

ESTUDIO DE LA HIDRODINÁMICA Y DISTRIBUCIÓN DE CORRIENTE DE UNA CELDA ELECTROQUÍMICA TIPO FILTRO-PRENSA DE OXIDACIÓN AVANZADA MEDIANTE SIMULACIÓN COMPUTACIONAL

Melannie Fabiola Chávez Córdón (1), Tzayam Pérez Segura (2)

1 [Ingeniería Química, Universidad San Carlos de Guatemala] | Dirección de correo electrónico: [melanniechavez@gmail.com]

2 [Departamento de Ingeniería Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato] | Dirección de correo electrónico: [tzayam@gmail.com]

Resumen

El presente trabajo propone un nuevo diseño de una celda electroquímica tipo filtro-prensa de oxidación avanzada y muestran los resultados de la simulación de la hidrodinámica, la distribución de corriente y potencial, utilizando el método de elementos finitos y las ecuaciones de RANS, que incluyen viscosidad turbulenta por medio del modelo $k-\epsilon$. Para el nuevo diseño de la celda se basó en el diseño original, realizando modificaciones en el promotor de turbulencia y los electrodos; una vez establecido el dominio de simulación, se generó una malla con 5,462,759 elementos de malla normal. La simulación de la hidrodinámica y distribución de potencial fueron descritos por la ecuación de Laplace, representando la distribución de corriente primaria y secundaria mediante sus respectivas condiciones de frontera. Al comparar los resultados entre la celda original y la celda con el nuevo diseño, se determinó que al alargar el promotor de turbulencia y los electrodos, se propiciaron condiciones de buen mezclado, lo que favorecería la transferencia de masa, también se determinó que el nuevo diseño propuesto mejoró la distribución de corriente primaria y secundaria, dando como resultado una transferencia de carga uniforme. El estudio se realizó en el programa de simulación computacional llamado COMSOL Multiphysics.

Abstract

This work proposes a new electrochemical cell-press design and shows the results of the hydrodynamic simulation, the current and potential distribution, using the standard finite element method and RANS equations, which includes the turbulent viscosity through the $k-\epsilon$ model. The simulation domain has 5,462,759 mesh elements. The numerical simulation of hydrodynamics and potential distribution was described by the Laplace equation, representing the primary and secondary current distribution using their respective boundary conditions. Comparing the results between the original cell and the one with the new design, it was determined that lengthening the turbulence promoter and the electrodes, created good mixing, which favored mass transfer, it was also determined that new design proposed better distribution of primary and secondary current, resulting in a uniform charge transfer. The study was carried out through a simulation program called COMSOL Multiphysics.

Palabras Clave

Distribución primaria; distribución secundaria, modelo $k-\epsilon$, modelado matemático, celda electroquímica, oxidación avanzada

INTRODUCCIÓN

Las aguas residuales provienen de diferentes lugares como residencias, instituciones y locales comerciales e industriales. Estas pueden tratarse en el sitio donde se generan por medio de fosas sépticas u otros medios de depuración, o bien pueden ser recogidas y llevadas mediante una red de tuberías a una planta de tratamiento municipal. Los esfuerzos para recoger y tratar las aguas residuales generalmente están sujetos a regulaciones y normas locales, estatales y federales.

A menudo ciertos contaminantes de origen industrial presentes en las aguas residuales requieren procesos de tratamiento especializado. Los procesos biológicos son la opción más económica para eliminar contaminantes orgánicos, sin embargo, estos métodos tienen sus limitantes cuando las aguas presentan características de toxicidad contra los microorganismos usados en dichos procesos. Algunos de estos procesos tienen aplicaciones limitadas en aguas con contenidos apreciables de iones inorgánicos, sin embargo la presencia de dichos iones en el agua, incrementa la conductividad y por lo tanto, las aplicaciones de tratamiento de aguas residuales basado en métodos de oxidación electroquímica resultan comúnmente favorecidas, especialmente los realizados con electrodo de diamante dopado con boro, el cual tiene la capacidad de mineralizar completamente los contaminantes orgánicos o transformarlos en subproductos biodegradables, los cuales son más sencillo de eliminarse por un proceso biológico.

