

Resum

En aquest projecte de final de carrera s'ha desenvolupat un model matemàtic que prediu el comportament del procés d'electrodialisi amb membranes bipolars (EDMB) per a la producció d'àcids i bases fortes, per a poder estudiar l'evolució del sistema en diferents condicions sense necessitat de dur a terme els experiments, estalviant així temps i diners.

Per obtenir el model s'ha estudiat l'estat de l'art de la modelització matemàtica d'aquesta tecnologia i també s'han estudiat els resultats obtinguts de l'experimentació en el laboratori.

Basant-se en models teòrics que estudien el transport dels ions a través de les membranes de bescanvi iònic es plantegen equacions per calcular els fluxos de ions en el procés d'EDMB i s'implementa a MATLAB.

Per ajustar el model a les dades experimentals, es busquen els valors apropiats per alguns dels paràmetres que apareixen en les equacions comparant els valors de la simulació amb els experimentals, trobant els valors òptims d'aquest paràmetres.

Ja ajustats els valors dels paràmetres, s'executen les simulacions i es comparen els resultats obtinguts d'aquestes amb els valors experimentals obtinguts al laboratori per validar el model utilitzat.

Un cop validat i acceptat el model, es poden dur a terme simulacions per a obtenir les condicions òptimes de treball del procés EDMB del laboratori. En aquest projecte s'ha tractat l'efecte que les variables temperatura i intensitat tenen en el procés d'EDMB segons el model utilitzat. També s'ha comprovat la validesa del model per experiments amb característiques diferents als experiments per als quals s'havia desenvolupat prioritàriament el model.

El cost del projecte es va quantificar tenint en compte les hores de treball invertides en el projecte i el material utilitzat.

Sumari

RESUM	1
SUMARI	3
1. GLOSSARI	5
2. PREFACI	7
2.1. Origen del projecte	7
2.2. Motivació	7
3. INTRODUCCIÓ	9
3.1. Objectius del projecte	9
3.2. Abast del projecte	9
4. ESTAT DE L'ART	10
4.1. Electrodialisi	10
4.2. Membranes bipolars	10
4.3. Electrodialisi amb membranes bipolars (EDMB)	11
4.4. Models matemàtics	13
4.4.1. Transport en l'interior de les membranes homopolars	14
4.4.2. Transport en l'interior de les membranes bipolars	15
5. MODEL MATEMÀTIC	16
6. ESTUDI DE LES DADES EXPERIMENTALS	22
6.1. Descripció de la planta pilot	22
6.2. Estudi i tractament de les dades experimentals	22
6.2.1. Experiment NaCl 1	22
6.2.2. Experiment NaCl 2	30
6.2.3. Experiment NaCl 3	32
6.2.4. Experiment Na ₂ SO ₄	35
7. RESULTATS	40
7.1. Paràmetres i variables del model	40
7.2. Estabilitat del mètode	43
7.3. Anàlisi de sensibilitat	47
7.4. Execució del model. Anàlisi i discussió dels resultats.	49
7.4.1. Experiment NaCl 1	49
7.4.2. Experiment NaCl 2	51
7.4.3. Experiment NaCl 3	52

7.4.4.	Experiment Na_2SO_4 a concentració constant.....	55
7.4.5.	Experiment Na_2SO_4 a concentració variable.....	57
7.5.	Coeficient de difusió	59
7.6.	Eficiència del corrent	60
7.7.	Simulació per a diferents temperatures	62
7.8.	Simulació per a diferents intensitats	65
8.	ANÀLISIS AMBIENTAL	66
9.	ESTUDI ECONÒMIC	67
9.1.	Recursos materials	67
9.2.	Recursos humans	67
9.3.	Cost total	68
	CONCLUSIONS	69
	AGRAÏMENTS	71
	BIBLIOGRAFIA	73

1. Glossari

Símbols

<i>A</i>	<i>Àrea efectiva (m^2)</i>
<i>C</i>	<i>Concentració ($mol\ m^{-3}$)</i>
<i>D</i>	<i>Difusivitat ($m^2\ s^{-1}$)</i>
<i>D₀</i>	<i>Coefficient de difusió ($m^2\ s^{-1}$)</i>
<i>F</i>	<i>Constant de Faraday ($A\ s\ eqv^{-1} \equiv C\ mol^{-1}$)</i>
<i>I</i>	<i>Corrent elèctric (A)</i>
<i>J</i>	<i>Flux molar ($mol\ m^{-2}\ s^{-1}$)</i>
<i>k_j</i>	<i>Constant ($m^3\ s^{-1}$)</i>
<i>L</i>	<i>Espessor (m)</i>
<i>n</i>	<i>Nombre de mols (mol)</i>
<i>N</i>	<i>Nombre de cel·les.</i>
<i>R</i>	<i>Constant universal dels gasos ($J\ mol^{-1}\ K^{-1}$)</i>
<i>R_e</i>	<i>Resistència (Ω)</i>
<i>t</i>	<i>Temps (s)</i>
<i>T</i>	<i>Temperatura (K)</i>
<i>τ</i>	<i>Constant ($m^3\ mol^{-1}$)</i>
<i>v</i>	<i>Velocitat de les espècies ($m\ s^{-1}$)</i>
<i>V</i>	<i>Volum (m^3)</i>
<i>x</i>	<i>Fracció molar</i>
<i>y</i>	<i>Coordenada (m)</i>

z_i Carrega de l'ió i

η Eficiència del corrent

μ Potencial químic ($J \text{ mol}^{-1}$)

Subíndexs

i Ió en consideració

j Qualsevol altre ió

m Membrana

t Temps

Superíndexs

m Membrana

r Reservori

2. Prefaci

2.1. Origen del projecte

L'electrodiàlisi amb membranes bipolars (EDMB) és un procés on una combinació de membranes (catiòniques, aniòniques i bipolars) són col·locades entre dos elèctrodes. Sota l'influència d'un camp elèctric aplicat, els ions es mouen en direcció a l'elèctrode amb càrrega oposada. Les membranes homopolars (aniòniques i catiòniques) deixen passar els contraions i exclouen els co-ions. La funció de la membrana bipolar és la generació de protons i ions hidroxil per electrodisociació de l'aigua.

Una de les aplicacions de l'EDMB és la producció d'un àcid i una base a partir d'una solució salina (tema tractat en aquest projecte).

Per millorar el rendiment d'aquests processos es realitzen estudis teòrics i experimentals. La disponibilitat de models matemàtics és un requisit important per dissenyar i optimitzar aquests processos.

2.2. Motivació

Aquest projecte parteix de l'objectiu d'elaborar un model matemàtic que reflectís el comportament de l'equip d'EDMB utilitzat en el laboratori, i així poder reproduir i predir els resultats de l'electrodiàlisi en diferents condicions.

Aquest model matemàtic s'ha realitzat i perfeccionat mitjançant l'estudi d'altres treballs en aquest camp.

Aquest model pot ser utilitzat per a obtenir les condicions idònies de treball d'equips d'electrodiàlisi de membranes similars, permetent així una major producció o un estalvi en els costos de producció, i un estalvi considerable de temps i diners en l'experimentació amb equips d'EDMB.

3. Introducció

3.1. Objectius del projecte

L'objectiu principal d'aquest projecte és estudiar la modelització del procés d'EDMB per obtenir àcids i bases a partir de dissolucions salines concentrades.

L'algorisme desenvolupat permetrà obtenir una predicció de l'evolució de la concentració dels diversos ions tant en l'alimentació com en els productes en diverses condicions.

També es pretén estudiar els paràmetres de treball òptims tant de temperatura, intensitat i concentracions de l'alimentació per a la obtenció del producte desitjat.

3.2. Abast del projecte

La modelització s'ha realitzat prenent com a base les dades obtingudes durant l'experimentació d'EDMB realitzada al laboratori, de tal manera que els paràmetres utilitzats en les simulacions s'han ajustat d'acord amb les característiques de la instal·lació.

Per simplificar la modelització no s'han tingut en compte les pèrdues, ni el flux entrant i sortint del reservori de l'elèctrode pel que s'ha considerat que tot el sodi que perd el reservori de la sal el guanya el reservori de la base, i tot el clor (o sulfat) que perd el reservori de la sal el guanya el reservori de l'àcid.

4. Estat de l'art

4.1. Electrodiàlisi

L'electrodiàlisi (ED) convencional consisteix en una sèrie de membranes de bescanvi aniònic i catiònic ordenades en un patró alternatiu entre dos elèctrodes. Les membranes aniòniques i catiòniques estan separades per una junta espaciadora i formen cel·les individuals. Si una solució d'un electròlit és bombejada a través d'aquestes cel·les i s'estableix un potencial elèctric entre els elèctrodes, els cations migren cap al càtode. Passen a través de les membranes catiòniques, però són retinguts per les membranes aniòniques. Igualment els anions migren cap a l'ànode i passen a través de les membranes aniòniques però són retinguts per les membranes catiòniques. El resultat del conjunt és que un electròlit, per exemple una sal o un àcid o una base es concentra en compartiments alterns mentre a les altres solucions s'hi redueixen els components iònics. Una membrana de bescanvi catiònic, una cèl·lula que conté concentrat, una membrana de bescanvi aniònic i una cèl·lula que conté diluït s'anomena unitat repetitiva (1).

En un mòdul d'ED de mida industrial s'hi col·loquen de 100 a 200 unitats repetitives entre els elèctrodes. Hi ha diverses construccions d'espaiador i mòdul com el flux pla o el flux de camí tortuós que són utilitzats en aplicacions pràctiques (1).

En la majoria de mòduls d'ED utilitzats en aplicacions pràctiques, les geometries de les cel·les del concentrat i el diluït així com les velocitats lineals del flux són idèntiques i en la mateixa direcció per evitar diferències de pressió hidrostàtica, i per tant, un flux convectiu entre les dues solucions. Aquesta manera d'operar porta a una taxa de recuperació del 50% de l'alimentació com aigua produïda. El grau de dessalinització que es pot aconseguir passant l'alimentació a través d'un mòdul és funció de la concentració de la solució, la densitat de corrent aplicada i el temps de residència de la solució dins del mòdul. Si el grau de dessalinització o concentració que es pot aconseguir amb un sol pas a través del mòdul és insuficient es pot operar amb diversos mòduls col·locats en sèrie. Si s'ha d'aconseguir una taxa de recuperació diferent del 50% del diluït o del concentrat s'alimenta de nou amb la solució d'alimentació (1).

4.2. Membranes bipolars

Una membrana bipolar es compon d'una capa selectiva d'anions, una capa selectiva de cations i una regió de contacte entre les dues capes. La funció de dissociació de l'aigua de la

membrana bipolar en un camp elèctric és el resultat del contacte de les dues capes. Un disseny acurat de la regió de contacte augmenta la reacció de dissociació, com per exemple per la estructura de la interfase o la introducció de catalitzadors immobilitzats. En general, la regió de contacte no és una capa separada ben definida, en algunes membranes forma part d'una o de les dues capes selectives d'ions. El grossor de la regió de transició on es produeix la dissociació de l'aigua és menor de 10 nm. Les capes selectives d'anions i cations tenen la mateixa funció que com a membranes d'intercanvi iònic autònomes, deixant passar anions o cations respectivament(2).

4.2.1.1. Capes permeables d'ions

Les capes selectives d'anions i cations d'una MBP permeten el transport selectiu dels productes de la dissociació de l'aigua, és a dir, el transport d'ions hidroxil i de protons de la regió de contacte als reservoris base i àcid, respectivament. A més, aquestes capes han de permetre passar un flux d'aigua des dels reservoris d'àcid i/o de base per a reposar l'aigua consumida en la reacció de dissociació. Però, les membranes han de bloquejar co-ions (l'ió àcid en la membrana catiònica i el catió basic en la membrana aniònica) per evitar que aquests arribin a la regió de contacte i al costat oposat de la membrana(2).

4.2.1.2. Regió de contacte

La regió de contacte d'una membrana bipolar es la regió on ocorre la reacció desitjada: l'aigua es dissocia en ions hidroxil i protons. Aquesta regió pot formar part de qualsevol de les capes selectives d'ions a la interfície de contacte entre les dues capes. Però, en molts casos es tracta d'una capa addicional entre les capes selectives de cations i anions dissenyada per a un comportament de dissociació d'aigua millorat. En la membrana bipolar, la velocitat de dissociació de l'aigua és accelerada a causa de l'alta intensitat del camp elèctric i de catalitzadors presents en la regió de contacte de les dues capes. La re-associació de l'aigua és evitada per la separació de l'hidròxid i el protó produïts en el camp elèctric i el seu transport selectiu a través de les dues capes de la membrana. Així, la reacció de dissociació de l'aigua en una membrana bipolar no pot arribar a l'equilibri(2).

4.3. Electrodiàlisi amb membranes bipolars (EDMB)

Les membranes bipolars van ser desenvolupades en els anys 50 del segle passat, i van ser introduïdes en els processos d'escala industrial als anys 80, començant un nou camp d'aplicació per a l'ED. La principal característica de la tecnologia d'EDMB és la producció de protons i ions hidroxil sense generar gasos. No hi ha reaccions electroquímiques que puguin generar productes no desitjats o destruir-ne altres de valuosos. Té uns costos de posada en marxa i d'explotació baixos, i requereix poca superfície.

La difusió d'aigua des d'ambdós costats de la membrana bipolar permet la seva dissociació sota el camp elèctric generant protons i ions hidroxil, que més tard migren des de la capa d'unió a través de les capes d'intercanvi catiònic i aniònic de la membrana bipolar. La dissociació de l'aigua (Ec. 4.1) s'accelera fins a 50 milions de vegades comparada amb la velocitat de dissociació de l'aigua en solucions aquoses (3). El camp elèctric que travessa la regió de transició influeix aquesta acceleració. La principal força per a la dissociació augmentada de l'aigua es una protonació i una desprotonació reversible dels grups funcionals de les membranes de bescanvi iònic, especialment els grups amino terciaris B de les membranes de bescanvi aniònic (Ec. 4.2 i Ec. 4.3)(4).



Les membranes bipolars no només es poden utilitzar per a la dissociació de l'aigua, sinó que es poden utilitzar per dividir altres líquids que s'autodissocien com el metanol.

Aplicar membranes bipolars redueix els costos energètics associats a la polarització dels elèctrodes relacionats amb l'aproximació a l'electròlisi més convencional.

Una de les aplicacions clàssiques de l'EDMB és la producció d'un àcid (HX) i una base (MOH) a partir d'una sal (MX) a través de la reacció següent:



La configuració d'una cel·la d'un procés d'EDMB com aquesta consisteix en una membrana d'intercanvi aniònic, una d'intercanvi catiònic i una membrana bipolar com a unitat repetitiva. En aquest cas, la configuració és la d'una cel·la d'ED de tres compartiments. Aquesta cel·la es repeteix, i es col·loca entre dos elèctrodes. La solució de sal flueix entre la membrana de bescanvi catiònic i la de bescanvi aniònic, com es mostra a la Figura 4.1.

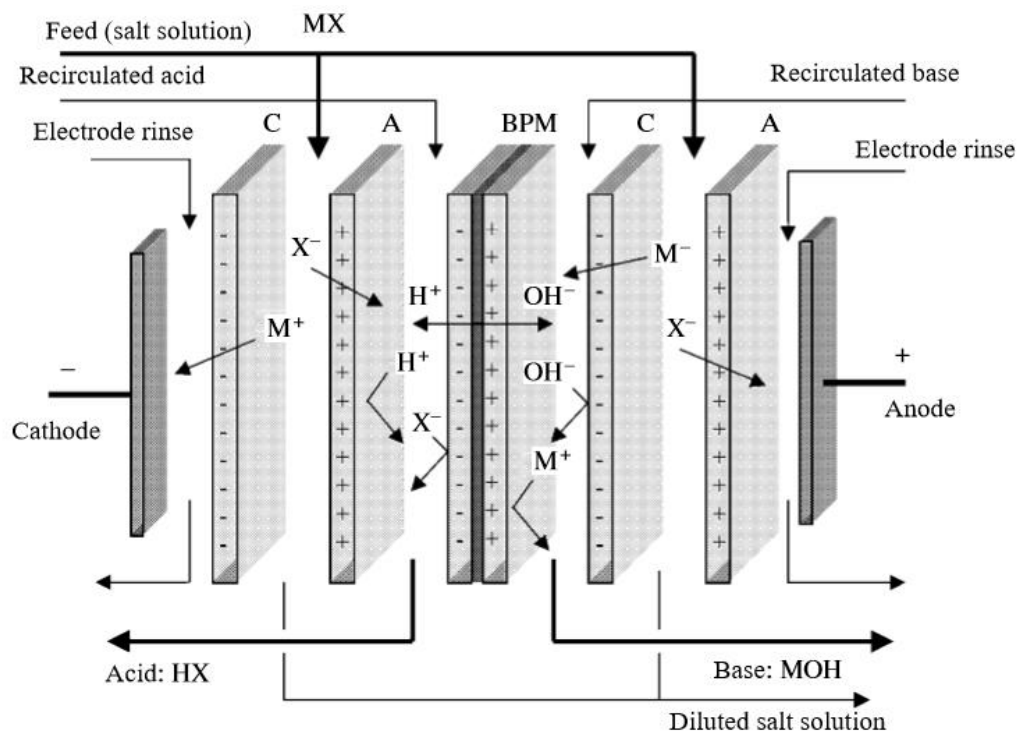


Figura 4.1 Esquema d'una cel·la d'EDMB

Quan s'hi aplica corrent continu, l'aigua es dissocia a la membrana bipolar, els ions H^+ formats permeen a través de la cara d'intercanvi catiònic de la membrana bipolar (MBP) i formen HX amb els anions proporcionats per la solució salina del compartiment adjacent. Els ions OH^- permeen a través de la cara d'intercanvi aniònic de la BPM i formen MOH amb els cations que permeen al compartiment des de la solució salina a través de la membrana d'intercanvi catiònic. El resultat final és la producció d'un àcid (HX) i una base (MOH) amb un cost significativament menor que utilitzant altres mètodes, i una desconcentració de la solució d'alimentació(4).

4.4. Models matemàtics

La modelització de la transferència de massa que ocorre en una cel·la d'electrodiàlisi ha estat problemàtica des de la invenció del primer aparell d'electrodiàlisi per part de Botho Sherwin l'any 1900 (5). És important ja que pot detallar el transport dins de la cel·la, i així descriure el mecanisme de transport dels ions i es pot predir el rendiment de l'electrodiàlisi. La majoria dels models matemàtics publicats es centren en estudiar els diferents fenòmens de transport que tenen lloc a través de les membranes de bescanvi iònic homopolars, tot i que també existeixen models que descriuen el comportament de les membranes bipolars.

4.4.1. Transport en l'interior de les membranes homopolars

El transport a l'interior de les membranes determina el rendiment del procés d'electrodiàlisi (6). Els models de termodinàmica irreversible són efectius per descriure el transport d'ions i aigua a través d'una membrana, tractant la membrana com una caixa negra. Existeixen altres tipus de models que tenen en compte l'estructura geomètrica de la membrana.

Una de les equacions més utilitzades en la modelització dels fenòmens de transport en membranes homopolars és la de Nernst-Planck (N-P), ja que proporciona expressions matemàtiques simplificades, pràctiques i fàcils d'utilitzar. Koter (7) presenta un model en el que té en compte la difusió d'àcid no dissociat.

