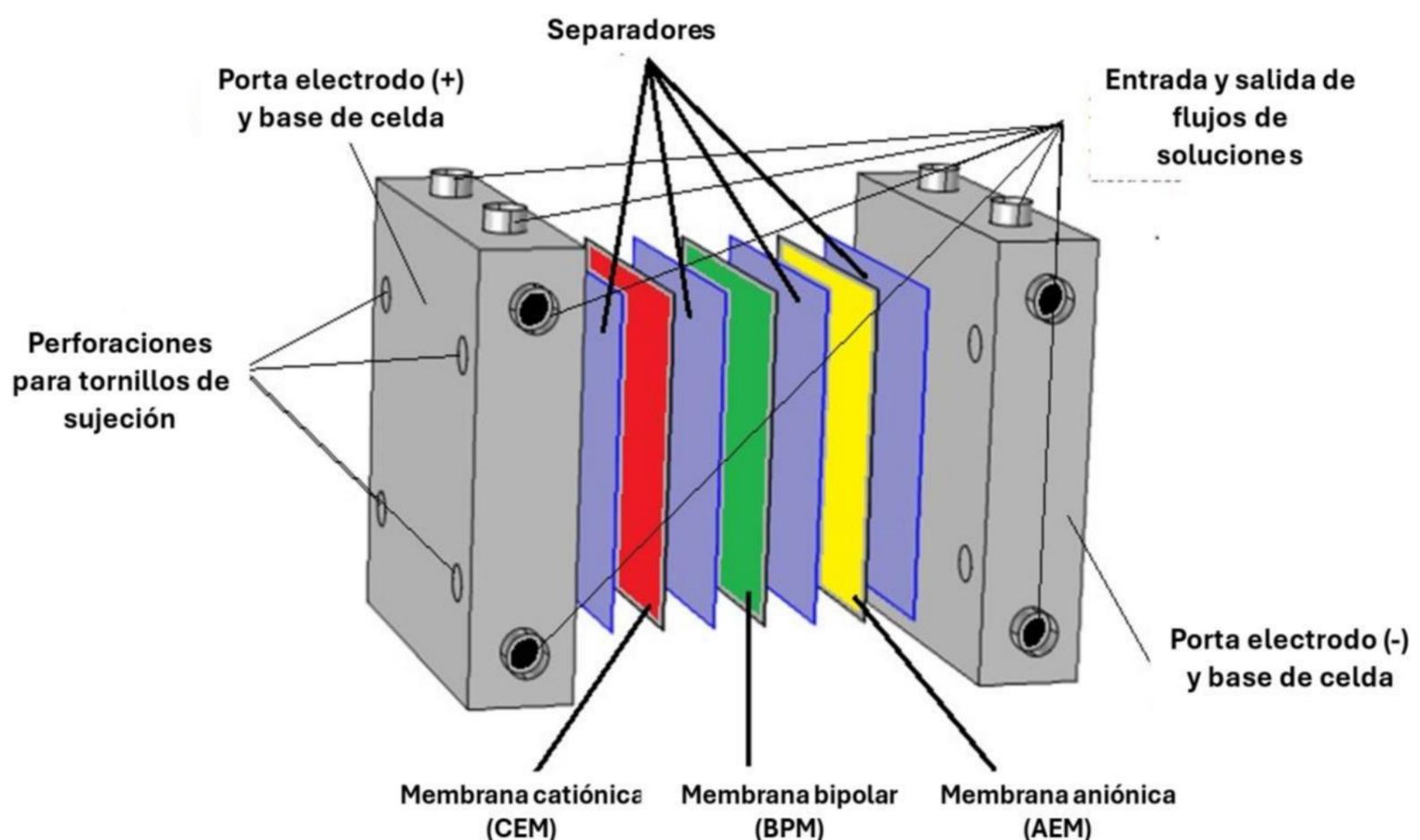


Figura 4. Componentes básicos de una celda de ABFB. Porta electrodo se fabrican de un material aislante y resistente a la corrosión y para celdas experimentales de acrílico para ver su funcionamiento interno, en este se monta un electrodo que se conecta a los polos negativo o positivo de la batería donde se obtiene la energía, estos electrodos pueden ser

de diferentes aleaciones para mejorar su rendimiento. La base del porta electrodo cuenta a su vez con distintas perforaciones donde se introduce tornillería que dará sujeción a los conjuntos de membranas y separadores que a su vez cuentan con sellos herméticos para evitar las fugas, estas perforaciones varían dependiendo del tamaño de tornillos y de la configuración de la celda. Una celda está compuesta por una membrana bipolar, una catiónica y una aniónica formando así lo que se conoce como triada de membranas y en medio de cada una de las membranas y los porta electrodos se coloca un separador de membranas, el cual, está fabricado de filamentos de algún polímero que forma un mallado para permitir el flujo de soluciones. Una celda puede estar formada por una serie de triadas de membranas según sea su estudio. Armada la celda los porta electrodos contienen perforaciones que suministran los fluidos de soluciones salinas, ácidas y bases, además de un fluido de enjuague para los electrodos en algunos casos.

La concepción de una batería de flujo implica una serie de procesos operativos y de diseño que pueden ser representados mediante CFD. El separador de membranas representa la parte fundamental en el flujo hidráulico de soluciones, debido a que en ellos se realiza el intercambio iónico dentro de la celda. El análisis en CFD del separador se realiza utilizando el programa COMSOL Multiphysics® para estudiar la dinámica de fluidos dentro de una celda escalando a diferentes tamaños (100, 500, 750 y 1000 cm²). Los resultados del separador de membranas de 100 cm² y 1000 cm² serán validados experimentalmente con la ayuda de una celda de laboratorio para determinar la pérdida de presión y su impacto en la operación de las membranas de intercambio de iones. Se realiza la experimentación en estas celdas por ser las únicas con las que se tiene acceso.

A diferencia de otros programas COMSOL Multiphysics® en especial la versión 5.3 permite estudiar la caída de presión utilizando la ecuación de Brinkman con el coeficiente de Forchheimer, una modificación de la ecuación de Darcy que calcula las pérdidas de presión.

Es importante destacar que, si los resultados obtenidos en el escalamiento del separador de celda son satisfactorios significaría una reducción en los tiempos de diseño y los costos asociados a la experimentación para el desarrollo de ABFB.

Antecedentes

En la revisión bibliográfica se encuentran algunos estudios relevantes para este trabajo de investigación, comenzamos por la investigación en 1939 cuando Robert Grove realiza la primera electrólisis de agua de manera experimental [8], pasando por los primeros diseños de ABFB hasta los últimos empleando programas computacionales como CFD.

1983 se realiza el primer estudio de las ABFB cuando Emrén y Holmstrón diseñan la primera batería de 7 tripletes con electrodos de cobre y membranas bipolares y monopolares, utilizando una solución salina en compartimientos para producir energía por reacciones ácido-base. Reportan una eficiencia energética extremadamente baja (0,1%), causada por una permeabilidad selectiva deficiente de las membranas y una alta resistencia de la BPM utilizados en ese momento [9]. La baja selectividad de las membranas impide un eficiente intercambio de aniones y cationes produciendo así un bajo rendimiento de la batería. El análisis del comportamiento hidrodinámico no estaba contemplado. Las CFD estaban apenas en desarrollo.

1998 se utiliza el sistema ABFB por Pretz y Staude para una aplicación de pila de combustible. Operaron la celda con concentraciones ácido-base de hasta 1 M HCl-NaOH, pero observaron una acumulación irreversible de agua en la unión del BPM, lo que condujo a la delaminación de la membrana [9]. Por primera vez se presenta un daño en la membrana bipolar que es consecuencia de la baja permeabilidad al agua de la membrana bipolar (hidrodinámica), sin embargo, no lo consideraron en ese momento, así como tampoco se toma en cuenta el modelado a través de CFD.

2016 Kim y asociados introducen el par redox Fe^{+2}/Fe^{+3} en los compartimientos de electrodos de alimentación eléctrica de la ABFB para evitar la electrólisis de agua y la posterior formación de gas en los mismos compartimientos. Sin embargo, debido

a que los compartimentos de electrodos estaban separados del resto de las celdas con CEM en cada lado de la batería, el rendimiento del potencial eléctrico de la ABFB se vio afectado por la migración de iones de hierro desde el compartimiento del electrodo hacia la celda donde se concentra la solución base, causando así precipitación de sales de hierro que afectan a las membranas catiónicas y bipolares [10]. Se utiliza el concepto de estudio con CFD en un dominio de celda y presenta resultados de deterioro de membrana por mal flujo hidráulico ocasionando pérdida en el potencial eléctrico.

2017 Van Egmond demuestra el funcionamiento estable de una batería de flujo a una densidad de corriente de 150 A/m^2 durante la carga y 15 A/m^2 durante la descarga, en un amplio rango de pH ($\text{pH} = 0-14$), y analizaron la contribución de diferentes fuentes de pérdida de energía. Estimaron que la energía total pérdida por el transporte de iones es el factor más importante, contribuyendo con el 39-65% de las pérdidas totales, y esta se debe a problemas de la membrana bipolar [11]. Se obtiene que las pérdidas del potencial eléctrico son debido al transporte de iones y al intercambio de cationes y aniones en las membranas. El estudio se realiza de manera experimental sin el uso de CFD.

2017 Gurreri L. experimenta flujo hidráulico con membranas y separadores de membrana de diferentes diseños. Los autores llevaron a cabo un estudio a bajos valores del Número de Reynolds mediante CFD para predecir la caída de presión y velocidades de flujo a través de un separador de membrana [12].

2018 Xia J. y colaboradores investigaron el ABFB a nivel de celda única. El resultado de potencial eléctrico es ligeramente mejor con una concentración de $0.75 \text{ [mol L}^{-1}\text{]}$ que con $1 \text{ [mol L}^{-1}\text{]}$ El rendimiento de la BPM disminuye ligeramente por encima de $0.75 \text{ [mol L}^{-1}\text{]}$ y el rendimiento general mejora debido al aumento de las conductividades de las membranas monopolares [13]. La membrana bipolar sufre mayor deterioro operacional debido a la formación excesiva de agua, sin embargo, los resultados esperados con respecto del

rendimiento eléctrico fueron muy parecidos a los obtenidos con el modelo en CFD.

2020 Xia J. y colaboradores experimentan con una pila (stack) (5-20 unidades de celda), y concluyeron que el rendimiento de potencial eléctrico de una sola celda se puede extrapolar a la pila. Sin embargo, pérdidas de energía adicionales por corrientes parásitas conocidas como corrientes de acceso directo, corrientes de derivación o corrientes de fuga a través de los colectores deben tenerse en cuenta en la pila [14]. Este aspecto fue destacado por Culcasi y colaboradores, quienes modelaron los sistemas ABFB prediciendo una pérdida en la eficiencia de potencial eléctrico en un ciclo de carga y descarga en el rango de 25-35% debido a corrientes parásitas [15]. Se utilizan modelos computacionales para modelar el potencial eléctrico de carga y descarga de batería. Se destaca la pérdida de energía por fuga de corriente en diferentes componentes de la batería, incluido el flujo hidráulico.

2021 Martin Cruz modela a través de CFD el flujo laminar utilizando ecuaciones de Navier Stokes, se estudia experimentalmente la distribución de flujo y la caída de presión utilizando acoplamiento de curvas experimentales de Distribución de Tiempos de Residencia (DTR), determinadas con la Técnica de trazador, para la caracterización de patrones de flujo, cuantificación de grado de mezcla y la identificación de problemas de flujo [16].

2022 Se modela y valida experimentalmente una celda de 100 cm². El flujo hidráulico se simuló mediante CFD utilizando el programa COMSOL. Los resultados presentan unas pérdidas de presión inferiores a lo modelado en flujos mayores de 15 litros por hora [17].

2022 Suna Y. y colaboradores modelaron a través de CFD espaciadores de membrana con la configuración de filamentos en ángulo de 90° en dirección

axial para conocer los flujos hidrodinámicos y como afecta el separador, modificado en el modelo el diámetro de los filamentos.

La electrólisis es un proceso con diversas aplicaciones. Desde 1983, se ha explorado la electrólisis inversa para crear una ABFB. Inicialmente, se verificó la viabilidad de separar un ácido y una base, logrando resultados favorables. Sin embargo, uno de los desafíos principales fue el deterioro de las membranas bipolares debido a la acumulación de agua durante la electrólisis inversa, lo que provocaba mal funcionamiento o daños en las membranas. Este problema era causado por el flujo hidrodinámico aplicado en la celda de la batería [10, 11, 15,].

Fue hasta el siglo XXI que se pudo utilizar la CFD para modelar el funcionamiento de las ABFB, gracias a la disponibilidad de herramientas y programas informáticos eficientes. El proceso hidrodinámico en una ABFB implica recircular tres fluidos (solución salina, ácido y base) mediante bombas centrífugas conectadas a contenedores de almacenamiento. Si la velocidad del fluido es muy alta, el proceso es costoso y menos eficiente, mientras que una velocidad demasiado baja provoca acumulación de agua en las membranas. El objetivo del modelado de flujo hidrodinámico con CFD es identificar patrones de flujo que minimicen la pérdida de presión en el sistema de separadores para un mejor rendimiento. Los estudios se han realizado en laboratorios con celdas de 100 cm², se pretende escalar este análisis a celdas de mayor tamaño.

Objetivos

Objetivo general

Modelar y escalar con ayuda del programa COMSOL Multiphysics ® el flujo hidráulico en un flujo laminar, en un medio poroso y un medio libre y poroso, celdas de 100, 500, 750 y 1000 cm² y validar experimentalmente en una celda de 100 y 1000 cm².

Objetivos específicos

- Analizar el comportamiento de las BPM para conocer el potencial de operación e identificar características críticas que impactan en el desempeño de la batería.
- Analizar el comportamiento de las membranas monopolares con el fin de identificar su productividad y puntos de mejora.
- Analizar con el uso de CFD la hidrodinámica en los espaciadores de membranas a partir de modelos validados para establecer criterios de diseño y escalamiento.
- Validar experimentalmente en celdas de 100 y 1000 cm² los resultados obtenidos de la pérdida de presión con CFD.

Hipótesis

- Los modelos de CFD utilizando el programa COMSOL Multiphysics® permitirán el escalamiento de un separador de membrana de 100cm² a otros de 500, 750 y 1000 cm² sin detrimento en el desempeño hidráulico, con lo cual, se obtendrá un buen rendimiento de la ABFB.

Capítulo 2. Marco teórico

En 1839 se diseña el primer sistema de batería a base de reacción química, que en un principio fue diseñado por Robert Grove para demostrar la descomposición del agua. Este sistema era el precursor del sistema de baterías de combustible Fuel cell (FC) a través de membranas de intercambio de protones (PEM). La primera FC práctica y operativa se le atribuye a Francis Thomas Bacon [8]. Estos sistemas no cuentan con un flujo dentro de las baterías y el estudio a través de CFD aun no existía, sin embargo, el proceso de electrólisis ya estaba considerado como una alternativa energética.

A partir de la década de los 80' se comienza con el estudio de ABFB, donde se utiliza la reacción química de electrodiálisis para obtener iones de H y OH del agua para recombinarlos con iones de un electrolito (regularmente de sal (NaCl)). Estos estudios demostraron ser una oportunidad para el diseño de baterías sustentables. Las ABFB al principio presentaban fallas en la retención de la carga debido a fugas de energía por la alta permeabilidad de las membranas, por la deficiente molaridad empleada en solución salina y principalmente por la falta de un flujo hidráulico óptimo [9, 10, 12, 14, 15]. Con la aparición de la CFD fue posible modelar el comportamiento de las celdas, desde el potencial eléctrico hasta la dinámica hidráulica, esto permitió a los investigadores ahorrar tiempo y recursos en el diseño de las ABFB.

El análisis detallado muestra que el rendimiento energético, es decir, el voltaje de la celda y la densidad de potencia estaba muy limitado por la polarización de la concentración en las membranas y espaciadores, así, como el transporte (hidrodinámica) cuesta arriba de iones. Abordar estos problemas podrían conducir potencialmente a una mejora de orden de magnitud en la densidad de potencia. El presente estudio proporciona una estrategia para extraer energía de manera efectiva de la neutralización de soluciones salinas, ácidas y bases desarrollando un escalamiento a través de CFD del separador de membranas en una ABFB (ver figura 5).

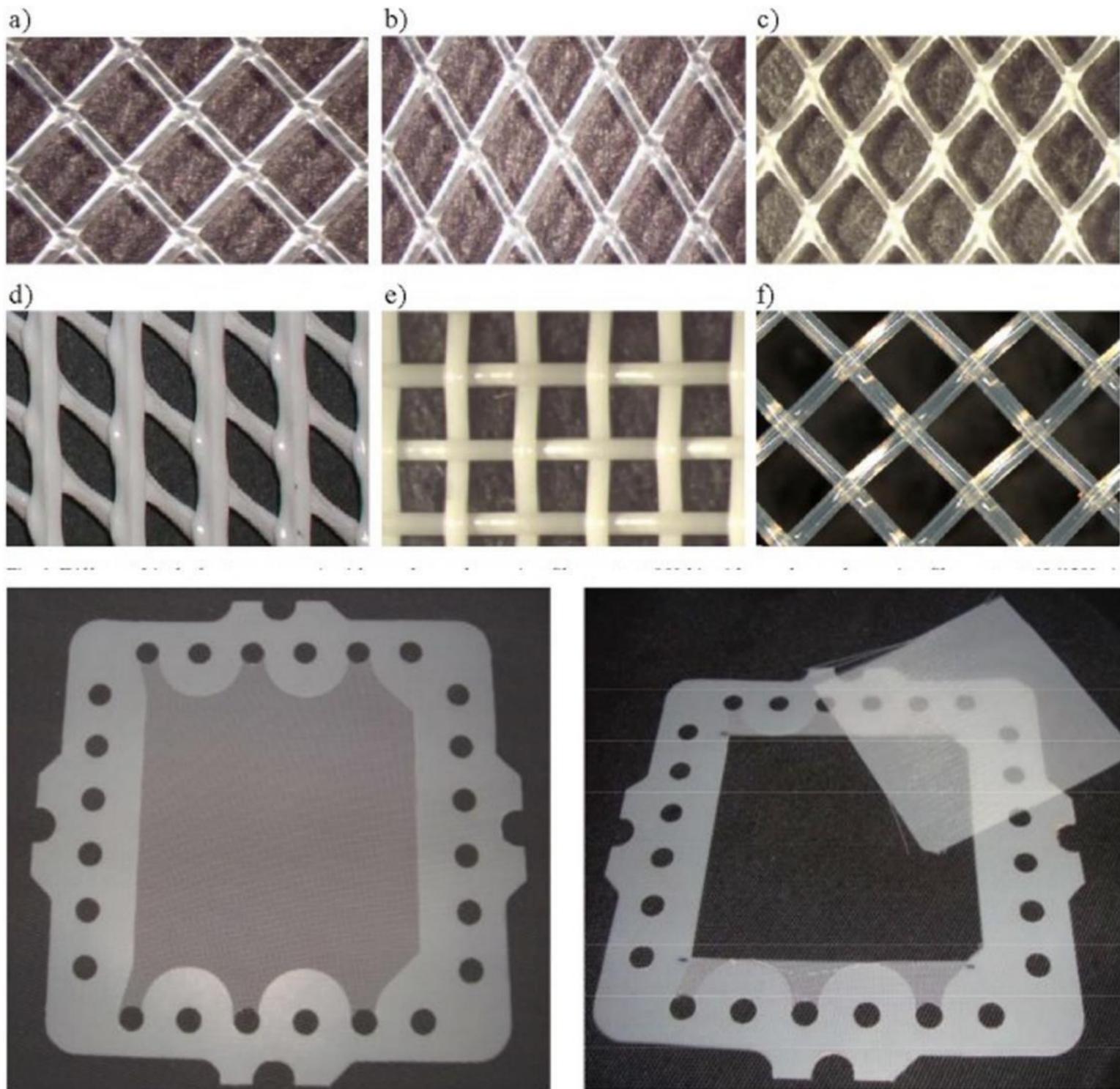


Figura 5. Diferentes tipos de separadores de membrana a) con filamentos cruzados superpuestos a 45° , b) con filamentos cruzados superpuestos a $60^\circ/120^\circ$, c) extruidos con filamentos cruzados a $60^\circ/120^\circ$, d) extruidos con filamentos de forma irregular, e) con filamentos cruzados tejidos a 90° y f) con filamentos cruzados tejidos a 45° . En las dos imágenes inferiores se muestra el separador de membrana de 100 cm^2 , con su sello resistente a soluciones ácidas y bases. Se puede apreciar el pequeño tamaño del mallado (imagen editada [12]).

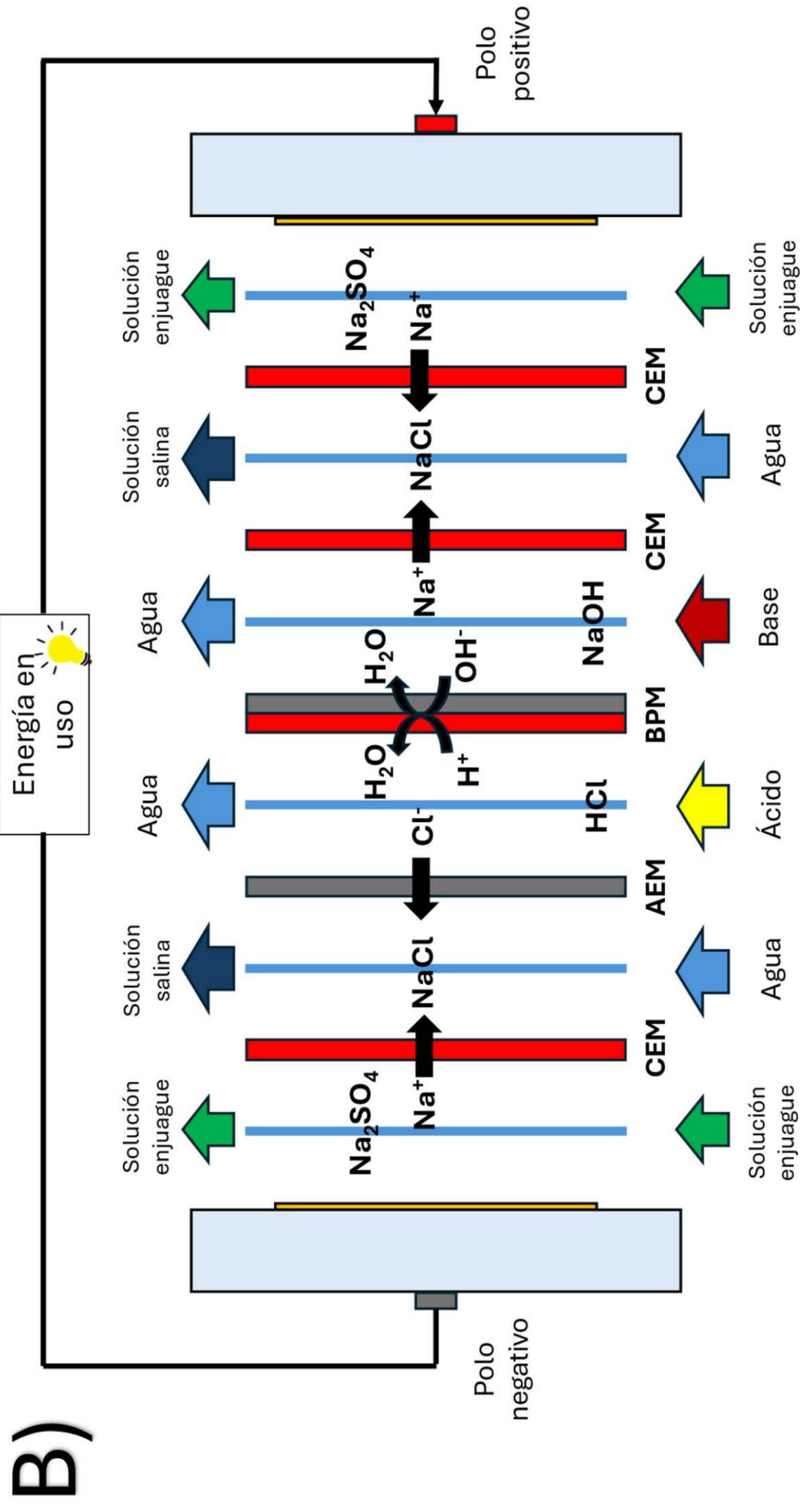


Figura 6. Diagrama de proceso de electrodiálisis inversa (B), así como sus flujos de soluciones y de corriente eléctrica en una ABFB.

La electrodiálisis, utiliza la energía eléctrica para desalinizar una corriente de alimentación, donde se aplica un campo eléctrico sobre una serie de membranas de intercambio iónico. La serie de membranas está constituida por AEM, CEM y BPM que, mediante el transporte selectivo de iones, separa la solución de alimentación (NaCl y H₂O) en un concentrado (ácido-base) y un diluido (agua y sal) [9,10 y 15].

En la membrana BPM se obtienen cationes (H⁺) y aniones de (OH⁻) de la disociación del agua (H₂O) (reacción 1):



En la AEM se obtiene por disociación del NaCl aniones de cloruro (Cl⁻) y en la CEM cationes de sodio (Na⁺) (reacción 2). Estos forman al recombinarse con los cationes de (H⁺) y aniones de (OH⁻) un ácido y base (reacción 3 y 4):



Las soluciones de ácido y base se concentran en compartimientos separados a cada lado de la BPM. La electrodiálisis inversa, utiliza las corrientes de concentrado y diluido que alimentan la pila con las membranas alternantes, de modo que los flujos de cationes y aniones son impulsados por la diferencia de concentración como resultado de la fuerza de acción difusiva y el transporte selectivo a través de las membranas, se obtiene una corriente iónica como energía eléctrica en los electrodos (9, 10 13, 14, 15).

Membranas bipolares y monopolares

El principal elemento de la batería ABFB es la BPM, responsable de la disociación del agua, y, por lo tanto, del gradiente de pH. Es una membrana de intercambio iónico que consta de dos capas, una capa de intercambio catiónico y una capa de intercambio aniónico. Contrariamente a las membranas monopolares de intercambio iónico la función de un BPM no es transportar

selectivamente iones de un lado a otro, ya que ningún ion puede cruzar ambas capas de la membrana (ver figura 6) [9].

La permeabilidad al agua no es deseada para las membranas monopolares de intercambio iónico destinadas a los procesos de separación del cloruro de sodio (NaCl), incluidas las membranas CEM y AEM. Una alta permeabilidad es una propiedad deseada para los BPM cuando el agua se disocia en iones de H^+ y OH^- en la unión, esta debe reponerse constantemente con un flujo de agua difusivo para garantizar que la membrana pueda soportar la corriente [9, 10, 13]. Cuando los iones de H^+ y OH^- se recombinan en la descarga, el agua formada debe poder salir de la unión lo suficientemente rápido como para evitar acumulación y la consiguiente delaminación de las capas de la BPM.

La selección de membranas resistentes o no a la permeabilidad garantiza el buen funcionamiento de una ABFB al reducir la fuga de iones. La fuga de iones por permeabilidad causa la formación de sal neutra en los compartimentos ácido/base, mientras que la fuga de iones de H^+ y OH^- a causa de la falta de permeabilidad de la BPM, causa la recombinación de agua en la solución externa, en cualquier caso, los flujos de iones a través de membranas conducen al auto descarga de la batería [9, 10, 13 15]. En estos casos un estudio del modelo del potencial eléctrico a través de CFD permite conocer la fuga de iones. Durante el presente estudio, se realiza un pequeño modelo en una celda de 100 cm^2 y quedando pendiente el análisis de la celda de 1000 cm^2 para estudios posteriores.

Debido a la presencia de soluciones altamente ácidas y alcalinas, todas las membranas y separadores deben ser químicamente estables en un amplio rango de pH para un flujo hidrodinámico eficiente que permita el transporte de iones dentro de la ABFB [9, 11].

Química de la batería: optimización de electrolitos para la batería

La química de la ABFB se realiza por una sal (electrolito) agregada en flujo de agua. El ácido producido consistirá en un catión (H^+) de la disociación del agua y el anión (Cl^-) del electrolito, y la base producida de un anión de oxhidrilo (OH^-).

y el catión electrolítico (Na^+). Por lo tanto, la elección del electrolito decide directamente la composición del ácido y la base producidos para almacenar energía. En principio, cualquier sal que sea altamente soluble en agua, barata, abundante, y que dé soluciones altamente conductoras, podría ser potencialmente utilizada como electrolito. En caso de fuga de iones en el compartimento ácido o base, una sal insoluble precipitaría y causaría incrustaciones en las membranas, ocasionando un flujo hidrodinámico inestable y deterioro de las membranas por acumulación de soluciones. [9, 10, 11, 13, 14, 15].

Diseño de la pila

En el diseño de una ABFB utiliza una serie de membranas (CEM, BPM y AEM) para crear la unidad de repetición, o "tripleto". Cada membrana se separa con espaciadores de red para crear los compartimentos para soluciones. Se coloca una junta entre dos membranas para que la celda sea a prueba de fugas (ver figura 6 Cap. 1). Los materiales de la junta deben ser capaces de soportar soluciones ácidas y base altamente concentradas para un funcionamiento de la batería a largo plazo [9, 11].

Para aumentar la generación de energía, se apilan múltiples tripletes de unidades de repetición de celda en una pila, se agrega una membrana monopolar para cerrar la pila, y toda la serie se coloca entre los electrodos (ver figura 7) [9, 11, 15].