En el presente trabajo se diseñó de manera teórica una celda electroquímica tipo filtro-prensa con electrodos de BDD, la cual se utilizará específicamente para oxidación avanzada en aguas residuales, debido a que la aplicación de la electroquímica al tratamiento de efluentes contaminados con compuestos orgánicos permite reducirlos, transformarlos e incluso eliminarlos. Debido a lo anterior un diseño adecuado de la celda permitirá desarrollar las condiciones adecuadas para la producción de los radicales hidroxilos de manera uniforme, así como también propiciar un correcto transporte de los contaminantes hacia la superficie del electrodo y de esta forma optimizar el desempeño de la celda para la remoción de compuestos orgánicos recalcitrantes.

MATERIALES Y MÉTODOS

El estudio se resolvió numéricamente en 3D por medio del método de elementos finitos y las ecuaciones de RANS, que incluyen viscosidad turbulenta por medio del modelo $k-\epsilon$.

Basándose en el diseño original mostrado en la Imagen 1 (a), se dibujó un nuevo diseño de celda, donde el promotor de turbulencia y los electrodos abarcan todo el largo de la misma; esto con el fin de lograr condiciones de flujo pistón y una mejor homogenización del flujo. Imagen 1 (b) muestra la propuesta del nuevo diseño.

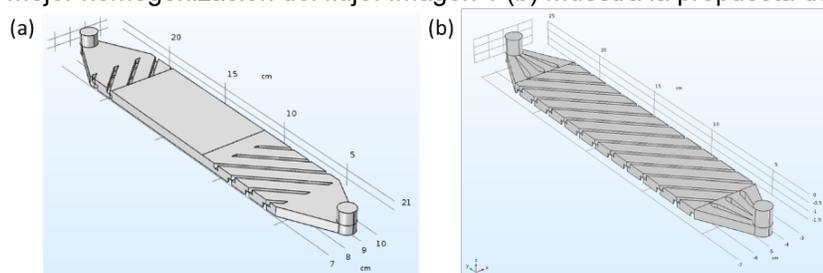


IMAGEN 1: (a) Dominio de simulación utilizando malla Normal, con un número de elementos de malla total de 5,462,759. (b) Diagrama de la distribución del campo de magnitud de velocidad.

Para determinar el tipo de malla que mejor se adecuaba a la simulación de la hidrodinámica, se realizó un análisis de malla; esto consistió en disminuir el tipo de malla, iniciando con la más gruesa, y comparar los perfiles de velocidad con cada malla, hasta que no hubiera variación en el resultado, es importante destacar que entre más fina es la malla, más complejo se vuelve el cálculo, por lo tanto también se debe considerar que el número de elementos de malla no sea demasiado grande.

Flujo Turbulento

En condiciones de flujo turbulento, las ecuaciones para el fluido incompresible se puede expresar de la siguiente manera. Las ecuaciones de Navier-Stokes promediadas de Reynolds y las ecuaciones de continuidad son:

$$\rho(u \cdot \nabla)u = -\nabla P + \nabla \cdot ((\mu + \mu_T)(\nabla u + (\nabla u)^T)) \quad (3)$$

$$\nabla \cdot (\rho u) = 0 \quad (4)$$

donde u es el promedio del vector de velocidad promediado, P la presión, μ la viscosidad dinámica y ρ la densidad del fluido, y los llamados esfuerzos de Reynolds se pueden expresar en términos de una viscosidad turbulenta μ_T , de acuerdo con el modelo de turbulencia estándar $k - \varepsilon$:

$$\mu_T = \rho C_\mu k^2 / \varepsilon \quad (5)$$

$$\rho(u \cdot \nabla)k = \nabla \cdot ((\mu + \mu_T / \sigma_k) \nabla k) + P_k - \rho \varepsilon \quad (6)$$

$$\rho u \cdot \nabla \varepsilon = \nabla \cdot (\mu + \mu_T / \sigma_\varepsilon \nabla \varepsilon + C_{e1} \varepsilon / k P_k - C_{e2} \rho \varepsilon^2 / k) \quad (7)$$

Donde k es la energía cinética turbulenta, ε es la tasa de energía turbulenta disipada, P_k es el término de producción de energía y C_μ (0.009), C_{e1} (1.44), C_{e2} (1.92), σ_k (1), σ_ε (1.3) son valores constantes adimensionales que se obtienen mediante el ajuste de datos para una amplia gama de flujos turbulentos [17,18]. En las regiones cerca de las paredes, donde la velocidad del flujo decrece rápidamente ya que es relativa a la velocidad de la pared, no es aplicable este modelo. Para resolver este problema, se utilizan usualmente las funciones de pared, las cuales se basan en la distribución de velocidad universal, el cual en una capa turbulenta se describe por la siguiente ecuación [17,18]:

$$u^+ = 2.5 \ln y^+ + 5.5 \quad (8)$$

Donde u^+ es el componente de velocidad normalizado dentro de la capa límite logarítmica y y^+ es la distancia adimensional de la pared.