Els casos més senzills de models matemàtics assumeixen la idealitat de les membranes, és a dir, els cations no creuen les membranes aniòniques, i el anions no creuen les membranes catióniques. És el cas del model presentat per Roux-de Balmann et al. (5), en el que per obtenir una resolució matemàtica simplificada del model, no té en compte la difusió d'àcid làctic a través de la membrana catiònica del sistema que estudia.

En sistemes amb difusió multicomponent s'utilitza l'equació de Maxwell-Stefan (MS), no té restriccions com N-P, però és més complicada degut al nombre de coeficients de transport utilitzats (8).

En els models d'estructura cinètica es té en compte l'estructura de la membrana. Les membranes no són uniformes, i aquesta no-uniformitat influeix moltes propietats físiques i químiques dels sistemes de bescanvi iònic. Hi ha tres tipus de models matemàtics pel que fa a simulació de transport de ions en la membrana. Les teories clàssiques consideren la membrana com una fase homogènia. Els segon tipus de models tracten amb una estructura fina de la membrana a escala submicroscòpica, el que permet l'explicació de la permselectivitat en la membrana iònica. La tercera classe de models estudia la membrana en una escala de microfases. Es considera la membrana com un sistema de dos o diverses fases, sent les propietats de conductivitat una funció de les propietats de la fase corresponent. Tots els models d'estructura cinètica són implementats en el rang de concentracions d'electròlit baixes. L'avantatge d'aquest tipus de models és l'observació del transport dins de l'estructura de la membrana, però genera la complicada tasca de modelar i mesurar els coeficients locals de transport de la membrana.

Higa i Kira (9) presenten un model basat en l'equació N-P modificada, on es té en compte la tortuositat de la membrana.

Kraaijeveld et al. (10) van implementar a l'equació MS calculant el coeficient de transport dins d'una membrana homogènia a partir del coeficient de difusió en solució utilitzant una correcció de tortuositat.

Els models de tres capes tenen en compte les capes límit contigües a la membrana, el que els fa útils per descriure el paper de la polarització de la concentració en el transport per la membrana. Una variació de la concentració interfacial condueix a una variació en el flux o en el nombre de transport.

4.4.2. Transport en l'interior de les membranes bipolars

Els models anteriors descriuen adequadament el transport de ions a través de membranes homopolars, però molts aspectes de les membranes bipolars, com el mecanisme de la dissociació accelerada de l'aigua i el lloc exacte de la membrana on té lloc no són tractats.

Strathmann et al. (3) presenten un model on expliquen el mecanisme de la dissociació de l'aigua augmentada pel potencial elèctric. Aquest model combina, entre d'altres paràmetres, la protonació i desprotonació de grups àcids o bàsics dèbils i el gruix de la zona de reacció. A diferència d'altres models, aquest té en compte l'estructura de la membrana i es basa en la cinètica de les reaccions que ocorren en la regió de transició. Els seus resultats van indicar que la dissociació de l'aigua en membranes bipolars té lloc en una regió molt petita de capa monopolar de la membrana, on existeixen carregues fixes descompensades.

El model de Koter tractat en l'apartat anterior (7) també tracta breument les membranes bipolars en el seu model, on assumeix que la imperfecció de la membrana resulta en transport elèctric de Na^+ , i la difusió d'àcid HA, el que afecta a la producció d' H^+ i OH^- .

5. Model matemàtic

El fenomen de transport de massa en sistemes multicomponents pot ser descrit per l'equació de Maxwell-Stefan (Ec. 5.1). (Spielger i Lightfoot han estès l'equació als líquids i altres medis (8)).

$$-\frac{d\mu_i}{dy} = \sum_j x_j \frac{RT}{D_{ij}} (v_i - v_j) \quad \text{Ec. 5.1}$$

El costat esquerra de l'equació correspon a un gradient d'una quantitat denominada força impulsora, en aquest cas la força impulsora es refereix al potencial químic d'una dissolució. El costat dret de l'equació correspon a un sumatori en el que les velocitats de difusió es ponderen per uns coeficients de difusió.

L'aproximació de Maxwell-Stefan està basada en l'assumpció de que a flux constant d'un component i , les forces impulsores actuant en aquest component són iguals a la suma de les forces de fricció entre el component i i altres components en el sistema. A la pràctica, aquesta equació és difícil d'aplicar a causa del gran nombre de paràmetres involucrats. L'equació de N-P és un cas especial de l'equació de Maxwell-Stefan on les no idealitats són ignorades; la pressió de força impulsora i les interaccions ió-íó són negligides. Les friccions restants són les interaccions ió-aigua. Per tant, l'equació N-P mostra una descripció fenomenològica del transport de ions per difusió degut a les forces impulsores de concentració (primer terme de l'Ec. 5.2) i migració com a resultat del camp elèctric (segon terme en l'Ec. 5.2):

$$J_i = -D_i \frac{dC_i}{dy} - D_i \frac{z_i F C_i}{RT} \frac{d\phi}{dy} + C_i v \quad \text{Ec. 5.2}$$

D_i és el coeficient de difusió de Fick del component i en referència a l'aigua a la membrana, que varia amb la concentració a l'interior de la membrana (8)(10)(11). Per descriure la variació del coeficient de difusió del component estudiat amb la concentració s'ha utilitzat la correlació de Long (12)–(14), que proposa una expressió diferencial per descriure el transport difusiu a través d'una membrana homogènia.

$$D_i = D_0 \exp(-\tau C_m) \quad \text{Ec. 5.3}$$

La contribució d'un flux de transport convectiu pot ser negligida ja que les membranes de bescanvi iònic no són poroses, donant lloc la següent equació:

$$J_i^m = -D_i \frac{dC_i}{dy} - \eta \frac{z_i F C_m D_i}{RT} \frac{d\varphi}{dy} \quad \text{Ec. 5.4}$$

El paràmetre η , eficiència del corrent elèctric, quantifica el total de corrent elèctric que és convertit en el producte desitjat.

El potencial elèctric a través de cada membrana en el sistema pot ser calculat aplicant l'equació de la llei d'Ohm:

$$\varphi = I R_e \quad \text{Ec. 5.5}$$

On I és el corrent elèctric (A) i R_e és la resistència de la membrana considerada (Ω); els fabricants de membranes proporcionen aquests valors mitjançant fulles d'especificació.

Quan s'introdueix l'Ec. 5.5 a l'Ec. 5.4, l'equació resultant expressada en diferència finita es llegeix:

$$J_i^m = -D_i \frac{\Delta C_i}{L_m} - \eta \frac{z_i F C_m D_i I R_e}{RT L_m} \quad \text{Ec. 5.6}$$

S'aplica l'equació a tots els co-ions i contra-ions transportats a través de membranes iòniques. La Figura 5.1 representa un esquema del flux de ions a través de cada membrana pel sistema estudiat. Es proposa una configuració de tres compartiments (membrana aniònica-membrana bipolar-membrana catiònica, A-BP-C) per definir els 4 circuits que contenen l'alimentació, els productes i el líquid que esbandeix l'elèctrode. Es té en compte el transport de contra-ions i co-ions no desitjables. També hi està representada la contribució dels fenòmens de difusió i migració.

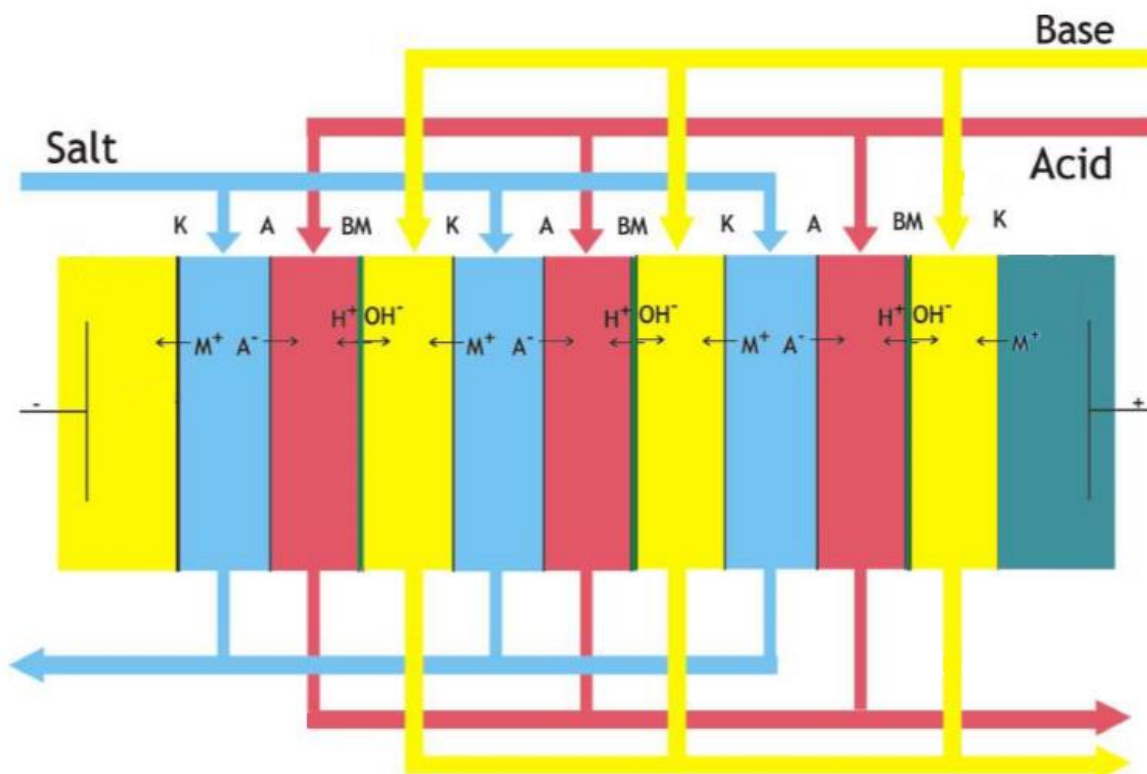


Figura 5.1 Transport ideal de co- i contra-ions a través de les membranes iòniques del sistema estudiat (15).

No es considera el transport a través de membranes bipolars ja que idealment cap ió o compostos neutrals les haurien de creuar. Per tant, segons Koter et al. (7) aquesta descripció és complicada i fa el model matemàtic excessivament difícil.

S'ha de mantenir la llei d'electroneutralitat en cada dipòsit. Aquesta llei diu que qualsevol (porció macroscòpica) d'una solució ha de contenir un nombre igual de càrregues positives i negatives. Per l'aplicació d'aquesta llei a cada dipòsit, es pot calcular fàcilment la quantitat de ions H⁺ i OH⁻ provinents de la membrana bipolar. Per aquesta raó, no calen equacions complexes per descriure la quantitat de ions provinents de la separació d'aigua a la membrana bipolar.

Segons Mazrou et al. (16), l'eficiència del corrent elèctric pot ser definida amb la següent equació:

$$\eta = \frac{F(V_i^r C_i^r - V_t^r C_t^r)}{NIA t} \tag{Ec. 5.7}$$

En la que $(V_i^r C_i^r - V_t^r C_t^r)$ és la quantitat equivalent de producte generat en el dipòsit "r" i N és el nombre d'unitats repetitives a la cel·la EDMB.

En els sistemes discontinus el terme de l'acumulació s'expressa com:

$$-\frac{1}{A} \frac{dn_i^r}{dt} = \sum_{i=1}^n \pm J_i^m \quad \text{Ec. 5.8}$$

El costat esquerra de l'equació és la quantitat de component i acumulada al dipòsit "r". El costat dret de l'equació representa els diferents fluxos del component i entrant i sortint del dipòsit a través de les membranes.

En els reservoris, el nombre total de mols per cada ió es calcula com:

$$n_i^r = V^r C_i^r \quad \text{Ec. 5.9}$$

El volum varia amb el temps en els dipòsits. Diversos autors (8)(10)(11) observaren que el volum variava linealment amb el temps, com es mostra en la següent equació, on k^r és la constant de linealitat segons la qual varia el volum de cada reservori :

$$V^r = V^{r,0} + k^r t \quad \text{Ec. 5.10}$$

La concentració a l'interior de cada membrana, C_m , es calcula com el valor mitjà entre les concentracions en ambdós costats de la membrana en consideració:

$$C_m = \frac{1}{2} (C_i^{r1} - C_i^{r2}) \quad \text{Ec. 5.11}$$

Per a treballar més còmodament amb els resultats i les dades de la planta pilot, es fa un canvi de variable a l'equació Ec. 5.8, aplican't l'equació Ec. 5.9, sent el resultat:

$$-\frac{1}{A} \frac{d(V^r C_i^r)}{dt} = \sum_{i=1}^n \pm J_i^m \quad \text{Ec. 5.12}$$

La derivada del producte de dues funcions és igual al primer factor per la derivada del segon més el segon factor per la derivada del segon. Sabent aquesta formula, s'aplica a la equació anterior:

$$-\frac{1}{A} \left(V_i^r \frac{d(C_i^r)}{dt} + C_i^r \frac{d(V^r)}{dt} \right) = \sum_{i=1}^n \pm J_i^m \quad \text{Ec. 5.13}$$

De l'equació Ec. 5.10 es pot extreure que:

$$\frac{d(V^r)}{dt} = +k^r \quad \text{Ec. 5.14}$$

Introduint l'Ec. 5.14 a l'Ec. 5.13:

$$V^r \frac{d(C_i^r)}{dt} + C_i^r k^r = -A \sum_{i=1}^n \pm J_i^m \quad \text{Ec. 5.15}$$

Movent els termes de l'equació:

$$\frac{d(C_i^r)}{dt} = \left(-A \sum_{i=1}^n \pm J_i^m - C_i^r k^r \right) \frac{1}{V^r} \quad \text{Ec. 5.16}$$

Queda l'acumulació expressada en funció de la concentració.

Les Ec. 5.6, Ec. 5.7, Ec. 5.10, Ec. 5.11 i Ec. 5.16 constitueixen el model matemàtic proposat per a la descripció del fenomen de transport de massa a través de sistemes EDMB.

Aquest grup d'equacions diferencials i algebraiques es va solucionar simultàniament utilitzant Matlab.

Les equacions mencionades contenen diversos paràmetres que s'han d'estimar amb la major precisió possible per a que el model s'ajusti correctament a les dades experimentals

Es desconeix el valor dels paràmetres D_0 i τ , i s'han d'estimar. Per això es segueix un procediment de dos passos, tal com es mostra a la Figura 5.2.

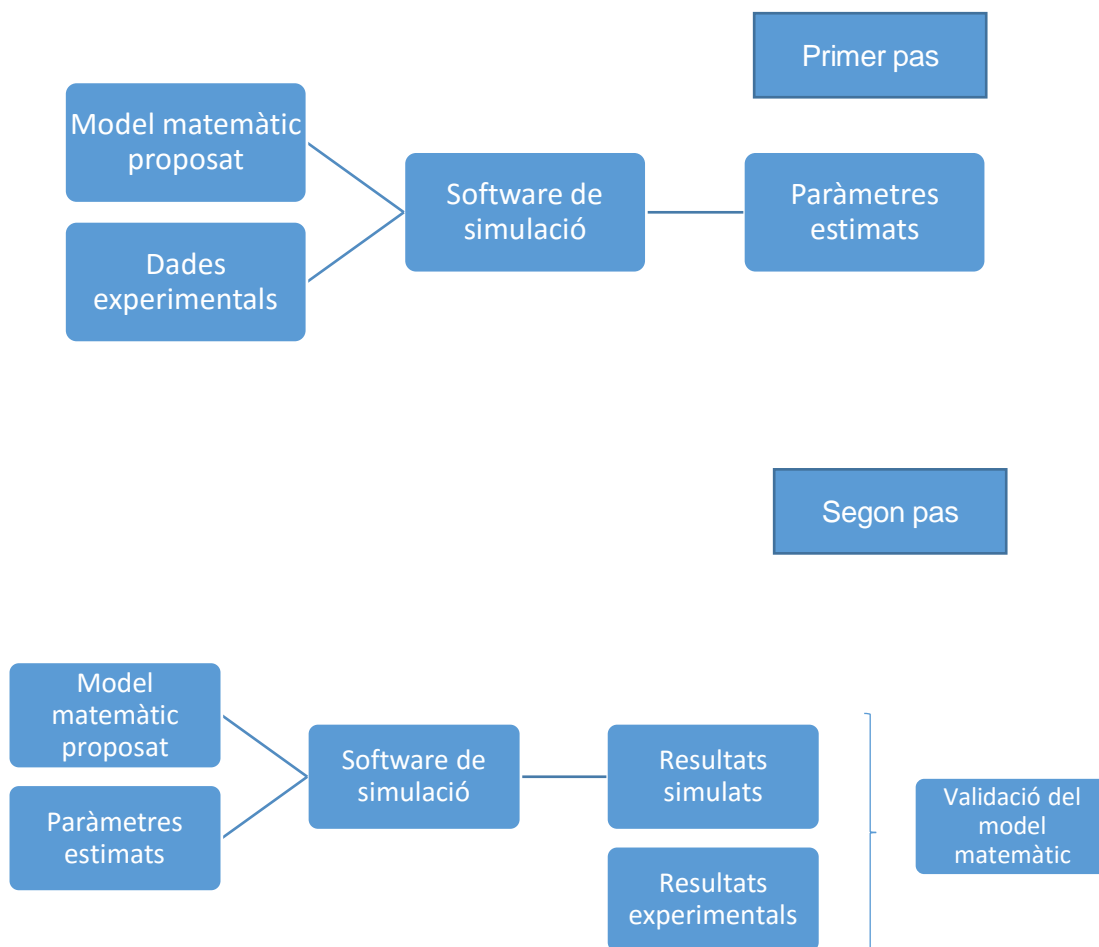


Figura 5.2 Passos per a la validació del model matemàtic (22)

En el primer pas s'estima els paràmetres desconeguts utilitzant les dades experimentals i una funció del software per a reduir l'error absolut (e) entre el valor experimental ($C_{exp,i}^r$) i el valor simulat ($C_{sim,i}^r$) utilitzant la següent equació:

$$e = \sqrt{\sum_{r,i} (C_{sim,i}^r - C_{exp,i}^r)^2} \quad \text{Ec. 5.17}$$

En el segon pas, s'executa el model matemàtic utilitzant els valors dels paràmetres estimats en el primer pas. Es comparen els resultats obtinguts amb les dades experimentals per a validar el model.

6. Estudi de les dades experimentals

6.1. Descripció de la planta pilot

L'equip d'electrodiàlisi de membranes bipolars utilitzat per a l'experimentació al laboratori és el PCCell ED 64-4 de la marca PCCell GmbH, una cel·la d'electrodiàlisi de 3 cambres, un esquema de la qual s'ha vist a la Figura 5.1.

- Dades tècniques:

Taula 6.1 Dades tècniques de l'equip utilitzat (15)

<i>Mida de les membranes</i>	<i>110 x 110 mm</i>
<i>Àrea activa de les membranes</i>	<i>64 cm²</i>
<i>Resistència de les membranes aniòniques</i>	<i>2 Ω·cm²</i>
<i>Resistència de les membranes catiòniques</i>	<i>2,5 Ω·cm²</i>
<i>Gruix de les membranes aniòniques</i>	<i>180 μm</i>
<i>Gruix de les membranes catiòniques</i>	<i>180 μm</i>

6.2. Estudi i tractament de les dades experimentals

Amb el model descrit en l'apartat anterior s'intenten reproduir les dades obtingudes en diversos experiments. Abans d'implementar el model, però, cal tractar les dades i fer unes quantes consideracions.