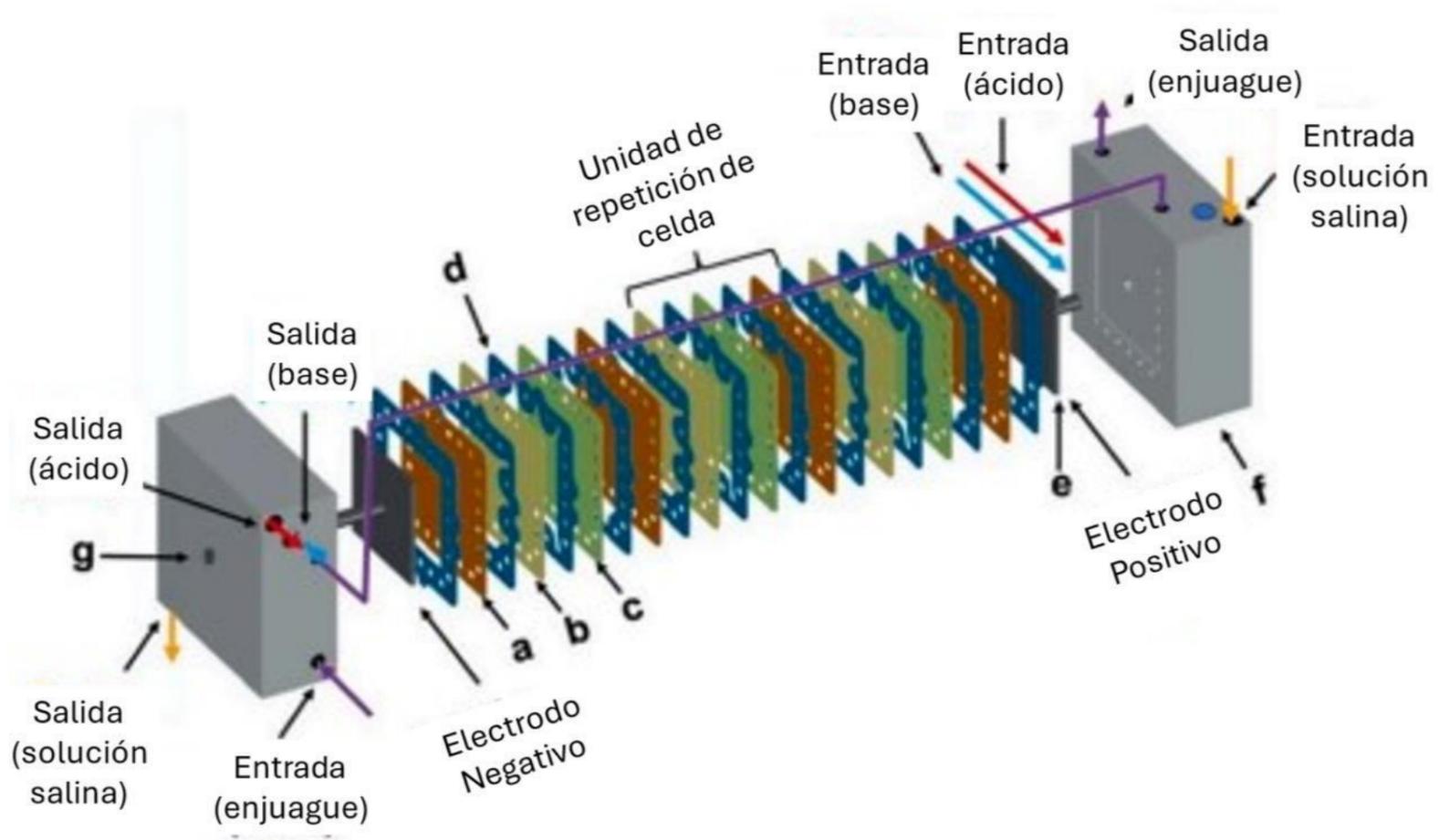


Figura 7. Diagrama de una ABFB que utiliza múltiples unidades de repetición. Cada unidad de repetición consta de una CEM (a), una BPM (b) y una AEM (c). Se añade una CEM entre cada unidad de repetición para el paso de cationes de Na. Entre cada membrana se coloca un separador (d) con sellos para evitar la fuga de soluciones. Estos separadores también se colocan en los electrodos para evitar el contacto con la cubierta de aleación del electrodo (e), que se encuentra montado de manera aislada en la cubierta de la batería (f) y cuenta con un conector para la corriente (g) (imagen editada [18]).

El flujo de alimentación puede ser en paralelo o en serie (ver figura 8). En caso de flujo paralelo, todos los compartimentos se alimentan simultáneamente directamente desde los recipientes externos. En caso de flujo en serie, las soluciones de alimentación se introducen en la primera unidad de la pila y la siguiente unidad recibe la solución de la anterior. A un caudal total, el flujo paralelo tiene la ventaja de una menor caída de presión en comparación con el flujo en serie, donde las soluciones fluyen a través de toda la pila. Sin embargo,

el flujo paralelo tiene un flujo eléctrico menos homogéneo ya que las resistencias del compartimento en toda la pila pueden variar [14].

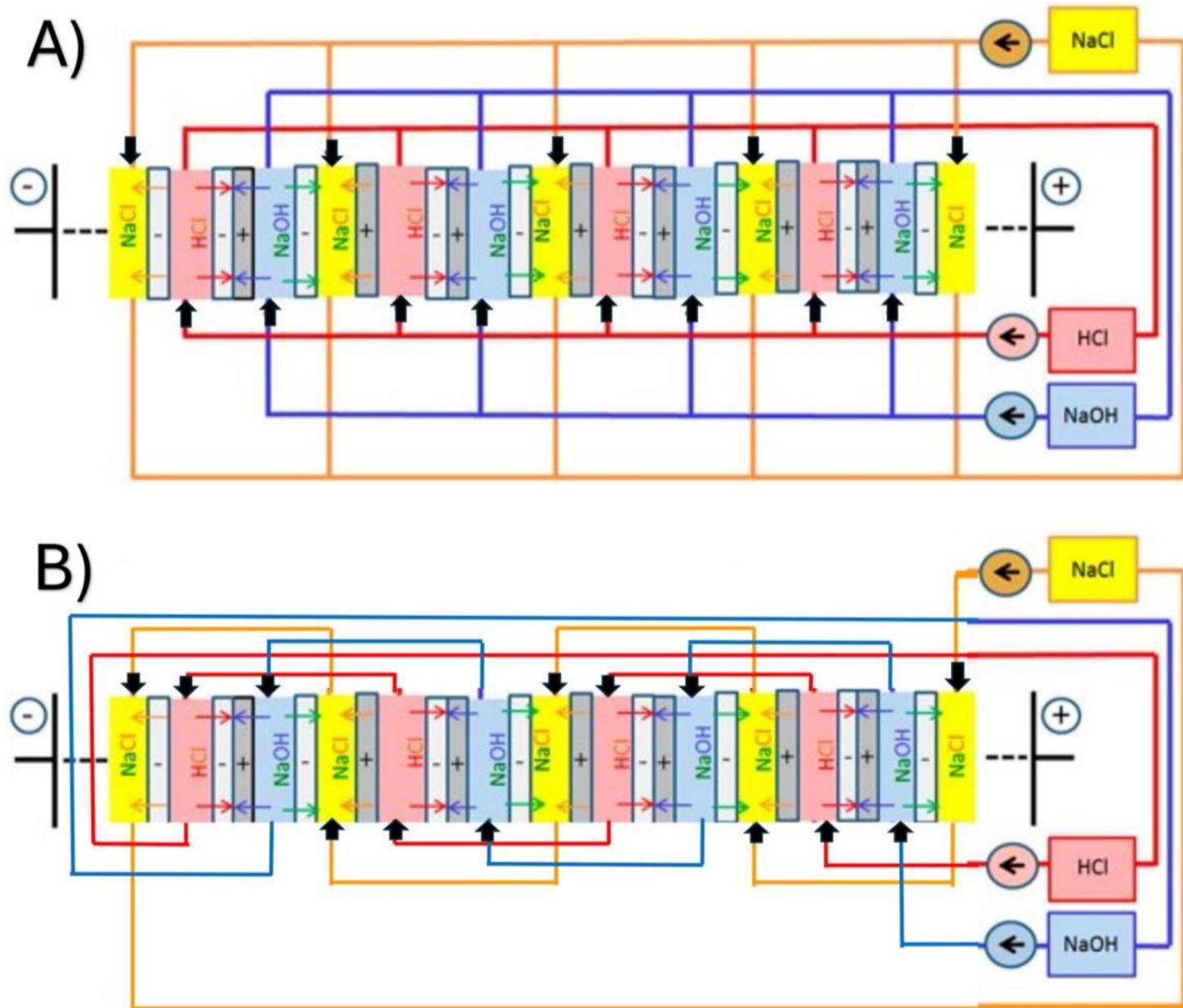


Figura 8. Diagrama de flujo en paralelo (A) donde el suministro de soluciones es en cada uno de los compartimientos de la batería de manera simultánea. Flujo en serie (B) el flujo del suministro de las soluciones comienza en la primera celda de cada solución y la salida alimenta al segundo compartimiento y así sucesivamente (imagen editada [14]).

Por lo tanto, en lugar de apilar cientos de celdas, puede ser más práctico conectar un conjunto de baterías en serie (ver figura 9), estas baterías deben funcionar con un flujo hidráulico en paralelo, y así todas las baterías funcionarían con el mismo gradiente de concentración, pero eléctricamente en serie [14, 15].

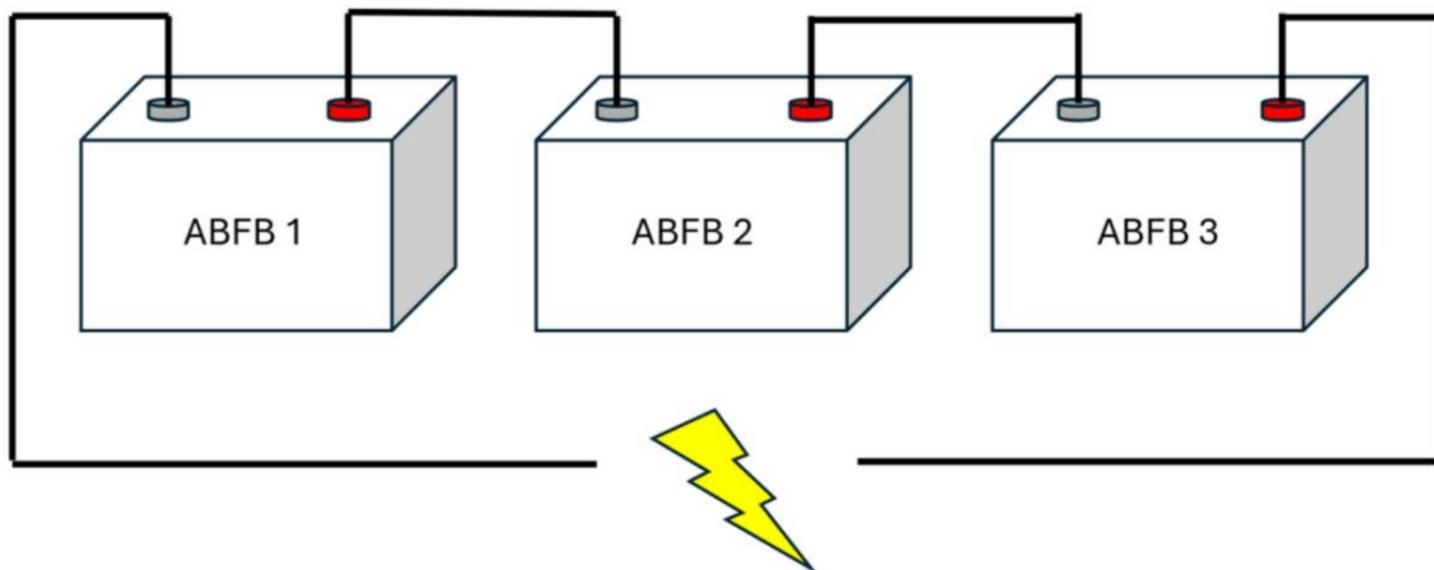


Figura 9. Diagrama de conexión en serie de tres ABFB para suministrar energía eléctrica a aparatos de mayor consumo energético. Las ABFB funcionan con un flujo hidráulico en paralelo, lo que las hace más eficientes.

Simulación de operación y escalado de un separador de membranas

El modelado se puede realizar mediante una estrategia de simulación jerárquica en donde: el nivel más pequeño de simulación está representado por un solo canal o dominio de membrana (ver figura 10), donde el modelo calcula las propiedades físicas de la hidrodinámica con CFD en flujo laminar y en un medio poroso [9, 10, 12, 17, 18].

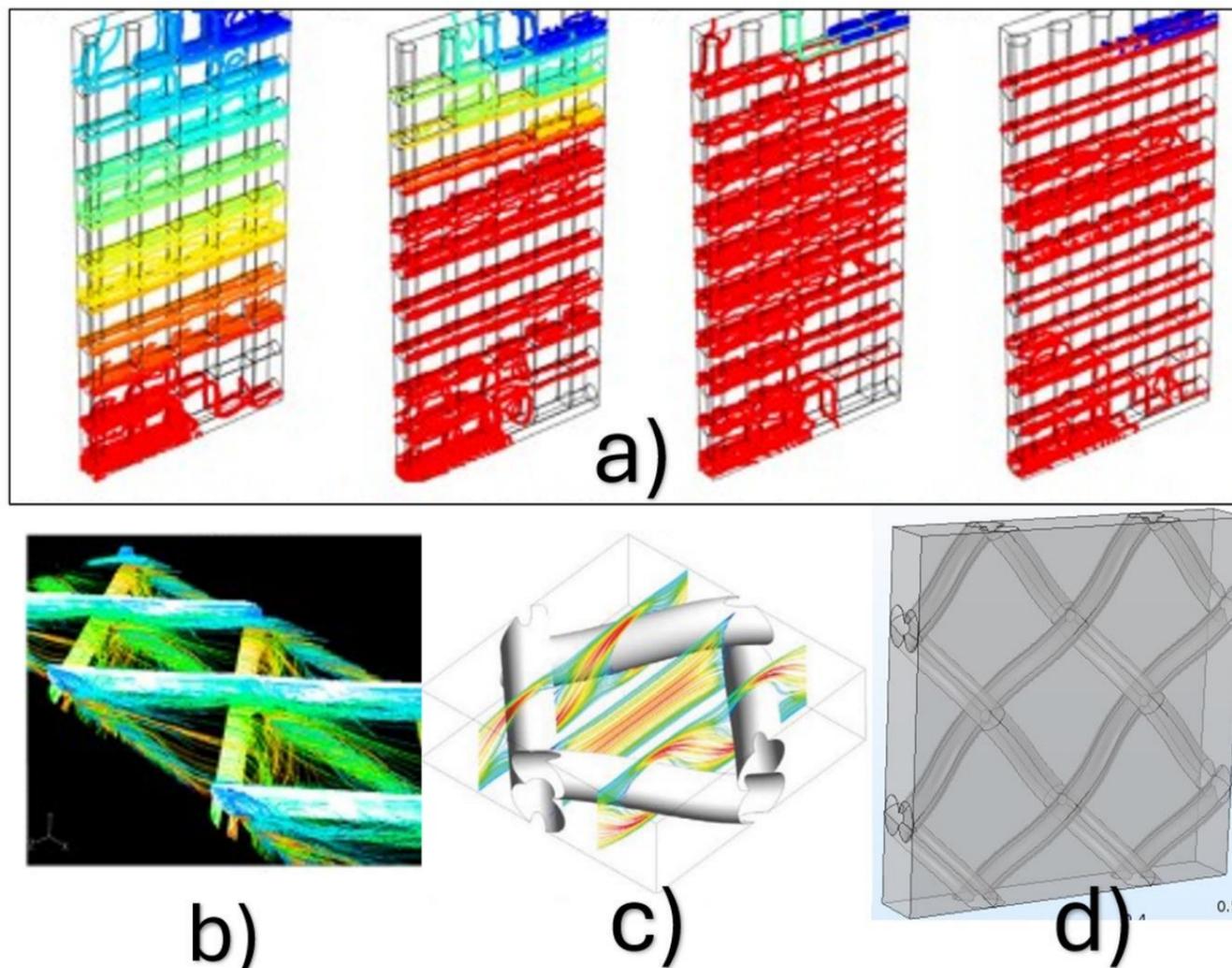


Figura 10. El análisis de un dominio de membrana de celda unitaria puede variar significativamente según el tipo de malla del separador, el tipo de estudio y la rapidez de la CFD con la que se trabaja. En la figura a), se muestra un estudio de un separador de filamentos cruzados superpuestos en dirección del flujo a 90° y su dinámica de fluidos a diferentes medidas de diámetro de los filamentos [18]. En nuestro estudio, utilizamos un separador de membrana con filamentos de diámetro de 0.015 cm entretejidos entre si con un ángulo de 90° y con relación del eje axial a 45° , lo que nos permite seleccionar la medida según la cantidad de rombos que forma este diseño de separador. Los rombos ofrecen una mejor dinámica del fluido, como se puede observar en las imágenes b) y c) [19, 12]. Nuestro modelo de membrana está conformado por cuatro rombos que forman un dominio cuadrado d).

El modelo del flujo laminar utiliza las ecuaciones de Navier-Stokes en su forma simplificada (ecuación 1) y de continuidad (ecuación 2), la primer ecuación permiten conocer la velocidad en dirección de (x, y, z) y de la continuidad que para un fluido de material incompresible se mantiene constante (cuatro ecuaciones-cuatro resultados), son ecuaciones diferenciales parciales, no

lineales, de segundo orden que utilizan el análisis numérico y de algoritmos para resolver y analizar problemas de fluidos complejos que nos permite conocer características hidrodinámicas [16,17, 19, 20, 21, 22, 23] (anexo 1). Las ecuaciones de Navier-Stokes es una modificación de la segunda ley de Newton que nos dice que la aceleración de un cuerpo es igual a las fuerzas que interactúan con ella: a) Derivada total; representa el cambio de velocidad con respecto al tiempo e incluye b) término de convectividad (transferencia de energía entre fluidos), c) gradiente de presión; los fluidos tienden a seguir la dirección donde existe el mayor cambio de presión (principio de Bernoulli), d) término que representa las fuerzas que interactúan y e) término que representa la difusión; en los fluidos Newtonianos la viscosidad opera como difusión del momento.

$$\begin{array}{c}
 \text{m} \cdot \text{a} = \text{F} \quad \text{(2° ley de Newton)} \\
 \underbrace{\hspace{10em}}_{\text{a)}} \quad \underbrace{\hspace{10em}}_{\text{d)}} \\
 \rho \left(\underbrace{\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla \vec{v}}_{\text{b)}} \right) = \underbrace{-\nabla p}_{\text{c)}} + \underbrace{\rho \vec{g}}_{\text{d)}} + \underbrace{\mu \cdot \nabla^2 \vec{v}}_{\text{e)}}
 \end{array}
 \quad \text{Ec. 1}$$

$$\frac{D\rho}{Dt} + \rho \vec{\nabla} \cdot \vec{v} = 0 \quad \text{Ec. 2}$$

donde:

\vec{v} = es la velocidad del fluido como función de las coordenadas espaciales y el tiempo.

ρ = densidad

μ = viscosidad dinámica.

p = presión

t = tiempo

g = aceleración de la gravedad

El modelo de flujo poroso en el programa COMSOL permite utilizar la ecuación de Brinkman con el coeficiente de Forchheimer (ecuación 3), esta ecuación es una modificación a la ecuación de Darcy para calcular la caída de presión en un modelo poroso anisótropo caracterizado por el tensor de porosidad y permeabilidad (K) [21, 22, 24, 25, 26] (anexo 2).

$$u = \underbrace{-\frac{K}{\mu} \cdot [\nabla p - \rho g]}_{\text{Ecuación de Darcy}} + \underbrace{\mu' \nabla^2 u}_{\text{Ajuste de Brinkman}} - \underbrace{\frac{F}{K_z} \cdot u^2}_{\text{Corrección Forchheimer}} \quad \text{Ec. 3}$$

donde

K = permeabilidad.

μ' = viscosidad efectiva

F = coeficiente de Forchheimer

K_z = permeabilidad en la pared de deslizamiento.

El nivel medio está dado por el modelo de la celda completa, que describe el balance de masa y el transporte de agua a través de las membranas en un medio libre y poroso (ver figura 11). Además, el modelo "tripleto" evalúa también variables eléctricas como la resistencia de la unidad repetitiva y la fuerza electromotriz [9, 10, 11, 13, 14, 15]. El modelo en un medio libre y poroso de COMSOL utiliza las ecuaciones del Navier-Stokes (ecuaciones 1 y 2) y de Brinkman con el coeficiente de Forchheimer (ecuación 3) de manera simultánea como se presenta en el capítulo 4.

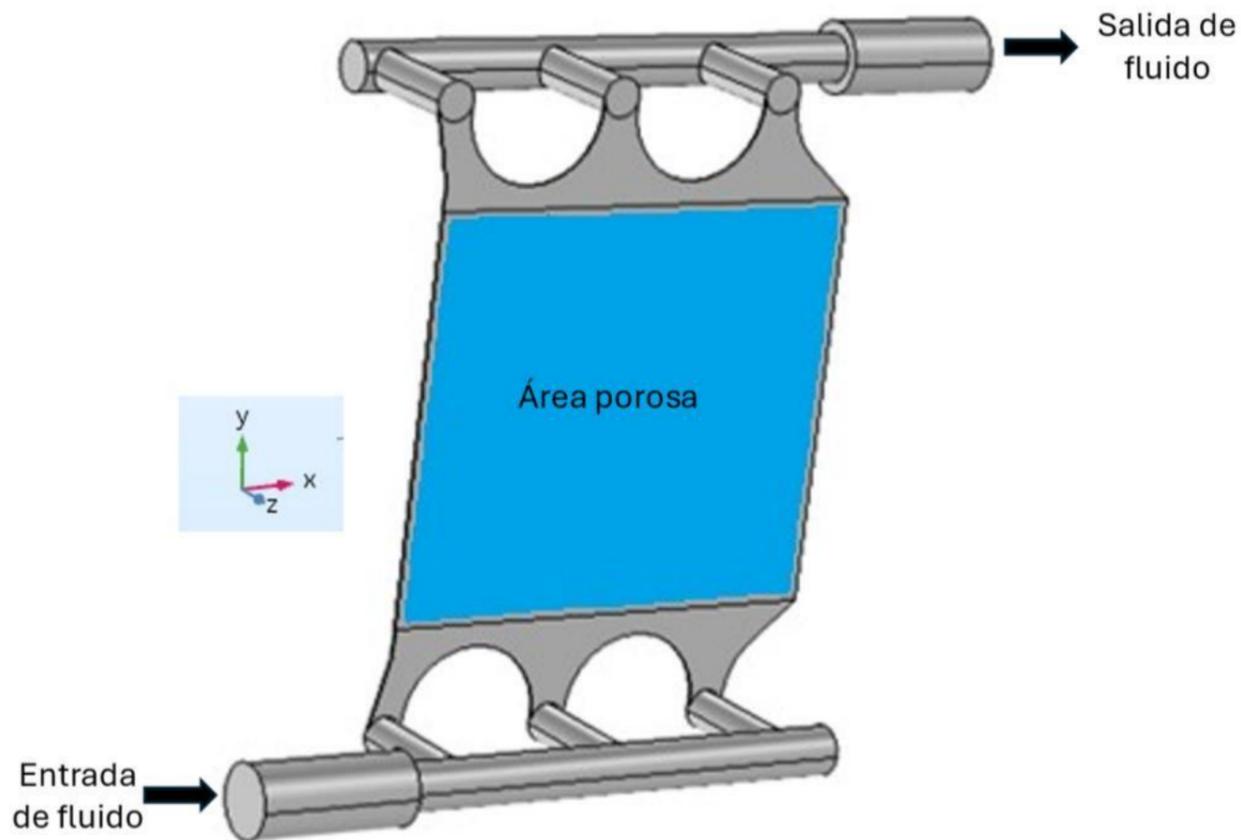


Figura 11. Modelo de la celda completa de 100 cm^2 , integrada por un área libre que se presenta en color gris, un área porosa que se encuentra representada por el color azul. En el área porosa se encuentra el mallado del separador de membrana y presenta la mayor fricción del fluido y, por lo tanto, la pérdida de presión. El flujo del líquido ingresa por la entrada del suministro inferior que alimenta la celda, por consecuencia el flujo tiene que ascender por el mallado hasta el suministro superior donde se encuentra la salida.

El nivel alto simula el comportamiento hidráulico y eléctrico de la pila a nivel experimental en laboratorio, incluido el balance dinámico de masa en todos los recipientes, así como las caídas de presión en las tuberías externas.

Ahora que conocemos el funcionamiento de la batería desde su estructura, componentes, reacción química y potencial eléctrico, así como sus simulaciones en trabajos anteriores, podemos inferir que el programa COMSOL Multiphysics® permite desarrollar un modelo hidrodinámico con herramientas adecuadas para simular un flujo laminar, un flujo en medio poroso; utilizando especialmente el coeficiente de Forchheimer (que otros programas de CFD no tienen disponibles) y un flujo en un medio libre y poroso. Se inicia el estudio en una

celda de 100 cm² con apoyo de los estudios realizados previamente [16, 17] donde utilizan el programa COMSOL para luego escalar a 500, 750 y 1000 cm² y conocer su pérdida de presión, posteriormente validar los resultados de manera experimental en una celda de 100 y 1000 cm².

Modelado a través del programa COMSOL Multiphysics ®

Para el proceso de simulación, es necesario haber definido el tipo de componentes a modelar, los fenómenos físicos, tipo de material (de celda, malla y fluido) y las condiciones iniciales y de frontera. Para cualquier programa de simulación, la metodología para modelar perfiles de flujo, reacciones electroquímicas, temperatura, etc., consiste en tres pasos: preproceso, solución y postproceso [27].

1) Preproceso. Esta parte se divide en tres partes:

- ✓ Geometría: Consiste en diseñar el objeto a analizar. En este caso se refiere a la sección de membrana o celda con sus dimensiones y características correspondientes.
- ✓ Materiales y condiciones de frontera: En este paso se define los materiales de la geometría, así como los fluidos y se establecen las condiciones de frontera, valores iniciales y cualquier otro parámetro necesario.
- ✓ Mallado: Consiste en dividir la geometría en pequeños elementos para que el software encuentre la solución para cada elemento y los relaciona entre sí para encontrar la solución del modelo completo. La selección de tipo de mallado depende del tipo de CFD que se utiliza, la geometría del cuerpo a estudiar y principalmente las características del equipo de cómputo (memorias y procesador). Si el error o diferencia entre los diferentes mallados es mínima se puede seleccionar el que presente menor esfuerzo para realizar los cálculos y sea compatible con la computadora.

2) Solución: Es la parte donde el programa realiza los cálculos necesarios para obtener la solución aproximada a las ecuaciones que el mismo

programa selecciono bajo estudio y datos que ingresamos, para la geometría, mallado, materiales, condiciones iniciales y de frontera.

3) Postproceso: Durante el cual con ayuda del mismo programa se analizar los resultados (imágenes, gráficas, tablas, etc.).

Materiales utilizados

Las membranas utilizadas son de la empresa FUMATECH® de uso experimental, en la tabla 1 se muestran sus características obtenidas de los manuales de operación [28].

Tabla 1. Características de membranas de acuerdo con los manuales de operación proporcionados por la empresa FUMATEH ®

Características FUMASEP ®	Unidades	FKB-PK-130	FAB-PK-30	FBM
Tipo de membrana		CEM	AEM	BPM
Apariencia (a)		Marrón claro	Marrón	Marrón
Reforzamiento		PK	PK	PK
Ventana de iones		H+	Bromo (Br)	NaCEM/CIAEM
Forma de entrega		seco	seco	Húmedo (0.5-1.5)
Espesor (seco)	µm	130-150	110-150	110-160
Engrosamiento dimensional en H ₂ O a 25°C (c)	%	<2	<2	Sin información
Resistencia a la tracción a 23°C (d)	Mpa	>50	>50	Sin información
Selectividad 0.1/0.5 mol/Kg K Cl a 25°C (b)	%	>98	>93	Sin información
Alargamiento a la rotura a 23°C (d)	%	>15	>15	Sin información
Prueba de resistencia al agua	Pa	>300000	>300000	Sin información
Rango de estabilidad del pH a 25°C	pH	0-14	0-14	Sin información
Rango de temperatura de funcionamiento	°C	15-40	15-40	Sin información
Voltaje de división del agua a 100 mA cm ⁻² (f)	V	Sin información	Sin información	<1.2
Eficiencia de división del agua a 100 mA cm ⁻² (f)	%	Sin información	Sin información	>98
Versión (f)		26/12/2021		19/6/2021

a) El color del producto puede variar ligeramente

b) (CEM)(AEM) determinado a partir de la medición del potencial de membrana en una celda de concentración (BPM).

c) Membrana tal cual se recibió frente a almacenada en agua durante 24 horas a 25°C

d) Determinado por medición de tensión-deformación a T=25°C (sin pretratamiento)

e) Determinado a partir de la medición del pH en una celda de concentración 0.5 M NaOH/0.5 M NaCl a 25°C

f) Puede aplicarse cambios sin previo aviso.

La celda es alimentada por un conducto único de tres suministros que se conectan directamente a la entrada de la celda y una salida con las mismas características, el material es acrílico de 1 pulgada perforado con las medidas indicadas (ver figura 12).

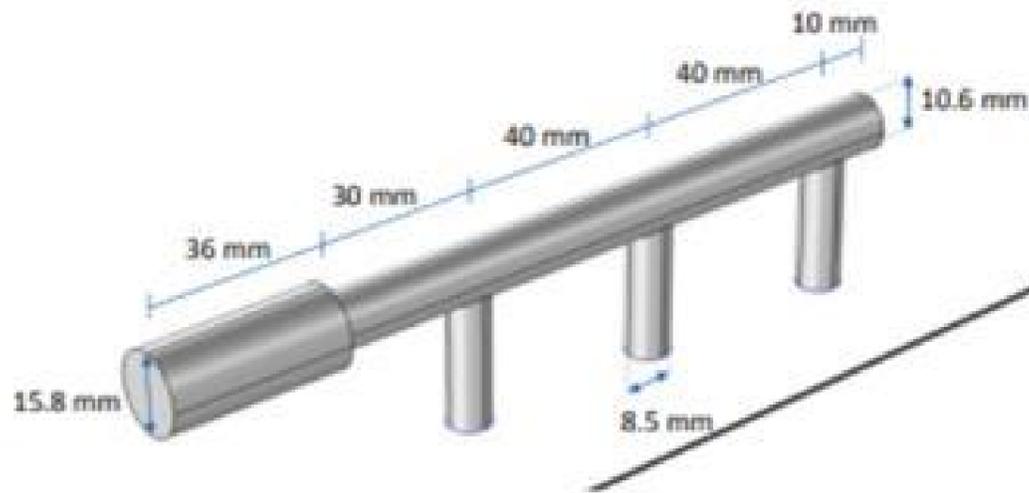


Figura 12. Celda alimentada por un sistema único con tres suministros para la entrada y salida de la solución con la se experimenta (agua). Este alimentador se encuentra fabricado dentro del mismo acrílico en el caso de la celda de 100 cm^2 , para la celda de 1000 cm^2 por requerir mayores dimensiones (alimentador y 4 surtidores de 1.91 cm de diámetro) se fabrica de PVC (ver figura 14) [16].

La batería es una celda de flujo acrílica formada por una geometría de placa paralela con un área efectiva de 100 cm^2 . El espaciador de malla tejida de PVC (FUMATECH® ED-100-4ES) provisto de una junta integrada de color azul y orificios de entrada y salida, colocada entre dos placas rígidas transparentes (ver figura 13).