Para resolver las ecuaciones (3-7), se presentan las siguientes condiciones de frontera (Imagen 2 (a)):

1. Un flujo de entrada normal en la entrada, $u = -nU_0$, donde n es el vector normal, $k_0 = 3/2(U_0 I_T)^2$ y $\varepsilon_0 = C_\mu^{3/4} k^{3/2} / L_T$. I_T para flujos completamente turbulentos tiene valores adimensionales entre 0.05 y 0.1. La escala de longitud turbulenta se puede determinar en tuberías en función del radio por medio de $L_T = 0.07r$, donde r , en este trabajo, es la radio interno de la tubería de entrada, el cual es de de 0.5 cm.
2. Un estrés normal es igual a la presión de salida, $[-P + ((\mu + \mu_T)(\nabla u + (\nabla u)^T))]n = -nP_0$ con $\nabla \varepsilon \cdot n = 0$ y $\nabla k \cdot n = 0$. La ecuación anterior expresa que la característica turbulenta de lo que esté fuera del dominio computacional es guiada por el flujo dentro del dominio computacional. Tal suposición es físicamente razonable siempre y cuando cantidades relativamente pequeñas de líquido entren al sistema [19].
3. Una velocidad u^+ dada por Eq. (8) a una distancia y^+ desde la superficie sólida, para todas las demás fronteras.

Para la simulación de la hidrodinámica de la celda electroquímica se fijaron 5 caudales diferentes en un rango de 0.5 a 3.0 L/min. Se hizo un perfil de velocidad por cada caudal, estableciendo una línea de corte a un 1/3, 1/2 y 2/3 del ancho de la celda.

Distribución de Corriente Primaria y Secundaria

La densidad de corriente, j en cualquier punto dentro de la celda se determinó a partir del gradiente de potencial local, ϕ de acuerdo con la Ley de Ohm [4]:

$$j = -k \nabla \phi \quad (3)$$

Donde k es la conductividad electrolítica. La distribución potencial en el electrolito fue descrita por la ecuación de Laplace:

$$\nabla^2 \phi = 0 \quad (4)$$

Dependiendo de las características de las condiciones de frontera en el electrodo de trabajo, se pueden especificar tres tipos de modelos de distribución de corriente. Para una distribución de corriente primaria, se cuentan con las siguientes condiciones de frontera a lo largo del ánodo, el cátodo y las paredes aislantes, las cuales pueden apreciarse mejor en la Imagen 2 (b):

$$\phi = \phi_a \quad (5) \quad \phi = \phi_c \quad (6) \quad -k \partial \phi / (\partial \xi) = 0 \quad (7)$$

Donde ϕ_a , ϕ_c son potenciales de superficie de ánodo y cátodo, que se ajustaron al potencial de la solución adyacente a cada electrodo, y ξ es la normal de la superficie del cátodo. En la práctica, el potencial de la solución adyacente a cada electrodo corresponde al potencial de circuito abierto.

Se puede obtener una distribución de corriente secundaria cuando la reacción electroquímica depende exclusivamente de la transferencia de carga y el gradiente de concentración es despreciable. Se asume que la concentración de la especie es similar en la superficie del electrodo de trabajo y el electrolito a granel. Bajo estas condiciones, la densidad de corriente local puede estar relacionada con el sobrepotencial local, η en el electrodo. El exceso de potencial es la diferencia de potencial entre el electrodo y la solución adyacente al electrodo [4-6]:

$$\eta = V - \phi_0 \quad (8)$$

El sobrepotencial está adecuadamente relacionado con la magnitud de la densidad de corriente local a través de la aproximación Tafel:

$$j = j_0 \exp(\eta/b) \quad (9)$$

Donde j_0 es el intercambio de densidad actual, b es la pendiente anódica de Tafel, y η es el potencial de exceso en el electrodo. El modelo de distribución de corriente secundaria, posee las siguientes condiciones de frontera, las cuales se aprecian mejor en la Imagen 2 (c):