6.2.1. Experiment NaCl 1

En l'experiment NaCl 1 s'alimenta el sistema EDMB amb una salmorra de clorur de sodi amb una concentració inicial de sodi de 63,97 g/L i una concentració inicial de clor de 101,21 g/L. Del reservori de l'àcid es recollirà àcid clorhídric i del reservori de la base s'obindrà hidròxid de sodi. La temperatura dels sistema és d'uns 30°C i la intensitat aplicada és 5,0 ampers. En les següents taules i gràfics es mostren les variacions de les concentracions de les dues espècies iòniques en els diferents reservoris, i la variació del volum en els mateixos. Les dades de la concentració de sodi són:

Taula 6.2 Concentració de Na⁺ en els reservoris

Temps (s)	Concentració de Na ⁺			
	Sal (g/L)	Àcid (g/L)	Base (g/L)	Elèctrode (g/L)
0	63,97	0,41	2,25	14,66
2220	60,61	0,14	10,21	16,07
3540	62,74	0,20	5,89	15,88
4740	63,75	0,29	14,29	15,60
6300	56,32	0,34	19,71	16,50
7860	54,17	0,39	24,41	15,90
9240	58,97	0,54	28,59	15,34
10200	45,66	0,70	29,00	16,04
12120	43,88	1,10	36,67	16,05
15180	37,83	1,81	41,19	16,10
17940	26,53	2,61	46,40	17,19
22440	7,24	3,72	52,24	18,21

En el següent gràfic s'ha representat les concentracions de la taula anterior enfront del temps per poder estudiar de manera visual l'evolució de les concentracions amb el temps.

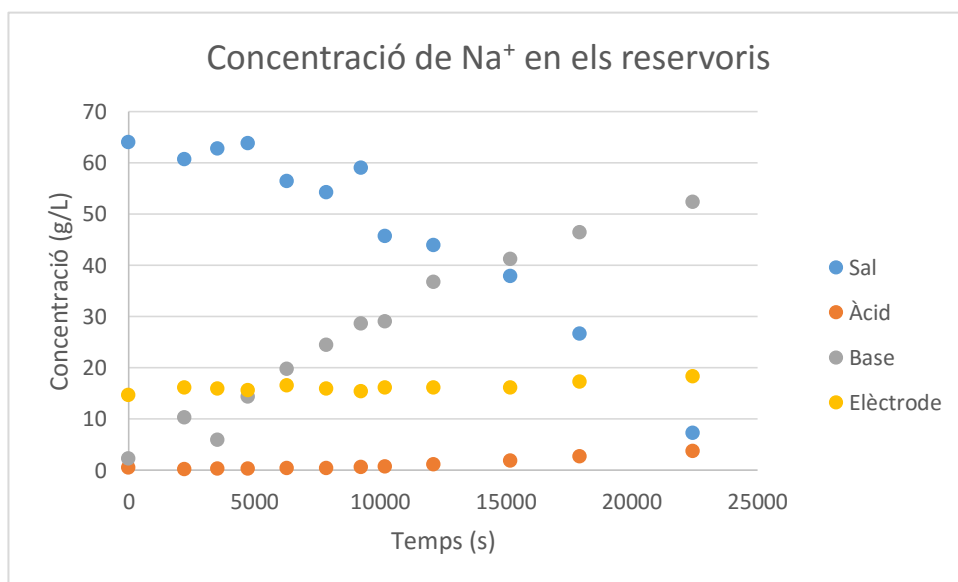


Figura 6.1 Concentració de Na⁺ en els reservoris enfront del temps

La taula i el gràfic reflecteixen el pas de sodi del reservori de la sal al reservori de la base, la concentració gairebé zero de sodi en el reservori de l'àcid, i la concentració estable de sodi en el reservori de l'elèctrode, ja que la solució salina en aquest reservori conté només sulfat de sodi.

Les dades de les concentracions de clor són:

Taula 6.3 Concentració de Cl⁻ en els reservoris

<i>Temps (s)</i>	<i>Concentració de Cl⁻</i>			
	<i>Sal (g/L)</i>	<i>Àcid (g/L)</i>	<i>Base (g/L)</i>	<i>Elèctrode (g/L)</i>
0	101,21	2,08	0,12	0,22
2220	95,79	4,26	0,32	0,29
3540	99,16	7,69	0,20	0,13
4740	100,16	11,65	0,42	0,08
6300	87,02	17,30	0,57	0,13
7860	83,64	21,84		0,21
9240	91,62	24,74	0,85	0,14
10200	68,69	29,68	0,85	0,08
12120	66,07	39,86	1,10	0,05
15180	56,12	50,72	1,25	0,05
17940	37,93	60,60	1,38	0,08
22440	8,78	67,79	1,43	0,10

Igualment, es grafiquen els valors de la taula per obtenir els perfils de concentració de clor en els reservoris.

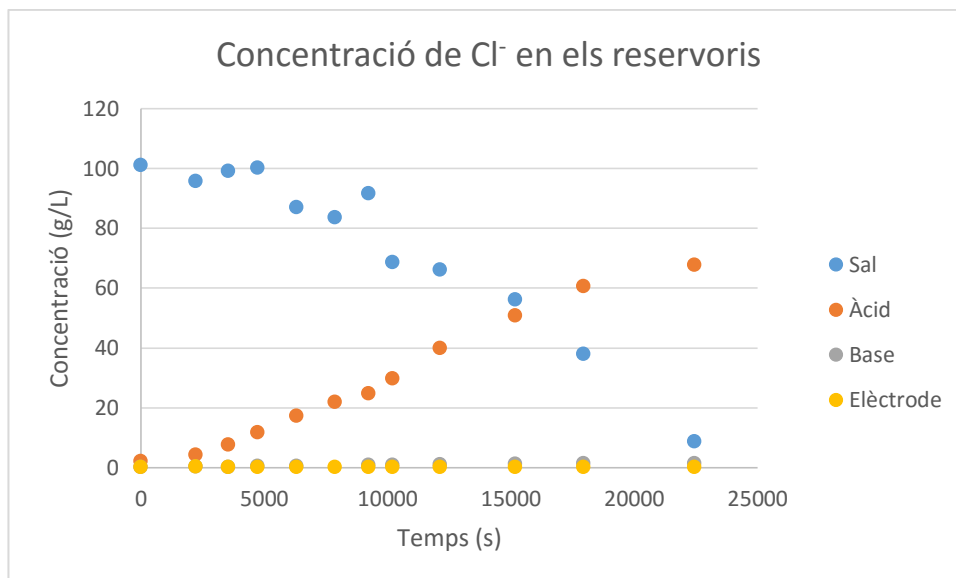


Figura 6.2 Concentració de Cl⁻ en els reservoris enfront del temps

Es pot observar el pas de clor del reservori de la sal al reservori de l'àcid. També es pot observar que el contingut en clor dels reservoris de la base i de l'elèctrode és pràcticament zero.

A continuació està tabulat el volum de líquid de cada reservori durant l'experimentació.

Taula 6.4 Volum de líquid en els reservoris

Temps (s)	Volum			
	Sal (mL)	Àcid (mL)	Base (mL)	Elèctrode (mL)
0	900	900	900	1000
2220	800	840	820	860
3540	740	840	780	880
4740	680	800	720	820
6300	620	760	680	760
7860	560	720	640	720
9240	480	680	580	660
10200	420	640	540	600
12120	340	600	500	560
15180	260	580	480	500
17940	140	540	440	470

22440		540	450	420
-------	--	-----	-----	-----

En la Figura 6.3 s’hi ha representat els valors de la taula anterior.

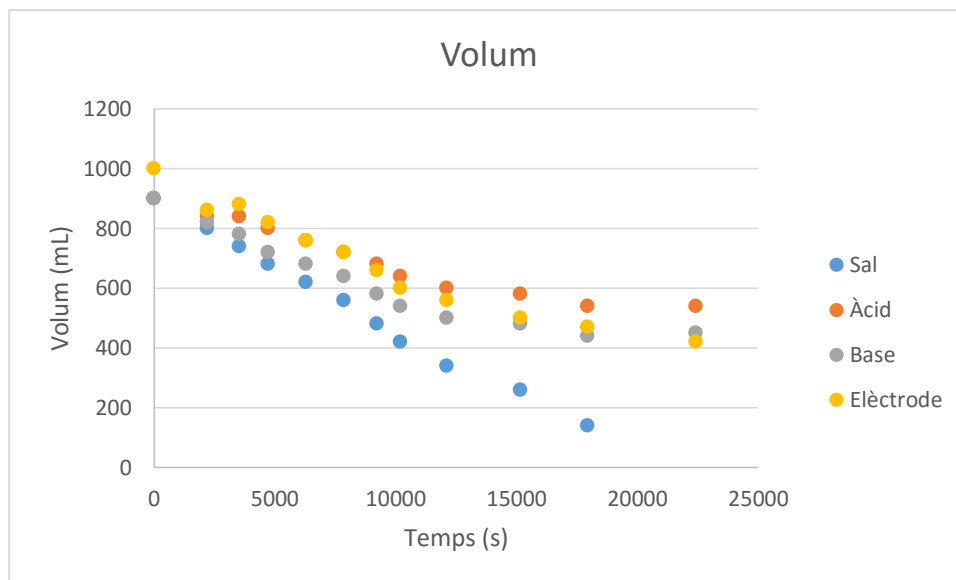


Figura 6.3 Volum de líquid en els reservoris enfront del temps

Com es pot observar, el volum de líquid disminueix amb el pas del temps, tot i que degut al funcionament del sistema (quan els ions de clor i sodi migren a través de la membrana també transporten molècules d’aigua), el volum de líquid hauria d’augmentar en els reservoris de l’àcid i de la base, disminuir en el de la sal i mantenir-se estable en el de l’elèctrode. Aquesta disminució es deu a les mostres preses durant l’experimentació per mesurar les concentracions. Si tenim en compte el volum de mostra presa (50 mL) i el numero de vegades que es va prendre, es pot corregir els valors del volum, obtenint uns resultats consistents amb el procés d’EDMB. Els volum de cada reservori tenint en compte la correcció descrita es presenten en la següent taula.

Taula 6.5 Volum de líquid corregit en els reservoris

Temps (s)	Volum corregit			
	Sal (mL)	Àcid (mL)	Base (mL)	Elèctrode (mL)
0	900	900	900	1000
2220	850	890	870	910
3540	840	940	880	980
4740	830	950	870	970

6300	820	960	880	960
7860	810	970	890	970
9240	780	980	880	960
10200	770	990	890	950
12120	740	1000	900	960
15180	710	1030	930	950
17940	640	1040	940	970
22440		1090	1000	970

Com anteriorment, es representen els valors de volum amb la correcció aplicada en un gràfic:

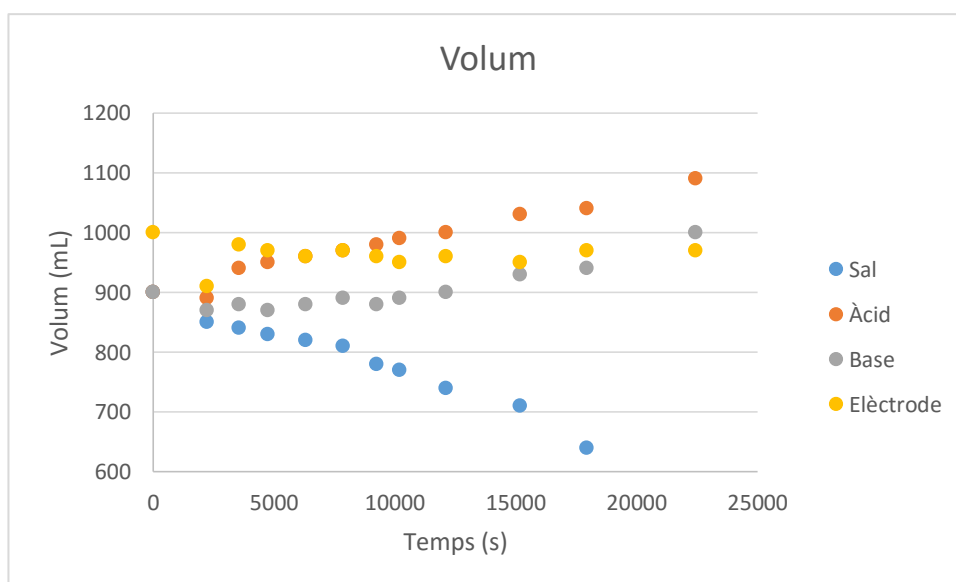


Figura 6.4 Volum de líquid corregit en els reservoris enfront del temps

Amb les dades modificades es pot veure com els volums segueixen tendències diferents. El volum en el reservori de la sal disminueix, en canvi en el de la base i en el de l'elèctrode augmenta, i disminueix lleugerament en el de l'elèctrode, tal com la teoria indica que s'han de comportar.

Els volums varien de manera gairebé lineal. D'aquí, es pot calcular la constant de linealitat segons el que varia el volum de cada reservori (Ec. 5.14), sent aquesta el pendent de la recta dels volums en els gràfics. En els següents gràfics es mostra l'evolució del volum de líquid en els diferents reservoris, juntament amb l'equació de la recta anomenada.

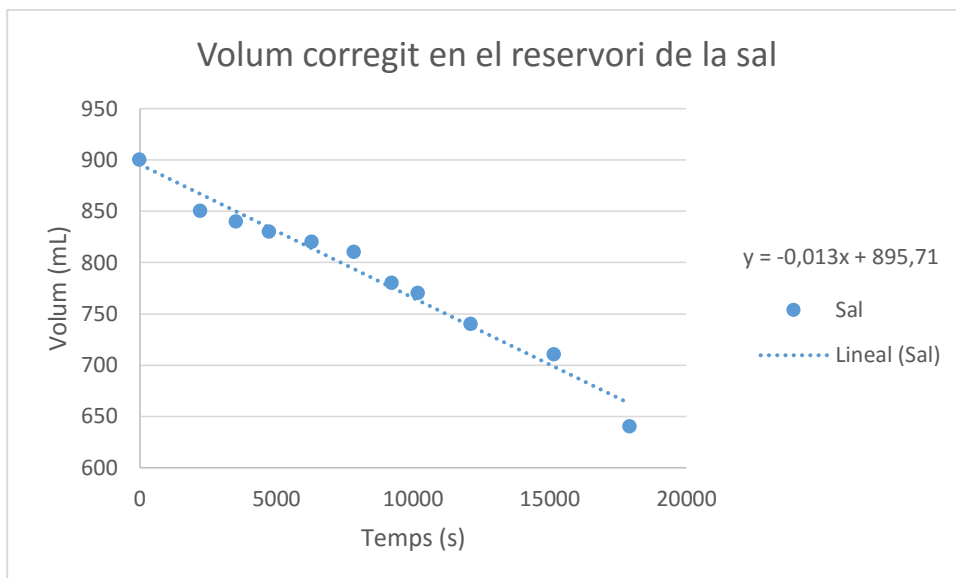


Figura 6.5 Volum de líquid corregit en els reservori de la sal enfront del temps

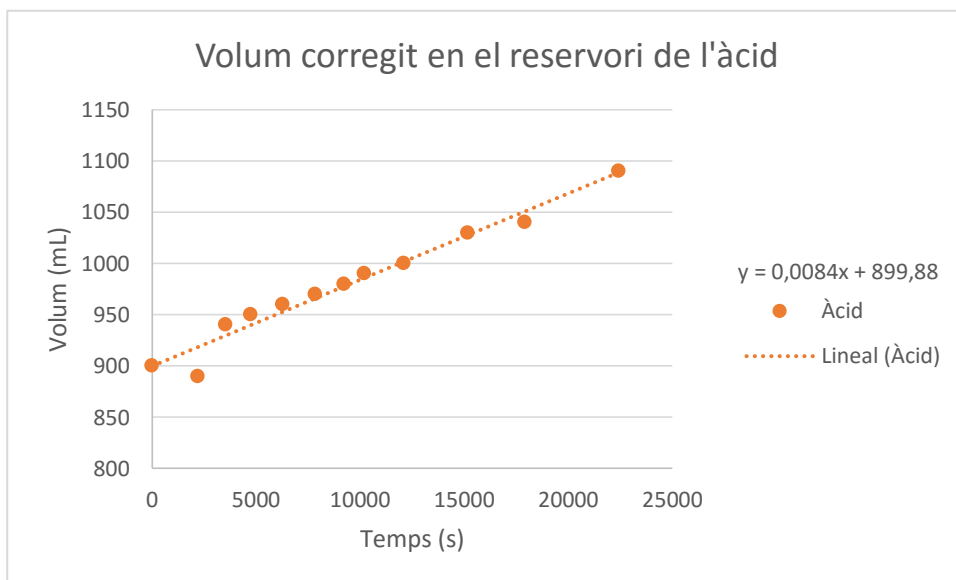


Figura 6.6 Volum de líquid corregit en els reservori de l'àcid enfront del temps

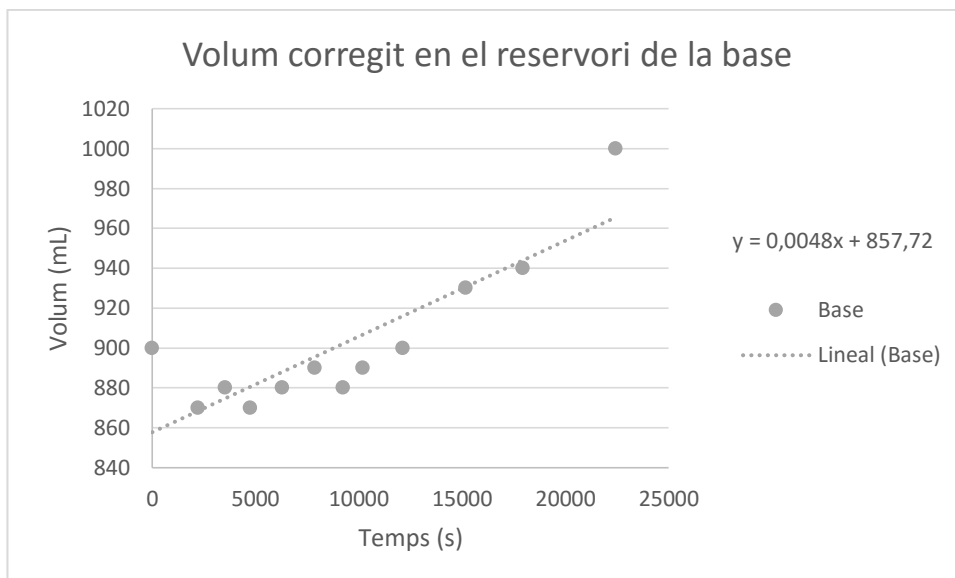


Figura 6.7 Volum de líquid corregit en els reservori de la base enfront del temps

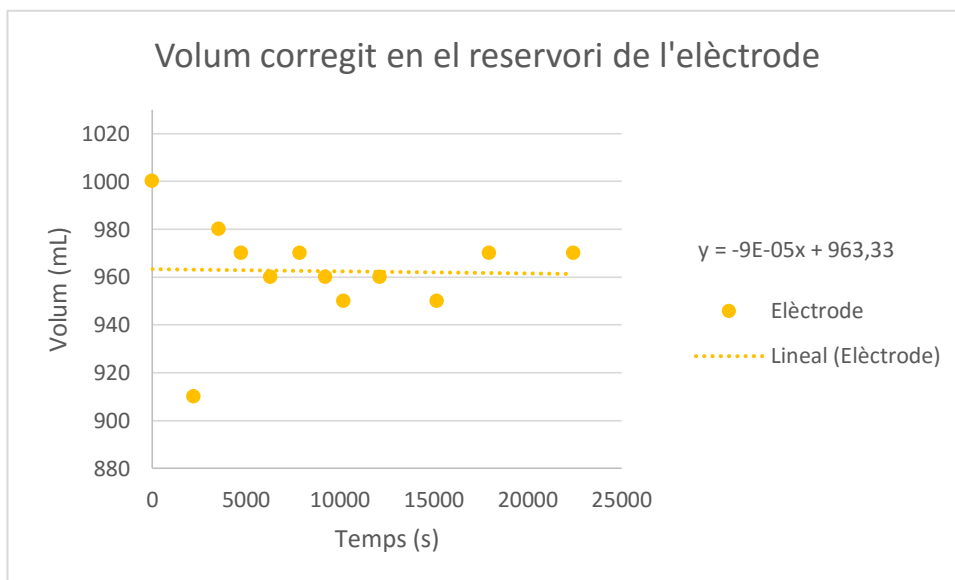


Figura 6.8 Volum de líquid corregit en els reservori de l'elèctrode enfront del temps

A la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** es mostren les constants calculades, que seran utilitzades més tard en la simulació.