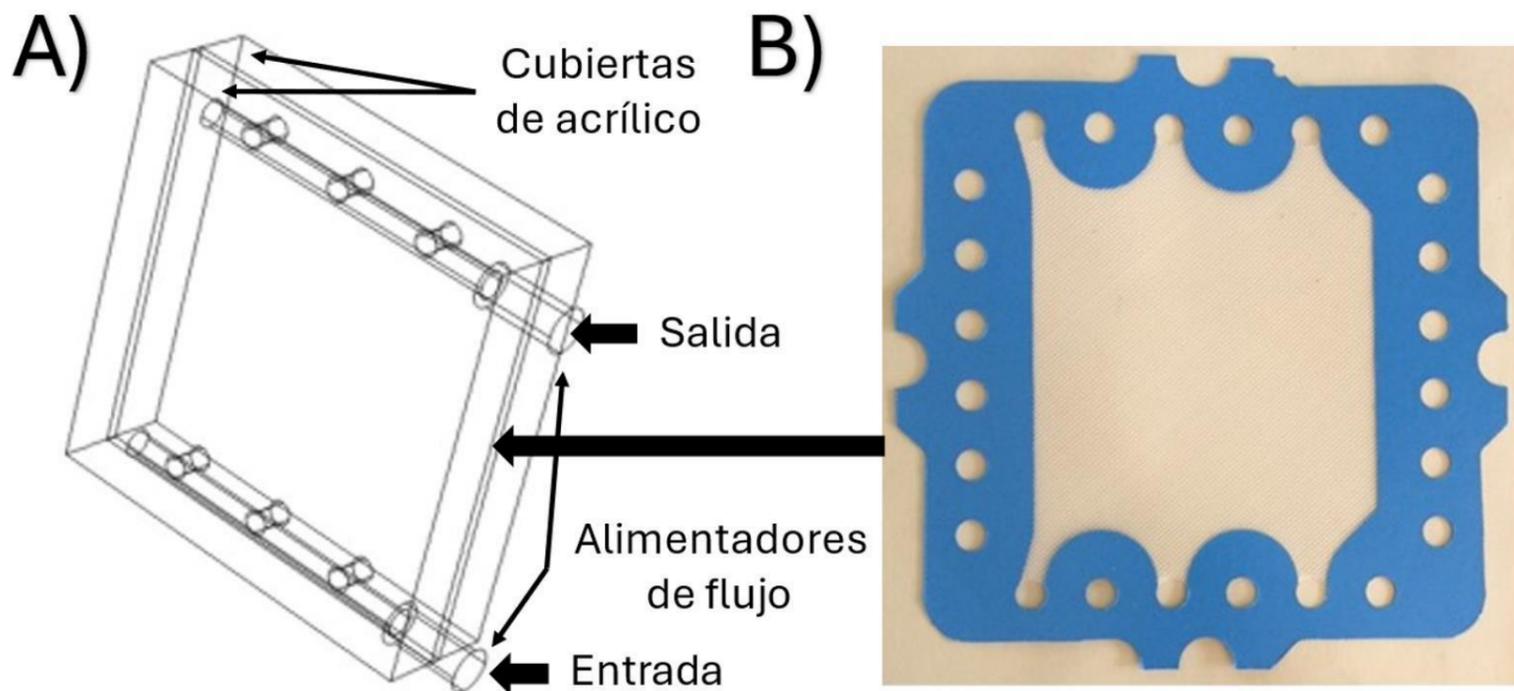


Figura 13. A) Esquema de batería de 100 cm² utilizada para la experimentación, con dos placas de acrílico, alimentadores y separador de membrana. B) Imagen del separador de membrana marca FUMATECH® que se coloca en medio de la celda.

Para la celda de 1000 cm² de área efectiva se construyó un separador de malla de mosquitero con filamentos a 90° con un ángulo de fluido a 45° con junta de lona con un grosor de 0.08 cm. El alimentador consiste en 4 suministros de manguera de 1.91 cm conectados en placas de acrílico de 1.91 cm de grosor con medidas de 66 cm de largo por 31 cm de ancho, reforzados por un marco de placa de aluminio de 1 cm de grosor (ver figura 14).

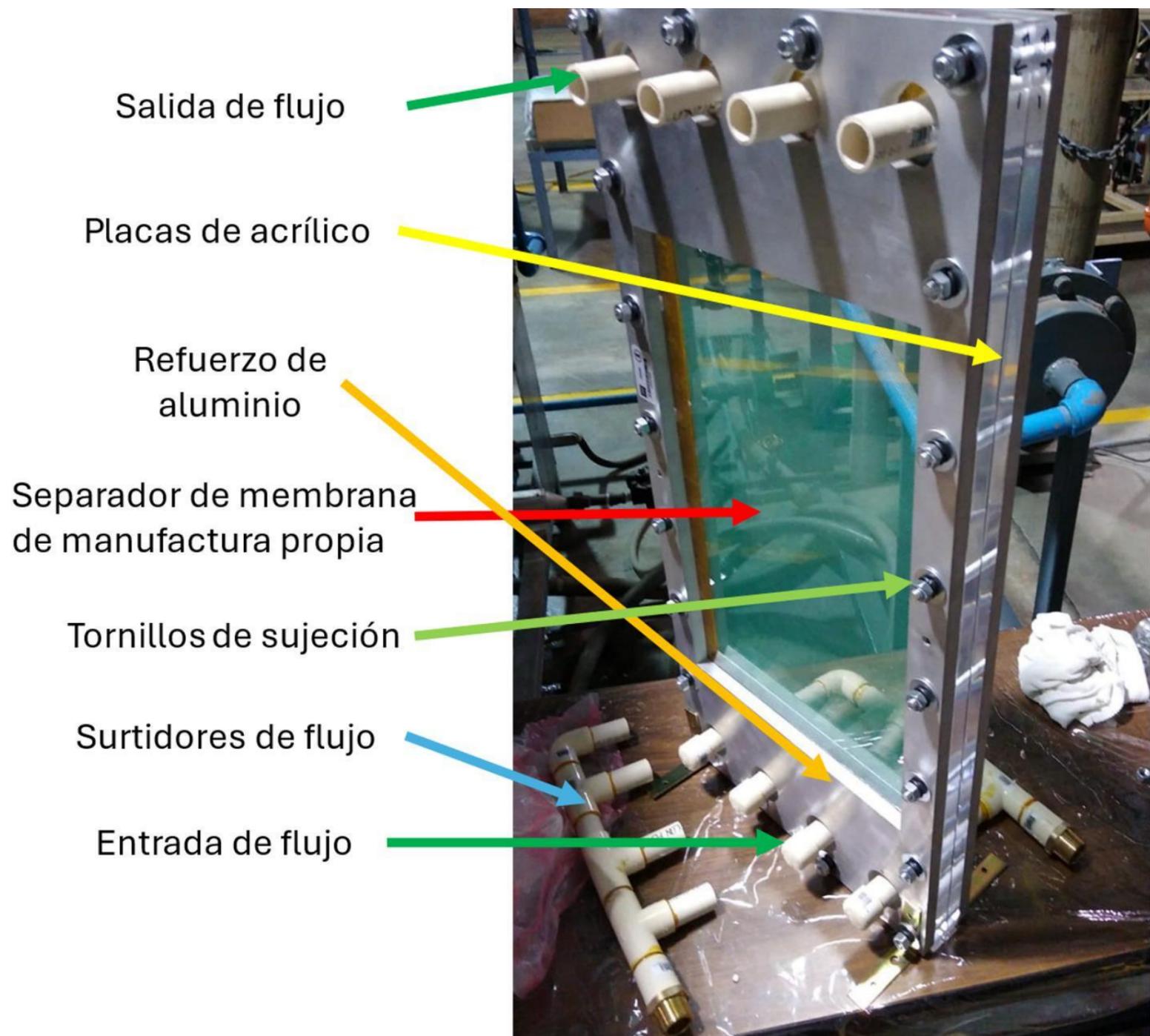


Figura 14. Celda experimental de 1000 cm² en fase de armado. Se puede apreciar todos los componentes, desde el separador de membrana fabricado con tela de mosquitero color verde y una junta de lona color amarillo, 20 tornillos de sujeción, las placas de acrílico con su refuerzo de aluminio y los alimentadores de PVC con cuatro surtidores.

Recursos disponibles para el trabajo

COMSOL Multiphysics ® versión 5.3 (Software) [27].

- Software de simulación de propósito general basado en métodos numéricos avanzados.
- Capacidades de modelado de física única y multi-física totalmente acopladas.
- Flujo de trabajo de modelado completo, desde la geometría hasta el posprocesamiento.
- Herramientas fáciles de usar para crear e implementar aplicaciones de simulación.

Laptop DELL Inspiron 15-3567

- Procesador: Intel(R) Core (TM) i3-6006U CPU @ 2.00GHz
- Memoria (RAM) 20 GB
- Memoria (ROM) 1 TB
- Sistema operativo: Windows 10 Home

Equipo de experimentación para ABFB proporcionado por la Facultad de Estudios Superiores de Cuautitlán.

Capítulo 3. Metodología

Metodología

Para el escalamiento se realiza un estudio de la hidrodinámica de una celda de ABFB conformada por un solo separador de membrana y utilizando información previa en el estudio de modelos y experimentos de celdas de 100 cm^2 [16, 17], se realiza un modelo CFD a través del programa COMSOL 5.3 [26]. Una vez obtenidos los resultados en la celda de 100 cm^2 se procede a escalar modelos de celdas de 500 , 750 y 1000 cm^2 .

El modelado de los espaciadores de membrana se realiza en dos etapas:

La **primera etapa** de este estudio es el nivel más bajo del estudio como se describe en el capítulo de simulación de operación del marco teórico, la etapa se divide a su vez en dos partes una para estudio en flujo laminar y otra en medio poroso:

La primera parte se desarrolla con el modelo de un flujo laminar con una celda unitaria periódica conformada por un separador de membranas con filamentos entretreídos a 45° en dirección axial que forman rombos en su estructura. El propósito de este estudio es tomar los parámetros de velocidad, determinar la porosidad que presenta la geometría del dominio de membrana de manera metódica y seleccionar el tipo de mallado en la CFD a utilizar.

La segunda parte se utiliza el modelo de flujo en medio poroso en un dominio de separador de membrana sin filamentos entrecruzados como en la primera parte (ver figura 15), manipulando las ecuaciones de Brinkman-Forchheimer. En este modelo el proceso es predictivo, debido a que realizamos una serie de simulaciones de operación utilizando los parámetros obtenidos en la primera parte (velocidad y porosidad) para conocer la permeabilidad y coeficiente de Forchheimer, resultados que utilizamos para el siguiente modelo.

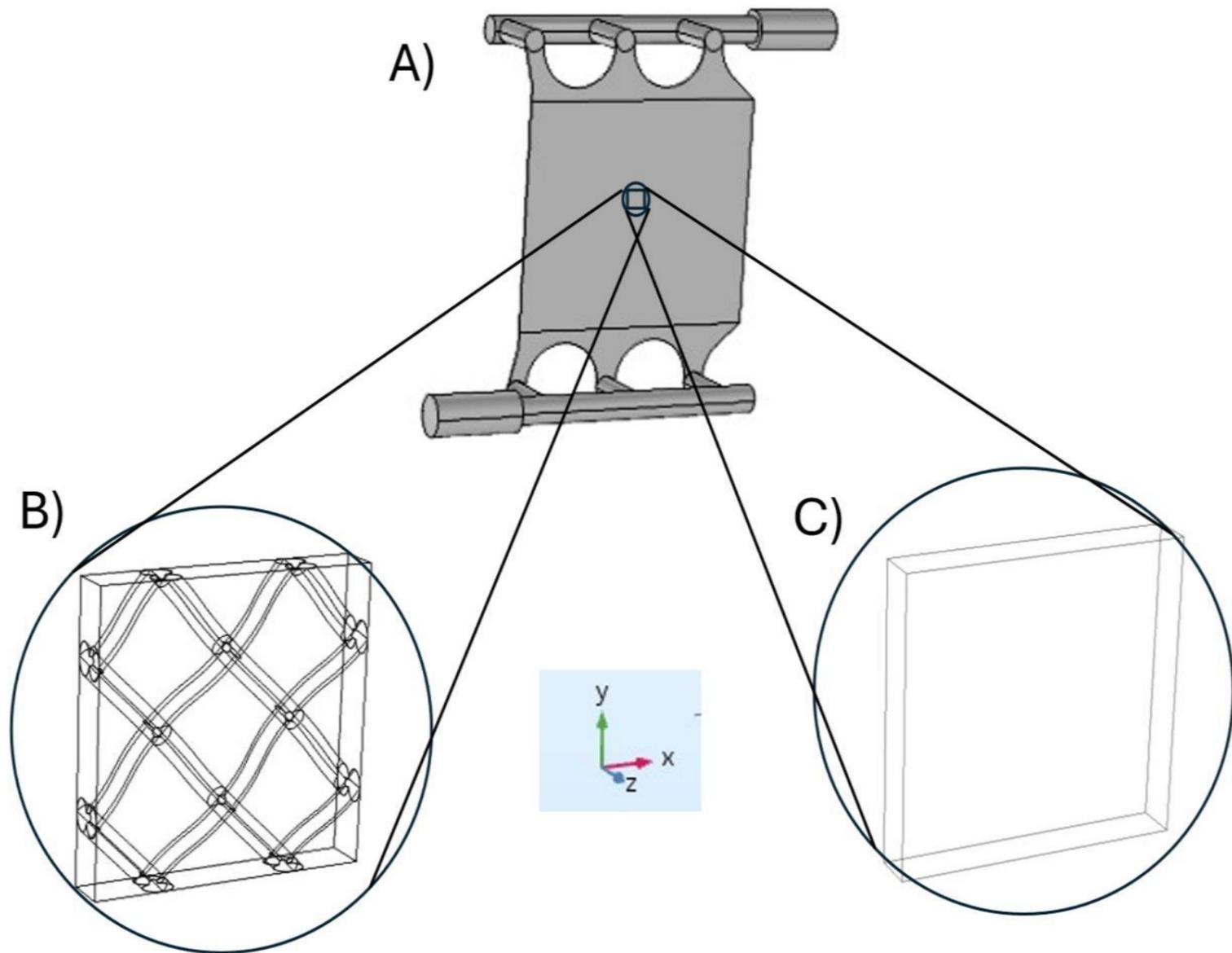


Figura 15. Representación de dominio de membrana. A) La celda completa de 100 cm^2 de color gris se modela solo una parte de 0.1 cm^2 en condiciones de celda unitaria periódica.

B) Dominio de simulación de celda unitaria para primer parte del estudio de la primera etapa en modelo de flujo laminar, formada por filamentos entrelazados a 90° con un ángulo axial de 45° que forman rombos. C) Dominio de simulación de celda unitaria para segunda parte de la primera etapa sin considerar filamentos de la membrana para el estudio del modelo de flujo en medio poroso.

La **segunda etapa**, nivel medio, es el estudio de simulación de un flujo en un medio libre y poroso de la celda completa utilizando las ecuaciones de Navier-Stokes para las áreas de flujo laminar y el modelo de Brinkman-Forchheimer en el área porosa (ver figura 16).

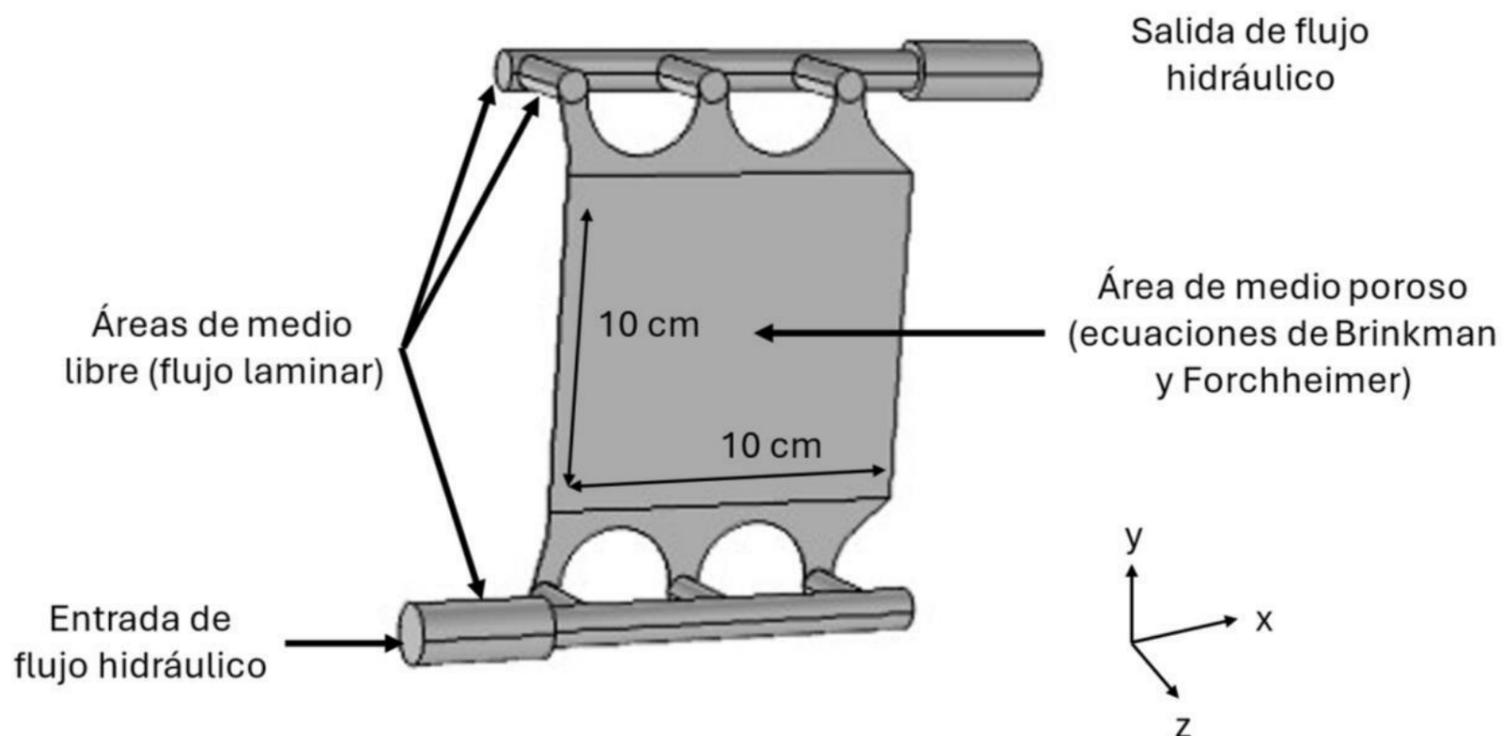


Figura 16. Diagrama de celda completa para el estudio de segunda etapa. Se utiliza el modelo de flujo en un medio libre y poroso, el medio libre está formado por los conductos de alimentación de entrada y salida, los cuales contienen a su vez tres surtidores y una conexión para manguera cada uno. El área porosa está conformada por la zona donde se encuentra el separador de membrana, en la imagen se muestra un área efectiva de 100 cm^2 .

Finalmente, el estudio más alto es validar los resultados obtenidos del modelo de manera experimental a través de un equipo completo de simulación de operación de una ABFB en una celda de laboratorio construida en acrílico, utilizando un separador de membrana comercial marca FUMATECH® ED-100-4-ES para la celda de 100 cm^2 y un separador de membrana de manufactura propia para la celda de 1000 cm^2 .

Primera etapa.

El comportamiento hidráulico de la primera etapa se divide en dos partes.

1. Modelo de flujo laminar. El programa COMSOL utiliza las ecuaciones de Navier-Stokes y de continuidad (ecuaciones 4 y 5; ecuaciones tomadas del menú del programa COMSOL), Como resultado podemos conocer la velocidad promedio, velocidad superficial y caudal dentro de la CFD como parte del pos-proceso (Capítulo: Modelado a través del programa COMSOL

Multiphysics ®) en un pequeño dominio de celda integrado un separador de membrana con dimensiones de 0.325 cm x 0.325 cm x 0.05 cm (ver figura 17), con un refuerzo de base polimérica compuesta por filamentos de 0.15 cm entrecruzados a un ángulo de 45° en dirección del eje x. Con el fin de abordar este objetivo, se utilizó un enfoque de celda única en condiciones periódicas para llevar a cabo las simulaciones numéricas. Podemos observar que las ecuaciones que emplea la CFD son idénticas a la estudiadas en el capítulo del marco teórico.

$$\begin{array}{cccc}
 \text{Aceleración} & \text{Presión} & \text{Viscosidad} & \text{Fuerzas} \\
 & & & \text{externas} \\
 \underbrace{\hspace{1.5cm}} & \underbrace{\hspace{1cm}} & \underbrace{\hspace{2.5cm}} & \underbrace{\hspace{1cm}} \\
 \rho(u \cdot \nabla)u & = \nabla \cdot [-p] & + \mu(\nabla u + (\nabla u)^T) & + F
 \end{array} \tag{Ec. 4}$$

$$\rho \nabla \cdot u = 0 \tag{Ec. 5}$$

donde:

ρ = densidad

u = velocidad

p = presión

μ = densidad

F = fuerzas externas

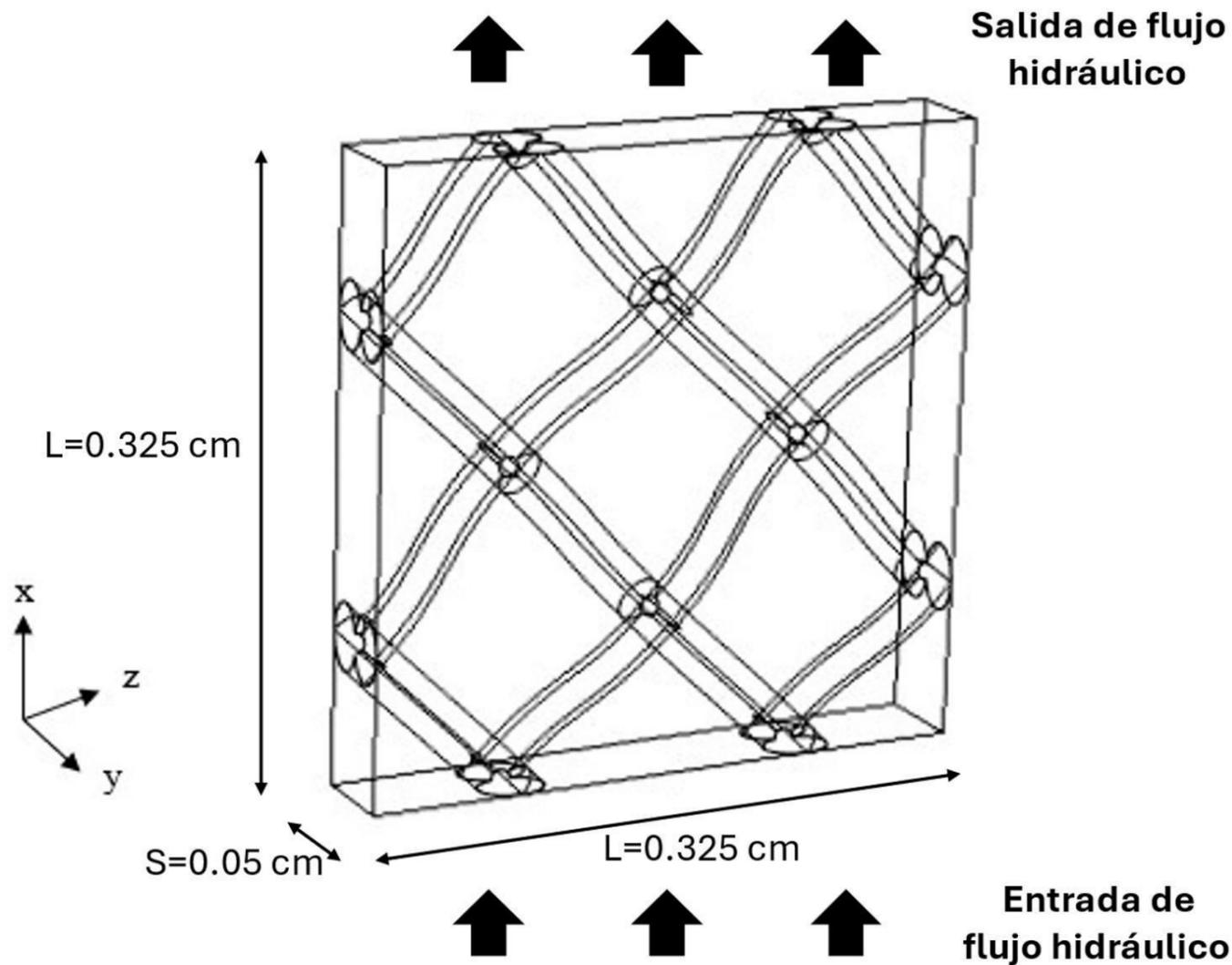


Figura 17. Dominio de simulación de celda unitaria periódica ($L=0.325\text{ cm}$, $S=0.05\text{ cm}$) con separador de membrana con filamentos entrecruzados a 45° que forman rombos en dirección axial para el análisis hidráulico utilizando el modelo de flujo laminar.

Se utilizan condiciones periódicas en las direcciones x, z:

$$u(x = 0, y, z) = u(x = L, y, z) \text{ y } p(x = 0, y, z) = p(x = L, y, z) + \Delta p$$

$$u(x, y, z = 0) = u(x, y, z = L) \text{ y } p(x, y, z = 0) = p(x, y, z = L)$$

No deslizamiento en las superficies del separador de membrana ($y=0$, $y=S$) y los filamentos de los espaciadores: $u=0$

En la tabla 2 se muestran los parámetros que se ingresan al programa COMSOL para el primer cálculo hidrodinámico.

Tabla 2. Parámetros de alimentación para el cálculo con las ecuaciones de Navier-Stokes

Datos			
Concepto	Descripción	Unidad de medida	Cantidad
Dominio de celda	Lado (L)	cm	0.325
	Fondo (S)	cm	0.049
	Filamento (diámetro)	cm	0.15
Modelo hidráulico en flujo laminar	Presión	Pa	25-50-75-100-125-150
	Densidad	kg/m ³	1000
	Viscosidad	Pa*s	1.00x10 ⁻³
	Temperatura	K	293.15

Cálculo de porosidad.

Para realizar la segunda parte de la primera etapa es necesario conocer la porosidad (ϵ_p) que presenta el dominio de celda, para conocer este dato el sistema nos proporciona el volumen poroso (V_p) de la superficie del dominio que se analiza como parte del pos-proceso en la CFD, se calcula el volumen total (V_t) del dominio con la formula del volumen del prisma rectangular (ecuación 6) y se calcula la porosidad (ϵ_p) con la fórmula de porosidad (ecuación 7). La tabla 3 nos muestra los parámetros que obtenemos de la primera parte del estudio hidrodinámico.

$$V = L \cdot L \cdot S \quad \text{Ec.6}$$

donde:

L = lado

S = ancho (superficie)

$$\theta = \frac{V_p}{V_t} \quad \text{Ec.7}$$

donde:

V_p = Volumen poroso

V_t = Volumen total

Tabla 3. Parámetros que se obtienen del primer análisis del flujo hidrodinámico.

Resultados de primer parte de la primera etapa	
Descripción	Unidad de medida
Velocidad promedio	cm/s
Velocidad superficial	cm ² /s
Caudal	cm ³ /s
Porosidad (ϵ_p)	N/A*

*(N/A) No Aplica

Selección de tipo de malla.

El programa COMSOL nos permite seleccionar nueve tipos de mallas (extremadamente fina, extrafina, muy fina, fina, normal, gruesa, muy gruesa, extra gruesa y extremadamente gruesa), para seleccionar el tipo de malla que se adapte a nuestras necesidades de diseño y de la computadora que tenemos se realiza una prueba en cada uno de los tipos de malla y corremos el programa y graficamos los resultados.

Una vez obtenidos los resultados de velocidad, porosidad y tipo de mallado pasamos al siguiente nivel.

2. Modelado de dominio de separador de membranas sin filamentos (ver figura 18). En este supuesto se utiliza el valor de porosidad (ϵ_p) obtenido en la etapa anterior. La hipótesis planteada en este caso es que, si conocemos la porosidad del medio, podemos utilizar el modelo de Brinkman con el ajuste de Forchheimer con las ecuaciones que utiliza el programa COMSOL (ecuaciones 8 y 9).

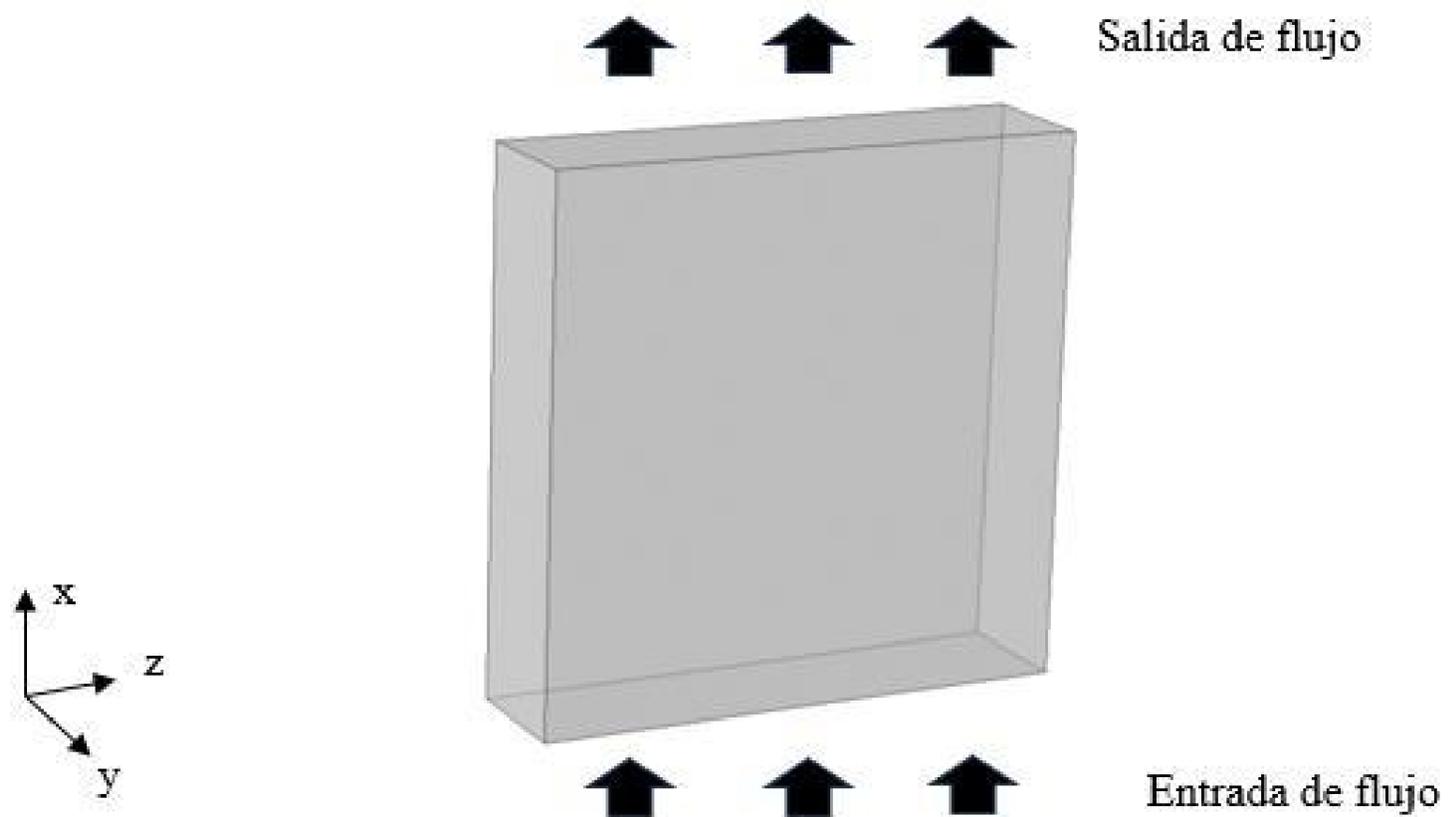


Figura 18. Dominio de simulación de celda unitaria periódica ($L=0.325$ cm, $S=0.05$ cm) sin filamentos que forman el separador de membrana, debido a que la ecuación de Brinkman considera una fricción dentro del dominio ocasionado por la red de filamentos (porosidad) y la pared en el eje y , así como el desplazamiento es en dirección del eje x (velocidad en u) y continuidad en eje z .

$$0 = \nabla \cdot \left[\overbrace{-pl}^{\text{Presión}} + \overbrace{\mu \frac{1}{\epsilon_p} (\nabla u + (\nabla u)^T)}^{\text{Viscosidad}} - \overbrace{\frac{2}{3} \mu \frac{1}{\epsilon_p} (\nabla \cdot u) l}^{\text{Darcy/Brinkman}} \right] - \overbrace{\left(\mu \kappa^{-1} + \beta_p |u| + \frac{Qm}{\epsilon_p^2} \right) u + F}^{\text{Ajuste Forchheimer}} + \overbrace{F}^{\text{Fuerzas}} \quad \text{Ec. 8}$$

$$\rho \nabla \cdot u = Qm \quad \text{Ec. 9}$$

donde:

ϵ_p = porosidad

κ = permeabilidad

β_p = coeficiente de Forchheimer

Esta etapa implica el ajuste de parámetros mediante la manipulación de valores para lograr que el modelo se aproxime a la curva obtenida de la velocidad superficial en la primera parte del flujo laminar (ecuaciones de Navier-Stokes).