1. No hay corriente en todas las superficies aislantes y en las corrientes de flujo de entrada y salida del electrolito, según Ec. (7).
2. La cinética de Tafel se aplica en el electrodo de trabajo el cual soporta una reacción bajo el control de transferencia de carga:

$$-k \frac{\partial \phi}{\partial \xi} = j_0 \exp(\eta/b_a) \quad (10)$$

3. Se asume que la reacción del contra electrodo tiene una densidad de corriente aplicada constante [6]:

$$-k \frac{\partial \phi}{\partial \xi} = -j_{ave} (A_{WE}/A_{CE}) \quad (11)$$

Donde j_{ave} es la densidad de corriente en el electrodo de trabajo, y A_{WE} y A_{CE} son el área del electrodo de trabajo y el contra electrodo, respectivamente. En la práctica, la densidad de corriente promedio es la densidad de corriente aplicada entre el electrodo de trabajo y el contra electrodo.

El estudio de la distribución de corriente primaria y secundaria en el programa de simulación computacional, se basó en la Ec. (10) y sus respectivas condiciones de frontera, al igual que los valores descritos en la Tabla 1. El cálculo de la distribución de corriente primaria se realizó fijando valores iniciales de potenciales de superficie en el ánodo y el cátodo. Para el cómputo de distribución de corriente secundaria se utilizó un potencial aplicado catódico constante y un potencial aplicado anódico de 1.0, 1.5 y 2.0 V.

Tabla 1. Parámetros usados en la simulación numérica a 298 K

Conductividad Electrolítica, k	$0.35 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$
Potencial del circuito abierto del ánodo ϕ_a	0.6 V
Potencial del circuito abierto del cátodo ϕ_c	0.0 V
Pendiente de Tafel b_a	0.25 V
Densidad de corriente de intercambio j_0	$3 \times 10^{-7} \text{ mA cm}^{-2}$

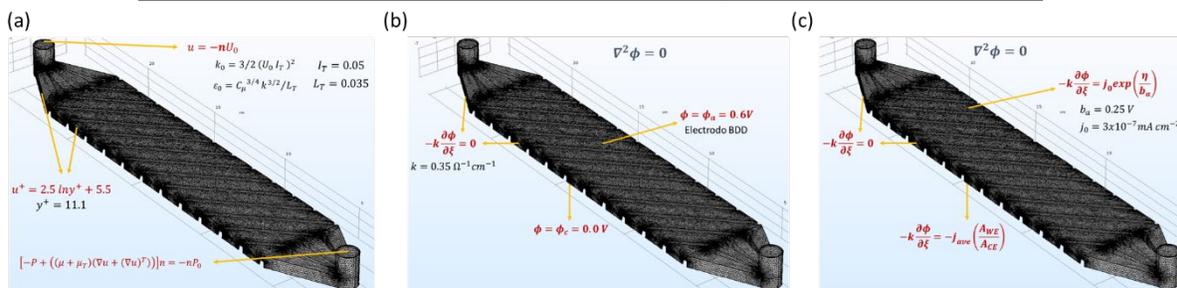


IMAGEN 2: (a) Condiciones de frontera de la hidrodinámica de un flujo turbulento. (b) Condiciones de frontera de la distribución de corriente primaria. (c) Condiciones de frontera de la distribución de corriente secundaria.

Cuando el gradiente de concentración es significativo, la reacción electroquímica depende tanto de la transferencia de carga como del transporte de masa. Bajo estas condiciones, se debe considerar una distribución de corriente terciaria. Sin embargo, en este estudio el proceso electroquímico corresponde únicamente a la oxidación del agua, encontrada en exceso [7], por lo que se omite la distribución de la corriente terciaria.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Hidrodinámica dentro de la celda electroquímica tipo filtro-prensa

Análisis de malla

El programa utiliza mallas predefinidas que van desde “extremadamente gruesa” a “extremadamente fina”. El análisis de malla consiste comparar los resultados con diferentes tamaños de malla con el fin de encontrar un número de elementos óptimo. Al realizar el análisis de malla, comenzando con una malla extremadamente gruesa, se observó que disminuir la malla, al comparar los perfiles de velocidad de una malla normal y la malla fina, se observó que la variación no fue significativa. Por lo tanto, entre ambas mallas, se decidió usar la malla Normal, considerando que entre más fina la malla, más complejo se vuelve el cálculo (Imagen 1 (a)).