Taula 6.6 Constants de linealitat dels reservoris.

Reservori	Constant de linealitat ($m^3 s^{-1}$)
Sal	$-1,3 \cdot 10^{-8}$
Àcid	$8,4 \cdot 10^{-9}$
Base	$4,8 \cdot 10^{-9}$
Elèctrode	$-9 \cdot 10^{-11}$

6.2.2. Experiment NaCl 2

En l'experiment NaCl 2 s'alimenta el sistema EDMB amb una salmorra de clorur de sodi amb una concentració inicial de sodi de 18,92 g/L i una concentració inicial de clor de 28,46 g/L. Del reservori de l'àcid es recollirà àcid clorhídric i del reservori de la base s'obtindrà hidròxid de sodi. La temperatura del sistema és d'uns 30°C i la intensitat aplicada és 5,0 ampers. El comportament del sistema és igual al de l'experiment anterior, és a dir, el sodi de la salmorra passa al reservori de la base. En el reservori de l'àcid la concentració de sodi es zero, mentre que en el reservori de l'elèctrode es manté estable ja que aquest conté sulfat de sodi i, com s'ha explicat anteriorment, no està inclòs en el model.

També cal tractar les dades del volum d'aquest experiment, com en l'apartat 6.2.1. Un cop realitzades les modificacions, es procedeix al càlcul de les constants de linealitat, representades en els següents gràfics:

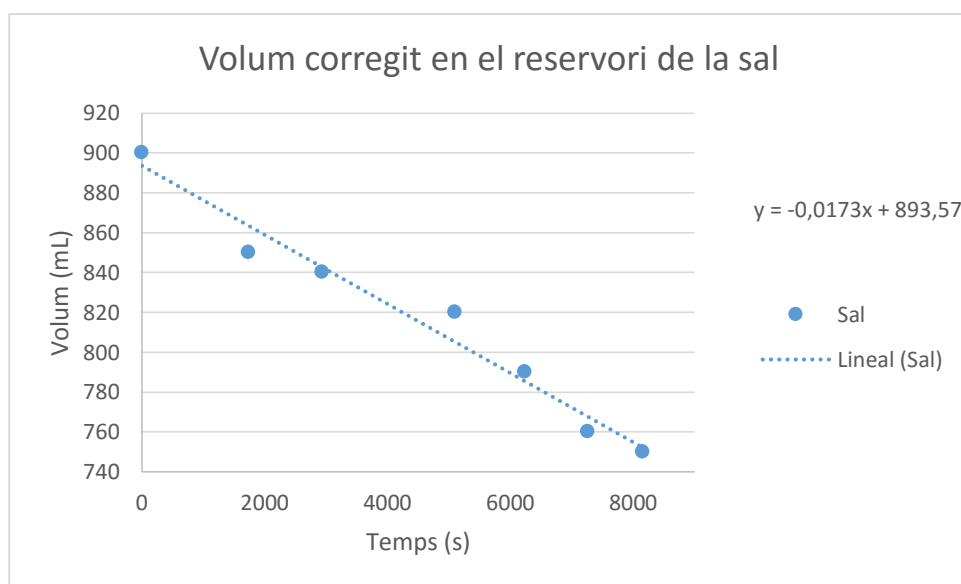


Figura 6.9 Volum de líquid corregit en els reservori de la sal enfront del temps

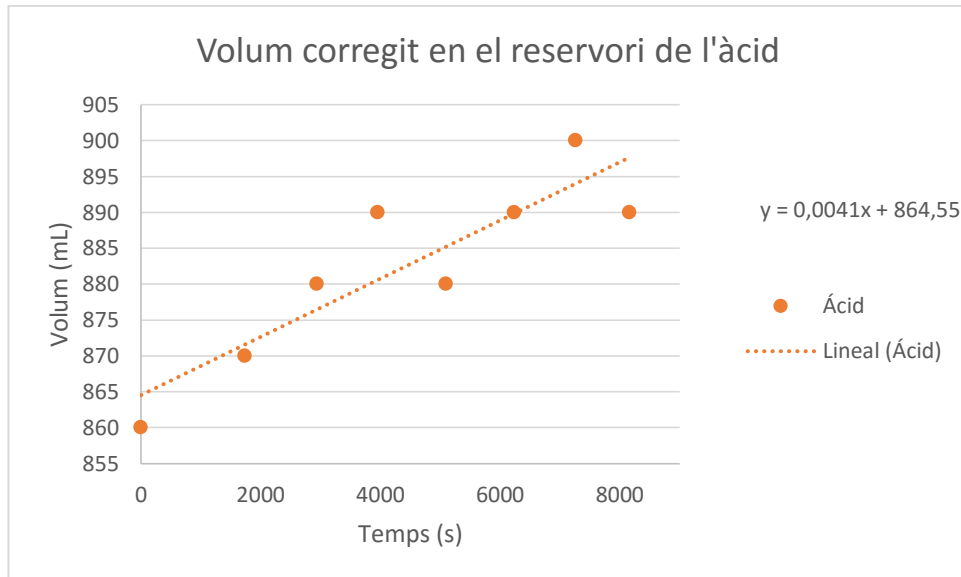


Figura 6.10 Volum de líquid corregit en els reservori de l'àcid enfront del temps

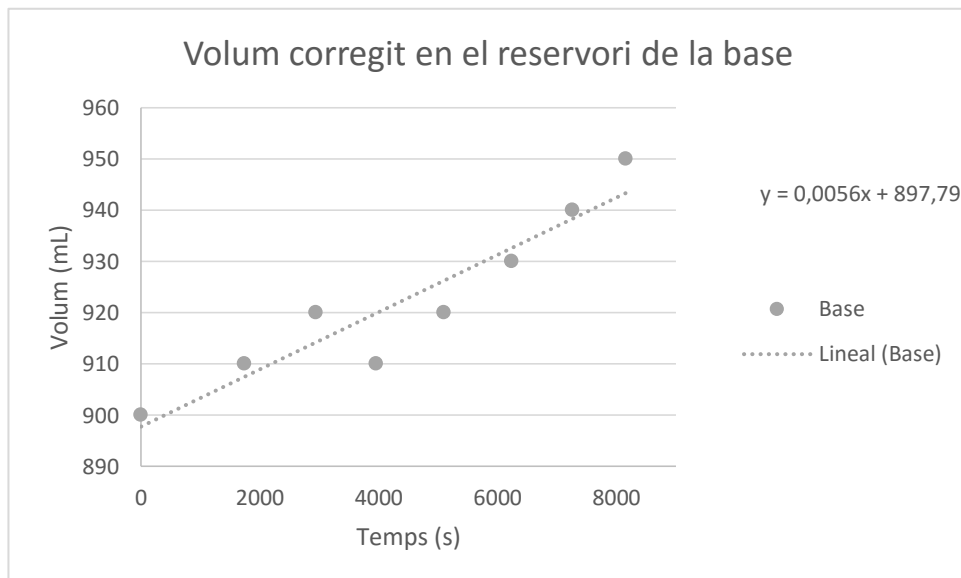


Figura 6.11 Volum de líquid corregit en els reservori de la base enfront del temps

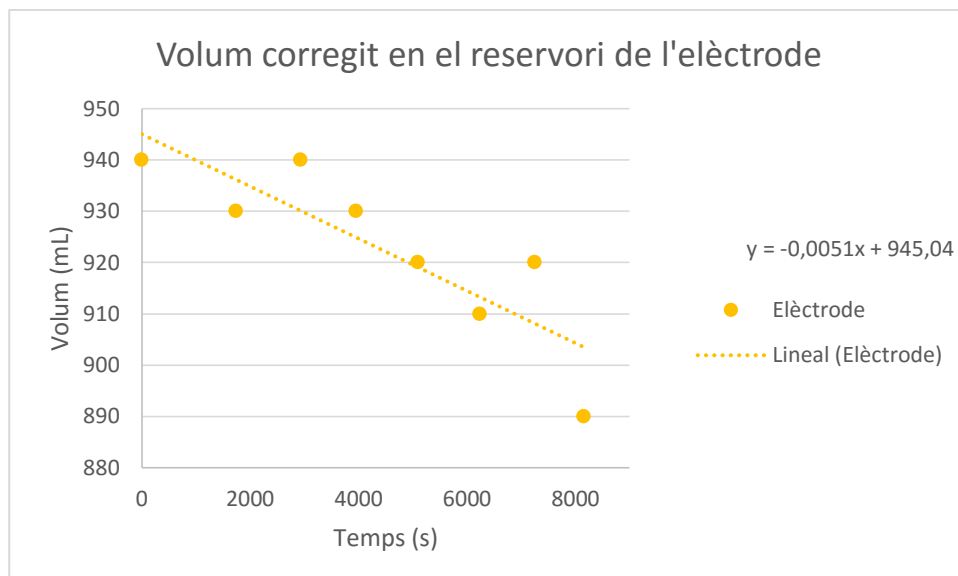


Figura 6.12 Volum de líquid corregit en els reservori de l'elèctrode enfront del temps

En aquesta taula es recullen les constants de linealitat calculades.

Taula 6.7 Constants de linealitat dels reservoris.

Reservori	Constant de linealitat ($m^3 s^{-1}$)
Sal	$-1,7 \cdot 10^{-8}$
Àcid	$4,1 \cdot 10^{-9}$
Base	$5,6 \cdot 10^{-9}$
Elèctrode	$-5,1 \cdot 10^{-9}$

6.2.3. Experiment NaCl 3

En l'experiment NaCl 3 s'alimenta el sistema EDMB amb una salmorra de clorur de sodi amb una concentració inicial de sodi de 34,96 g/L i una concentració inicial de clor de 54,97 g/L. Del reservori de l'àcid es recollirà àcid clorhídric i del reservori de la base s'obtindrà hidròxid de sodi. La temperatura dels sistema és d'uns 30°C i la intensitat aplicada és 5,0 ampers. Els perfils de concertació en aquest experiment són similars als dels experiments anterior. Com en els experiments anteriors, cal corregir les dades de volum experimentals. En els gràfics següents es mostra la variació de volum en els diferents reservoris, després de la correcció.

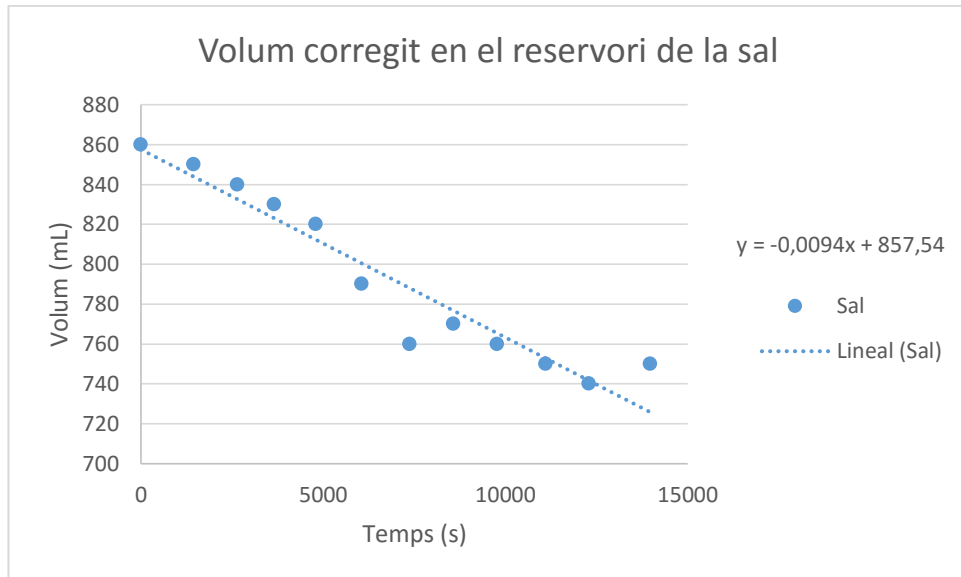


Figura 6.13 Volum de líquid corregit en els reservori de la sal enfront del temps

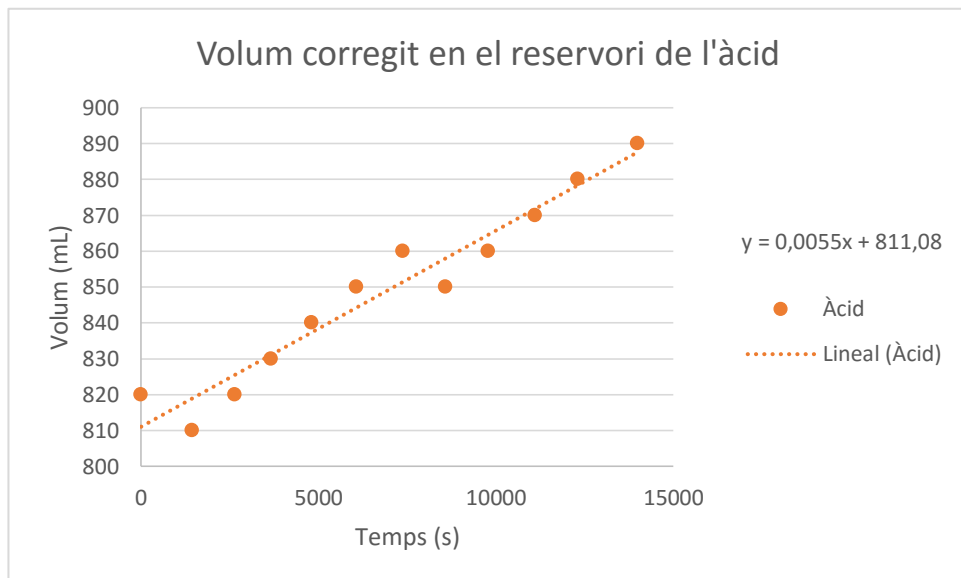


Figura 6.14 Volum de líquid corregit en els reservori de l'àcid enfront del temps

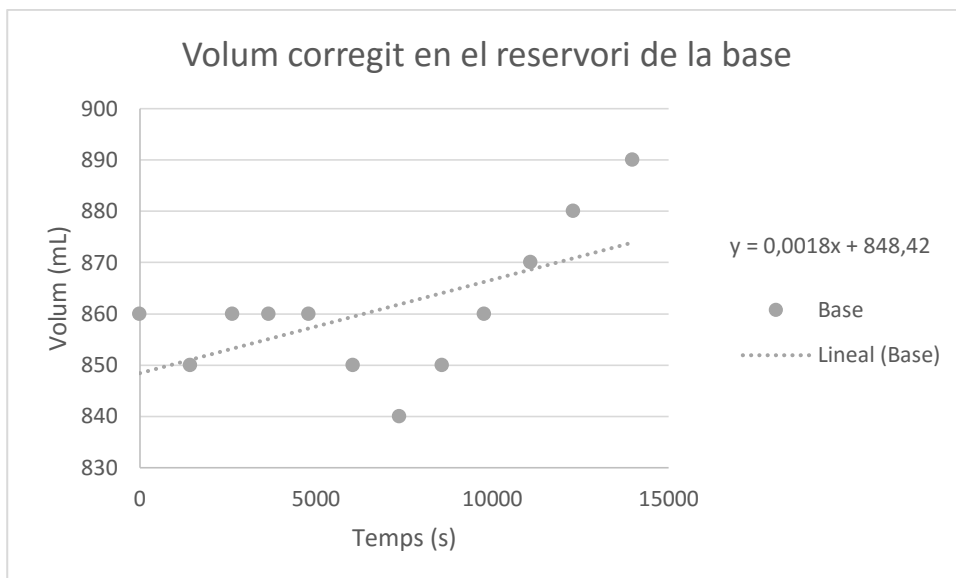


Figura 6.15 Volum de líquid corregit en els reservori de la base enfront del temps

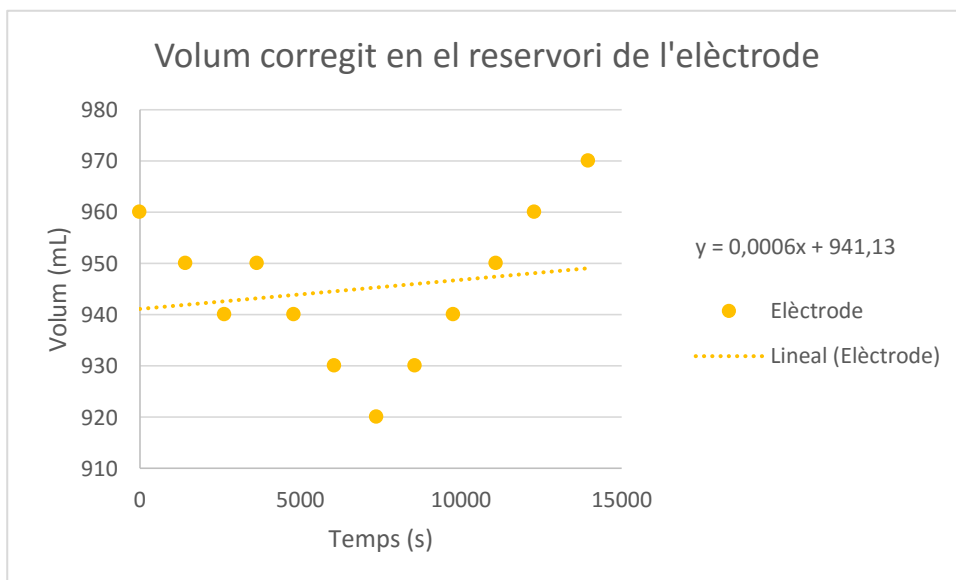


Figura 6.16 Volum de líquid corregit en els reservori de l'elèctrode enfront del temps

A continuació es mostren les constants de linealitat calculades.