Los valores que se modifican son la permeabilidad (κ) y el coeficiente de Forchheimer (β). Los parámetros adecuados se determinan al minimizar las desviaciones cuadráticas entre el modelo de Brinkman-Forchheimer y la solución del flujo laminar, utilizando la siguiente ecuación (10):

$$E = \sum \left(\frac{\Delta p_{BDEF}(\kappa_{br}, \beta_F) - \Delta p_{NS}}{\Delta p_{NS}} \right)^2 \quad Ec. 10$$

Donde $\Delta p_{BDEF}(\kappa_{br}, \beta_F)$ y Δp_{NS} son la caída de presión calculada con el modelo de Brinkman-Forchheimer y la predicción de Navier-Stokes. En la Tabla 4 se presentan los parámetros que se introducen en el programa COMSOL para el modelo, mientras que en la Tabla 5 se muestran los resultados que se obtienen de la segunda parte del estudio.

Tabla 4. Parámetros por ingresar en el programa COMSOL utilizando el modelo de Brinkman y Forchheimer.

Datos			
Concepto	Descripción	Unidad de medida	Cantidad
Dominio de membrana	Largo	cm	0.325
	Fondo	cm	0.049
Modelo hidráulico en Brinkman-Forchheimer	Presión	Pa	25-50-75-100-125-150
	Densidad	kg/m ³	1000
	Viscosidad	Pa*s	1.00x10 ⁻³
	Temperatura	K	293.15
	Porosidad (ϵ_p)		0.820

Tabla 5. Resultados con el modelo de Brinkman y Forchhimer.

Variables	
Descripción	Unidad de medida
Coficiente Forchheimer (β)	g/cm ⁴
Permeabilidad (k)	Darcy-m ²

Una vez terminado la primera etapa en sus dos partes obtendremos la información de porosidad (ϵ_p), permeabilidad (κ) y número de Forchheimer (β) que serán necesarios para el modelado en la siguiente etapa.

Segunda etapa

El modelo hidrodinámico de COMSOL utilizado en el estudio de la celda de electrodiálisis comprendió dos componentes principales: flujo libre en los conductos de entrada y salida, descrito por las ecuaciones de Navier-Stokes y de continuidad (ecuaciones 11 y 12), y flujo a través del medio poroso del separador de membrana modelado con las ecuaciones de Brinkman-Forchheimer (ecuación 13) (ver Figura 19). Aunque las ecuaciones de Navier-Stokes y de continuidad son las mismas que las ecuaciones 1 y 2 utilizadas para el flujo laminar de la etapa 1, es importante destacar su similitud con la ecuación de Brinkman-Forchheimer, consideran términos como la aceleración, el gradiente de presión, el coeficiente de viscosidad y las fuerzas externas.

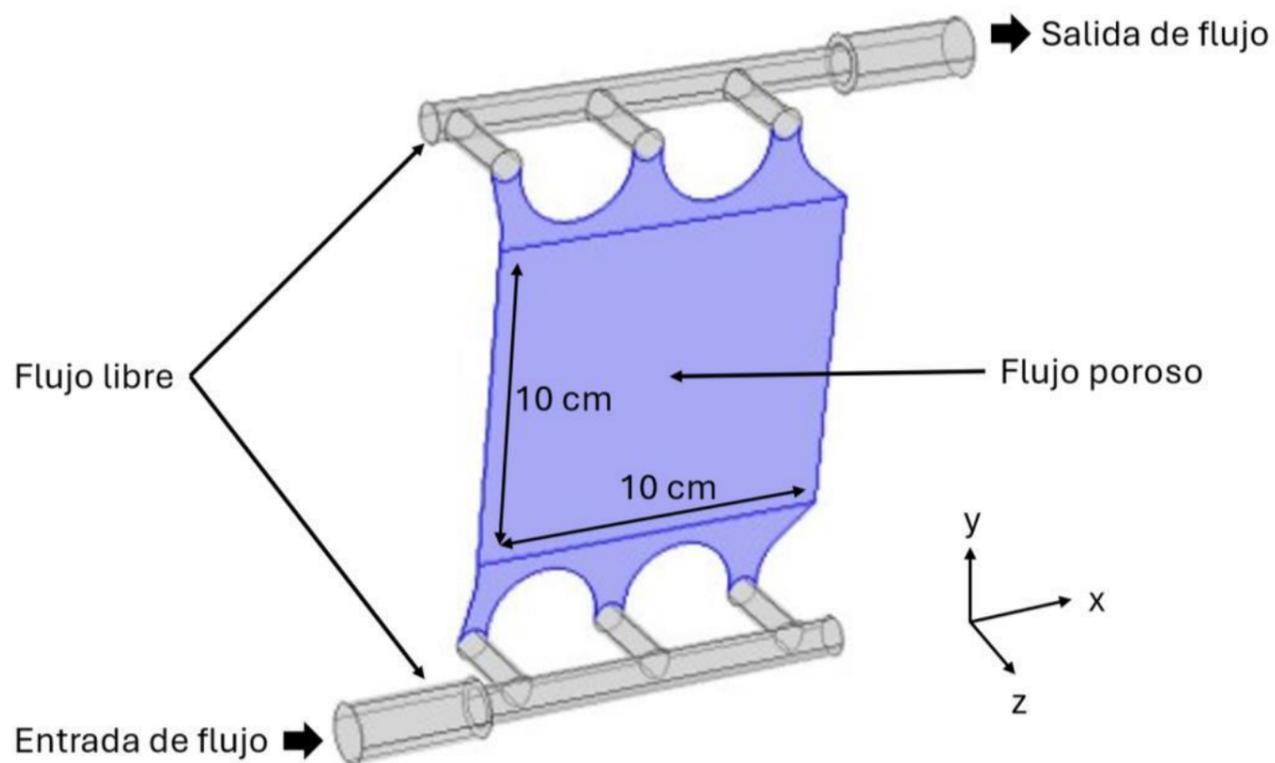


Figura 19. Modelo de celda completa de 100 cm^2 con separador de membranas. El medio libre representado por el color gris incluye los dos alimentadores de entrada y salida con las medidas indicadas en la figura 12 de materiales utilizados. El estudio de un medio poroso se realiza en el área sombreada de color azul, que representa el separador de membranas con filamentos entrecruzados a 45° y un diámetro de filamentos de 0.015 cm .

$$\begin{array}{cccc}
 \text{Aceleración} & \text{Presión} & \text{Viscosidad} & \text{Fuerzas} \\
 \underbrace{\hspace{1.5cm}} & \underbrace{\hspace{1.5cm}} & \underbrace{\hspace{1.5cm}} & \underbrace{\hspace{1.5cm}} \\
 \rho(u \cdot \nabla)u & = \nabla \cdot [-pI + \mu(\nabla u + (\nabla u)^T)] & + F & \\
 \end{array} \quad \text{Ec. 11}$$

$$\rho \nabla \cdot (u) = 0 \quad \text{Ec. 12}$$

$$\begin{array}{cccccc}
 \text{Aceleración} & \text{Presión} & \text{Viscosidad} & \text{Caída de presión} & \text{Ajuste Forchheimer} & \text{Fuerzas} \\
 \underbrace{\hspace{1.5cm}} & \underbrace{\hspace{1.5cm}} & \underbrace{\hspace{1.5cm}} & \underbrace{\hspace{1.5cm}} & \underbrace{\hspace{1.5cm}} & \underbrace{\hspace{1.5cm}} \\
 \frac{1}{\epsilon_p} \rho(u \cdot \nabla)u \frac{1}{\epsilon_p} & = \nabla \cdot \left[-pI + \mu \frac{1}{\epsilon_p} (\nabla u + (\nabla u)^T) - \frac{2}{3} \mu \frac{1}{\epsilon_p} (\nabla \cdot u)I \right] & - \left(\mu \kappa^{-1} + \beta_F |u| + \frac{Q_m}{\epsilon_p^2} \right) u & + F & \\
 \end{array} \quad \text{Ec. 13}$$

donde:

t = tiempo

ρ = densidad

μ = viscosidad dinámica

ϵ_p = porosidad

κ = permeabilidad

β_F = coeficiente de Forchheimer

p = presión

u = vector velocidad

F = suma de fuerzas externas

Condiciones a la frontera

Flujo másico en la superficie del ducto de entrada: $\int \rho(u \cdot n) dA = F_m$

En la superficie del ducto de salida $\mu(\nabla u + \nabla u^T)n = 0$ y $P = P_{sal}$

No deslizamiento en las superficies de la membrana y ductos: $u = 0$

En la tabla 6 se indican los parámetros que serán ingresados al sistema de cómputo COMSOL.

Tabla 6. Datos de la celda para el modelo libre y poroso de COMSOL.

Concepto	Descripción	Unidad de medida	Cantidad
Celda	Largo (L)	cm	10
	Fondo (S)	cm	0.049
	Alimentador (largo, diámetro de alimentador y surtidores)	cm	15.6, 1.5 y 1
Modelo	Presión	Pa	25-50-75-100-125-150
hidráulico	Densidad	kg/m ³	1000
	Viscosidad	Pa*s	1.00x10 ⁻³
en flujo	Temperatura	K	293.15
libre y poroso	Porosidad		
	Permeabilidad	m ²	Datos obtenidos en etapa 1
	Caudal (flujo volumétrico)	L/h	
	Velocidad	m/s	

Experimentación en celda completa

Se llevaron a cabo 3 experimentos en una celda formada con espaciadores de membranas de 0.049 cm de espesor y un área activa de 100 cm² y 1000 cm². El montaje experimental hidráulico consta de 1 bomba centrífuga, medidor de flujo (rotámetro), sensor de presión (conectado a una tarjeta DAQ y una computadora que muestra los resultados de pérdida de presión), celda experimental, reservorio de 3 litros con agitador continuo y manguera de 1.2 cm de diámetro (ver figura 20).

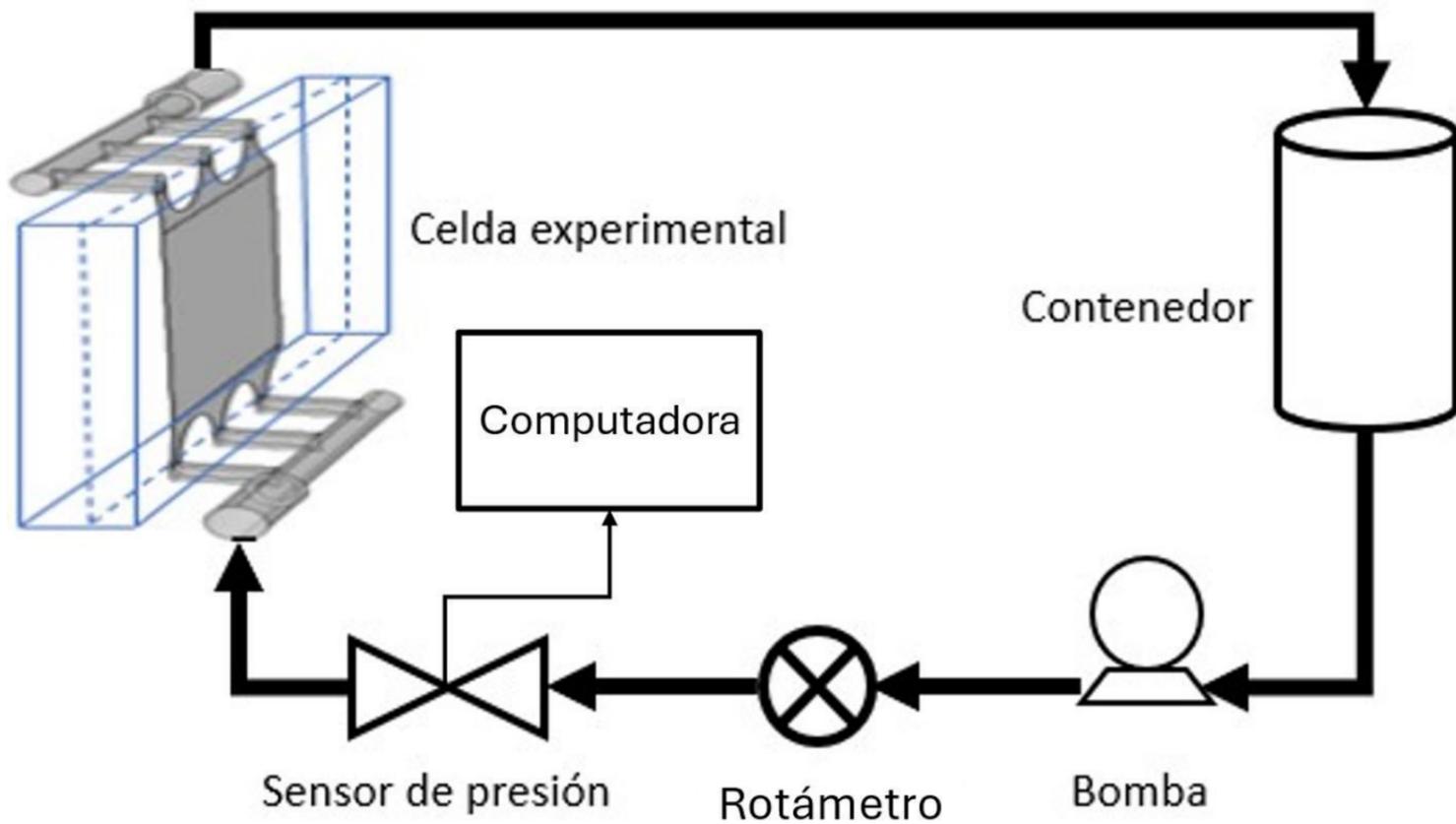


Figura 20. Sistema hidráulico de experimentación de la celda. Consta una celda de 100 cm^2 y otra de 1000 cm^2 (que son conectadas independientes por cada experimento de tamaño de celda), contenedor de flujo con agitador, bomba de recirculación, rotámetro para medir el caudal de alimentación y sensor de presión conectado a una computadora que mostrara el resultado, todo esto conectado en una línea por mangueras de 1.2 cm de diámetro.

Capítulo 4.

Resultados y

discusión

Primera etapa. Flujo laminar con ecuación de Navier-Stokes

Los modelos de la primera etapa se resuelven mediante simulación de un flujo laminar en el software COMSOL 5.3 Multiphysics® con ayuda de las ecuaciones de Navier-Stokes que se aplicaron para el dominio de una celda unitaria con un separador de membrana formada por los hilos entretejidos en ángulo de 45° que forman rombos dentro del dominio en la dirección del eje x (ver figura 21).

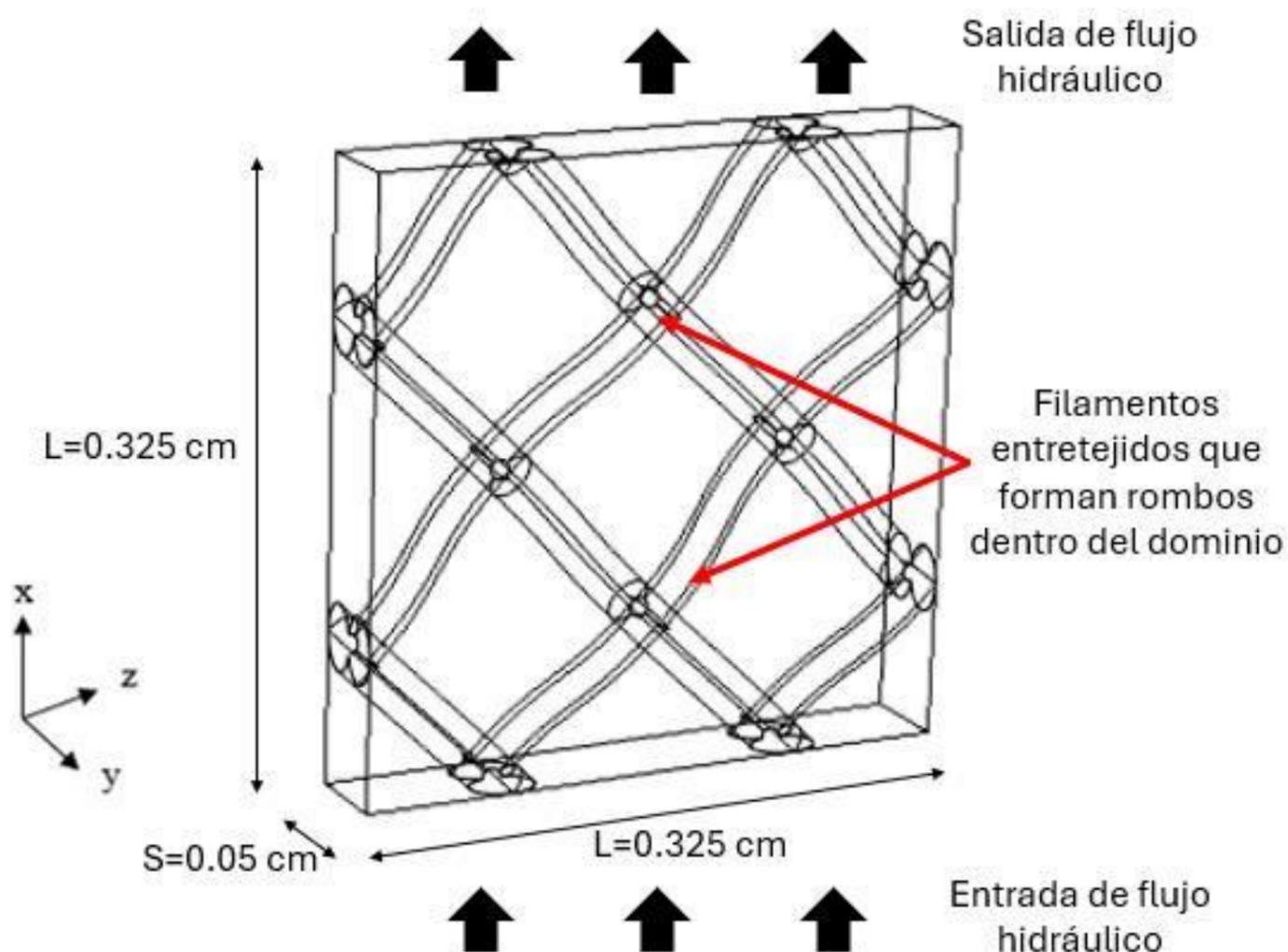
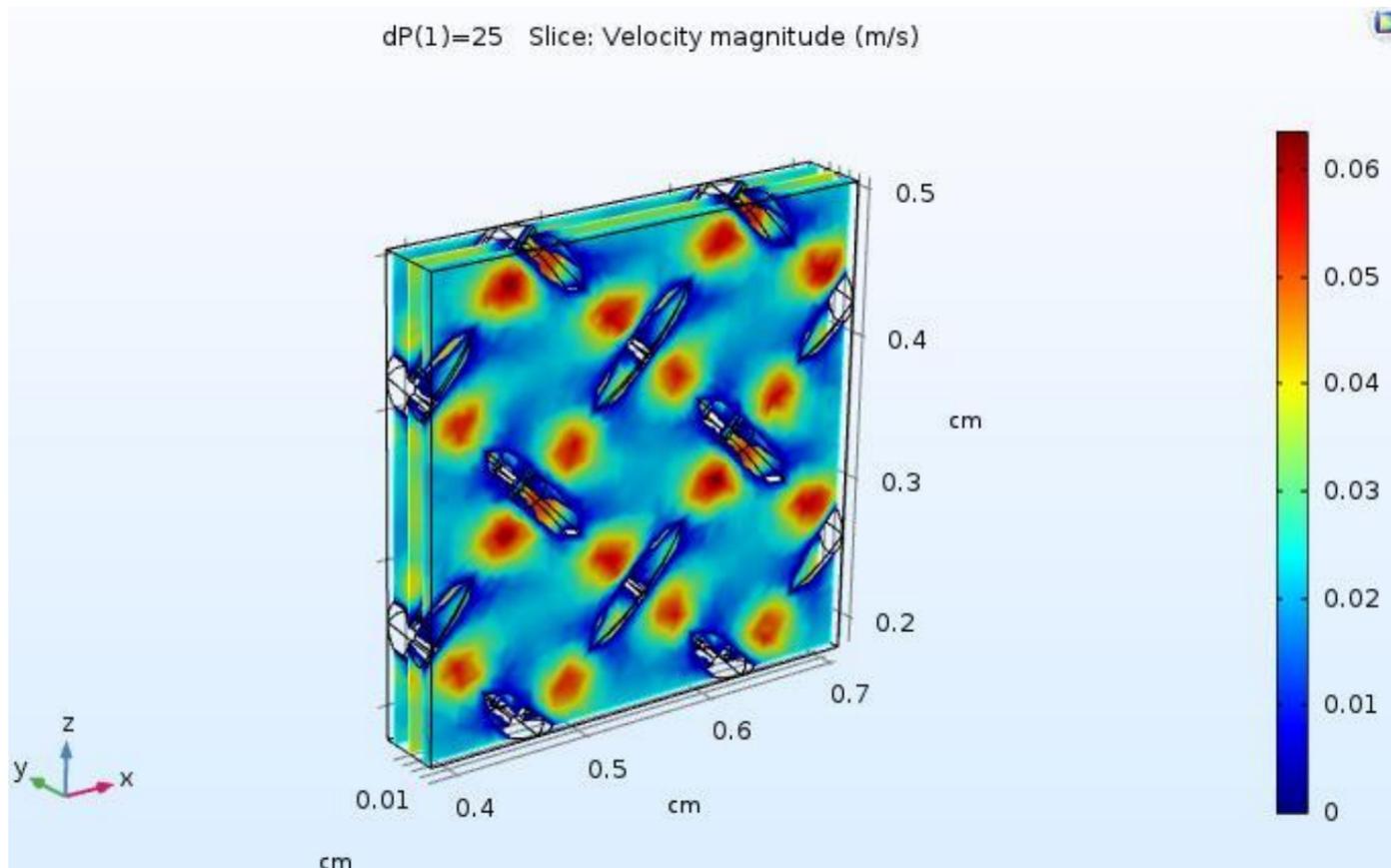


Figura 21. Dominio de simulación de sección de espaciador de membrana (celda unitaria) con red entretejida con filamentos de un diámetro de 0.015 cm en ángulo de 45° formando rombos con respecto a la dirección axial de flujo.

El primer estudio da como resultado el campo de velocidad obtenido mediante las ecuaciones de Navier-Stokes a las diferentes presiones de operación. En la representación gráfica, se puede apreciar el movimiento del líquido entre los espacios del separador de membrana, donde se forman regiones de alta velocidad en los puntos de entrecruzamiento de los hilos, también se observan los cambios de velocidad que ocurren cuando el fluido choca con los filamentos generando un

patrón de flujo repetitivo con movimientos complejos tridimensionales en forma de zigzag (ver gráfica 1).



Gráfica 1. Campo de velocidad promedio (m/s) en una celda unitaria calculado mediante ecuaciones de Navier-Stokes para una presión de 25 Pa. En la representación gráfica, se utiliza el color azul para indicar una menor velocidad en las zonas de filamentos del separador, mientras que las zonas de color rojo indican una mayor velocidad donde se cruzan los filamentos. Se observa que el flujo sigue un patrón repetitivo en forma de zigzag y presenta variaciones de velocidad en sus contornos.

Selección de tipo de mallado.

Para la selección del tipo de mallado de estudio realizamos el modelado en sus 6 diferentes configuraciones de presión (25, 50, 75, 100, 125 y 150 Pa) y en sus nueve diferentes tipos de mallado con los que cuenta el programa COMSOL, analizamos sus resultados de la solución numérica de un flujo laminar en una celda unitaria periódica para crear gráficas con ayuda del programa Excel y seleccionar el más adecuado. Durante el proceso 6 configuraciones de mallado fueron incompatibles para el programa, esto debido al pequeño tamaño del dominio de la celda con el separador de membrana. En la tabla 7 se presentan los resultados obtenidos en el flujo laminar (velocidad promedio, velocidad superficial y caudal) en los tres tipos de mallado compatibles.

Tabla 7 Resultados de perfiles de velocidad superficial, caudal y velocidad promedio en tres tipos de mallado compatibles: Extremadamente gruesa, extra gruesa y muy gruesa.

Presión (Pa)	Velocidad promedio (m/s)		
	Extremadamente gruesa	Extra gruesa	Muy gruesa
25	0.017569	0.017262	0.017417
50	0.031823	0.031603	0.031994
75	0.043837	0.043871	0.044546
100	0.054432	0.05477	0.055741
125	0.064048	0.064709	0.065956
150	0.07294	0.073926	0.075427
Presión (Pa)	Velocidad superficial (m ² /s)		
	Extremadamente gruesa	Extra gruesa	Muy gruesa
25	0.021094	0.020724	0.020976
50	0.038208	0.03794	0.038531
75	0.052634	0.052669	0.053647
100	0.065354	0.065753	0.067131
125	0.0769	0.077685	0.079433
150	0.087576	0.088751	0.090839
Presión (Pa)	Velocidad volumétrica/caudal (m ³ /s)		
	Extremadamente gruesa	Extra gruesa	Muy gruesa
25	2.80x10 ⁻⁸	2.75 x10 ⁻⁸	2.78 x10 ⁻⁸
50	5.07x10 ⁻⁸	5.04 x10 ⁻⁸	5.10 x10 ⁻⁸
75	6.99x10 ⁻⁸	6.99 x10 ⁻⁸	7.10 x10 ⁻⁸
100	8.68x10 ⁻⁸	8.73 x10 ⁻⁸	8.88 x10 ⁻⁸
125	1.02x10 ⁻⁷	1.03 x10 ⁻⁷	1.05 x10 ⁻⁷
150	1.16x10 ⁻⁷	1.18 x10 ⁻⁷	1.20 x10 ⁻⁷

Los resultados se presentan en gráficas en las tres configuraciones de mallado para los perfiles de velocidad promedio (ver grafica 2), velocidad superficial (ver gráfica 3) y caudal (ver gráfica 4) en sus diferentes presiones para tener un resultado visual y realizar una mejor elección del tamaño de mallado. Los resultados muestran poca desviación entre ellos en cada una de las presiones. Por lo tanto, en análisis subsecuentes los estudios pueden ser realizados con el mallado extremadamente grueso, esto con el fin de agilizar los cálculos y ahorrar memoria en el sistema de cómputo.



Gráfica 2. Diferencial de velocidad promedio en relación con diferentes presiones. Los resultados obtenidos muestran una variación mínima entre los diferentes tipos de malla. A presiones superiores a 150 Pa, se observa una mayor diferencia, pero los parámetros analizados indican que se puede seleccionar cualquier tipo de malla. Por lo tanto, se opta por utilizar un malla extremadamente grueso con el fin de ahorrar memoria en el equipo y agilizar los cálculos de los estudios siguientes.

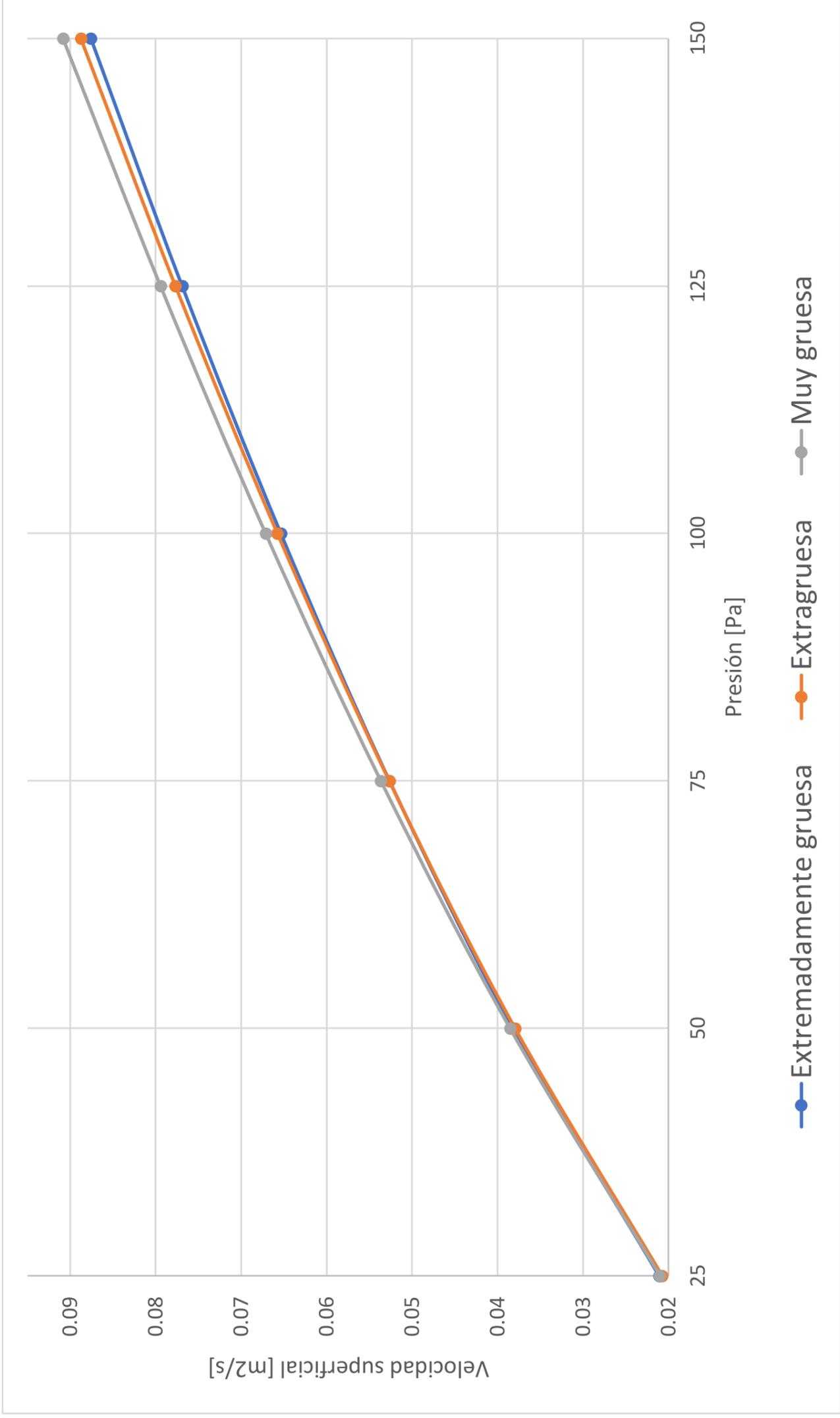


Gráfico 3. Diferencial de velocidad superficial en relación de diferentes presiones en los tres tamaños de malla modelados.