Gráfico y Perfil de Magnitud de Velocidad

La Imagen 1 (b) muestra la distribución del campo de magnitud de velocidad dentro de la celda. La simulación hidrodinámica se realizó con un flujo de entrada en un rango de 0.5 a 3.0 L/min y se observó que los gráficos de magnitud de velocidad a cada caudal se comportaron de la misma manera. A lo largo del promotor de turbulencia se observa que el campo de velocidad permanece casi uniforme, entre un rango de 0.2 y 0.25 m/s.

Para realizar un análisis más detallado del comportamiento hidrodinámico, se construyeron perfiles de velocidad a lo largo de la celda. La Imagen 1 (c) muestra el perfil de velocidad a un flujo de entrada de 1.5 L/min, tomado a tres diferentes longitudes en el eje y (1/3, 1/2 y 2/3 de la celda). Al comparar los perfiles de velocidad a diferentes flujos de entrada se observa que sin importar la magnitud del caudal, el flujo se comporta de la misma manera.

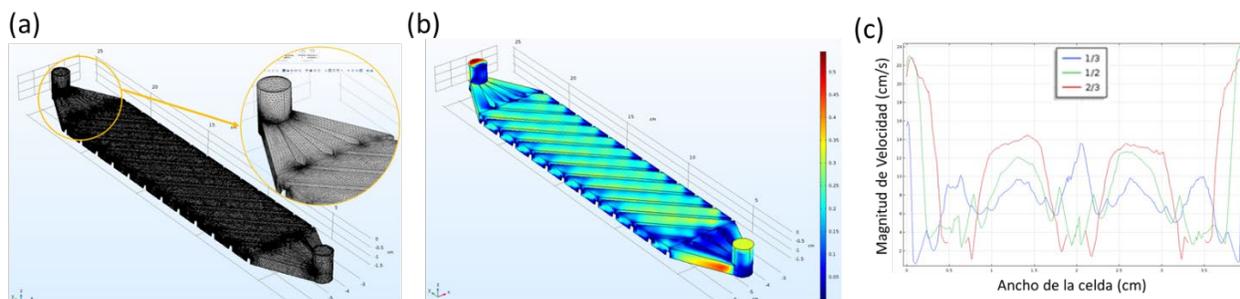


IMAGEN 1: (a) Dominio de simulación utilizando malla Normal, con un número de elementos de malla total de 5, 462,759. (b) Diagrama de la distribución del campo de magnitud de velocidad. (c) Perfil de Velocidad con un flujo de entrada a 1.5 L/min.

Distribución de Corriente primaria y Secundaria

En la Imagen 2 (a) se observa que la distribución del potencial está de acuerdo con las condiciones de frontera que se plantearon en las Ec. (5-7), y los valores que se muestran en la Tabla 1. De la Imagen 2 (b), se puede observar que la distribución de corriente primaria es uniforme en toda la superficie del electrodo, esto se debe a que el promotor de turbulencia abarca toda la región el electrodo, y su función es homogenizar los fenómenos de transporte.

La Imagen 2 (c) muestra la distribución de la densidad de corriente primaria a lo largo de la superficie de los electrodos, donde la corriente local fue determinada por Ec. (3), con la conductividad electrolítica

correspondiente mostrada en la Tabla 1. De acuerdo a la gráfica, la densidad de corriente primaria tuvo una variación relativamente pequeña, puesto que osciló en un rango de 3300 a 3800 A/cm².

La distribución de corriente secundaria se muestra en la Imagen 2 (d) a un valor de sobre potencial de 1,5 V. Este sobre potencial está comprendido en el intervalo de $2,3 \leq E \leq 2,75$, donde se produce la formación del radical hidroxilo. Aquí se observa que la variación de la densidad de corriente es insignificante, ya que varió en un rango de 3.0E-8 y 3.7E-8 A/cm²; esto demuestra que, bajo las condiciones experimentales descritas en el estudio, se confirman la conveniencia de usar la celda con el nuevo diseño propuesto como reactor para la producción de radicales hidroxilo, debido a que una distribución de corriente uniforme se evita reacciones secundarias como la reacción de evolución de oxígeno.