Taula 6.8 Constants de linealitat dels reservoris.

Reservori	Constant de linealitat ($m^3 s^{-1}$)
Sal	$-9,4 \cdot 10^{-9}$
Àcid	$5,5 \cdot 10^{-9}$
Base	$1,8 \cdot 10^{-9}$

<i>Elèctrode</i>	$6 \cdot 10^{-10}$
------------------	--------------------

6.2.4. Experiment Na_2SO_4

En l'experiment Na_2SO_4 s'alimenta el sistema EDMB amb una salmorra que conté sulfat de sodi amb una concentració inicial de sodi de 21,56 g/L i una concentració inicial de sulfat de 43,82 g/L. Del reservori de l'àcid es recollirà àcid sulfúric i del reservori de la base s'obindrà hidròxid de sodi. La temperatura dels sistema és d'uns 30°C i la intensitat aplicada és 5,0 ampers. A diferència del altres experiments, en aquest el reservori de la sal és d'un volum molt major al de la resta de reservoris. En les següents taules i gràfics es mostra les variacions de les concertacions de les dues espècies iòniques en els diferents reservoris, i la variació del volum en els mateixos reservoris. Les dades de la concentració de sodi són:

Taula 6.9 Concentració de Na^+ en els reservoris

<i>Temps (s)</i>	<i>Concentració de Na^+</i>		
	<i>Sal (g/L)</i>	<i>Base (g/L)</i>	<i>Elèctrode (g/L)</i>
<i>0</i>	21,56	2,07	16,67
<i>6000</i>	24,06	8,58	18,53
<i>12000</i>	23,66	14,45	18,65
<i>16320</i>	23,61	18,20	18,19
<i>22800</i>	24,11	22,08	18,60
<i>28920</i>	24,23	24,84	18,48
<i>34320</i>	23,69	26,99	18,60
<i>41520</i>	24,86	29,37	18,76
<i>46980</i>	24,86	29,85	19,26

En la Figura 6.17 s'hi representen les dades de la taula anterior.

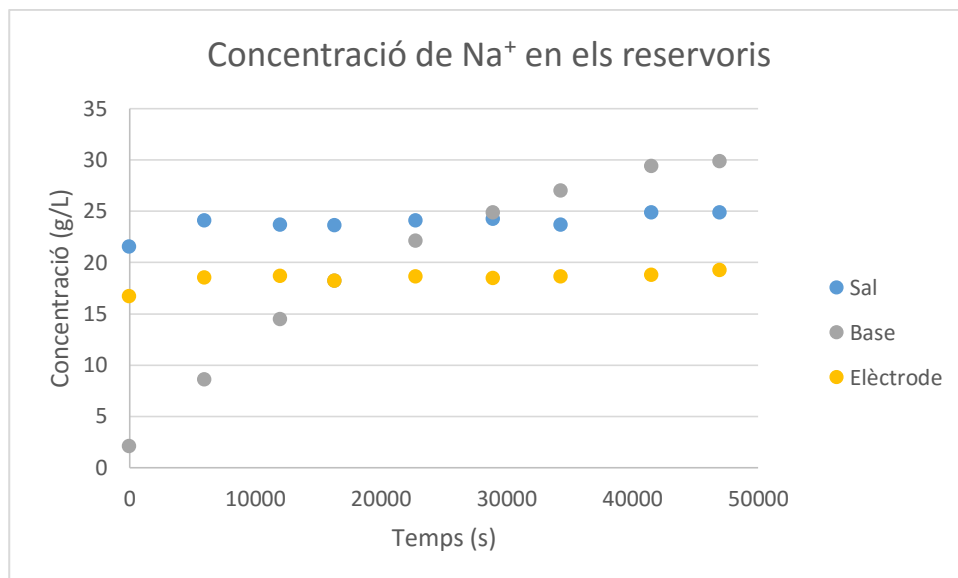


Figura 6.17 Concentració de Na⁺ en els reservoris enfront del temps

La taula i el gràfic reflecteixen el pas de sodi del reservori de la sal al reservori de la base, la variació pràcticament nul·la de la concentració de sodi en el reservori de la sal degut al volum del reservori de la sal, i la concentració estable de sodi en el reservori de l'elèctrode, ja que la solució salina en aquest reservori conté només sulfat de sodi.

Les dades de les concentracions de sulfat són:

Taula 6.10 Concentració de SO₄²⁻ en els reservoris

Temps (s)	Concentració de SO ₄ ²⁻		
	Sal (g/L)	Àcid (g/L)	Elèctrode (g/L)
0	43,82	6,99	16,67
6000	49,59	12,67	18,53
12000	49,06	18,07	18,65
16320	49,03	21,59	18,19
22800	47,10	21,62	18,60
28920	50,30	31,93	18,48
34320	49,25	37,59	18,60
41520	51,67	42,22	18,76
46980	51,69	48,48	19,26

També es grafiquen les dades de l'anterior taula per poder visualitzar senzillament el comportament del sistema EDMB.

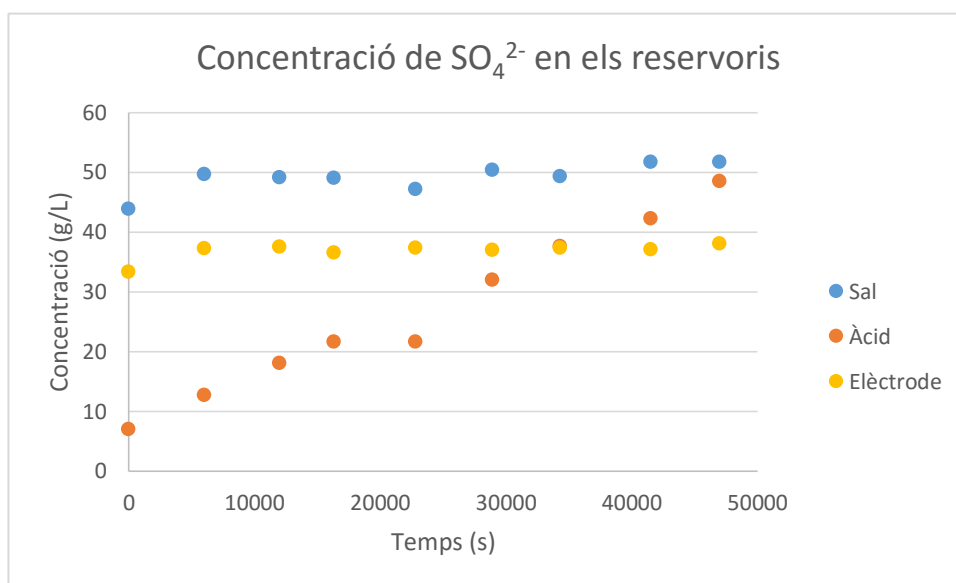


Figura 6.18 Concentració de SO_4^{2-} en els reservoris enfront del temps

Es pot observar el pas de sulfat del reservori de la sal al reservori de l'àcid. També es pot observar que el contingut en sulfat dels reservoris de la sal i de l'elèctrode pràcticament no varia.

A la següent taula es presenten els valors que pren el volum al llarg de l'experiment. El volum en el reservori de la sal es considera constant, ja que és molt major al de la resta de reservoris (75 litres el reservori de la sal, 1,5 litres la resta).

Taula 6.11 Volum de líquid en els reservoris

Temps (s)	Volum		
	Àcid (mL)	Base (mL)	Elèctrode (mL)
0	1500	1500	1500
6000	1320	1280	1260
12000	1220	960	1220
16320	1200	900	1170
22800	1040	860	1120
28920	950	770	1080
34320	880	720	1040
41520	800	680	1000

46980	720	620	940
-------	-----	-----	-----

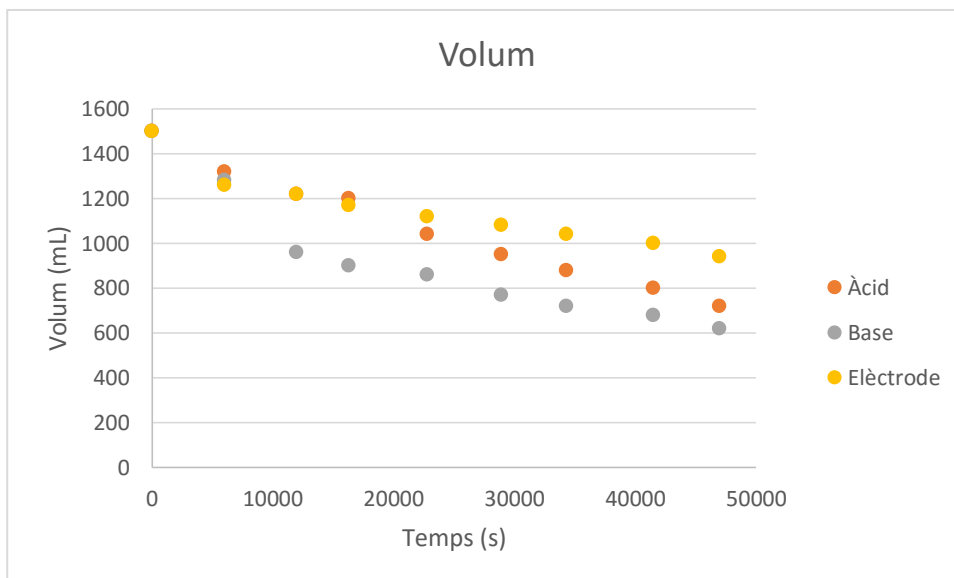


Figura 6.19 Volum de líquid en els reservoris enfront del temps

Comen els experiments anteriors, les dades requereixen modificacions. Un cop modificades, es poden calcular les constants de linealitat.

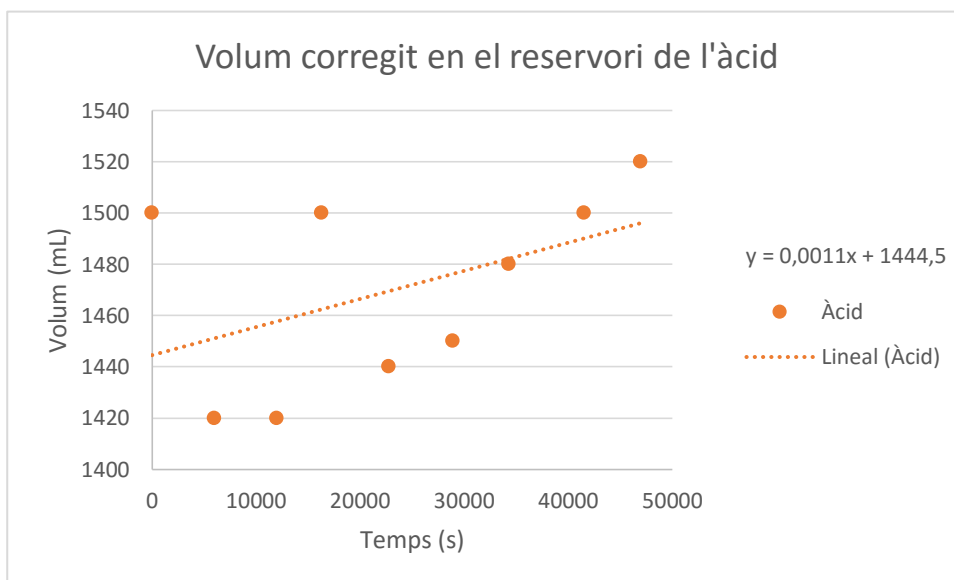


Figura 6.20 Volum de líquid corregit en els reservori de l'àcid enfront del temps

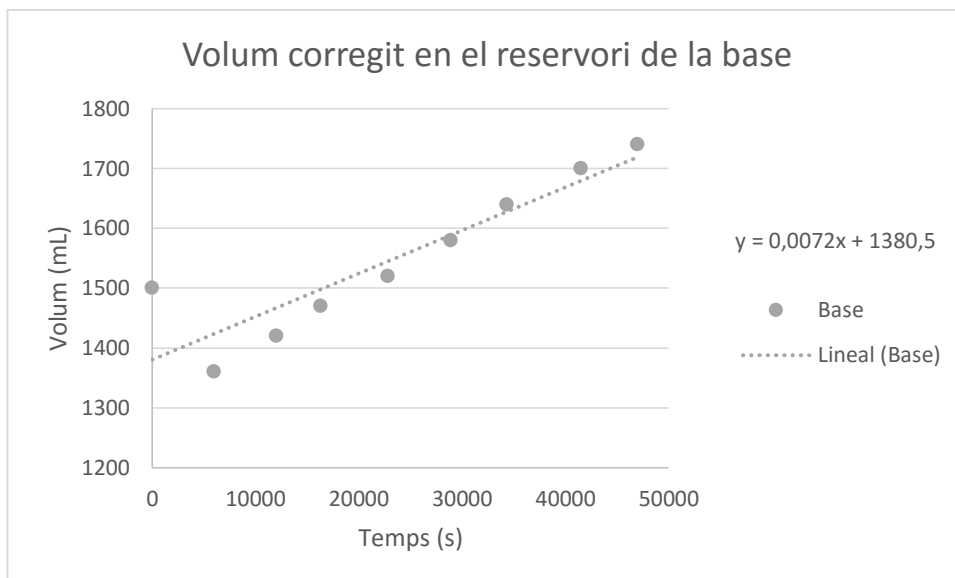


Figura 6.21 Volum de líquid corregit en els reservori de la base enfront del temps

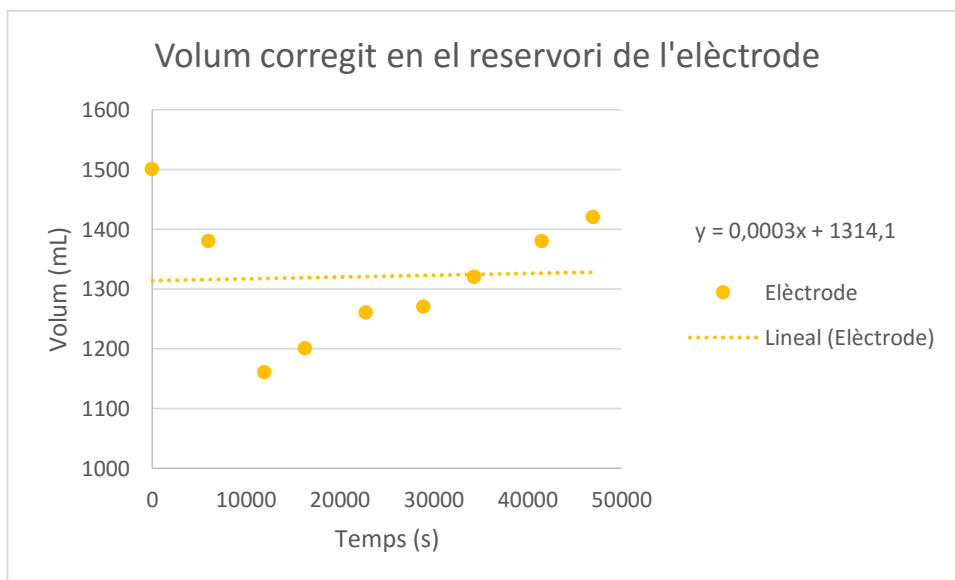


Figura 6.22 Volum de líquid corregit en els reservori de l'elèctrode enfront del temps

Les constants de linealitat calculades de la següent taula seran utilitzades posteriorment en la simulació de l'experiment Na_2SO_4 .

Taula 6.12 Constants de linealitat dels reservoris.

Reservori	Constant de linealitat ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)
Àcid	$1,1 \cdot 10^{-9}$
Base	$7,2 \cdot 10^{-9}$
Elèctrode	$3 \cdot 10^{-10}$

7. Resultats

7.1. Paràmetres i variables del model

Per l'execució del model es requereixen diversos paràmetres i variables, com es veu a l'apartat 5. A la següent taula es mostren tots els paràmetres, variables i inputs necessaris per la simulació dels 4 experiments presentats anteriorment.

Taula 7.1 Definició dels paràmetres, variables i inputs del model

<i>Paràmetre</i>	<i>Tipus</i>	<i>Valor</i>	<i>Referència</i>
$D_{0,Cl}$	Paràmetre	Estimat	-
$D_{0,Na}$	Paràmetre	Estimat	-
D_{0,SO_4}	Paràmetre	Estimat	-
τ_{Cl}	Paràmetre	Estimat	-
τ_{Na}	Paràmetre	Estimat	-
τ_{SO_4}	Paràmetre	Estimat	-
A	Paràmetre	64 cm ²	6.1
k^{Sal}	Paràmetre	Calculat experimentalment	6.2
$k^{Àcid}$	Paràmetre	Calculat experimentalment	6.2
k^{Base}	Paràmetre	Calculat experimentalment	6.2
C_{Cl}^{Sal}	Variable	Calculat en el model	-
$C_{Cl}^{Àcid}$	Variable	Calculat en el model	-
C_{Na}^{Sal}	Variable	Calculat en el model	-
C_{Na}^{Base}	Variable	Calculat en el model	-

$C_{SO_4}^{Sal}$	Variable	Calculat en el model	-
$C_{SO_4}^{Àcid}$	Variable	Calculat en el model	-
V^{Sal}	Variable	Calculat en el model	-
$V^{Àcid}$	Variable	Calculat en el model	-
V^{Base}	Variable	Calculat en el model	-
$V^{Sal,0}$	Input	Definit per l'usuari	-
$V^{Àcid,0}$	Input	Definit per l'usuari	-
$V^{Base,0}$	Input	Definit per l'usuari	-
F	Paràmetre	96485 C / mol e ⁻	-
$N_{Àcid}$	Paràmetre	3	-
N_{Base}	Paràmetre	2	-
I	Input	Definit per l'usuari	-
C_{m1}	Variable	Calculat en el model	-
C_{m2}	Variable	Calculat en el model	-
C_{m3}	Variable	Calculat en el model	-
C_{m4}	Variable	Calculat en el model	-
C_{m5}	Variable	Calculat en el model	-
η_{Cl}	Variable	Calculat en el model	-
η_{Na}	Variable	Calculat en el model	-
η_{SO_4}	Variable	Calculat en el model	-
J_{Cl}^{m1}	Variable	Calculat en el model	-

J_{Na}^{m2}	Variable	Calculat en el model	-
J_{Cl}^{m3}	Variable	Calculat en el model	-
J_{Na}^{m4}	Variable	Calculat en el model	-
J_{Cl}^{m5}	Variable	Calculat en el model	-
$J_{SO_4}^{m1}$	Variable	Calculat en el model	-
$J_{SO_4}^{m3}$	Variable	Calculat en el model	-
$J_{SO_4}^{m5}$	Variable	Calculat en el model	-
L_{mA}	Paràmetre	180 μm	6.1
L_{mC}	Paràmetre	180 μm	6.1
z_{Cl}	Paràmetre	1	-
z_{Na}	Paràmetre	1	-
z_{SO_4}	Paràmetre	2	-
Re_A	Paràmetre	2 $\Omega\cdot\text{cm}^2$	6.1
Re_C	Paràmetre	2,5 $\Omega\cdot\text{cm}^2$	6.1
R	Paràmetre	8,314 J/mol K	-
T	Input	Definit per l'usuari	-
$C_{Cl,0}^{Sal}$	Input	Definit per l'usuari	-
$C_{Cl,0}^{Àcid}$	Input	Definit per l'usuari	-
$C_{Na,0}^{Sal}$	Input	Definit per l'usuari	-
$C_{Na,0}^{Base}$	Input	Definit per l'usuari	-

$C_{SO_4,0}^{Sal}$	Input	Definit per l'usuari	-
$C_{SO_4,0}^{Àcid}$	Input	Definit per l'usuari	-
t_f	Input	Definit per l'usuari	-

En resum, aquest model consta de:

- 19 equacions
- 19 variables
- 18 paràmetres
- 10 inputs

El compte de variables, inputs i paràmetres no es correspon als presentats a la taula, ja que en la simulació d'alguns experiments s'utilitzen els paràmetres dels ions clorur i en altres els dels ions sulfat.