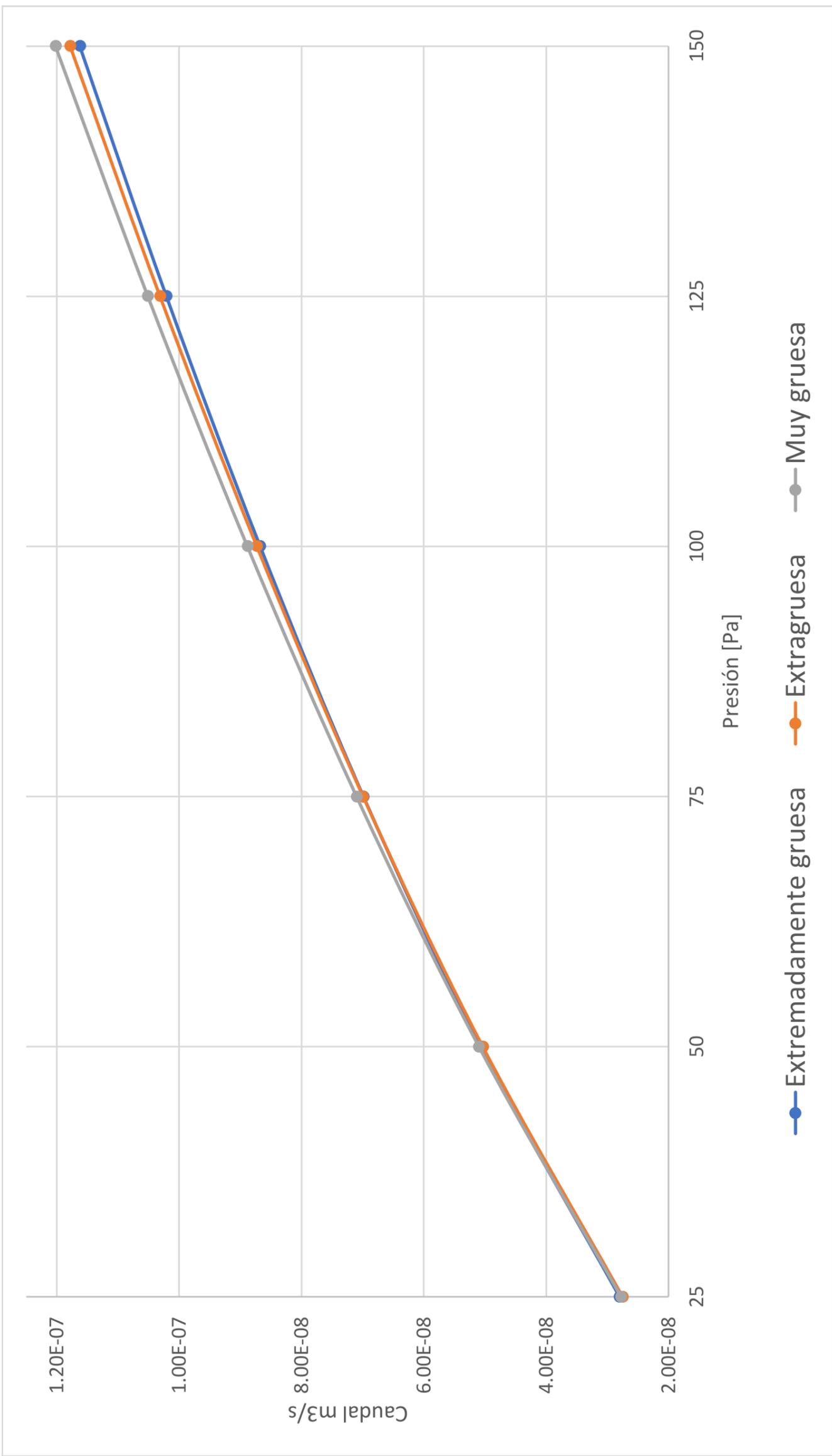


Gráfico 4. Diferencial de caudal en relación de diferentes presiones en los tres tamaños de mallas modelados.

Análisis de no compatibilidad de mallados

Para las configuraciones de mallas gruesa, normal, fina, muy fina, extrafina y extremadamente fina presentaron errores a la hora de realizar el estudio, esto debido a la diferencia entre vértices que forman el dominio y la construcción de la malla; no eran compatibles (ver figura 22).

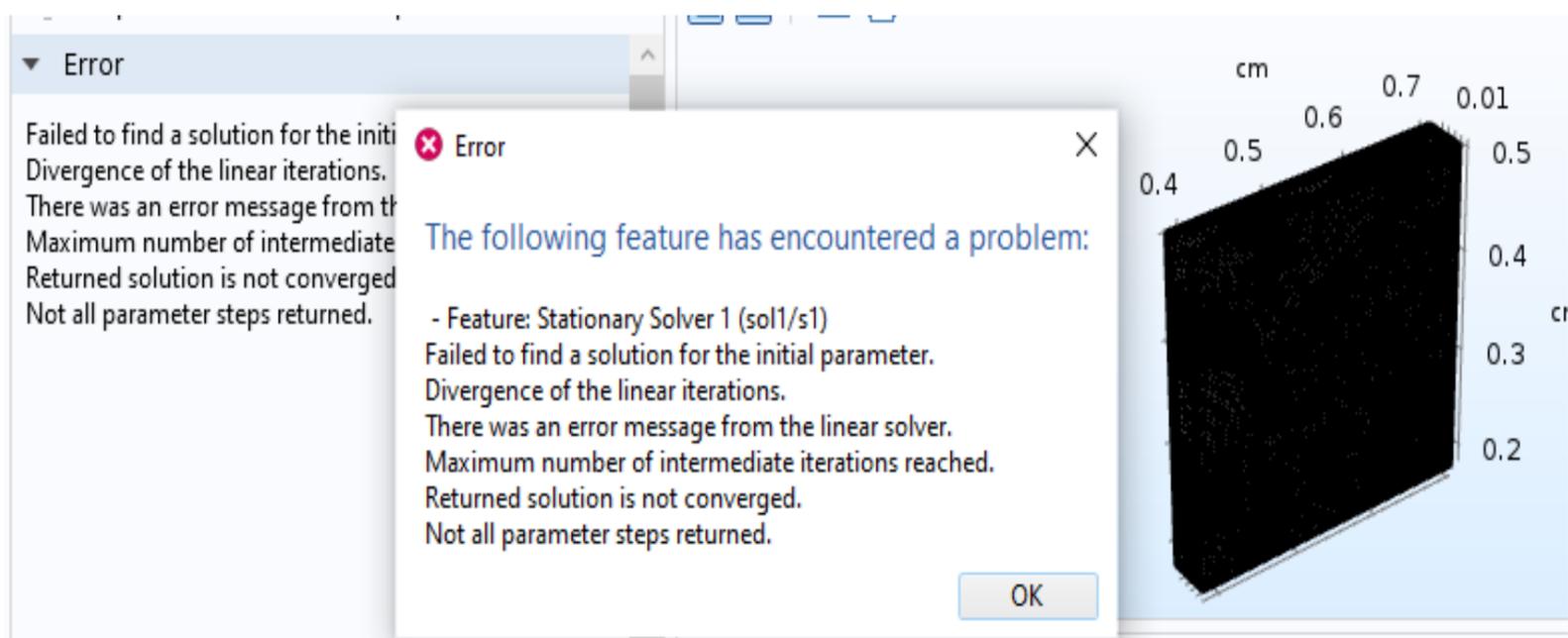


Figura 22. Mensaje de error de mallados inferiores a muy gruesa. Nos indica que no fue posible encontrar una solución para el parámetro inicial, que existe divergencia de las iteraciones lineales, un número máximo de iteraciones intermedias alcanzadas, por lo tanto, la solución no converge (Fuente COMSOL).

La tabla 8 presentan los números de elementos de la calidad en cada una de las mallas en el programa COMSOL. Cuanto mayor sea el nivel de mallado, aumentará considerablemente tanto el número de vértices como el de elementos. Sin embargo, este incremento no se traduce directamente en una mejora de la calidad de la malla. En casos de mallados inferiores al nivel normal (fina, muy fina, extrafina y extremadamente fina), el programa COMSOL presenta errores debido al tamaño del dominio de la celda y a incompatibilidades en los parámetros. Para resolver esta situación, es posible crear un mallado con especificaciones diferentes a las proporcionadas por el programa. Afortunadamente, en nuestro caso, no es

necesario al considerar los resultados obtenidos en los mallados anteriores, lo que simplifica el proceso de ajuste de la malla para lograr una simulación exitosa.

Tabla 8. Número de elementos de mallas. Las mallas Fina, Muy fina, Extrafina y Extremadamente fina presentar error.

Tamaño de malla	Vértices	Número de elementos	Calidad mínima	Calidad media	Volumen de malla [m ³]
Extremadamente gruesa	12808	36574	0.002976	0.5913	0.004328
Extra gruesa	16094	46434	0.002045	0.6075	0.004295
Muy gruesa	24537	75930	0.006711	0.6168	0.004291
Gruesa	46232	151842	0.004055	0.6387	0.004281
Normal	73975	257496	0.001513	0.6502	0.004272
Fina	ERROR	ERROR	ERROR	ERROR	ERROR
Muy fina	ERROR	ERROR	ERROR	ERROR	ERROR
Extrafina	ERROR	ERROR	ERROR	ERROR	ERROR
Extremadamente fina	ERROR	ERROR	ERROR	ERROR	ERROR

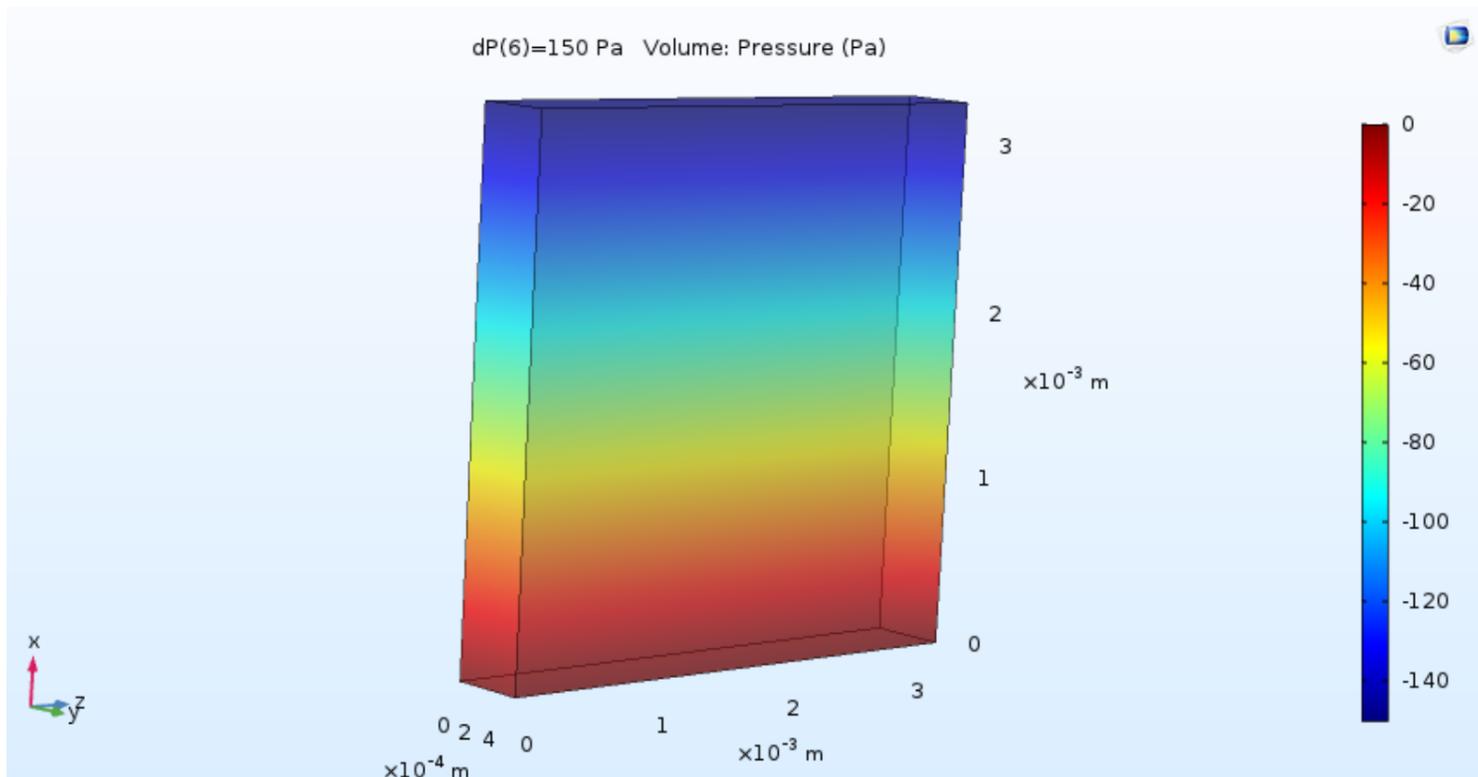
Con estos resultados se estableció un mallado extremadamente grueso para resolver los modelos y obtener una solución aproximada con tiempos de cómputo moderados y sin problemas de convergencia.

Primera etapa: Flujo en medio poroso con las ecuaciones de Brinkman-Forchheimer

Las ecuaciones de Brinkman-Forchheimer fueron aplicadas para el análisis de la celda sin filamentos (ver Fig. 18 Cap. 5). En el resultado del flujo en un medio poroso se muestra el campo de velocidad calculado para el dominio de la celda unitaria en la dirección de flujo del eje "x", a las presiones analizadas (ver grafica 5). La representación gráfica muestra el movimiento del líquido en el dominio de la celda a una presión de 150 Pa, sin obstrucciones, pero considerando que es un medio poroso según el ajuste numérico del modelo de Brinkman-Forchheimer.

Se puede observar que la mayor acumulación de presión se localiza en la entrada de la celda (resaltada en color rojo), mientras que la presión disminuye a medida

que el líquido avanza a lo largo del medio poroso de la celda, hasta perder completamente la presión en la salida (color azul).



Gráfica 5. Diferencial de presión en el dominio del separador de membranas sin filamentos para determinar la permeabilidad y coeficiente de Forchheimer.

Las ecuaciones de Brinkman-Forchheimer son una extensión de las ecuaciones de Navier-Stokes que tienen en cuenta la resistencia adicional (pérdida de presión) debida a los efectos de la permeabilidad y la porosidad del medio. Estas ecuaciones son utilizadas para describir el flujo de fluidos en medios porosos o en presencia de obstáculos, donde los efectos de la viscosidad y la inercia son importantes.

La determinación de los parámetros se realizó resolviendo la ecuación de Brinkman-Forchheimer en el dominio de simulación de la celda unitaria sin malla (ver Fig. 18 Cap. 3) con diferentes valores de los parámetros hasta igualar el resultado de velocidad promedio obtenido con el modelo de flujo laminar y las ecuaciones de Navier-Stokes, de acuerdo con la metodología planteada en el capítulo 3. Las primeras aproximaciones (tabla 9) se realizan con parámetros de permeabilidad de $1 \times 10^{-12} \text{ m}^2$ y número de Forchheimer "0", se obtienen valores mayores en permeabilidad de 2.00×10^{-8} , por lo tanto, se toma el valor anterior para realizar aproximación ahora con el número de Forchheimer.

Tabla 9. Primeras aproximaciones de velocidad promedio utilizando el modelo de Brinkman-Forchheimer contra lo obtenido en las ecuaciones de Navier-Stokes, modificando el parámetro de permeabilidad.

Presión (Pa)	Velocidad (m/s) con ecuaciones de N-S	Velocidad (m/s) variando la permeabilidad (m ²)			
		1.00 x10 ⁻¹²	2.00 x10 ⁻¹⁰	2.00 x10 ⁻⁹	2.00 x10 ⁻⁸
25	0.017569	7.67 x10 ⁻⁶	0.0014209	0.012158	0.063327
50	0.031823	1.53 x10 ⁻⁵	0.0028418	0.024316	0.12665
75	0.043837	2.30 x10 ⁻⁵	0.0042626	0.036474	0.18998
100	0.054432	3.07 x10 ⁻⁵	0.0056835	0.048632	0.25331
125	0.064048	3.83 x10 ⁻⁵	0.0071044	0.06079	0.31664
150	0.07294	4.60 x10 ⁻⁵	0.0085253	0.072948	0.37996

A partir de los datos de la tabla anterior, se selecciona un valor de permeabilidad de $2.00 \times 10^{-9} \text{ m}^2$. Comenzamos con un valor de Forchheimer de 0 kg/m^4 para realizar cálculos adicionales utilizando el modelo de Brinkman-Forchheimer, con el objetivo de acercarnos a los resultados de velocidad promedio de los resultados obtenidos mediante el flujo laminar con las ecuaciones de Navier-Stokes con un mallado extremadamente grueso (ver gráfica 2). Después de realizar una serie de pruebas, reducimos los resultados a los de la tabla 10, donde aplicamos la fórmula de error (ecuación 10, Cap. 3) para determinar los parámetros correctos que utilizaremos en el próximo estudio.

Tabla 10. Algunos resultados de aproximación a la velocidad promedio de las ecuaciones de Navier-Stokes utilizando Brinkman-Forchheimer, para seleccionar los parámetros adecuados por medio de la ecuación de error.

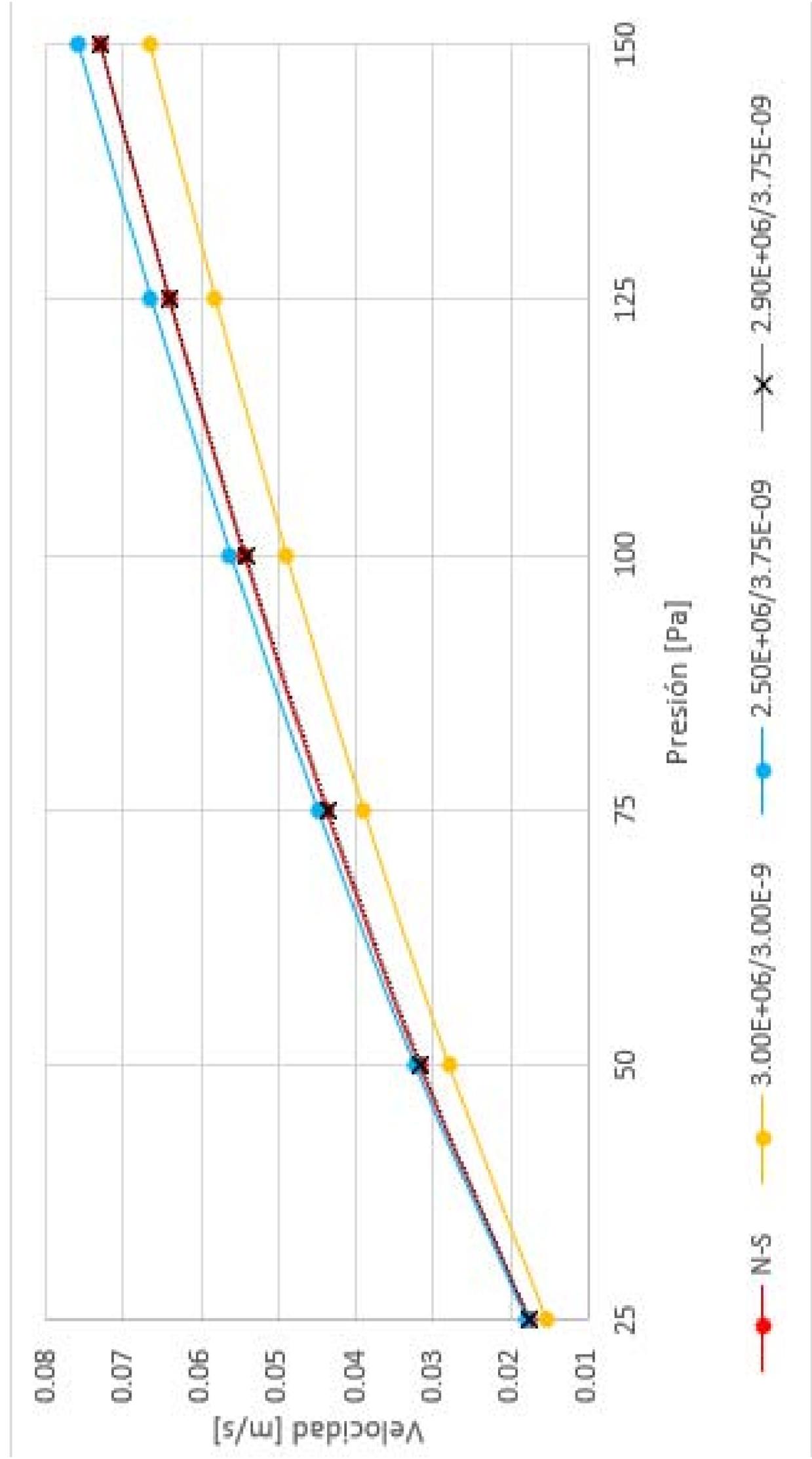
Pa	Velocidad (m/s) ecuaciones de N-S	Velocidad (m/s) con Brinkman-Forchheimer					
		Coeficiente de Forchheimer (kg/m ⁴)					
		3.00 x10 ⁺⁶	3.00 x10 ⁺⁶	3.00 x10 ⁺⁶	2.50 x10 ⁺⁶	2.90 x10 ⁺⁶	3.00 x10 ⁺⁶
		Permeabilidad (m ²)					
		3.00 x10 ⁻⁹	3.70 x10 ⁻⁹	3.75 x10 ⁻⁹	3.75 x10 ⁻⁹	3.75 x10 ⁻⁹	3.80 x10 ⁻⁹
25	0.017575	0.015267	0.01741	0.017549	0.017951	0.017626	0.017686
50	0.031826	0.027922	0.031173	0.031377	0.032448	0.031581	0.031578
75	0.043835	0.039002	0.042968	0.043213	0.044988	0.043548	0.043455
100	0.054422	0.048995	0.053473	0.053748	0.056217	0.05421	0.054017
125	0.064036	0.058175	0.063047	0.063343	0.066486	0.06393	0.063634
150	0.072927	0.06672	0.071906	0.072219	0.076012	0.072925	0.072527
E		0.0700144	0.0016389	0.0007673	0.0058727	0.0001284	0.0003006

Los resultados obtenidos en esta etapa son graficados para tener una idea más clara de la selección de permeabilidad (3.75×10^{-9}) y coeficiente de Forchheimer ($2.90 \times 10^{+6}$), que fueron estimados por simulación dentro del modelo y seleccionando por el menor error (ver gráfica 6).

En la tabla 11 encontramos los parámetros obtenidos de los resultados que se utilizan para el modelo de flujo en un medio libre y poroso de la celda completa con separador de membrana, el cual aplica modelo de flujo laminar para los conductos de alimentación y salida, y el modelo de Brinkman-Forchheimer para el medio poroso del separador de celda (ver figura 19 del capítulo 3).

Tabla 11. parámetros resultados de los modelos de flujo laminar con ecuaciones de Navier-Stokes y del modelo de flujo en medio poroso con ecuaciones de Brinkman-Forchheimer.

Descripción	Dimensión
Porosidad (ϵ_p)	0.820
Permeabilidad (κ)	$3.75 \times 10^{-9} \text{ m}^2$
Forchheimer (β)	$2.90 \times 10^{+6} \text{ Kg/m}^4$



Grafica 6. Resultados de aproximación a los parámetros de velocidad obtenidos con las ecuaciones de flujo laminar ((N-S) en color rojo) utilizando las ecuaciones de Brinkman-Forchheimer (color amarillo, azul y negro). El resultado en color negro con marcadores en forma de x representa el resultado seleccionado para obtener los valores de **coeficiente de Forchheimer** (resultado representado del lado izquierdo de la leyenda) y **permeabilidad** (lado derecho).

Segunda etapa. Modelo de flujo libre y poroso de la celda completa.

Se realiza escalamiento del modelo de una celda de 100 cm^2 con separador de membrana, posteriormente se escala a celdas de 500 , 750 y 1000 cm^2 , ajustando el largo de los alimentadores, suministros y dimensiones del separador. Se modelan dos diferentes configuraciones en la celda de 1000 cm^2 para realizar comparaciones en la caída de presión. En la figura 23 se muestran las características geométricas de cada una de las celdas.

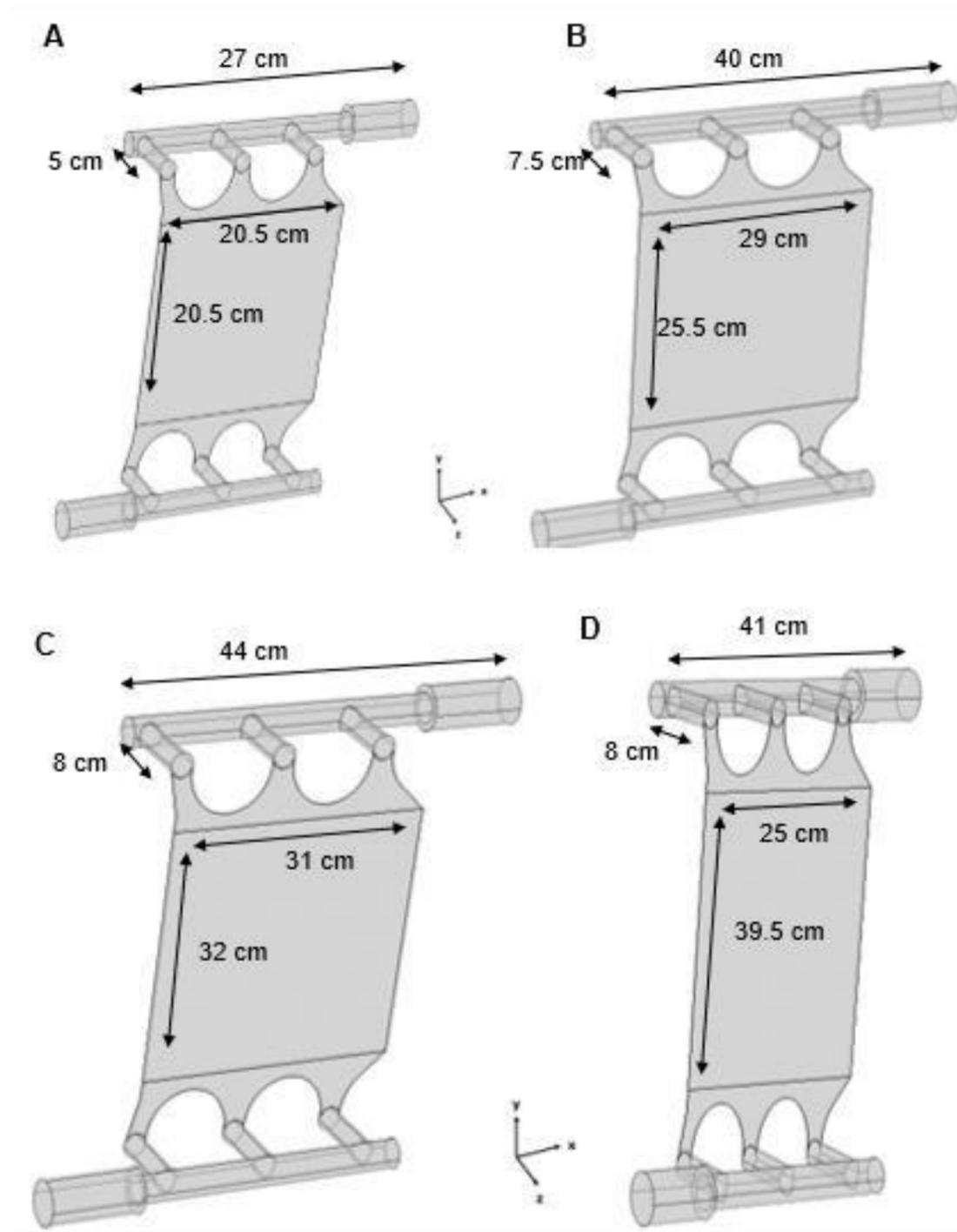
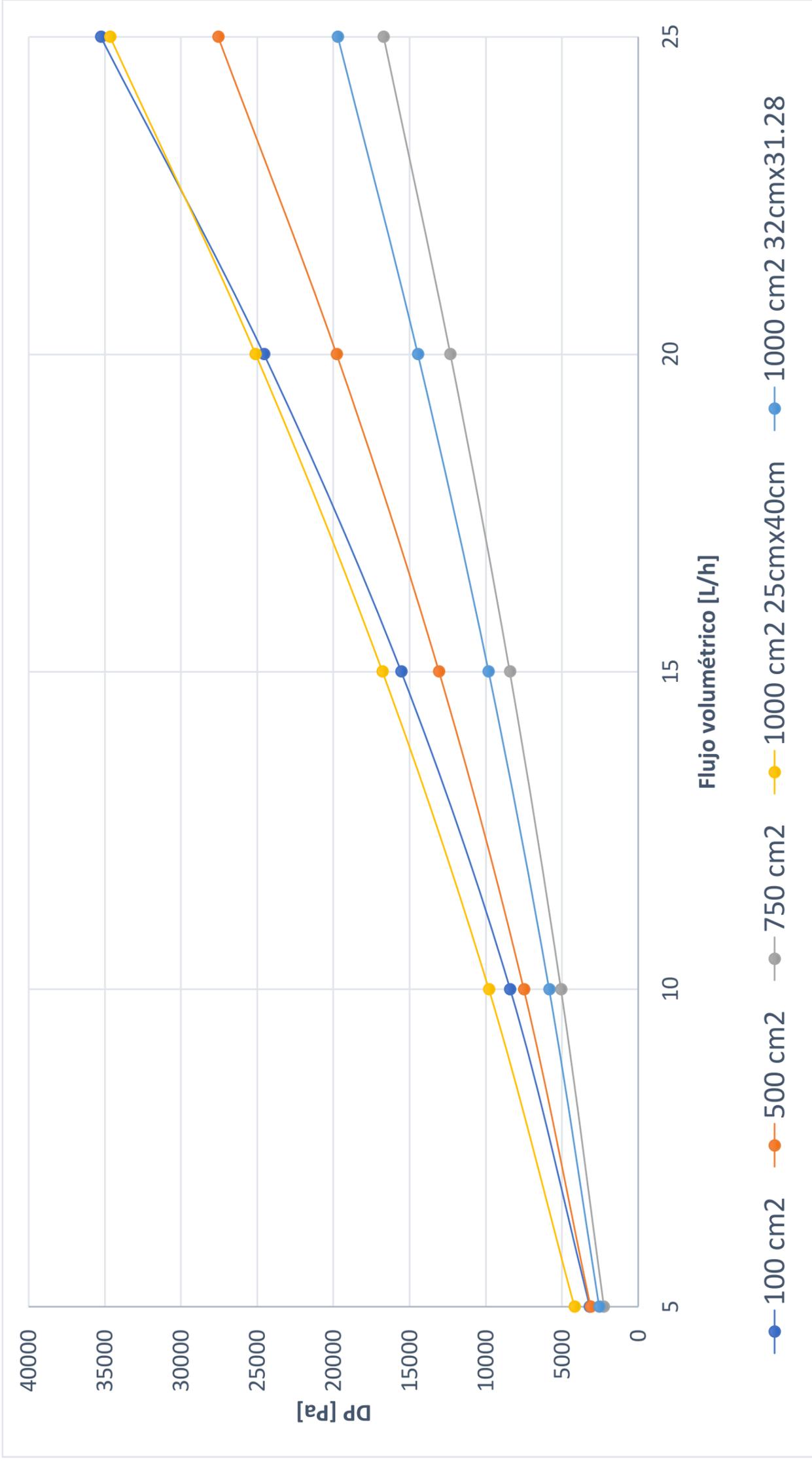