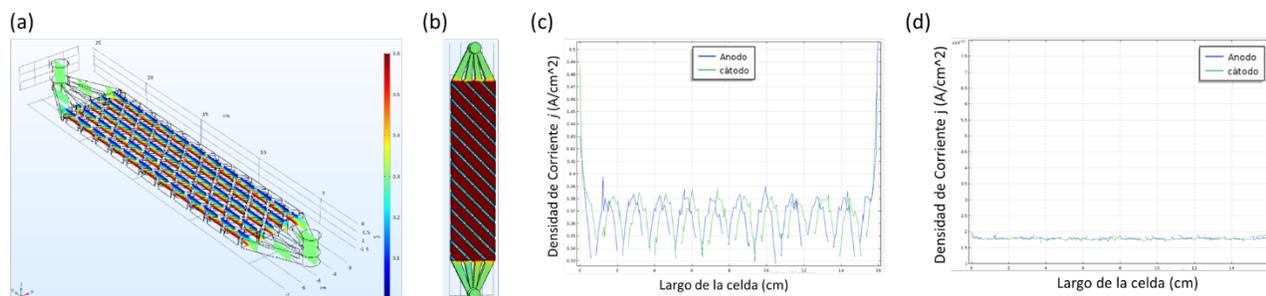


IMAGEN 2: (a) Gráfico de la distribución potencial primaria. (b) gráfico de superficie de la distribución de corriente primaria en el electrodo de trabajo. (c) Perfil de distribución de la densidad de corriente primaria. (d) Perfil de distribución de la densidad de corriente secundaria.

CONCLUSIONES

Por medio de la simulación de la hidrodinámica en la celda tipo filtro-prensa se determinó que al alargar el promotor de turbulencia, se obtienen condiciones de buen mezclado, sin importar el flujo de entrada que se le aplique a la celda. El análisis de distribución de corriente primaria y secundaria demostró que la distribución es uniforme en toda la superficie del electrodo, esto se debe a que el promotor de turbulencia abarca toda la región el electrodo, por lo que homogeniza el flujo dentro de los electrodos y favorece el transporte de carga y transferencia de masa. Bajo las condiciones experimentales descritas en el estudio, se confirman la conveniencia de usar la celda electroquímica tipo filtro-prensa con el nuevo diseño propuesto como reactor para la producción de radicales hidroxilo, debido a que una distribución de corriente uniforme se evita reacciones secundarias como la reacción de evolución de oxígeno.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad de Guanajuato principalmente por abrirme las puertas y permitirme realizar un trabajo de investigación en su casa de estudio, y por la beca otorgada. A la Universidad de San Carlos de Guatemala por el apoyo económico brindado y especialmente a la escuela de Ingeniería Química de la Facultad de Ingeniería química por impulsarme a participar en los Veranos de Investigación.

REFERENCIAS

- [1] L. Vázquez, A. Alvarez-Gallegos, F.Z. Sierra, C. Ponce de León, F.C. Walsh, Simulation of velocity profiles in a laboratory electrolyser using computational fluid dynamics, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 3437.
- [2] J.L.C. Santos, V. Geraldes, S. Velizarov, J.G. Crespo, Characterization of fluid dynamics and mass-transfer in an electrochemical oxidation cell by experimental and CFD studies, *Chem. Eng. J.* 157 (2010) 379.
- [3] H.K. Versteeg, W. Malalasekera, *An introduction to computational fluid dynamics: The finite volume method*, Longman, London, 1995.
- [4] W.R. Parrish, J. Newman, *J. Electrochem. Soc.* 117 (1970) 43–48.
- [5] C. Madore, M. Matlosz, D. Landot, *J. Appl. Electrochem.* 22 (1992) 1155–1160.
- [6] C.T.J. Low, E.P.L. Roberts, F.C. Walsh, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 3831–3840.
- [7] C. Flox, J.A. Garrido, R.M. Rodríguez, F. Centellas, P. Cabot, C. Arias, E. Brillias, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 3685–3692.