El software escollit per a resoldre el conjunt d'equacions és MATLAB r2014a.

Per a la implementació del model a MATLAB es programa la resolució del sistema d'equacions diferencials compost per les Ec. 5.16. Per a resoldre aquestes equacions en cada pas de l'ode (*ordinary differential equation*), s'han de calcular anteriorment la resta de les equacions mencionades anteriorment, ja que molts dels termes de l'Ec. 5.16 es calculen en les anteriors equacions. Aquest ode calcula la variació de concentracions dels diversos ions en els reservoris en el temps. MATLAB ofereix diferents tipus de solucionadors de sistemes d'equacions diferencials, en aquest cas el solucionador escollit es tracta de l'ode15s, un solucionador estàndard per a sistemes rígids, i amb una precisió baixa a intermèdia (17).

Com s'ha vist en el capítol 6, la presa de mostres durant l'experimentació fa difícil la reproducció de les dades experimentals. Perquè la simulació sigui el més real possible, en comptes d'un càlcul continu de les concentracions, el càlcul es parará cada cop que s'arribi al temps en que en l'experimentació es va prendre la mostra, es corregiran els valors de volum simulant la presa de mostres, i es tornarà a fer córrer la simulació. També es tindrà en compte els mols trets durant la presa de mostres per als càlculs de l'eficiència del corrent.

7.2. Estabilitat del mètode

Durant la resolució de l'ode, MATLAB utilitza mètodes numèrics per a calcular els resultats de les equacions a cada pas, pel que els resultats obtinguts són aproximacions dels valors reals de les variables. Així mateix, els inputs del sistema poden portar associat un error en la

mesura, ja que gran part d'ells tenen un origen experimental. Degut al nombre de passos que realitza (en les simulacions realitzades, el nombre de passos variava entre 170 i 250 passos, depenent de l'experiment simulat), aquests errors es poden propagar en cada pas i anar creixent fins arribar a solucions incoherents. Per això, el mètode empleat ha de ser capaç d'admetre tots aquests errors sense que afecti a la convergència del sistema.

En el camp de l'anàlisi numèrica, un algoritme és numèricament estable quan petits canvis en les dades inicials produeixen corresponentment petits canvis en els resultats finals. En cas contrari, és inestable(18).

Per garantir que el model dissenyat és adequat, s'ha de verificar que el mètode de resolució és estable. Amb aquesta finalitat s'introduiran petites pertorbacions en els valors inicials del sistema i s'avaluarà els resultats finals de les concentracions dels ions en els reservoris. Si les concentracions mantenen una valor proper al que tenien abans d'introduir les pertorbacions, es pot afirmar que el mètode és estable. Altrament, si el resultat final de les concentracions és molt diferent respecte al del sistema sense pertorbar, el mètode utilitzat serà inestable i s'haurà de buscar un altre mètode per resoldre el sistema d'equacions diferencials plantejat.

Les pertorbacions que s'introduiran seran de l'ordre de magnitud dels errors de mesura que es preveu que es puguin cometre. Dels inputs dels que consta el sistema, només V^0 , T i C_0 són susceptibles de presentar error de mesura ja que I és un valor fixat per l'aparell i t_f només afecta al temps d'execució del model, pel que només es pertorbaran els 3 inputs mencionats anteriorment.

Per analitzar l'estabilitat del mètode cal definir una valor estàndard pels inputs. S'ha escollit els valors inicials de l'experiment NaCl 2 (Apartat 6.2.2) per aquest propòsit. A la Taula 7.2 es troben els valors que prenen els inputs estudiats en aquest experiment, així com altres inputs i paràmetres del sistema.

Taula 7.2 Inputs del cas base de l'anàlisi d'estabilitat

<i>Concentració inicial de Na^+ en el reservori de la sal</i>	822,8 mol/m ³
<i>Concentració inicial de Na^+ en el reservori de la base</i>	392,4 mol/m ³
<i>Concentració inicial de Cl^- en el reservori de la sal</i>	822,8 mol/m ³
<i>Concentració inicial de Cl^- en el reservori de l'àcid</i>	341,6 mol/m ³
<i>Temperatura</i>	30°C
<i>Volum inicial en el reservori de la sal</i>	900 mL

Volum inicial en el reservori de l'àcid	860 mL
Volum inicial en el reservori de la base	900 mL
Intensitat	5 A

Per poder avaluar l'estabilitat del mètode, s'introdueix una pertorbació δ a cadascun dels inputs i es mesura la variació relativa del valor de les concentracions, la qual es pot calcular mitjançant l'equació Ec. 7.1. Els resultats pels diferents valors de δ es presenten a les taules Taula 7.3 i Taula 7.4.

$$\Delta C = \frac{|C_{\delta} - C_{\delta=0}|}{C_{\delta=0}} \quad \text{Ec. 7.1}$$

Taula 7.3 Variació de les concentracions finals de Na^+ per diferents pertorbacions

δ	V_{Sal}^0 (mL)	V_{Base}^0 (mL)	T (°C)	$C_{0,Sal}$ (mol/m ³)	$C_{0,Base}$ (mol/m ³)	$C_{f,Sal}$ (mol/m ³)	$C_{f,Base}$ (mol/m ³)	$\Delta C_{f,Sal}$ (%)	$\Delta C_{f,Base}$ (%)
0	900	900	30	822,8	392,4	111,5	1103,7	0,00	0,00
+2	918	918	30,6	839,2	400,3	116,7	1122,8	4,64	1,73
-2	882	882	29,4	806,3	384,6	106,1	1084,8	4,86	1,71
+4	936	936	31,2	855,7	408,1	122,2	1141,6	9,58	3,44
-4	864	864	28,8	789,8	376,7	100,9	1065,6	9,52	3,45
+6	954	954	31,8	872,1	416,0	127,8	1160,2	14,60	5,12
-6	846	846	28,2	773,4	368,9	95,9	1046,3	14,01	5,20
+8	972	972	32,4	888,6	423,8	133,7	1178,7	19,89	6,80
-8	828	828	27,6	756,9	361,0	91,2	1026,7	18,22	6,97
+10	990	990	33	905,0	431,7	139,7	1197,0	25,27	8,46
-10	810	810	27	740,5	353,2	86,4	1007,2	22,53	8,74
+30	1170	1170	39	1069,6	510,2	209,5	1370,2	87,86	24,15
-30	630	630	21	575,9	274,7	43,9	806,7	60,60	26,91
+50	1350	1350	45	1234,1	588,6	301,6	1521,2	170,44	37,83
-50	450	450	15	411,4	196,2	27,3	580,3	75,52	47,42

Taula 7.4 Variació de les concentracions finals de Ct per diferents pertorbacions

δ	V_{Sal}^0 (mL)	$V_{Àcid}^0$ (mL)	T (°C)	$C_{0,sal}$ (mol/m ³)	$C_{0,Àcid}$ (mol/m ³)	$C_{f,sal}$ (mol/m ³)	$C_{f,Àcid}$ (mol/m ³)	$\Delta C_{f,sal}$ (%)	$\Delta C_{f,Àcid}$ (%)
0	900	860	30	822,8	341,6	163,2	1001,2	0,00	0,00
+2	918	877,2	30,6	839,3	348,4	169,9	1017,7	4,11	1,65
-2	882	842,8	29,4	806,3	334,7	156,9	984,2	3,86	1,70
+4	936	894,4	31,2	855,7	355,2	176,7	1034,2	8,27	3,30
-4	864	825,6	28,8	789,9	327,9	150,8	967,0	7,59	3,41
+6	954	911,6	31,8	872,2	362,1	183,7	1050,5	12,56	4,93
-6	846	808,4	28,2	773,4	321,1	144,8	949,7	11,29	5,14
+8	972	928,8	32,4	888,6	368,9	190,7	1066,8	16,85	6,55
-8	828	791,2	27,6	757,0	314,3	138,9	932,3	14,87	6,88
+10	990	946	33	905,1	375,7	198,1	1082,7	21,38	8,14
-10	810	774	27	740,5	307,4	133,3	914,7	18,33	8,64
+30	1170	1118	39	1069,6	444,1	281,9	1231,8	72,73	23,04
-30	630	602	21	576,0	239,1	89,2	725,8	45,32	27,50
+50	1350	1290	45	1234,2	512,4	384,4	1362,1	135,54	36,05
-50	450	430	15	411,4	170,8	82,5	499,7	49,45	50,09

Es pot observar que en els reservoris de l'àcid i de la base la variació en els resultats és similar a la pertorbació introduïda. En canvi, per al reservori de la sal, la variació és aproximadament el doble de la pertorbació. Un altre dels patrons observats és que la variació en les concentracions finals és sempre inferior amb pertorbacions negatives que amb pertorbacions positives. Durant l'anàlisi dels resultats de les simulacions presentat en apartats posteriors es pot comprovar com el model obté una precisió més elevada quan treballa a concentracions relativament baixes.

7.3. Anàlisi de sensibilitat

L'anàlisi de sensibilitat és l'estudi de com la incertesa en l'output d'un model pot ser assignada a les diferents fonts d'incertesa de l'input del model (19). Consisteix en introduir variacions relativament petites en els paràmetres del model i analitzar els resultats obtinguts.

Els paràmetres utilitzats en el model han sigut obtinguts experimentalment, a partir de la biografia disponible o són característiques de disseny de la planta pilot. En cas de que el model no s'ajustés correctament als resultats experimentals, s'hauria de procedir a estimar novament els paràmetres, consultant altres fonts bibliogràfiques o dissenyant experiments que permetessin calcular-los.

Per realitzar l'anàlisi de sensibilitat del model es realitzaran les simulacions diverses vegades, variant cada cop el valor d'un dels paràmetres i deixant fixes la resta. Com en l'apartat anterior, s'avaluarà la variació relativa de les concentracions. Per estandarditzar el mètode, es variarà cada paràmetre un 10% respecte al seu valor original.

En l'estudi s'analitzarà l'influència dels paràmetres A , k , L_m , N i Re . No s'estudiarà la influència dels paràmetres que componen la correlació de Long (Ec. 5.3) ja que aquests són estimats de manera que s'ajustin el millor possible als experiments simulats, tal com s'ha indicat a l'apartat 5. Tampoc es consideraran els paràmetres que corresponen a constants universals (F , z , R).

L'anàlisi de sensibilitat està realitzat amb els valors originals de l'experiment NaCl2. Això inclou els valors dels paràmetres k , que són els únics que varien entre experiments simulats.

Taula 7.5 Variació relativa de la concentració final de Na^+ per diferents valors dels paràmetres

Paràmetre	Cas base	Variació	$C_{f,Sal}$ (mol/m ³)	$C_{f,Base}$ (mol/m ³)	$\Delta C_{f,Sal}$ (%)	$\Delta C_{f,Base}$ (%)
Cas Base	-	-	111,5	1103,7	0,00	0,00
A (cm ²)	64	70,4	115,9	1099,3	3,89	0,39
		57,6	107,2	1108,0	3,87	0,39
K_{sal} (m ³ s ⁻¹)	-1,73	-1,903	66,1	1149,1	40,75	4,12
		-1,557	159,5	1055,7	43,01	4,35
K_{base} (m ³ s ⁻¹)	5,6	6,16	111,5	1103,7	0,00	0,00
		5,04	111,5	1103,7	0,00	0,00
Lm_c (μm)	180	198	180,1	1035,1	61,50	6,21
		162	8,0	1207,2	92,86	9,38

N	2	3	322,8	892,4	189,45	19,14
		1	-	-	-	-
$Re_c (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	2,5	2,75	13,7	1201,5	87,70	8,86
		2,25	189,5	1025,7	69,96	7,07

Taula 7.6 Variació relativa de la concentració final de Ct per diferents valors dels paràmetres

Paràmetre	Cas base	Variació	$C_{f,Sal}$ (mol/m ³)	$C_{f,Àcid}$ (mol/m ³)	$\Delta C_{f,Sal}$ (%)	$\Delta C_{f,Àcid}$ (%)
Cas Base	-	-	163,2	1001,2	0,00	0,00
A (cm ²)	64	70,4	168,5	995,9	3,24	0,53
		57,6	157,4	1007,0	3,55	0,58
$K_{sal} (m^3 s^{-1})$	-1,73	-1,903	128,8	1035,6	21,08	3,44
		-1,557	200,7	963,7	22,98	3,75
$K_{base} (m^3 s^{-1})$	4,1	4,51	163,2	1001,2	0,00	0,00
		3,69	163,2	1001,2	0,00	0,00
$Lm_c (\mu m)$	180	198	197,0	967,4	20,68	3,37
		162	117,9	1046,5	27,76	4,53
N	3	4	259,4	905,0	58,93	9,61
		2	-	-	-	-
$Re_c (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	2	2,2	115,7	1048,7	29,11	4,75
		1,8	205,1	959,2	25,70	4,19

Dels resultats obtinguts es pot extreure que les concentracions finals són especialment sensibles al nombre de cel·les, però la naturalesa del paràmetre fa que utilitzar-ne un valor erroni sigui difícil. També són influents en els resultats de les simulacions la resistència de la membrana, el gruix de la membrana i la constant de linealitat del volum en el reservori de la sal. En canvi, l'àrea de la membrana no té gaire efecte en els resultats finals, i les constants de linealitat del volum en els reservoris de l'àcid i de la base no són significatives en el càlcul

de les concentracions finals, ja que per simplificació del model només s'utilitzen per al càlcul del volum en els respectius reservoris.

7.4. Execució del model. Anàlisi i discussió dels resultats.

En aquest capítol s'analitzaran els resultats obtinguts en la simulació, comparant-los amb els valors obtinguts experimentalment.

7.4.1. Experiment NaCl 1

Abans de començar la simulació es calculen les constants de difusió mitjançant el procés explicat en la Figura 5.2. Els resultats obtinguts son:

- $D_{0,Na} = 3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
- $\tau_{Na} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$
- $D_{0,Cl} = 2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
- $\tau_{Cl} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$

Un cop obtinguts els valors dels paràmetres necessaris per a la simulació s'executa aquesta. Els resultats de la simulació son els següents:

Taula 7.7 Concentració de Cl⁻ i Na⁺ en els reservoris, valors obtinguts de la simulació

Temps (s)	Concentració de Na ⁺		Concentració de Cl ⁻	
	Sal (mol/m ³)	Base (mol/m ³)	Sal (mol/m ³)	Àcid (mol/m ³)
0	2782,5	97,9	2854,8	58,8
2220	2597,3	283,1	2587,3	326,3
3540	2483,9	396,5	2427,5	486,1
4740	2376,3	504,1	2279,0	634,5
6300	2230,3	650,1	2082,3	831,2
7860	2077,6	802,7	1882,8	1030,7
9240	1935,3	945,1	1702,7	1210,8
10200	1829,3	1051,1	1572,4	1341,1
12120	1602,7	1277,7	1305,2	1608,4
15180	1226,7	1653,7	898,3	2015,3

17940	874,7	2005,7	564,3	2349,2
22440	316,9	2563,5	150,1	2763,5

En els següents gràfics es representa alhora l'evolució de les concentracions dels ions en la simulació i les dades preses en els experiments.

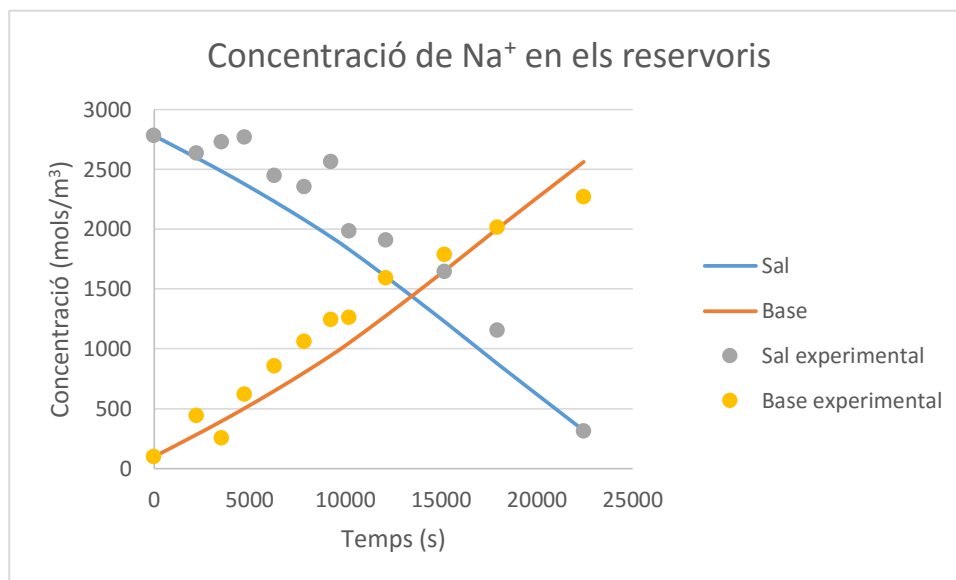


Figura 7.1 Comparativa de la concentració de Na⁺ en els reservoris enfront del temps

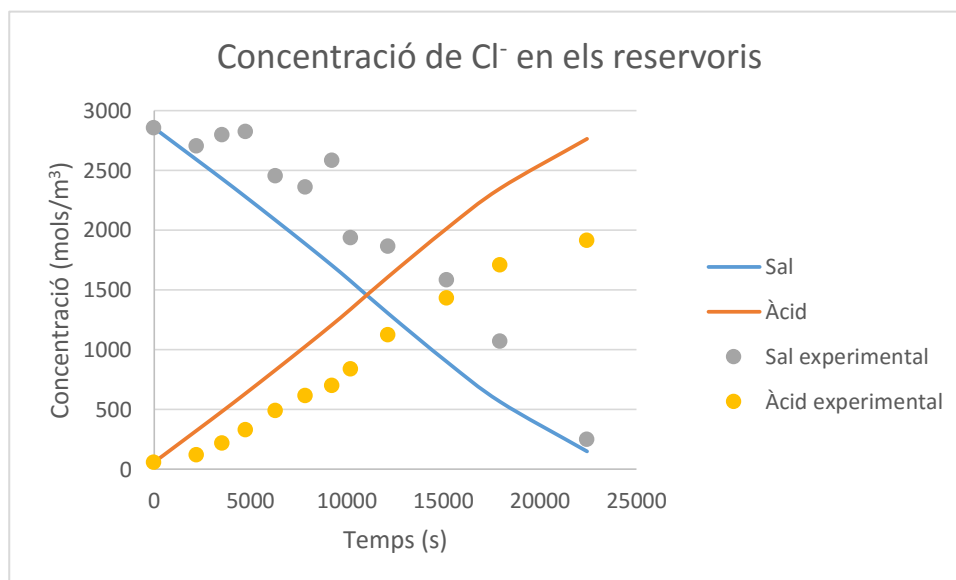


Figura 7.2 Comparativa de la concentració de Cl⁻ en els reservoris enfront del temps

Es pot observar com els perfils de concentració en la simulació segueixen les mateixes tendències que en els experiments i, tot i el cert grau d'error que hi ha en la presa de mostres i les simplificacions fetes al model, els resultats de la simulació s'ajusten als valors experimentals. La concentració d'ambdós ions disminueix en el reservori de la sal, i augmenta en el de la base (en el cas del sodi) o en el de l'àcid (en el cas del clor). L'augment de la concentració de clor en el reservori de l'àcid es notablement major que el del cas experimental.