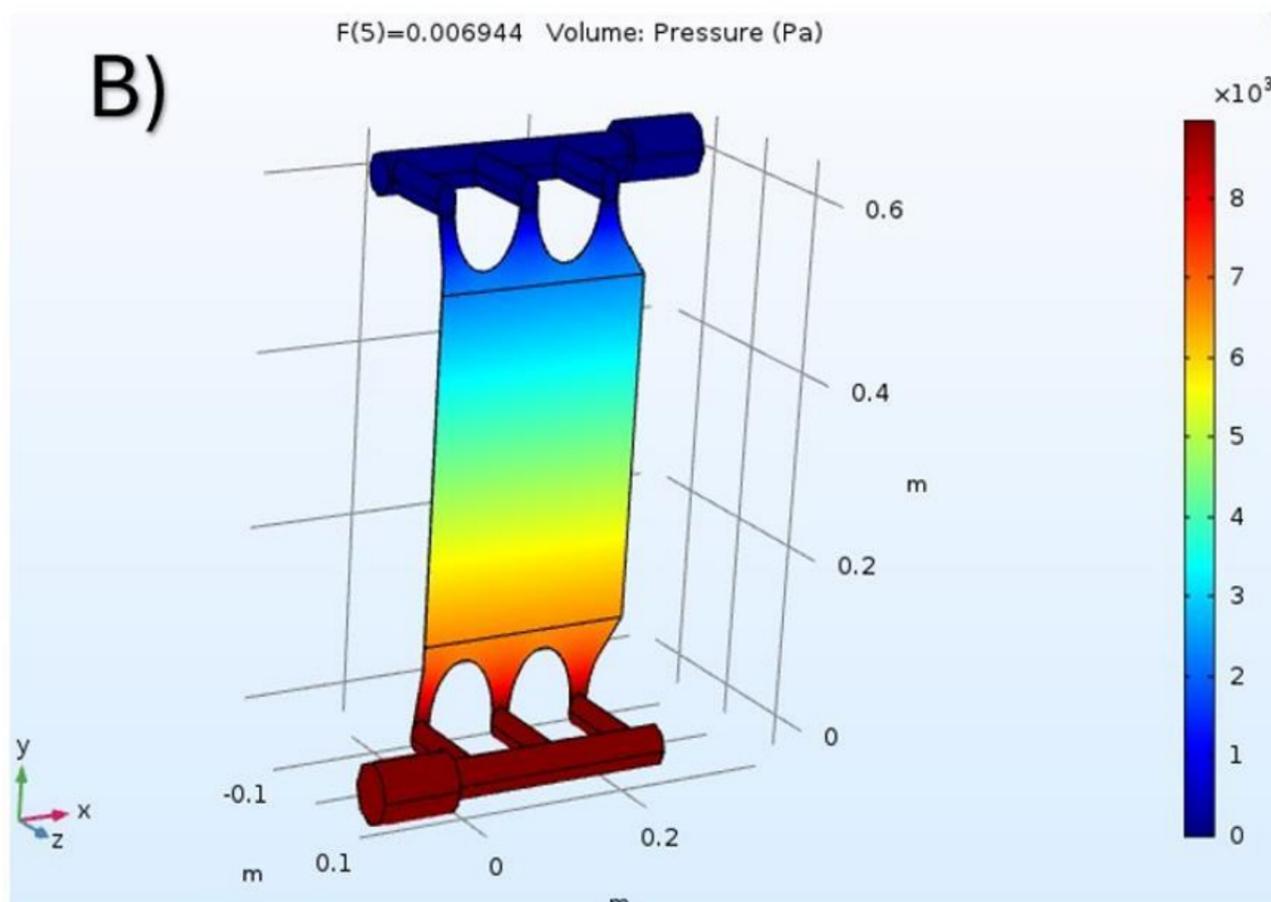
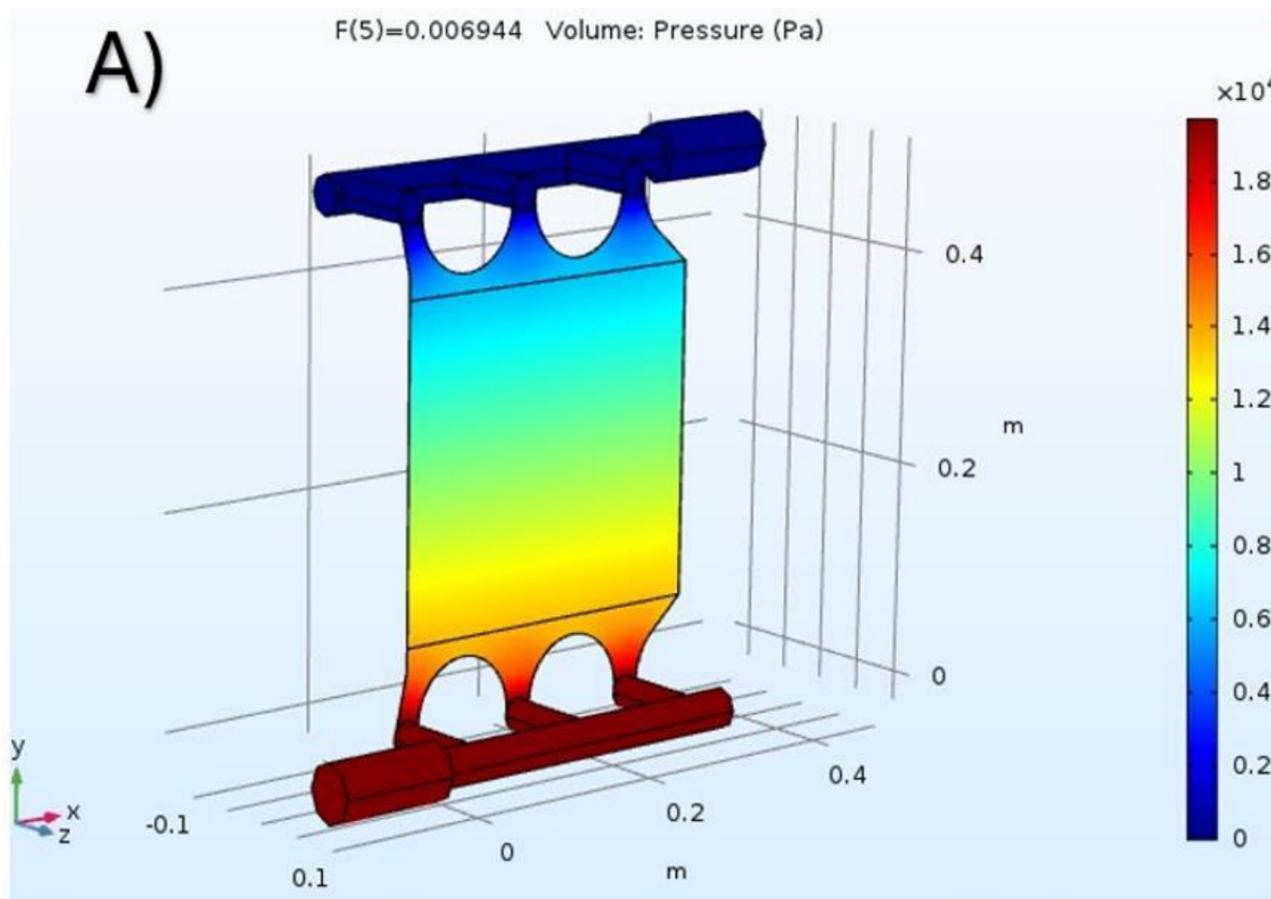
Figura 23. Parámetros de geometría: A) celda de 500 cm^2 , B) celda de 750 cm^2 , C) celda de 1000 cm^2 (configuración cuadrada), D) celda de 1000 cm^2 (configuración rectangular).

Los resultados del modelo de flujo en un medio libre y poroso dan como resultado el diferencial de presión (pérdida de presión) con respecto del caudal volumétrico dentro de la celda completa (5, 10, 15, 20 y 25 L/h), en diferentes configuraciones de celda (ver gráfica 7).

Los resultados de la gráfica 7 indican un menor diferencial de presión cuando el tamaño de la celda aumenta, principalmente en configuraciones cuadradas. Por otro lado, si comparamos las celdas de 1000 cm² podemos observar que en la configuración rectangular tenemos una mayor pérdida de presión comparada con la celda cuadrada (ver gráfica 8). Este resultado es similar con el flujo que experimenta una manguera, entre mayor sea el diámetro y/o menor su largo la presión será menor, en caso contrario, si es menor su diámetro y/o mayor su largo la presión dentro de la manguera será mayor (principio de Bernoulli) [21, 23].



Gráfica 7. Resultados de modelo de caída de presión en las configuraciones de celda de 100, 500, 750 y 1000 cm². Podemos deducir que a mayor altura de la celda la caída de presión es más pronunciada, por lo tanto, las configuraciones con geometrías cuadradas presentan mayor potencial de operación a diferentes flujos.



Gráfica 8. Resultado de pérdida de presión en celdas de 1000 cm^2 a un caudal de 25 L/h . A) configuración cuadrada, B) configuración rectangular con el lado más largo en dirección del flujo (eje "y"). Del lado derecho se muestra el diferencial de presión en cada configuración, el color rojo se muestra la mayor carga de presión que disminuye gradualmente hasta el color azul que representa la menor presión. La configuración cuadrada (A) presenta menores presiones que el inciso B).

Tercera etapa. Validación con experimentación.

El estudio experimental se lleva a cabo en celdas de prueba. La celda de 100 cm² es un prototipo de la celda FUMATECH® que utiliza láminas de acrílico de 1.91 cm (¾ de pulgada) y separador de membranas de la misma marca con las especificaciones configuradas según el modelo planteado (ver Capítulo 3).

Por otro lado, la celda de 1000 cm² se encuentra en proceso de diseño y ha sido adaptada a una configuración diferente. Esta celda también utiliza láminas de acrílico de 1.91 cm, pero incorpora una celda diseñada con material comercial. Por lo tanto, los resultados esperados en esta celda deben validarse para realizar los ajustes necesarios.

El diagrama de operación de ciclo hidráulico de la celda de la ABFB se realiza según la figura 20 Cap. 3, integrando los componentes que se utilizan de manera física (ver figura 24). El sistema de experimentación se encuentra montado en una base tubular donde se sujetan los equipos de operación (bombas, contenedores, bombas de agitación y rotámetro) todos conectados con sus respectivas conexiones hidráulicas y eléctricas que se controlan a través de un panel eléctrico la operación (ver figura 25). La experimentación se realiza en el laboratorio de la Facultad de Estudios Superiores de Cuautitlán donde se nos proporcionan las facilidades para realizar el estudio.

.

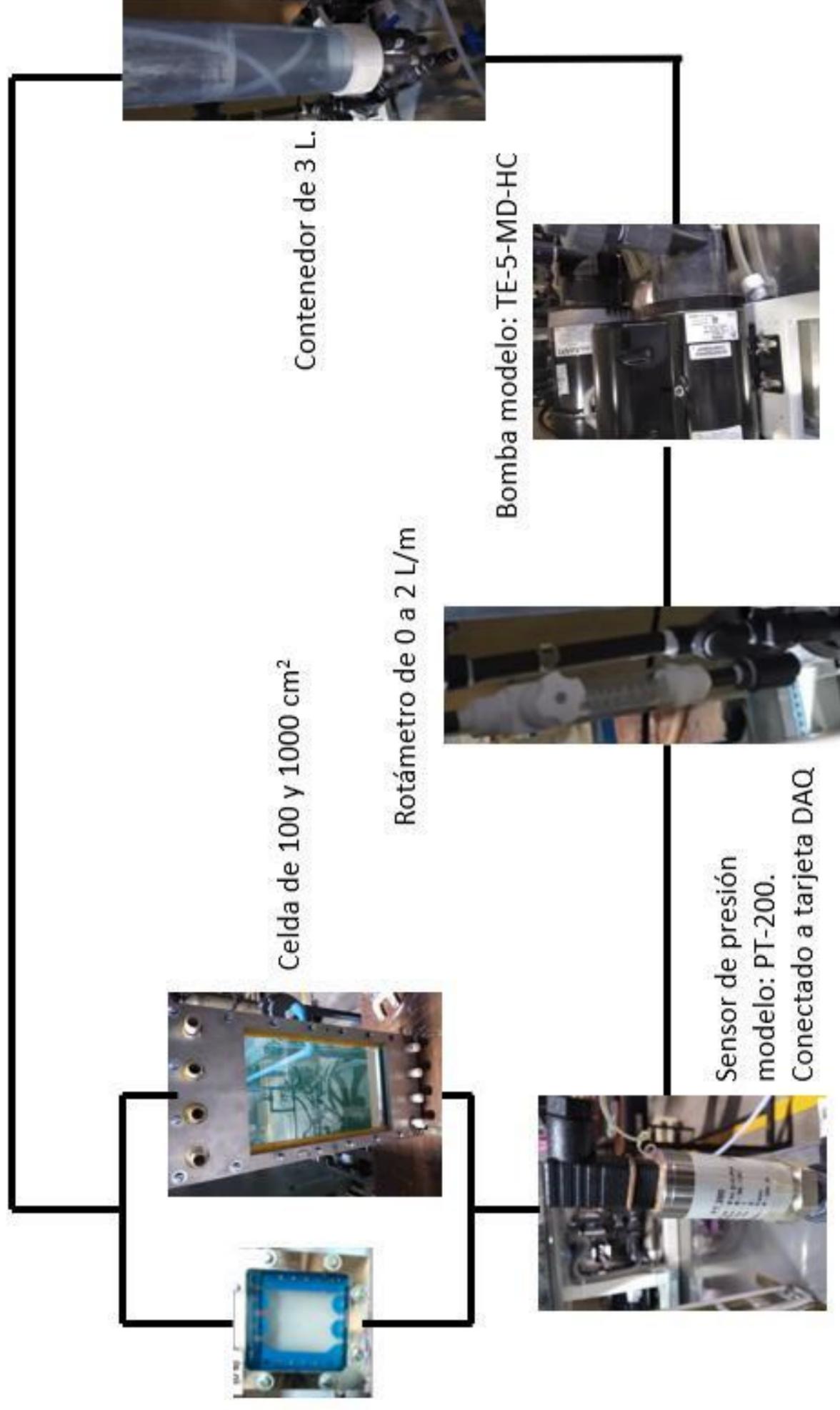


Figura 24. Diagrama físico de sistema hidráulico de experimentación con los componentes físicos.



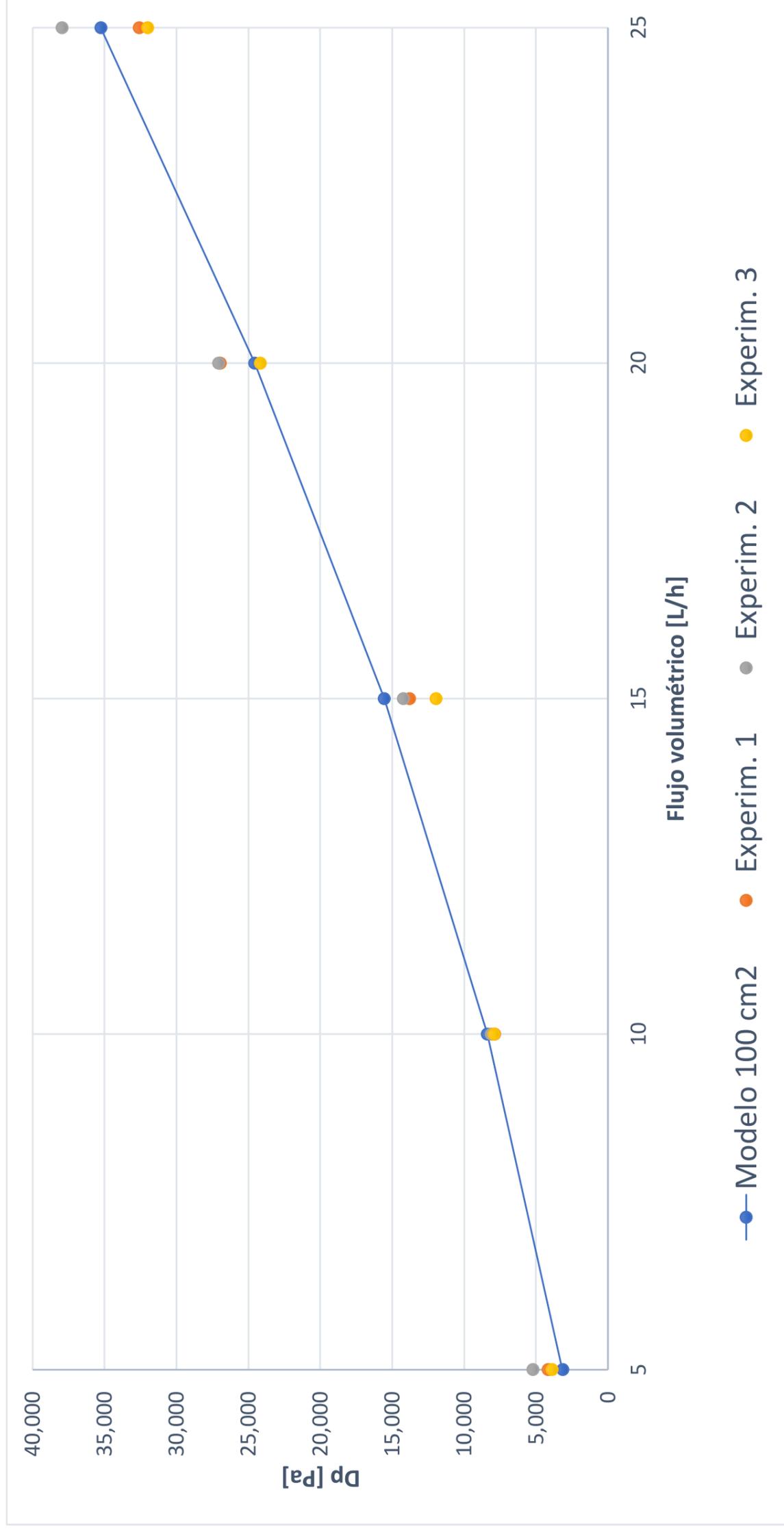
Figura 25. La imagen muestra el sistema completo de manera física, el cual incluye todos los componentes presentes en la figura anterior.

Se realizan tres mediciones de pérdida de presión para cada uno de los flujos experimentales en estudio. Los datos obtenidos para la celda de 100 cm² se presentan en la tabla 12.

Tabla 12. Resultados de caída de presión obtenidos en la celda de 100 cm²

Flujo [L/h]	Caída de presión [Pa]			
	Modelo 100 cm ²	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
5	3171.9	4180	5230	3890
10	8402.9	7880	8120	7950
15	15551	13806	14240	11980
20	24559	26967	27089	24187
25	35271	32594	37976	31998

Los resultados experimentales muestran concordancia con los resultados modelados a través de CFD a excepción de los flujos de 15 y 25 L/h esto puede ser debido al rotámetro, el cual presentaba imprecisión al seleccionar flujos menores de 10 unidades. Sin embargo, podemos inferir que los resultados son los esperados para una celda de 100 cm² (ver gráfica 9).



Gráfica 9. Comparación de resultados experimentales de la celda de 100 cm² contra el modelo obtenido en la CFD en COMSOL. El caudal con mejores resultados fue el de 5, 10 y 20 L/h. En caudales de 15 y 25 L/h los resultados presentan mayor desviación.

Las tablas 13 se calcula el error absoluto (ecuación 14) en el experimento de la celda de 100 cm². Obtenemos un error promedio de pérdida de presión de la celda entre (-1390.16 y 1139.84 Pa.) Estos resultados de error pueden parecer muy altos, sin embargo, debemos considerar que el pascal es una unidad muy pequeña de presión.

Tabla 13. Error absoluto [Pa].

$$\Delta x = x_{Experimental} - x_{Modelo} \quad \text{Ec. 14}$$

L/h	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3
5	1008.1	2058.1	718.1
10	-522.9	-282.9	-452.9
15	-1745	-1311	-3571
20	2408	2530	-372
25	-2677	2705	-3273
Promedio	-305.76	1139.84	-1390.16

A continuación, se presentan los resultados obtenidos en las tres experimentaciones en la celda de 1000 cm² en las configuraciones cuadrada y rectangular del modelo de escalado en CFD (ver tabla 14 y gráfico 10). Podemos constatar lo previsto de la modificación del separador de membrana, por ser un diseño distinto al modelado los resultados fueron por mucho distinto a los del modelo computacional. Por lo tanto, es indispensable rediseñar el modelo haciendo los ajustes pertinentes para compáralos con el experimento.

Tabla 14. Resultados obtenidos en la celda de 1000 cm² en el modelo rectangular y el cuadrado.

Flujo [L/h]	Modelo Rectangular	Modelo Cuadrado	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3
5	4184.1	2562.9	800	890	825
10	9802.2	5846.3	1100	1289	1230
15	16782	9814.3	1600	1698	1630
20	25105	14458	2555	2879	2595
25	34654	19713	3350	3405	3386

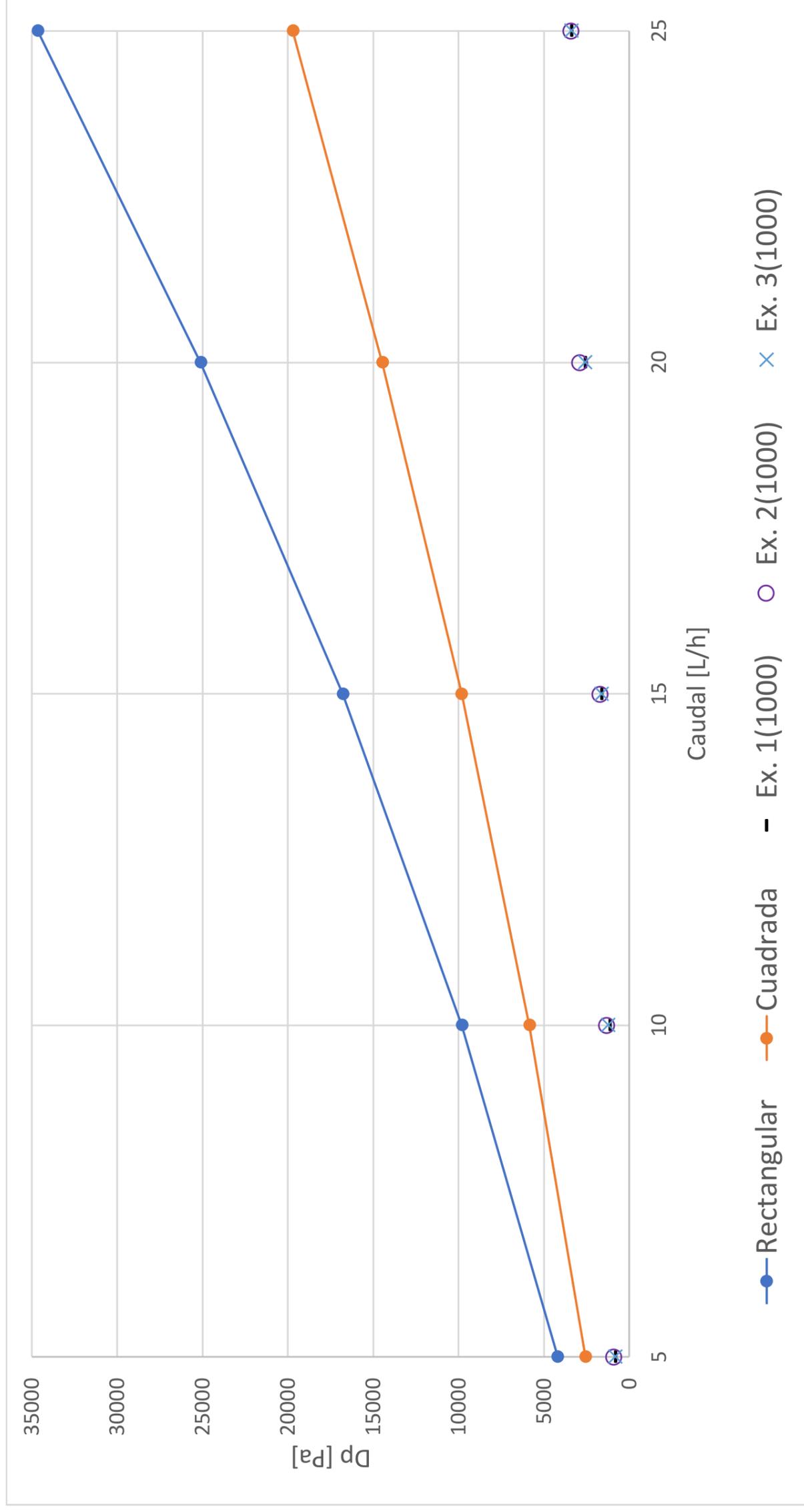


Gráfico 10. Comparación de los resultados experimentales contra el modelo de 1000 cm² con los parámetros de un separador comercial de la marca FUMATECH®.

Ajuste de modelo

Los resultados experimentales en la celda de 100 cm² concuerdan con lo esperado. Sin embargo, en el caso de la celda de 1000 cm² en sus dos configuraciones, los resultados difieren notablemente de los experimentales. Esto se debe principalmente al separador utilizado, el cual difiere significativamente de los parámetros establecidos en el modelo. Además, la geometría de la celda presenta diferencias en los alimentadores en comparación con la celda experimental, ya que el diseño original del modelo estaba destinado para otro tipo de configuración.

Para abordar esta problemática, se ha decidido realizar un nuevo modelo utilizando las características de la celda y el separador de membrana que se utilizaron desde el principio. Por tanto, procederemos a realizar nuevamente los pasos del modelado para lograr una mejor aproximación a los resultados experimentales.

La geometría de la nueva celda tiene dimensiones de 22.2 x 45 cm y cuenta con dos surtidores y cuatro alimentadores de 1.9 cm de diámetro (ver figura 26). Con este rediseño, buscamos obtener resultados más cercanos a los obtenidos experimentalmente.

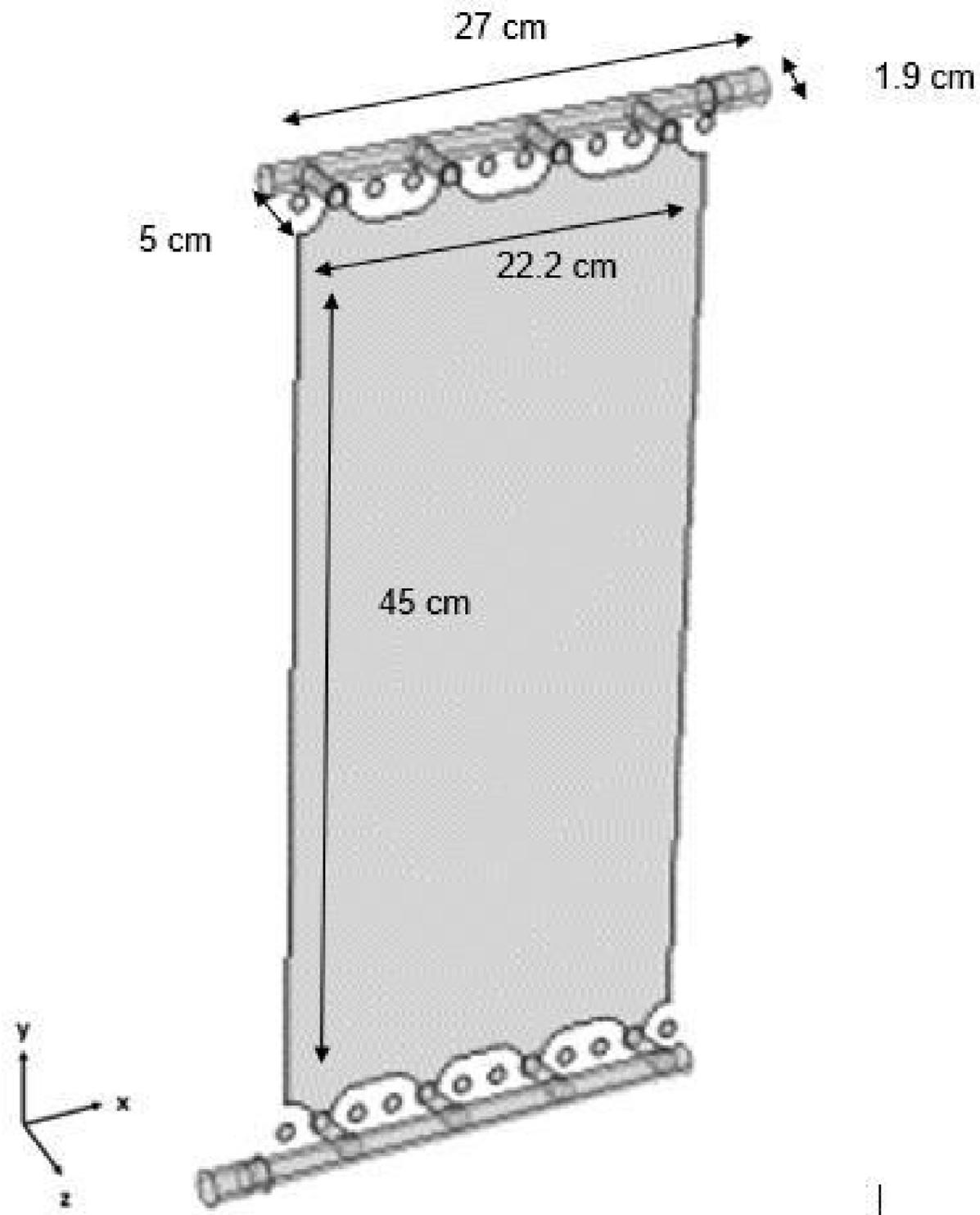


Figura 26. Celda experimental de 1000 cm^2 con separador de membranas de manufactura propia con superficie (S) de 0.08 cm . Lo cual, permite mayor flujo y reduce significativamente la presión.

Primera etapa (nueva configuración). Flujo laminar.

En la tabla 15 se presentan los nuevos parámetros que utilizaremos para configurar el modelo de flujo laminar con las ecuaciones de Navier-Stokes. La figura 27 muestra la geometría del nuevo dominio de simulación de la celda periódica, el cual tiene un mayor fondo.

Tabla 15. Parámetros del nuevo dominio de celda.