7.4.2. Experiment NaCl 2

Abans de començar la simulació es calculen les constants de difusió mitjançant el procés explicat en la Figura 5.2. Els resultats obtinguts son:

- $D_{0,Na} = 2,722 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$
- $\tau_{Na} = 7,146 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3\text{mol}^{-1}$
- $D_{0,Cl} = 2,691 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$
- $\tau_{Cl} = 6,978 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3\text{mol}^{-1}$

Un cop obtinguts els valors dels paràmetres necessaris per a la simulació s'executa aquesta. Els resultats de la simulació son els següents:

Taula 7.8 Concentració de Cl⁻ i Na⁺ en els reservoris, valors obtinguts de la simulació

Temps (s)	Concentració de Na ⁺		Concentració de Cl ⁻	
	Sal (mol/m ³)	base (mol/m ³)	Sal (mol/m ³)	Àcid (mol/m ³)
0	822,8	392,4	822,8	341,6
1740	659,9	555,3	649,4	514,9
2940	553,4	661,8	541,8	622,6
3960	458,4	756,8	450,4	714,0
5100	366,8	858,4	366,8	797,6
6240	275,5	939,7	288,6	875,8
7260	179,8	1035,4	212,8	951,5
8160	111,5	1103,7	163,2	1001,2

En els següents gràfics es representa alhora l'evolució de les concentracions dels ions en la simulació i les dades preses en els experiments.

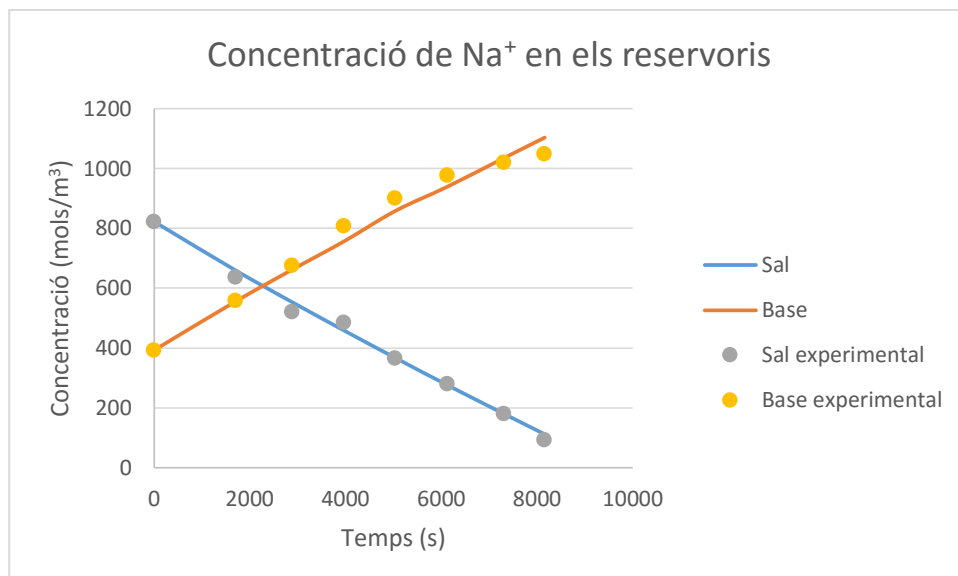


Figura 7.3 Comparativa de la concentració de Na^+ en els reservoris enfront del temps

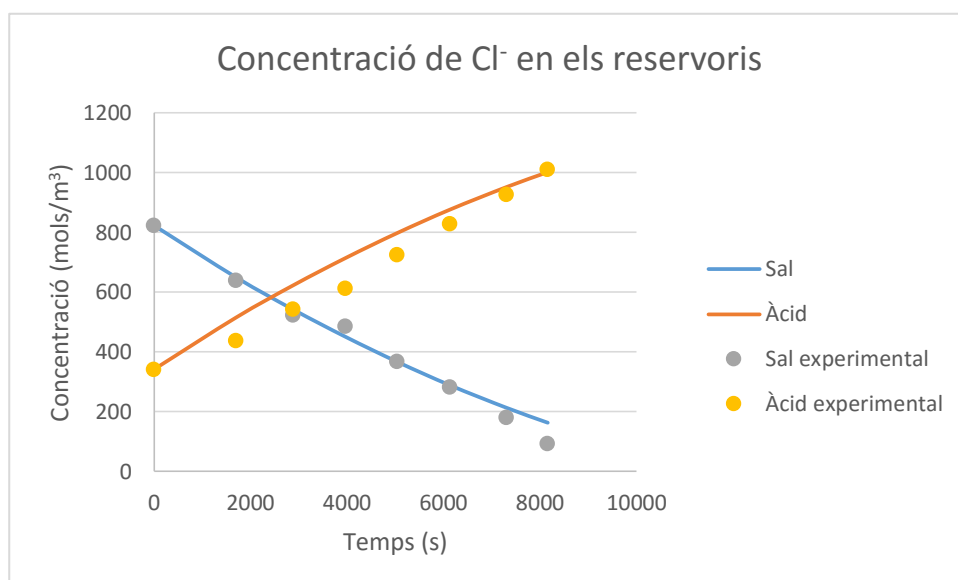


Figura 7.4 Comparativa de la concentració de Cl^- en els reservoris enfront del temps

Al comparar les dades simulades amb les experimentals en aquest cas veiem que la precisió és més elevada. Una de les possibles causes per aquest augment de la precisió podria ser les concentracions més petites a les que es treballa en aquest experiment.

7.4.3. Experiment NaCl 3

Abans de començar la simulació es calculen les constants de difusió mitjançant el procés explicat en la Figura 5.2. Els resultats obtinguts son:

- $D_{0,Na} = 2,008 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$
- $\tau_{Na} = 7,868 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3\text{mol}^{-1}$
- $D_{0,Cl} = 1,937 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$
- $\tau_{Cl} = 7,776 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3\text{mol}^{-1}$

Un cop obtinguts els valors dels paràmetres necessaris per a la simulació s'executa aquesta. Els resultats de la simulació son els següents:

Taula 7.9 Concentració de Cl⁻ i Na⁺ en els reservoris, valors obtinguts de la simulació

Temps (s)	Concentració de Na ⁺		Concentració de Cl ⁻	
	Sal (mol/m ³)	base (mol/m ³)	Sal (mol/m ³)	Àcid (mol/m ³)
0	1520,9	430,0	1550,6	359,7
1440	1391,5	559,4	1398,4	512,0
2640	1283,2	667,6	1274,0	636,3
3660	1188,6	762,2	1168,3	742,1
4800	1079,5	871,4	1049,6	860,7
6060	954,7	996,1	918,8	991,5
7380	819,5	1131,4	783,1	1127,3
8580	691,0	1259,8	660,3	1250,0
9780	555,7	1395,1	537,8	1372,5
11100	398,4	1552,4	404,7	1505,7
12300	244,5	1706,4	284,7	1625,6
13980	16,3	1934,5	127,0	1783,3

En els següents gràfics es representa alhora l'evolució de les concentracions dels ions en la simulació i les dades preses en els experiments.

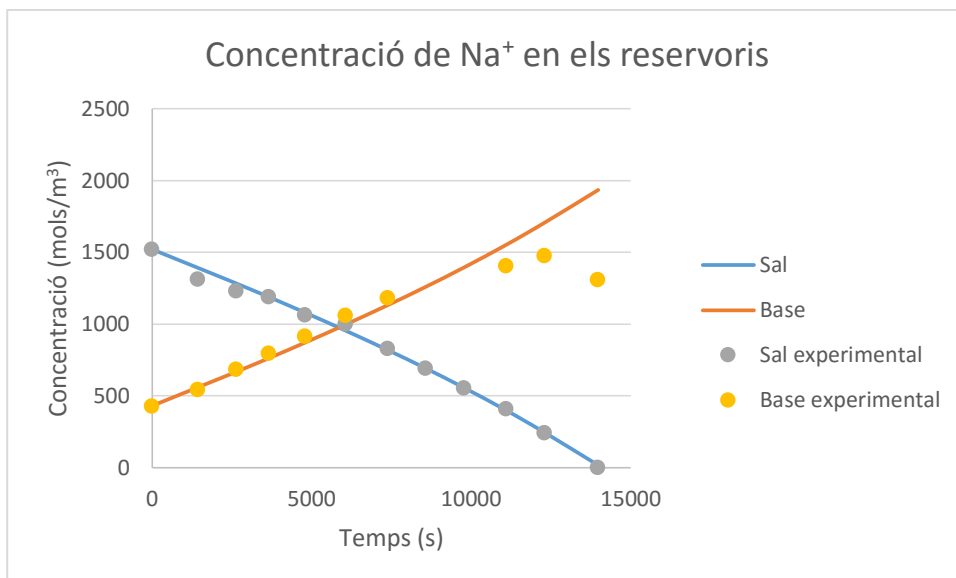


Figura 7.5 Comparativa de la concentració de Na⁺ en els reservoris enfront del temps

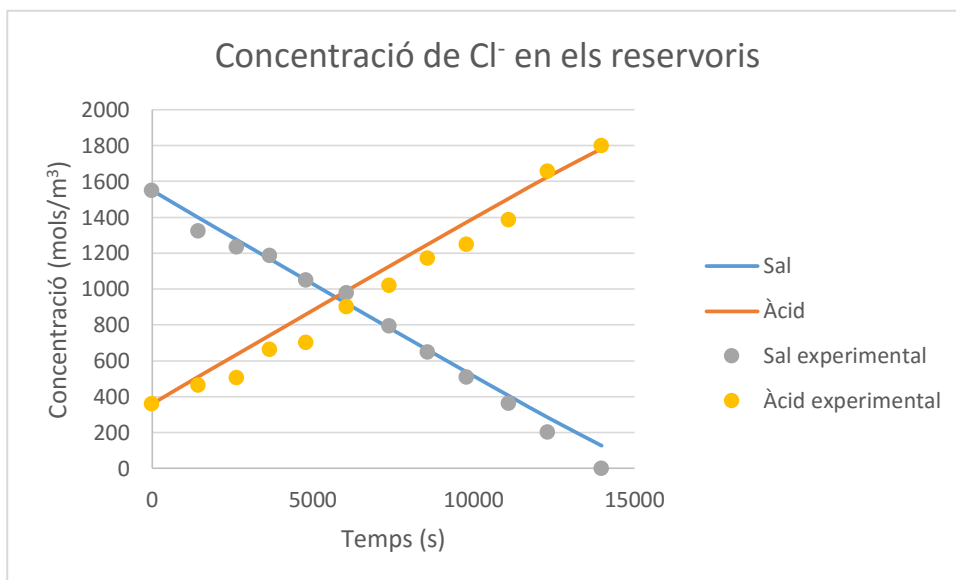


Figura 7.6 Comparativa de la concentració de Cl⁻ en els reservoris enfront del temps

En aquest experiment la precisió dels resultats de la simulació es comparable al cas anterior. També es treballa a unes concentracions inferiors a les de l'experiment NaCl 1, pel que encaixa amb la hipòtesi plantejada anteriorment. En el cas del sodi, cap al final de l'experiment la concentració en el reservori de la base no augmenta al mateix pas que durant la resta de l'experiment però el model no reproduïx aquest comportament, pel que podem afirmar que en aquest cas no es tracta d'un efecte de la difusió iònica, que el model utilitzat sí que contempla, sinó d'altres causes.

7.4.4. Experiment Na_2SO_4 a concentració constant

En el capítol 6.2.4 s'ha vist que aquest experiment és diferent als tractats anteriorment. Veient els resultats experimentals, tant les concentracions com el volum del reservori de la sal es mantenen pràcticament constants degut als seu volum major que la resta de reservoris. Ja que es volia comprovar si la modelització realitzada anteriorment servia també per a ions amb una càrrega diferent de 1, el que es va fer va ser adaptar el model presentat anteriorment, suposant que, proporcionalment, els fluxos que surten del reservori de la sal cap a altres reservoris no afecten ni a la concentració ni al volum d'aquest, i la seva variació és per tant zero. Per a la simulació el valor de volum utilitzat ha sigut l'inicial del reservori (75 litres) i el valor de concentració utilitzat ha sigut una mitjana dels valors mesurats en l'experimentació.

Abans de començar la simulació es calculen les constants de difusió mitjançant el procés explicat en la Figura 5.2. Els resultats obtinguts son:

- $D_{0,\text{Na}} = 1.309 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$
- $\tau_{\text{Na}} = 2.74 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3\text{mol}^{-1}$
- $D_{0,\text{SO}_4} = 2.883 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$
- $\tau_{\text{SO}_4} = 1.506 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3\text{mol}^{-1}$

Un cop obtinguts els valors dels paràmetres necessaris per a la simulació s'executa aquesta. Els resultats de la simulació son els següents:

Taula 7.10 Concentració de SO_4^{2-} i Na^+ en els reservoris, valors obtinguts de la simulació

Temps (s)	Concentració de Na^+		Concentració de SO_4^{2-}	
	Sal (mol/m ³)	base (mol/m ³)	Sal (mol/m ³)	Àcid (mol/m ³)
0	985,9	90,2	492,9	72,8
6000	985,9	371,6	492,9	130,1
12000	985,9	623,6	492,9	185,3
16320	985,9	778,7	492,9	224,9
22800	985,9	969,8	492,9	283,9
28920	985,9	1106,8	492,9	339,3
34320	985,9	1192,8	492,9	388,5
41520	985,9	1265,5	492,9	454,1
46980	985,9	1291,6	492,9	504,9

En els següents gràfics es representa alhora l'evolució de les concentracions dels ions en la simulació i les dades preses en els experiments.

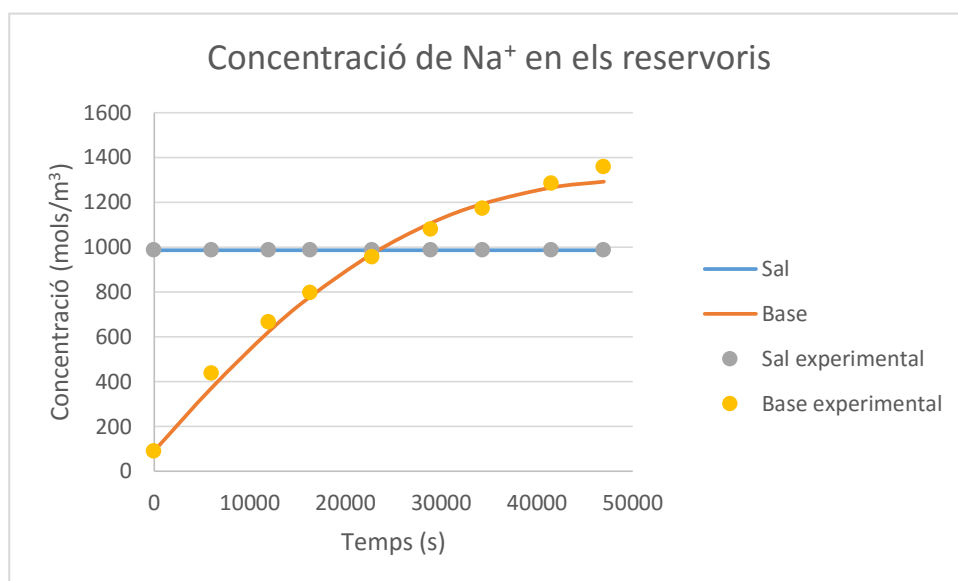


Figura 7.7 Comparativa de la concentració de Na^+ en els reservoris enfront del temps

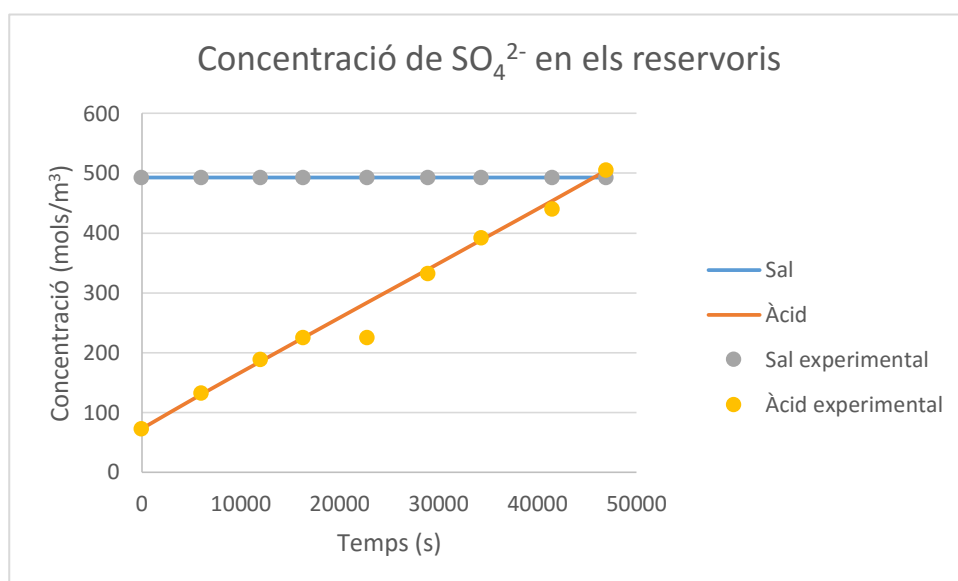


Figura 7.8 Comparativa de la concentració de SO_4^{2-} en els reservoris enfront del temps

Es pot observar en els gràfics com la simulació reproduïx amb exactitud els valors experimentals, pel que es pot concloure que el model utilitzat també es pot utilitzar per experiments amb una càrrega de l'ió diferent a 1, tot i que caldria confirmar-ho amb experiments on tots els reservoris son d'un volum similar com en la resta d'experiments. També es pot donar per vàlida l'aproximació explicada a l'inici del capítol.

7.4.5. Experiment Na_2SO_4 a concentració variable

En el capítol 6.2.4 s'ha vist que aquest experiment és diferent als tractats anteriorment. Ja que es volia comprovar si la modelització realitzada anteriorment servia també per a ions amb una càrrega diferent de 1, el que es va fer va ser adaptar el model presentat anteriorment, variant alguns paràmetres (com el volum) de les equacions que conformen el model. Per a la simulació el valor de volum utilitzat ha sigut l'inicial del reservori (75 litres), constant. A diferència de la simulació de l'apartat anterior, en aquest es té en compte la variació de la concentració en el reservori de la sal.