Concepto	Descripción	Unidad de medida	Cantidad
Dominio de celda	Largo	cm	0.325269119
	Fondo	cm	0.08
	Filamento y ángulo axial	cm/°	0.04/45
Modelo hidráulico en flujo laminar (SPF)	Presión	Pa	25-50-75-100-125-150
	Densidad	kg/m ³	1000
	Viscosidad	Pa*s	1.00x10 ⁻³
	Temperatura	K	293.15

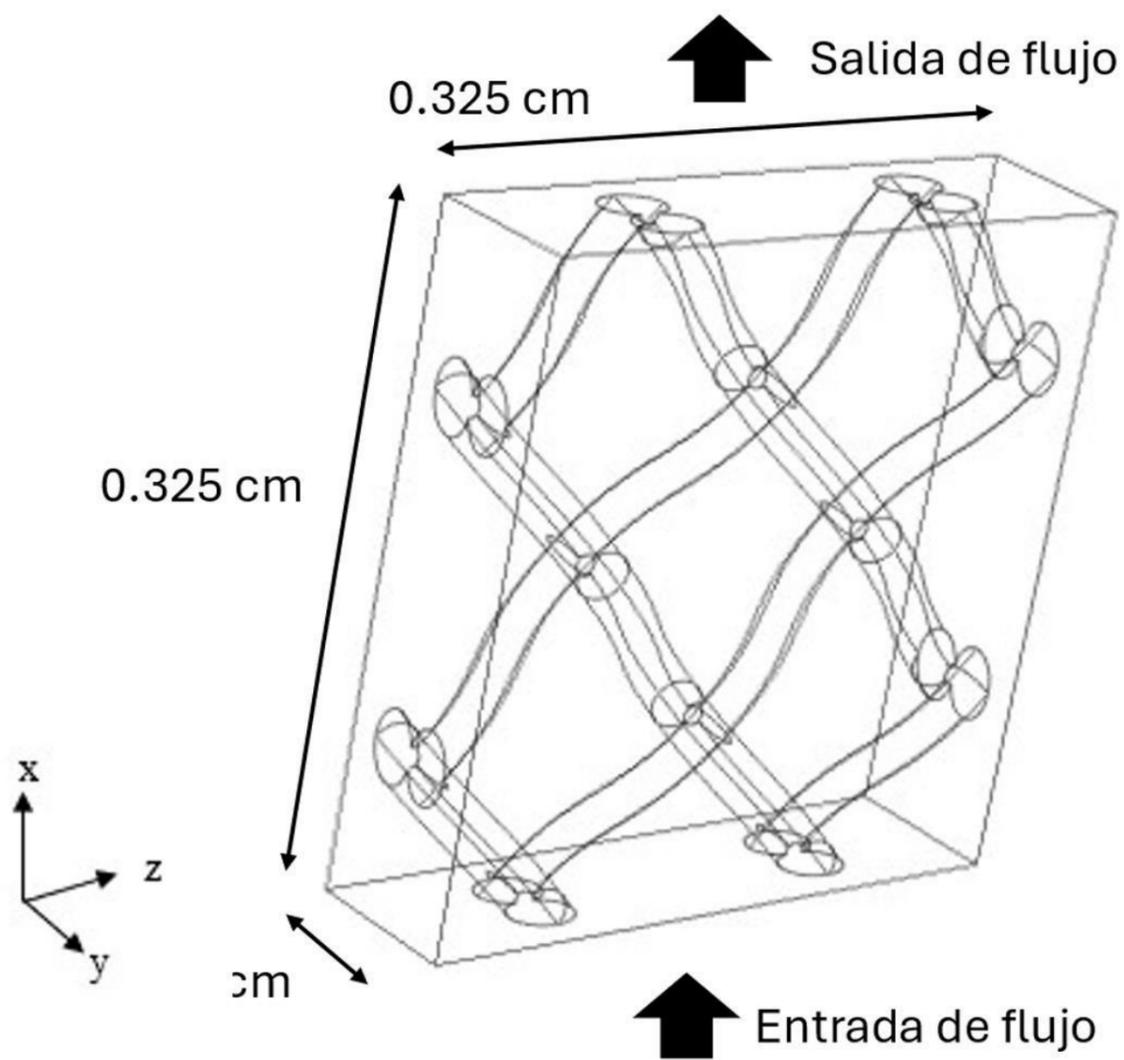
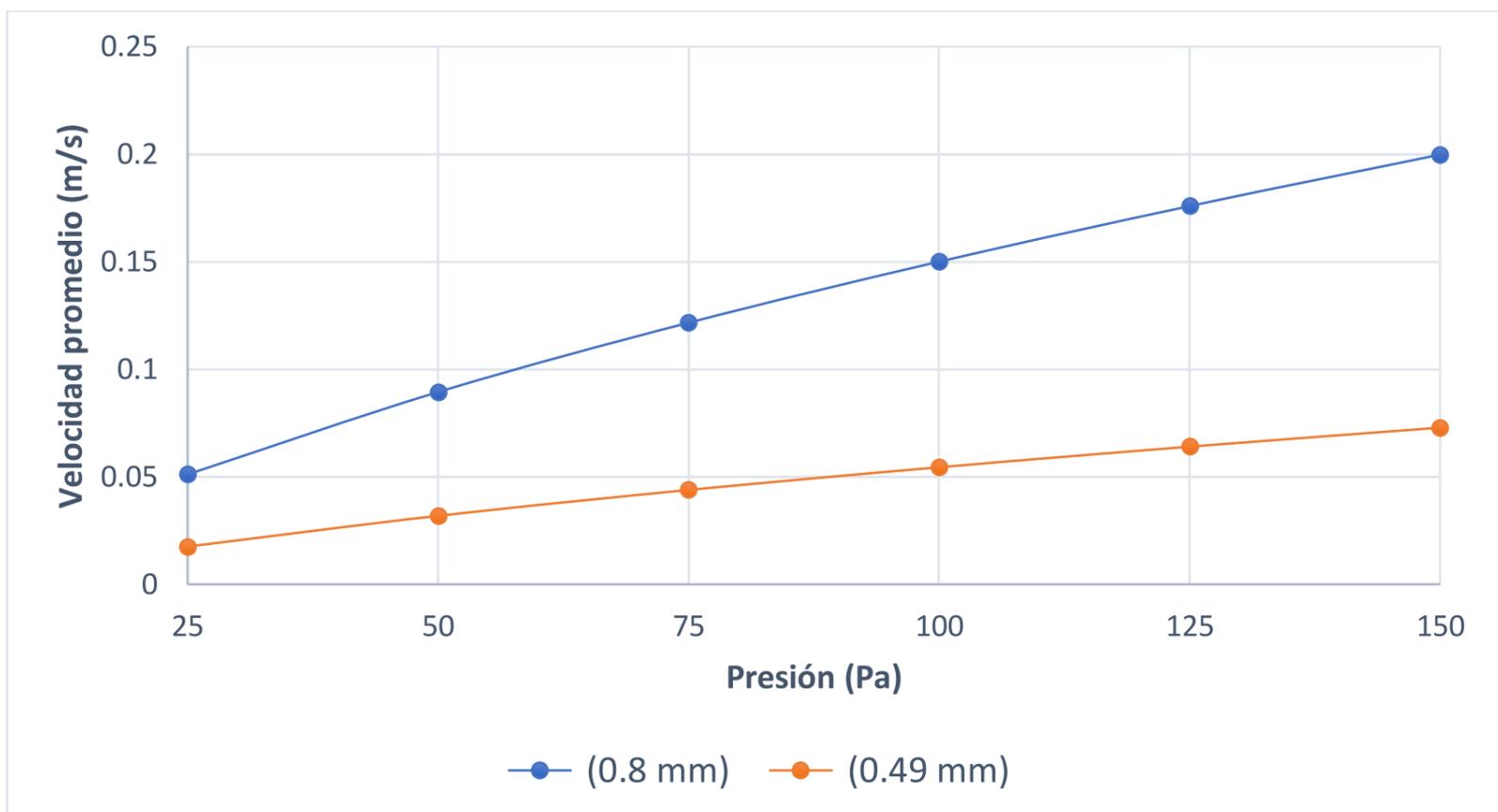


Figura 27. Geometría del dominio de celda con la nueva configuración (Fuente propia COMSOL).

Los resultado de velocidad promedio en el modelo de flujo laminar con las ecuaciones de Navier-Stokes en la configuración de dominio de simulación de la celda periódica con un separador de membranas de espesor (S) de 0.049 cm y 0.08 cm, se muestran en la gráfica 11.



Gráfica 11. Comparación de velocidad a diferentes presiones del dominio de celda con las diferentes configuraciones de separador de membrana (0.049cm y 0.08cm). Donde se puede observar una mayor velocidad en la nueva celda debido a que tiene mayor porosidad al tener una mayor área de flujo.

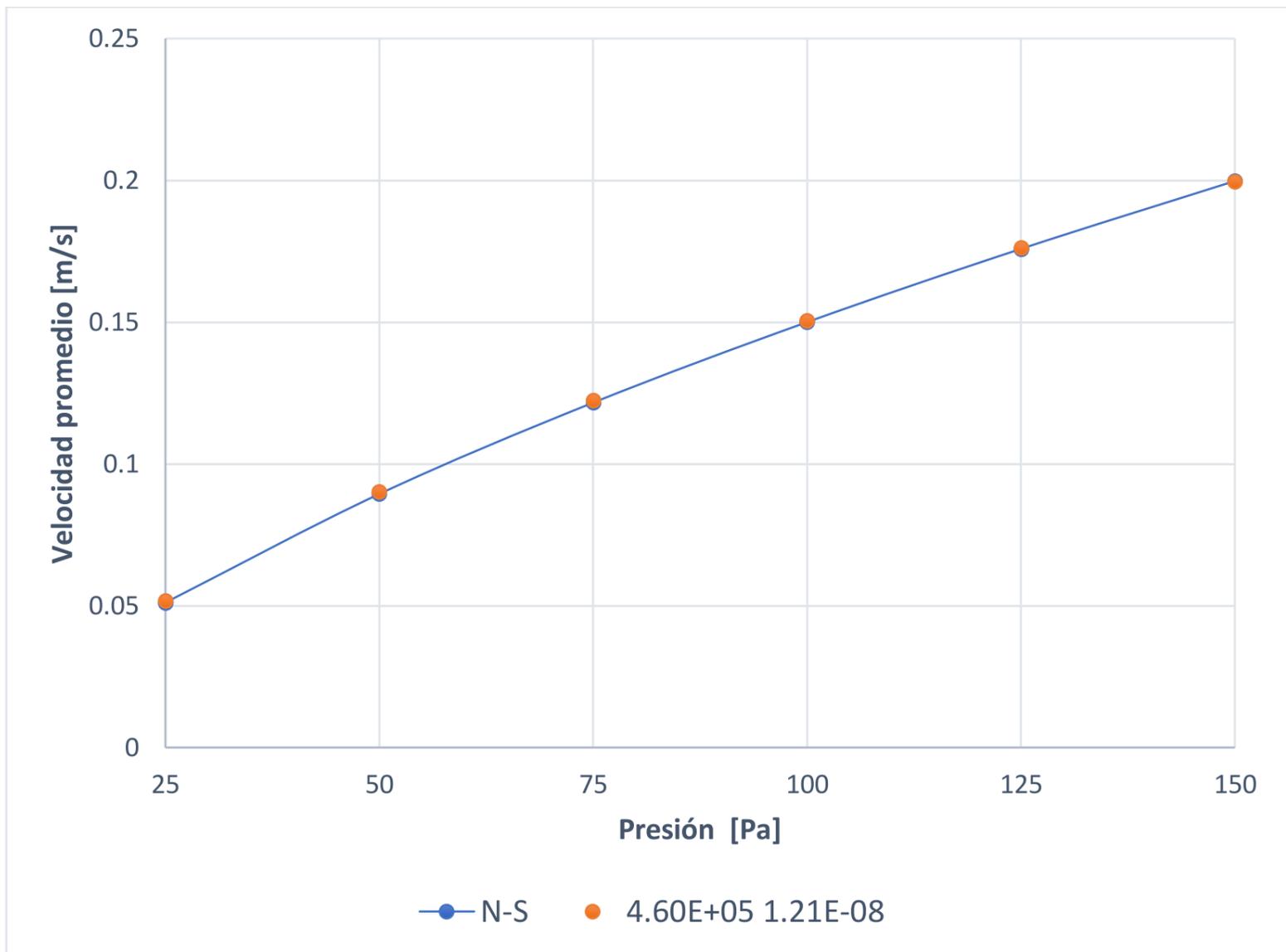
Con la nueva configuración además de tener una mayor velocidad, tenemos un diferente volumen poroso y total, por lo tanto, la porosidad queda de la siguiente forma:

$$\epsilon_p = \frac{V_p}{V_t} = \frac{0.007535}{0.008464} = 0.890241021$$

Conociendo el resultado de velocidad y porosidad en el modelo de 0.08 cm podemos continuar con el siguiente estudio.

Primera etapa. Flujo en medio poroso utilizando ecuaciones de Brinkman-Forchheimer

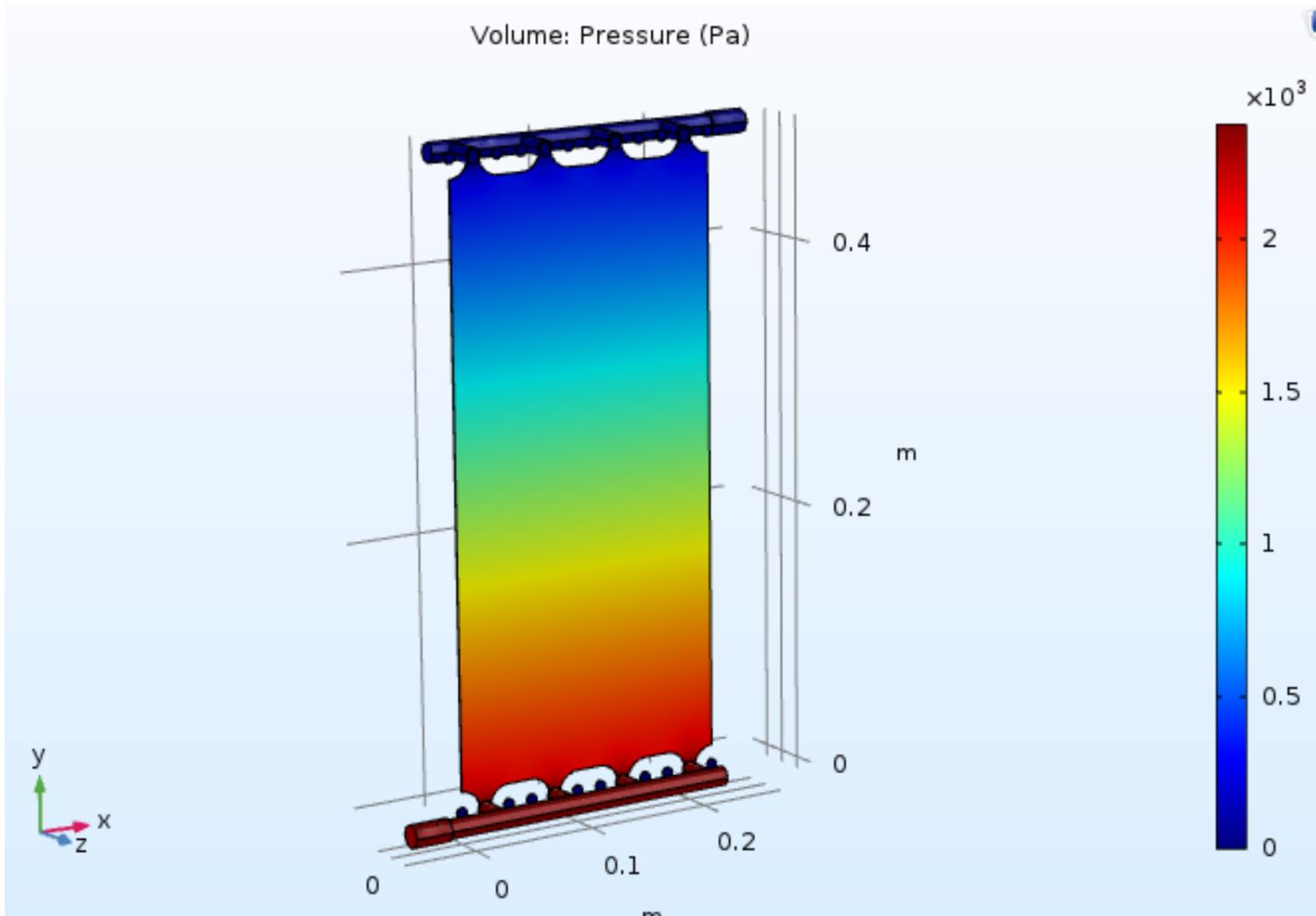
Nuestro objetivo es encontrar las variables de permeabilidad y coeficiente de Forchheimer que nos permitan igualar la velocidad obtenida mediante las ecuaciones de Navier-Stokes. Para realizar este apartado retomamos nuevamente el criterio del Capítulo 3, solo que ahora la porosidad es de 0.089. Los resultados obtenidos para obtener la misma velocidad son: 1.21×10^{-8} en permeabilidad y $4.60 \times 10^{+5}$ para el coeficiente de Forchheimer (ver gráfica 12).



Gráfica 12. Resultado de valores de coeficiente de Forchheimer ($4.60 \times 10^5 \text{ m}^2$) permeabilidad ($12.1 \times 10^{-8} \text{ kg/m}^4$) que se obtienen mediante la simulación para obtener la velocidad en flujo laminar por el modelo de medio poroso con ecuaciones de Brinkman y Forchheimer.

Segunda etapa (nueva configuración) modelo en celda completa.

Con los valores del coeficiente de Forchheimer y la permeabilidad obtenidos, se procede al diseño del modelo para la celda completa, la cual, presenta buenos resultados (ver gráfica 13).



Gráfica 13. Resultados de pérdida de presión en el modelo de flujo en medio libre y poroso en una celda de 1000 cm² con las características de la celda de experimentación y separador de membrana de manufactura propia. Podemos ver un menor rango de presión en el indicador del lado derecho, lo cual demuestra que el mayor grosor de la tela de mosquitero reduce la fricción dentro de la celda y por lo tanto resulta menor caída de presión dentro del sistema.

Tercera etapa (nueva configuración) validación con experimentación

Utilizando los parámetros especificados en la tabla 16, se calculan los diferenciales de presión para caudales de 5, 10, 15, 20 y 25 L/h y comparamos estos resultados con los obtenidos en la experimentación. Se observa una notable similitud entre el modelo computacional y los datos experimentales (ver gráfica 14).

En las tablas 17 encontramos el error absoluto [Pa] del nuevo modelo de celda. En comparación de la celda de 100 cm² encontramos un menor error debido a que el separador de membrana es más grueso comparado con el de uso comercial (0.05 contra 0.08) lo que se traduce en menor diferencial de presión dentro de la celda.

Sin embargo, el error pudo ser consecuencia del diseño rudimentario del separador, así como la calidad de los materiales empleados (principalmente la tela de mosquitero, que puede tener variaciones en sus dimensiones de filamentos). Se recomienda realizar nuevamente la prueba con un mejor material.

Tabla 16. Parámetros del nuevo modelo de celda para realizar el cálculo en un medio poroso.

Concepto	Descripción	Unidad de medida	Cantidad
Celda	Dimensiones	cm	22.2 x 45
	Fondo	cm	0.08
Alimentador	Largo / Diámetro	cm	24 / 1.8
	Conector (L/D)	cm	3.6 / 1.8
	Suministro (4) (L/D)	cm	5 / 1.8
Modelo hidráulico en Flujo libre y poroso	Caudal (flujo volumétrico)	L/h	5-10-15-20-25
	Porosidad (ϵ_p)		0.0890241021
	Permeabilidad (κ)	m ²	1.21x10 ⁻⁸
	Forchheimer (β)	kg/m ⁴	4.60x10 ⁺⁶
Los parámetros de densidad, viscosidad y temperatura siguen siendo los mismos.			

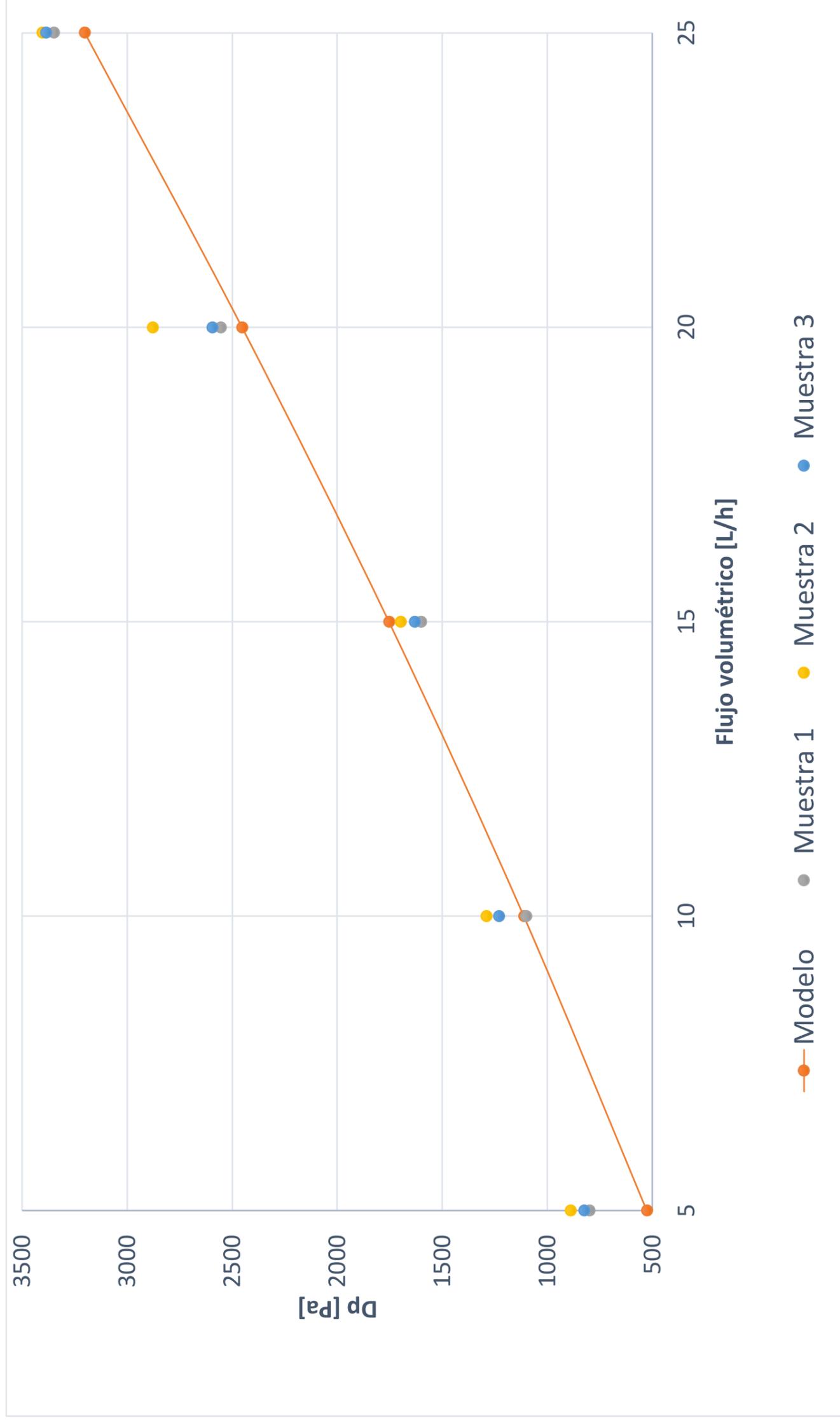


Gráfico 14. Resultado de los datos experimentales contra el modelo en CFD modificado. En el caudal de 5 y 20 L/h encontramos la mayor diferencia contra el modelo. Para caudales de 10, 20 y 25 L/h los resultados presentan mayor similitud con los del modelo.

Tabla 17. Resultado de error absoluto [Pa] para cada una de las muestras contra el modelo planteado. Así, como el promedio de estas.

$$\Delta x = x_{\text{Experimentación}} - x_{\text{Modelo}}$$

Caudal [L/h]	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3
5	-273.56	-363.56	-298.56
10	11.8	-177.2	-118.2
15	153.8	55.8	123.8
20	-102	-426	-142
25	-148.6	-203.6	-184.6
Promedio	71.712	222.912	123.912

Estudios posteriores para complementar

Una vez que se ha determinado el diferencial de presión en distintos caudales y dimensiones de celda, resulta fundamental comprender el potencial de operación de las membranas dentro de la celda [10, 11, 13, 14, 15]. Por lo tanto, el siguiente paso implica el estudio del potencial eléctrico para determinar cómo funcionan cada una de las membranas, ya sean bipolares o monopolares.

Modelado de celda de 100 cm² para determinar el potencial eléctrico.

Se diseña modelo de celda con cinco unidades de repetición (tripletes) con CEM en los laterales para cerrar el circuito (ver figura 28). Los datos para el análisis se obtienen del material bibliográfico [1] como base para el estudio.

Una vez ingresado el modelo se selecciona el tipo de estudio en el programa COMSOL, distribución de corriente primaria, la cual, utiliza las ecuaciones de la ley de Ohms. El tipo de mallado es el extremadamente grueso como se realizó en el estudio de hidrodinámica.

El primer paso, una vez diseñado el modelo y contando con los datos de concentración y difusión de los fluidos, es calcular las concentraciones de los fluidos, la conductividad de las membranas y del líquido. Finalmente correr el programa para obtener los resultados.

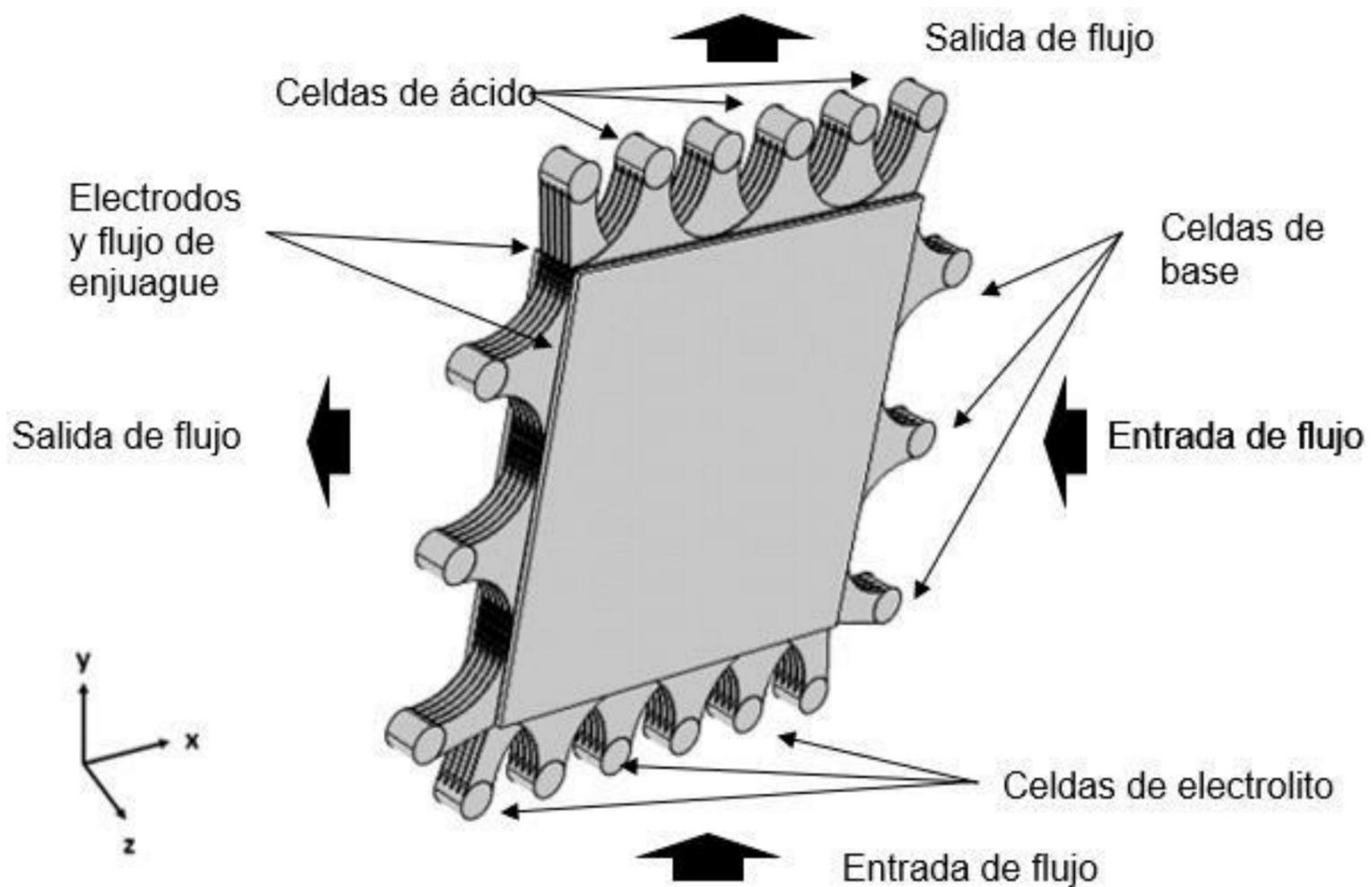


Figura 28. Descripción de una batería de flujo ácido-base de 100 cm^2 con cinco celdas completas. Las membranas catiónica, bipolar y aniónica se ubican entre los separadores y cada separador se encuentra en la disposición como se muestra en la imagen, alimentado por tres conductos de entrada y salida (en disposición alterna para el caso de separadores se solución ácida y de electrolito).

El acoplamiento del potencial eléctrico entre los modelos que representan los compartimentos de celda con sus membranas de intercambio iónico se realiza a través de la condición de conductividad del flujo por medio de la ecuación de la ley de ohm y sus potenciales de Donnan, que son las condiciones de los modelos a ambos lados de las interfaces de membrana (ver figura 29).

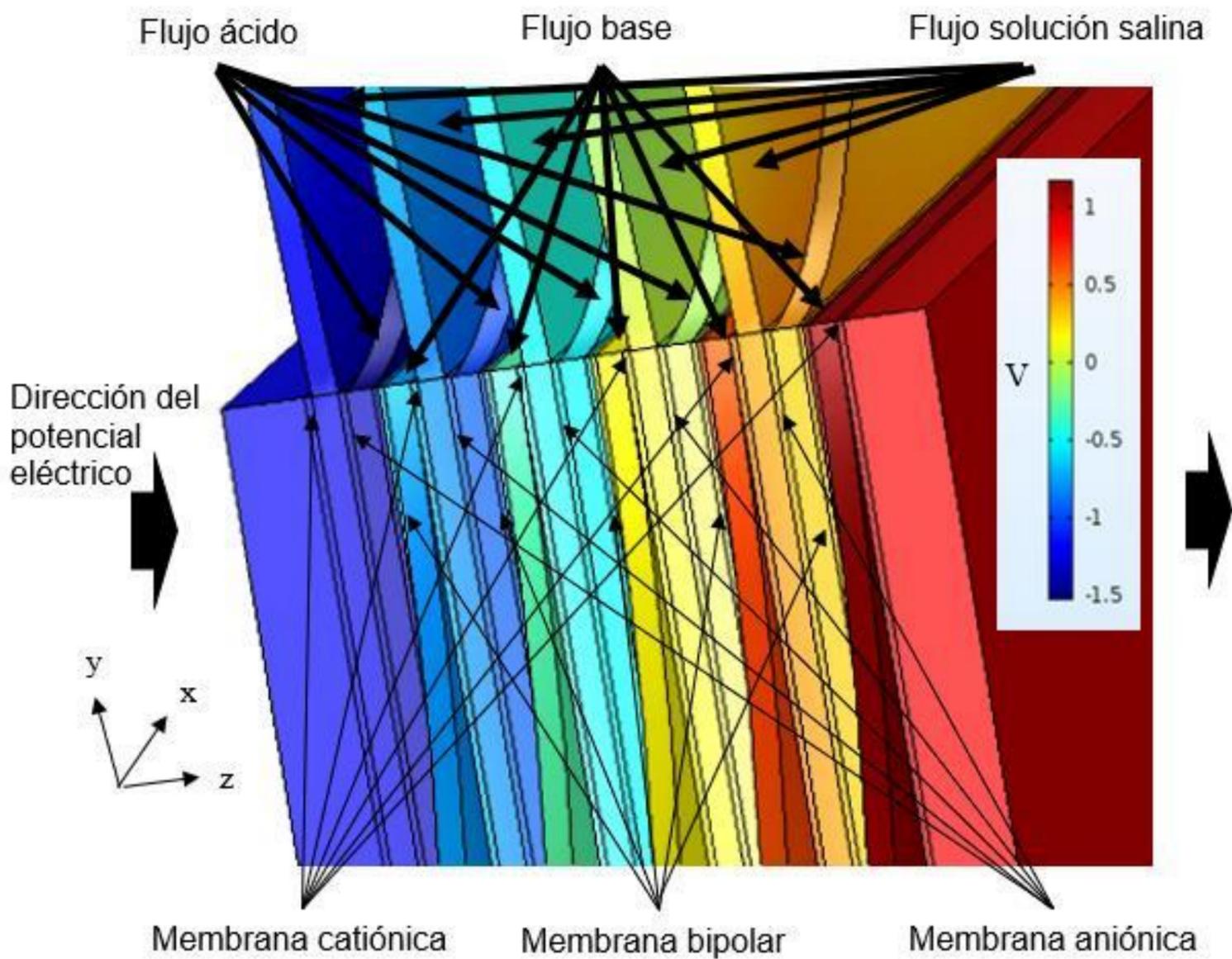


Figura 29. Imagen ampliada de la batería de flujo ácido-base con cinco compartimientos. El potencial eléctrico (V) se conduce en la dirección del eje “z” y este varía de acuerdo con la interfaz que se produce entre los fluidos (ácido, base y solución salina) y el intercambio iónico en cada una de las membranas (bipolar, catiónica y aniónica). En este caso el modelo representa el potencial eléctrico de descarga de la batería; el color rojo representa la zona positiva y el azul la negativa de la batería (Fuente propia COMSOL).

Esta interfase membrana-solución de intercambio iónico, la conductibilidad del flujo y el potencial de Donnan vienen dados por las (ecuaciones 15 ley de ohm y 16 Donnan).

$$i = \sigma \nabla \theta \quad (\text{Ec. 15})$$

$$\varphi_m - \varphi_l = -\frac{RT}{zF} \ln \frac{C_i^m}{C_i^l} \quad (\text{Ec. 16})$$

donde:

i = corriente

σ = conductividad

φ = potencial

R = constante de los gases

T = temperatura

z = carga del ion

F = constante de Faraday

C_i^m = concentración del ion de la membrana

C_i^l = concentración del ion en la solución

Después del desarrollo de la geometría de la celda de 100 cm² seleccionamos el modelo de distribución de corriente. En cada compartimiento fluye una solución de diferente compuesto con la concentración indicada en la tabla 18.

Tabla 18. Concentración de soluciones que se hacen recircular en el interior de la ABFB para conocer el potencial eléctrico [19].

Solución	Composición	Concentración
Ácido	HCl	0.25 mol/L
Base	NaOH	0.25 mol/L
Electrolito	NaCl	0.25 mol/L
Enjuague	Na ₂ SO ₄	0.5 mol/L

Con estos datos realizamos los cálculos para obtener la concentración en la membrana de cada una de las soluciones en sus correspondientes compartimientos en la fase se carga y descarga (ver tabla 19).

Tabla 19. Concentración (mol/L) de soluciones de las membranas en el proceso de carga y descarga.

Descarga		Carga	
Membrana aniónica			
NaCl 25%		HCl 25%	
CNa= 0.207		CH= 0.207	
CCl= 1.207		CCl= 1.207	
CH= 0		CNa= 0	
Membrana catiónica			
NaCl 25%		NaHO25%	
CNa= 1.38102497		CHO= 1.38102497	
CCl= 0.18102497		CNa= 0.18102497	
CHO= 0		CCl= 0	
Membrana catiónica (Enjuague)			
Na2		NaHO	
CNa= 0.3660254		CHO= 1.38102497	
CSO4= 1.3660254		CNa= 0.18102497	
CHO= 0		CCL= 0	
Membrana bipolar			
HCl 25%	H2O 25%	NaHO 25%	
CH= 1.207	H+OH= 1.00E-07	CHO= 1.207	
CCl= 0.207	CH= 0.207	CNa= 0.207	
CHO= 0	CHO= 1.207	CH= 0	

Con estos datos procedemos a calcular la conductividad en la membrana y las soluciones, con la ecuación de conductividad (17):

$$\sigma_m = \sum \frac{Z_i^2 F^2 D_i^m C_i}{RT} \quad \text{Ec. 17}$$

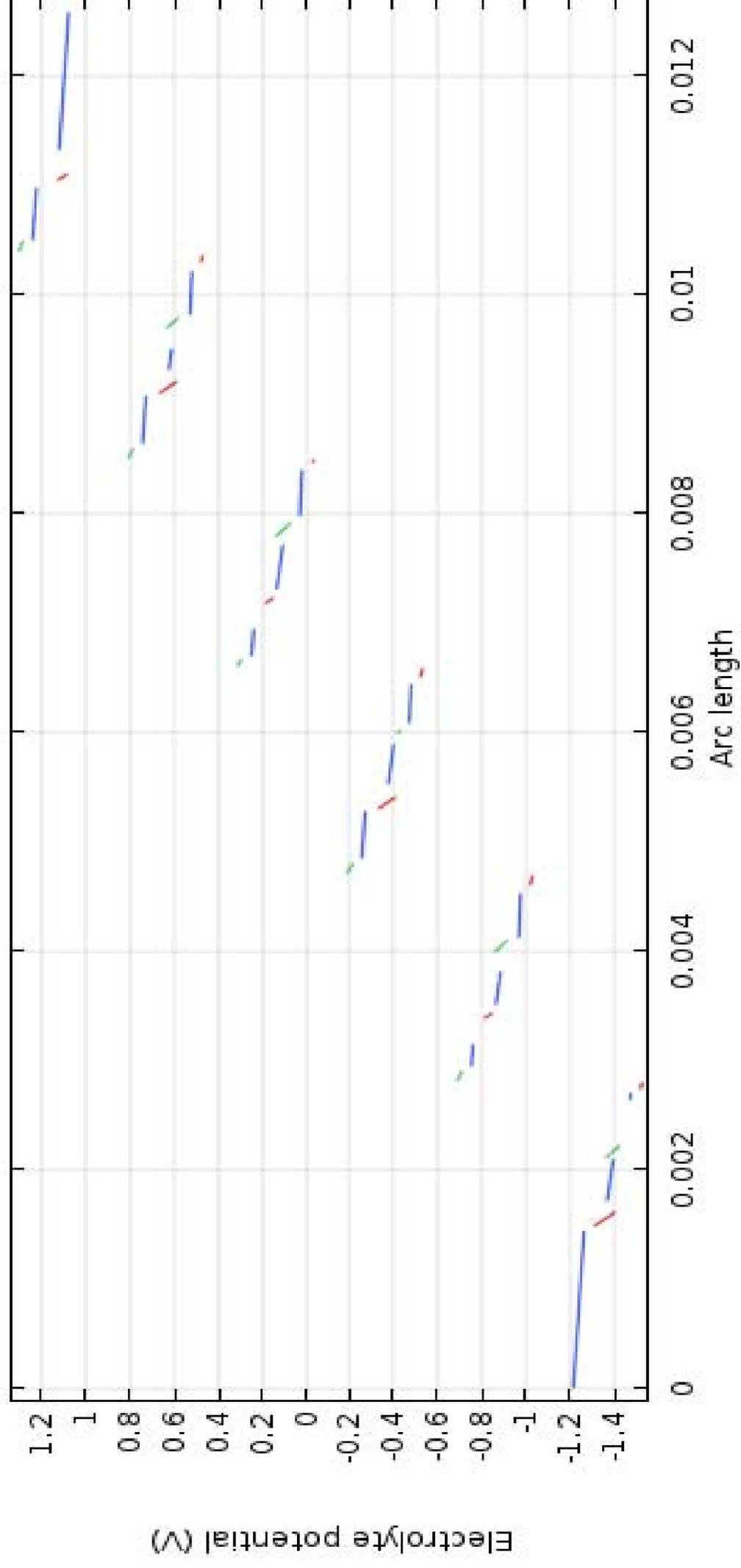
Los resultados obtenidos de conductividad en las membranas como en las soluciones es la siguiente (ver tabla 20).

Tabla 20. Resultados de conductividad

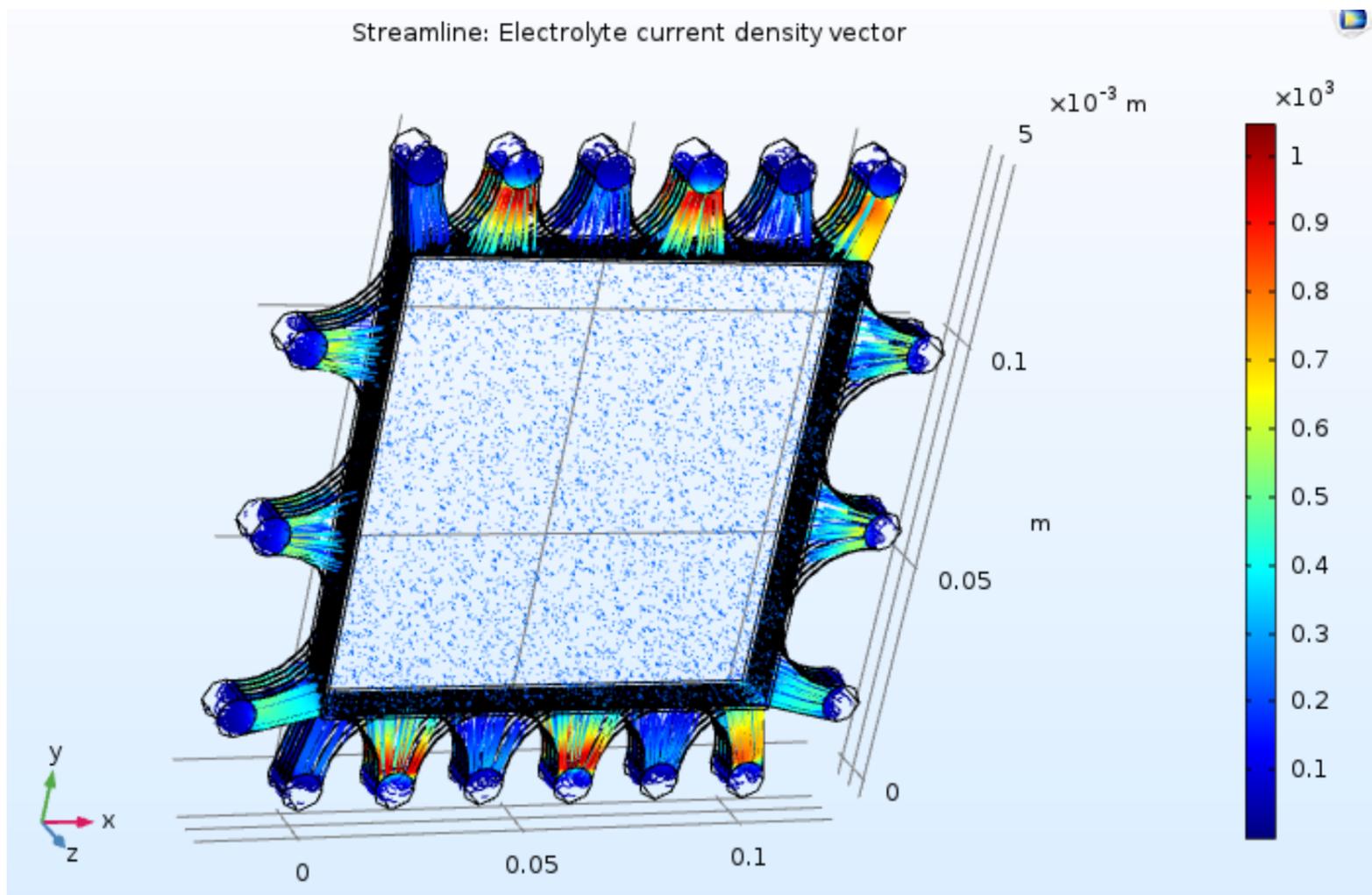
Conductividad soluciones (S*/m)	
$\sigma_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$	= 13
σ_{NaCl}	= 3.17
σ_{HCl}	= 10.657342
σ_{NaOH}	= 6.19104157
Conductividad membranas (S/m)	
σ (MA)	= 0.10538035
σ (MC)	= 0.20354541
σ (MBA)	= 0.33288164
σ (MBC)	= 0.49803134

* = Siemens unidas de conductancia eléctrica

El perfil de potencial eléctrico a lo largo de una línea que atraviesa perpendicularmente las membranas por el centro se presenta en la gráfica 15. En esta gráfica se representa el proceso de descarga mostrando el cambio de potencial eléctrico de una celda a otra a través de las membranas. Este proceso se realiza de manera inversa al proceso de carga. En la gráfica 16 podemos observar como el potencial eléctrico se distribuye dentro de la ABFB y como se producen las corrientes parásitas que provocan un bajo rendimiento de la batería.



Gráfica 15. Potencial eléctrico a lo largo de una línea perpendicular a las membranas en el proceso de descarga. En el eje x encontramos cada uno de los compartimentos de la batería y como el potencial eléctrico (V) se modifica en el paso de cada uno. La línea azul representa el potencial eléctrico en las soluciones, las líneas rojas en las membranas catiónicas y las verdes las membranas aniónicas, existen pequeñas secciones de estos colores que representan la membrana bipolar.



Gráfica 16. Resultado vectorial de densidad de corriente eléctrica, donde se muestra las partes donde se concentra la corriente eléctrica dentro de la batería. El color azul oscuro es la menor cantidad de energía, los conductos de alimentación son por donde fluye más rápido la solución. Por estos conductos pueden transportarse los iones, lo cual, genera corrientes parasitas que decrementan la efectividad de la batería (líneas rojas y amarillas).

Es necesario llevar a cabo el modelado en la celda de 1000 cm^2 y realizar la experimentación para validar los resultados de cada uno de los modelos. Este estudio reviste gran importancia para el diseño de la batería de flujo, ya que es crucial determinar la capacidad que deben presentar las celdas durante el proceso de carga y descarga. De esta manera, podremos identificar los puntos de mejora en cada una de las membranas y así optimizar su rendimiento.

Conclusiones

El modelo hidrodinámico basado en CFD para una celda de ABFB demostró una notable capacidad predictiva en comparación con los resultados experimentales. En la mayoría de los casos, los resultados fueron buenos; sin embargo, se observó discrepancia en comparación con los datos obtenidos mediante la simulación de CFD, debido a dos factores principales: en primer lugar, el rotámetro utilizado mostró una precisión limitada en flujos intermedios de decimales, y, en segundo lugar, para la celda de 1000 cm², la construcción del separador de membrana con materiales comerciales redujo la presión interna, afectando su fiabilidad en la operación.

El estudio realizado utilizando las ecuaciones de Brinkman-Fochheimer, con parámetros derivados del flujo laminar, resultó altamente efectivo. Esto sugiere que dicho enfoque puede ser sumamente útil para analizar el comportamiento del diseño y el escalado de una ABFB. Al aplicar este método, es posible reducir significativamente los costos asociados con la experimentación, operación y fabricación de estas baterías.

Estos resultados confirman la hipótesis planteada, demostrando que la simulación mediante CFD nos permite analizar el comportamiento hidráulico dentro de la batería, modelar a mayor escala y reducir el daño a las membranas al predecir los cambios de pérdida de presión.

Esta situación representa una excelente oportunidad para profundizar en el estudio de las baterías de flujo ácido-base, con el objetivo de obtener los mejores resultados posibles. Nuestra meta es dejar atrás los combustibles fósiles y, en última instancia, avanzar hacia la obtención de energía limpia y accesible en el futuro.

Referencias

1. Ortega A., Arenas. L., Pipers J., Vicencio D., Martínez J., Rodríguez F., Rivero E., (2022) “Modelling water dissociation, acid-base neutralization, and ion transport in bipolar membranes for acid-base flow batteries”, *Journal of Membrane Science*, Volume 641, 2022.
2. Santamarta, J. (2004) “Las energías renovables son el futuro”, *World Watch*, 22(3440.16).
3. Vásquez, A. L. (2015) “Desarrollo y perspectivas de energía renovable en México”. *Revista Economía Informa*, 390, 132-153
4. Gasca, C. E. (2013) “Transición energética, energías renovables y energía solar de potencia” *Revista Mexicana de Física*, 59(2), 75-84.
5. Comisión Nacional de Hidrocarburos (CNH) “Reservas de hidrocarburos”, Gobierno de México, México. Extraído desde: CNIH - Reservas de Hidrocarburos.
6. Díaz, J. C., & Arias, M. L. D. (2004). La contaminación por pilas y baterías en México. *Gaceta ecológica*, (72), 53-74.
7. Velasco, J. G. (2009) “Energías renovables” Reverte
8. Kraytsberg y Ein-Eli Y. (2014), “Review of Advanced Materials for Proton Exchange Membrane Fuel Cells” *Energy Fuels* 2014, 28, 7303–7330.
9. Pärnamäe R., Gurreri L., Post J., Van Egmond W.J., Culcasi A., Saakes M., Cen J., Goosen E., Tamburini A., Vermaas D.A., Tedesco M. (2020), “The Acid–Base Flow Battery: Sustainable Energy Storage via Reversible Water Dissociation with Bipolar Membranes” *MDPI, Membranes* 2020, 10, 409.
10. Kim J., Lee J., Maurya S., Shin S., Lee J., Chang I.S., Moon S. (2016) “Proof-of-concept experiments of an acid-base junction flow battery by reverse bipolar electrodialysis for an energy conversion system”, *Electrochemistry Communications* 72 (2016) 157–161, Republic of Korea.
11. Van Egmond W.J., Saakes M., Porada N.S., Buisman C.J., Hamelinares H.V. (2017) “Performance of an environmentally benign acid base flow battery at high energy density”, *Int J Energy Res.* 2018; 42:1524–1535.
12. Gurreri L., Tamburini A., Cipollina A., Micale G., Ciofalo M. (2017) “Pressure drop at low Reynolds numbers in woven-spacer-filled channels for membrane

- processes: CFD prediction and experimental validation” *Desalination and Water treatment*, 61 (2017) 170–182.
13. Xia J., Eigenberger G., Strathmann H., Nieken U. (2018) “Flow battery based on reverse electrodialysis with bipolar membranes: Single cell experiments”, *Journal of Membrane Science* 565 (2018) 157–168.
 14. Xia J., Eigenberger G., Strathmann H., Nieken U. (2020) “Acid-Base Flow Battery, Based on Reverse Electrodialysis with Bi-Polar Membranes: Stack Experiments”, *Processes* 2020, 8, 99.
 15. Culcasi A., Gurreri L., Zaffora A., Cosenza A., Tamburini A., Micale G. (2020) “On the modelling of an Acid/Base Flow Battery: An innovative electrical energy storage device based on pH and salinity gradients”, *Applied Energy* 277 (2020) 115576.
 16. Cruz-Díaz M.R., Laureano A., Rodríguez F.A., Arenas L.F., Pijpers J., Rivero E. (2021) “Modelling of flow distribution within spacer-filled channels fed by dividing manifolds as found in stacks for membrane-based technologies” *Chemical Engineering Journal* 423 (2021) 130232.
 17. Rodríguez F. Ángel A. Rivero E. P. (2022) “Hidrodinámica de una celda de electrodiálisis para aplicaciones de almacenamiento de energía”, *AMIDIQ Vol 1 Num. 2*.
 18. Suna Y., Lic Y., Lia M., Maa Z., Wanga X., Wanga Q., Wangd X., Xua D., Gaoa J., Gaob X. (2021), “Towards improved hydrodynamics of the electrodialysis (ED) cell via computational fluid dynamics and cost estimation model: Effects of spacer parameters”, *Separation and Purification Technology* 254 (2021) 117, Elsevier.
 19. Koutsou C., Karabelas A., Kostoglou M. (2018) “Fluid Dynamics and Mass Transfer in Spacer-Filled Membrane Channels: Effect of Uniform Channel-Gap Reduction Due to Fouling”, *Fluids*, MDPI.
 20. Bird, R. (1992) “Fenómenos del transporte” 2ª edición, Limusa.
 21. Mott, R. (2015) “Mecánica de fluidos” 7 edición, Pearson Educación.
 22. Molina F. (2001) “Efectos de la turbulencia en la transferencia de momentum y calor en lechos empacados con baja relación de diámetros de tubo a partícula” UAM.

23. Yunus A., Afshin J. (2011) "Transferencia de calor y masa. Fundamento y aplicaciones", 4° edición.
24. Hernández R., Ochoa J.A. (2020) "Modelo de un dominio para el flujo inercial entre regiones de diferente porosidad", AMIDIQ 2022, ResearGate 373238626.
25. Rodríguez F. Ángel A. Rivero E. P. (2022) "hidrodinámica de una celda de electrodiálisis para aplicaciones de almacenamiento de energía", AMIDIQ Vol 1 Num. 2.
26. Al-Sumaily G. F., Dhahad H. A., Thompson M. C. (2022) "Mixed convection phenomenon in packed beds: A comprehensive review", New Journal and we have not received input yet 32 (2022) 101242.
27. COMSOL (2023) BY COMSOL E.E.U.U. <https://www.comsol.com/>
28. Fumatech (2023) Technical data sheets: Membranes for water treatment processes, E.E.U.U. <https://www.fumatech.com/en/technical-data-sheets/#EDBM-applications>

Anexos

Anexo 1. Ecuaciones de Navier-Stokes

La ecuación de Navier-Stokes parte de la 2° ley de Newton (ecuación 18) aplicada a fluidos (ecuación 19) [20, 21, 22]:

$$m\vec{a} = \sum \vec{F} \quad \text{Ec. 18}$$

Dividimos entre volumen

$$\rho\vec{a} = \sum \vec{f} \rightarrow \rho \frac{d\vec{v}}{dt} = \sum \text{gravedad (g) + presión (p) + viscosidad (\mu)} \quad \text{Ec. 19}$$

donde:

m es la masa, \vec{a} la magnitud de aceleración, \vec{F} la magnitud de las fuerzas que interactúan en el movimiento, ρ es la densidad, t el tiempo, \vec{f} es la magnitud de las fuerzas que interactúan con el movimiento del fluido y “ \vec{v} ” es una magnitud de velocidad, la cual, en un plano de tres vectores se divide en tres direcciones:

$$\vec{v} = \vec{v}(x, y, z, t) = (u, v, w)$$

En dirección del eje x la velocidad se representa por la letra “u”, en dirección del eje y por la letra “v” y en eje z por la letra “w”.

Ahora sustituimos la fórmula con las ecuaciones de gravedad, presión y viscosidad en cada una de las direcciones (ecuaciones 19, 20 y 21).

$$\rho \left(\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} + w \frac{\partial u}{\partial z} \right) = \rho g_x - \frac{\partial p}{\partial x} + \mu \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) \quad \text{Ec. 20}$$

$$\rho \left(\frac{\partial v}{\partial t} + u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} + w \frac{\partial v}{\partial z} \right) = \rho g_y - \frac{\partial p}{\partial y} + \mu \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right) \quad \text{Ec. 21}$$

$$\rho \left(\frac{\partial w}{\partial t} + u \frac{\partial w}{\partial x} + v \frac{\partial w}{\partial y} + w \frac{\partial w}{\partial z} \right) = \rho g_z - \frac{\partial p}{\partial z} + \mu \left(\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} \right) \quad \text{Ec. 22}$$

Para poder resolver estas ecuaciones propondremos las siguientes hipótesis:

- 1) Fluido Newtoniano, con viscosidad constante $\mu = cte..$
- 2) Fluido laminar
- 3) Flujo incompresible $\rho \approx cte \leftrightarrow div \vec{v} = 0.$
- 4) Flujo estacionario $\frac{\partial}{\partial t} = 0.$

Para simplificar estas ecuaciones sustituimos por el producto punto de valores vectoriales:

$$\nabla \rightarrow \text{punto } (x, y, z) \text{ en un tiempo } (t)$$

Obtenemos la ecuación de Navier-Stokes simplificada (ecuación 22) y la ecuación de continuidad (ecuación 23):

$$\rho \left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla \vec{v} \right) = \rho \vec{g} - \nabla p + \mu \cdot \nabla^2 \vec{v} \quad Ec. 23$$

$$\frac{D\rho}{Dt} + \rho \vec{\nabla} \cdot \vec{v} = 0 \quad Ec. 24$$

Anexo 2 Ecuación de Brinkman y el coeficiente de Forchheimer

La ecuación de Darcy (ecuación 24) es utilizada para calcular la caída de presión para un fluido incompresible, en régimen laminar a través de un medio poroso [21, 22, 23, 24, 25, 26]:

$$u = -\frac{K}{\mu} \cdot [\nabla p - \rho g] \quad Ec. 25$$

donde (K) es la permeabilidad, y es la propiedad que controla el flujo. Para esta ecuación, sus propiedades dependen de la geometría y topología de los medios de transporte [20, 21, 23]. Se puede ver que no se tiene en cuenta los efectos de inercia de flujo y las pérdidas por fricción, las cuales son balanceadas por

caídas de presión y las fuerzas volumétricas, por lo tanto, esta ecuación solo es válida para pequeñas velocidades de flujo.

El impacto de un límite sólido en el flujo de fluidos en medios porosos proporciona difusión de momento debido a la resistencia viscosa para una alta porosidad cerca de las paredes sólidas [21, 22, 26]. No se puede ignorar la existencia de una matriz sólida porosa en el campo de flujo, y fue agregado como un término viscoso ($\mu' \nabla^2 u$) al modelo de Darcy por Brinkman para desarrollar el modelo Darcy-Brinkman de la siguiente manera (ecuación 25):

$$u = -\frac{K}{\mu} \cdot [\nabla p - \rho g] + \mu' \nabla^2 u \quad \text{Ec. 26}$$

donde μ' es la viscosidad efectiva. Este término viscoso adicional, que representa las fuerzas de arrastre de fricción entre las propias capas de fluido, también se denomina "Término de Brinkman" y satisface la condición de límite de no deslizamiento en los límites sólidos impermeables [21, 22, 26].

Los modelos anteriores no tienen en cuenta los efectos de la inercia del fluido dentro del medio poroso y en los casos en que los efectos inerciales con valores de Reynolds menores a 1 ($Re > 1$), se extiende la ecuación al modelo Darcy-Brinkman-Forchheimer (ecuación 27) para un modelo poroso anisótropo caracterizado por el tensor de porosidad y permeabilidad (K) [21, 22, 26].

$$u = -\frac{K}{\mu} \cdot [\nabla p - \rho g] + \underbrace{\mu' \nabla^2 u}_{\text{Ajuste de Brinkman (termino viscoso)}} - \underbrace{\frac{F}{K_z} \cdot u^2}_{\text{Corrección Forchheimer (tensor de porosidad y permeabilidad)}} \quad \text{Ec. 27}$$

donde F es el coeficiente de Forchheimer, y es una función lineal de la velocidad.

Apéndices

Productos de este trabajo

Trabajo presentado en el XLIV Encuentro Nacional de la AMIDIQ, Bahías de Huatulco Oaxaca, del 30 de mayo al 02 de junio de 2023. El trabajo se encuentra publicado en los Avances en Ingeniería Química Vol. 2, No. 1, pp 1739.

Memorias del XLIV Encuentro Nacional de la AMIDIQ
30 de mayo al 2 de junio de 2023

MODELADO DE LA OPERACIÓN DE UNA BATERÍA DE FLUJO ÁCIDO-BASE

César Morales González^a, José Antonio Arco Casarrubias^a, Martín R. Cruz-Díaz^a, Iratxe Joveral González-Panizo^b, Eligio P. Rincón^{a*}

^a División de Posgrado de Ingeniería Química, Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec, Av. Tecnológico S/N Col. Valle de Anáhuac, Ecatepec de Morelos, Estado de México, CP 55210, México.

^b Departamento de Ingeniería y Tecnología, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM, Av. Primero de Mayo s/n, Campo 1, Cuautitlán Izcalli, Estado de México 54740, México. privenmto@imn.com

Resumen

Las baterías de flujo ácido-base (BFAB) son una opción prometedora para el almacenamiento de energía de fuentes limpias como la solar y eólica. Sin embargo, para poderlas utilizar se requiere mejorar su eficiencia energética y desempeño. En este trabajo se llevó a cabo el modelado y simulación de la hidrodinámica de una BFAB escala de laboratorio para establecer el efecto del diseño de la celda sobre la caída de presión y pérdida de energía por fricción. El modelado de los espaciadores de membrana se llevó a cabo con las ecuaciones de Brinkman-Forchheimer con parámetros obtenidos de la simulación de pequeños dominios de celdas unitarias periódicas mediante las ecuaciones de Navier-Stokes. Los resultados de la simulación mostraron una gran concordancia con los datos experimentales obtenidos en una celda comercial de laboratorio de 100 cm² de área activa. La simulación permite detectar zonas del espaciador que ocasionan grandes caídas de presión. El modelo se utilizó para evaluar por simulación posibles diseños de celdas de mayor tamaño. Se construyó una celda de mayor tamaño (1000 cm² de área activa) y se determinaron las caídas de presión a diferentes caudales de flujo, obteniéndose una buena concordancia entre el modelo y las mediciones experimentales.

Introducción

El uso de fuentes de energías limpias como la solar y eólica para generar electricidad presentan el inconveniente de ser fuentes variables e intermitentes. Para poder suministrar energía eléctrica de forma estable se requiere de almacenadores de energía eficientes, versátiles y económicos. Los métodos electroquímicos son una opción prometedora para solucionar problemas de generación variable de energía que pueden utilizarse en diferentes escalas de tiempo [1]. Dentro de los métodos electroquímicos, las baterías de flujo ácido-base (BFAB) tienen la ventaja de utilizar sustancias simples, baratas, abundantes y seguras. Estas baterías son similares a las celdas de electrodiálisis (ED) con membrana bipolar con la diferencia de que funcionan de manera directa (ED) durante la etapa de carga y como electrodiálisis inversa (EDI) durante la etapa de descarga. Las BFAB están compuestas por una serie de unidades repetitivas de compartimentos separados por membranas de intercambio iónico como se muestra en la Figura 1. Cada compartimento se forma mediante los separadores de membranas que están constituidas por un marco y una malla, típicamente entrelazada, cuya función es fijar el espaciado adecuado entre membranas y promover la transferencia de masa [2]. Durante la carga, el agua se disocia en la unión de las capas aniónica y catiónica de la membrana bipolar para formar H⁺ y OH⁻, simultáneamente los iones cloruro y sodio se transfieren desde el compartimento de sal hacia los compartimentos de ácido y base lo que permite incrementar la concentración de ácido clorhídrico e hidróxido de sodio. Durante la etapa de descarga el proceso se invierte y se lleva a cabo la neutralización ácido-base para formar agua nuevamente y generar electricidad [3]. Uno de los factores a considerar para mejorar la eficiencia energética de la BFAB es disminuir el consumo de energía por concepto de bombeo de las soluciones. De esta manera se requiere desarrollar baterías y espaciadores con baja caída de presión sin detrimento de la transferencia de masa ni incremento de fugas de corriente. Para estudiar el efecto del diseño de los espaciadores de membrana y la celda en la caída de presión, en este trabajo se lleva a cabo el modelado y simulación de la hidrodinámica en una celda de laboratorio.