Abans de començar la simulació es calculen les constants de difusió mitjançant el procés explicat en la Figura 5.2. Els resultats obtinguts son:

- $D_{0,\text{Na}} = 1.325 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$
- $\tau_{\text{Na}} = 2.765 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3\text{mol}^{-1}$
- $D_{0,\text{SO}_4} = 2.830 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$
- $\tau_{\text{SO}_4} = 1.441 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3\text{mol}^{-1}$

Un cop obtinguts els valors dels paràmetres necessaris per a la simulació s'executa aquesta. Els resultats de la simulació son els següents:

Taula 7.11 Concentració de SO_4^{2-} i Na^+ en els reservoris, valors obtinguts de la simulació

Temps (s)	Concentració de Na^+		Concentració de SO_4^{2-}	
	Sal (mol/m ³)	base (mol/m ³)	Sal (mol/m ³)	Àcid (mol/m ³)
0	985,0	90,2	493,0	72,8
6000	978,3	434,4	491,8	130,1
12000	974,1	663,5	490,8	185,3
16320	972,0	792,9	490,1	224,9
22800	969,6	951,6	489,2	283,9
28920	967,9	1074,7	488,4	339,3
34320	966,8	1169,2	487,8	388,5
41520	965,6	1279,1	487,2	454,1
46980	964,5	1353,8	486,7	504,9

En els següents gràfics es representa alhora l'evolució de les concentracions dels ions en la simulació i les dades preses en els experiments.

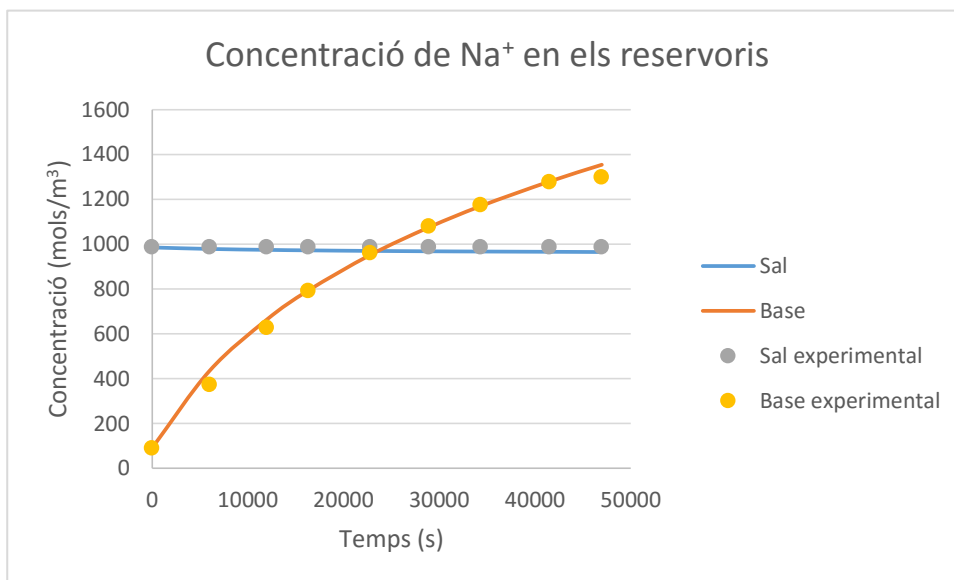


Figura 7.9 Comparativa de la concentració de Na⁺ en els reservoris enfront del temps

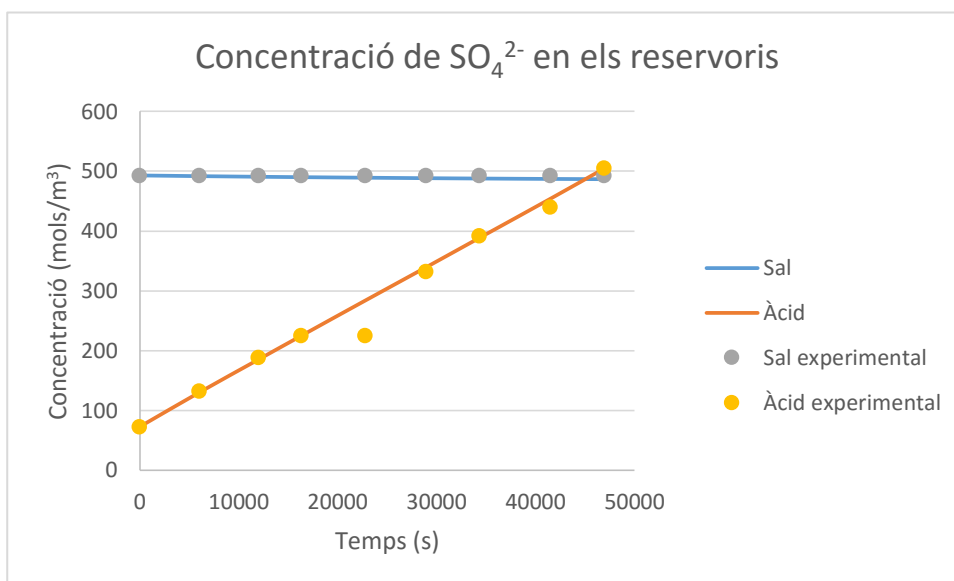


Figura 7.10 Comparativa de la concentració de SO₄²⁻ en els reservoris enfront del temps

Es pot observar en els gràfics com la simulació reproduïx amb exactitud els valors experimentals, pel que es pot concloure que el model utilitzat també es pot utilitzar per experiments amb una càrrega de l'ió diferent a 1, tot i que caldria confirmar-ho amb experiments on tots els reservoris son d'un volum similar com en la resta d'experiments.

També, comparant els resultats amb els de l'apartat anterior, es pot comprovar la validesa de la simplificació de no tenir en compte la variació de la concentració del reservori de la sal.

7.5. Coeficient de difusió

El coeficient de difusió varia en funció de la concentració de l'ió en la membrana segons la correlació de Long (Ec. 5.3). Per les simulacions s'han de calcular els dos paràmetres que conformen l'equació de Long per cadascun dels experiments. A la Taula 7.12 s'hi pot trobar un resum dels paràmetres calculats.

Taula 7.12 Paràmetres de la Correlació de Long calculats

Experiment	$D_{0,Na} (m^2s^{-1})$	$\tau_{Na} (m^3mol^{-1})$	$D_{0,Cl} (m^2s^{-1})$	$\tau_{Cl} (m^3mol^{-1})$
NaCl1	$3 \cdot 10^{-10}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-10}$	$4 \cdot 10^{-3}$
NaCl2	$2,722 \cdot 10^{-10}$	$7,146 \cdot 10^{-4}$	$2,691 \cdot 10^{-10}$	$6,978 \cdot 10^{-4}$
NaCl3	$2,008 \cdot 10^{-10}$	$7,868 \cdot 10^{-4}$	$1,937 \cdot 10^{-10}$	$7,776 \cdot 10^{-4}$

En els següents gràfics s'hi poden observar els valors que pren el coeficient de difusió per a diferents concentracions segons els paràmetres calculats. També s'hi pot observar un punt que marca aproximadament la concentració mitja de cada ió a les membranes durant cada experiment, per situar sobre quina zona de la corba es troba el coeficient de difusió en les diferents simulacions.

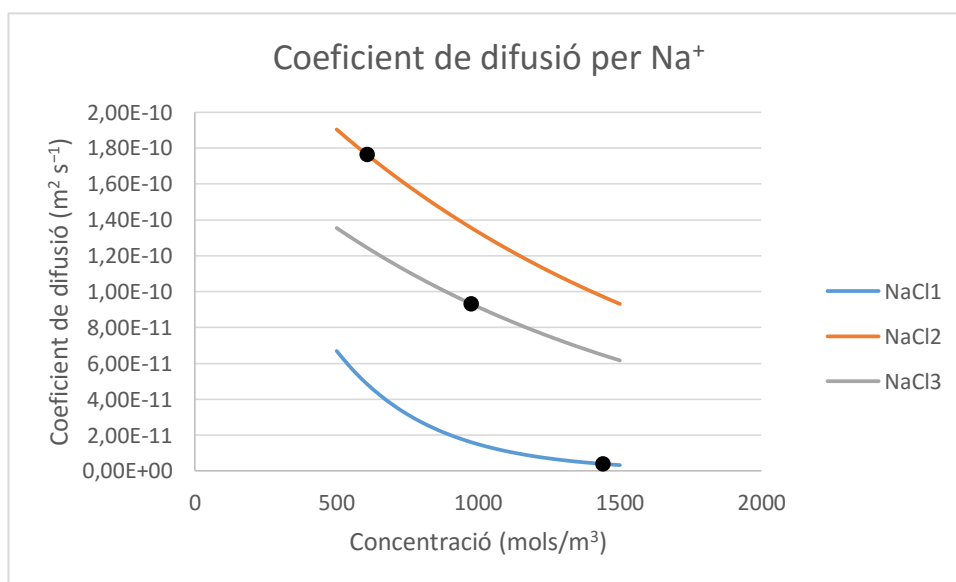


Figura 7.11 Coeficient de difusió de Na⁺ en els diferents experiments

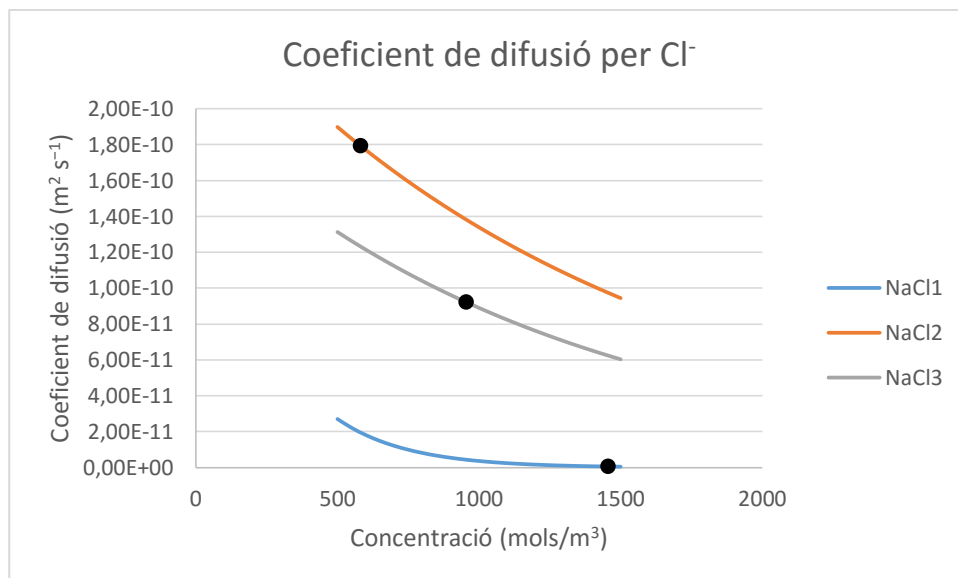


Figura 7.12 Coeficient de difusió de Cl⁻ en els diferents experiments

Es pot observar que si s'augmenta la concentració mitjana de la membrana, el coeficient de difusió disminueix.

7.6. Eficiència del corrent

L'eficiència del corrent elèctric quantifica el total de corrent elèctric que és convertit en el producte desitjat. En els gràfics Figura 7.13 i Figura 7.14 es troba l'evolució d'aquesta al llarg del temps en les simulacions realitzades.

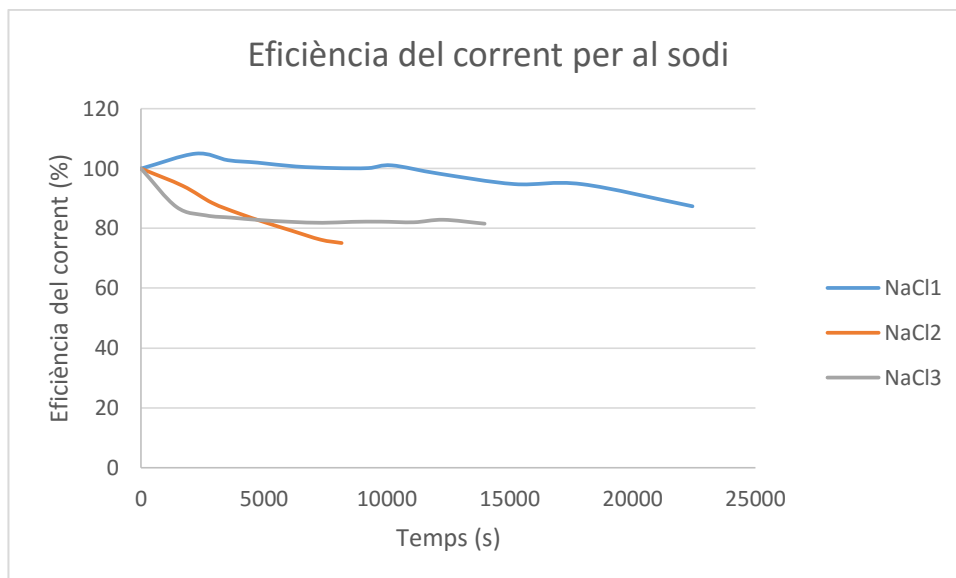


Figura 7.13 Eficiència del corrent per al sodi en les simulacions

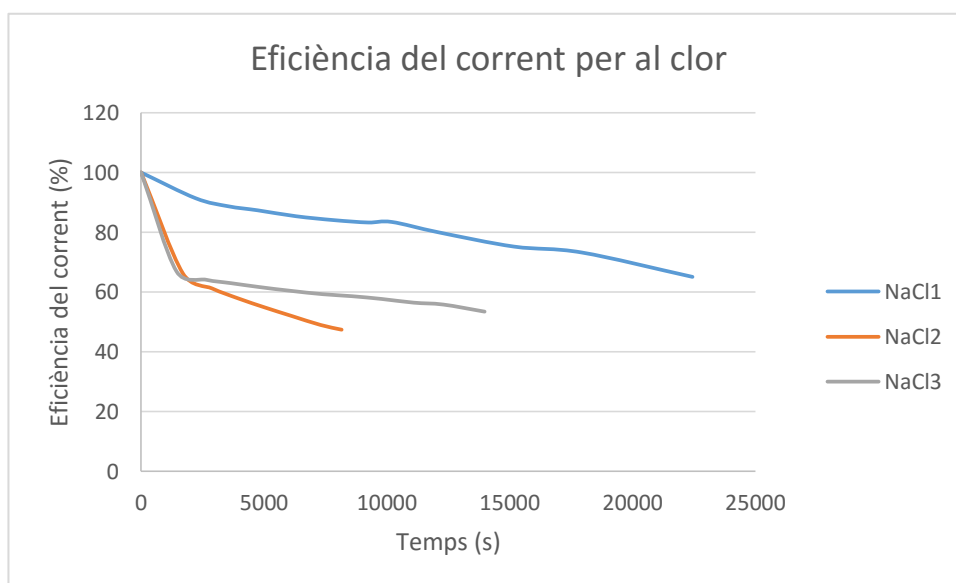


Figura 7.14 Eficiència del corrent per al clor en les simulacions

Els gràfics indiquen que l'eficiència disminueix al llarg del temps però de manera poc pronunciada. El ràpid decreixement de l'eficiència al principi d'alguns experiments es deu a que a temps igual a zero s'ha donat a l'eficiència un valor del 100% tot i que no ho sigui, ja que l'eficiència no es pot calcular a temps zero. Una altra conclusió que es pot extreure del gràfic és que a concentracions majors l'eficiència del corrent és major. En el cas de l'eficiència del corrent per al sodi en l'experiment NaCl1, tot i que segueix un perfil decreixent com en les altres simulacions, els valors superiors al 100% demostren un error en el càlcul de l'eficiència.

7.7. Simulació per a diferents temperatures

Per a comprovar l'efecte de la temperatura en el sistema EDMB segons la simulació s'ha agafat com a experiment base l'experiment NaCl 2 (capítols 6.2.2 i 7.4.2). Seguidament, s'ha executat el simulador amb els mateixos valors inicials que en l'experiment NaCl 2, però variant la temperatura cada cop. Els resultats obtinguts es mostren en les següents taules.

- Temperatura = 20°C

Taula 7.13 Concentració de Cl⁻ i Na⁺ en els reservoris, valors obtinguts de la simulació a T=20°C

Temps (s)	Concentració de Na ⁺		Concentració de Cl ⁻	
	Sal (mol/m ³)	base (mol/m ³)	Sal (mol/m ³)	Àcid (mol/m ³)
0	822,8	392,4	822,8	341,6
1740	652,0	563,2	644,5	519,9
2940	540,6	674,6	534,0	630,4
3960	441,4	773,7	440,4	724,0
5100	345,9	869,3	354,9	809,4
6240	250,9	964,3	275,2	889,2
7260	151,5	1063,7	198,0	966,3
8160	80,7	1134,4	147,7	1016,7

- Temperatura = 30°C

Taula 7.14 Concentració de Cl⁻ i Na⁺ en els reservoris, valors obtinguts de la simulació a T=30°C

Temps (s)	Concentració de Na ⁺		Concentració de Cl ⁻	
	Sal (mol/m ³)	base (mol/m ³)	Sal (mol/m ³)	Àcid (mol/m ³)
0	822,8	392,4	822,8	341,6
1740	659,9	555,3	649,4	514,9
2940	553,4	661,8	541,8	622,6
3960	458,4	756,8	450,4	714,0
5100	366,8	858,4	366,8	797,6

6240	275,5	939,7	288,6	875,8
7260	179,8	1035,4	212,8	951,5
8160	111,5	1103,7	163,2	1001,2

- Temperatura = 40°C

Taula 7.15 Concentració de Cl⁻ i Na⁺ en els reservoris, valors obtinguts de la simulació a T=40°C

Temps (s)	Concentració de Na ⁺		Concentració de Cl ⁻	
	Sal (mol/m ³)	base (mol/m ³)	Sal (mol/m ³)	Àcid (mol/m ³)
0	822,8	392,4	822,8	341,6
1740	666,7	548,5	653,2	511,2
2940	564,5	650,7	548,0	616,4
3960	473,1	742,0	458,6	705,8
5100	384,9	830,3	376,7	787,8
6240	296,8	918,4	300,0	864,4
7260	204,4	1010,8	225,5	938,9
8160	138,3	1076,9	176,6	987,8

- Temperatura = 50°C

Taula 7.16 Concentració de Cl⁻ i Na⁺ en els reservoris, valors obtinguts de la simulació a T=50°C

Temps (s)	Concentració de Na ⁺		Concentració de Cl ⁻	
	Sal (mol/m ³)	base (mol/m ³)	Sal (mol/m ³)	Àcid (mol/m ³)
0	822,8	392,4	822,8	341,6
1740	672,7	542,5	657,2	507,2
2940	574,2	641,0	554,3	610,1
3960	486,0	729,2	466,6	697,7
5100	400,7	814,5	386,3	778,1
6240	315,5	899,7	310,9	853,5
7260	225,9	989,3	237,5	926,9
8160	161,8	1053,4	189,2	975,2

Taula 7.17 Concentració de Cl⁻ i Na⁺ en els reservoris, valors obtinguts de la simulació a T=50°C

En els gràfics Figura 7.15 i Figura 7.16 es pot veure una comparativa de la variació de concentració en els reservoris (els reservoris de la sal i de la base en el cas del Na^+ i els reservoris de la sal i de l'àcid en el cas del Cl^-) a les diferents temperatures estudiades.

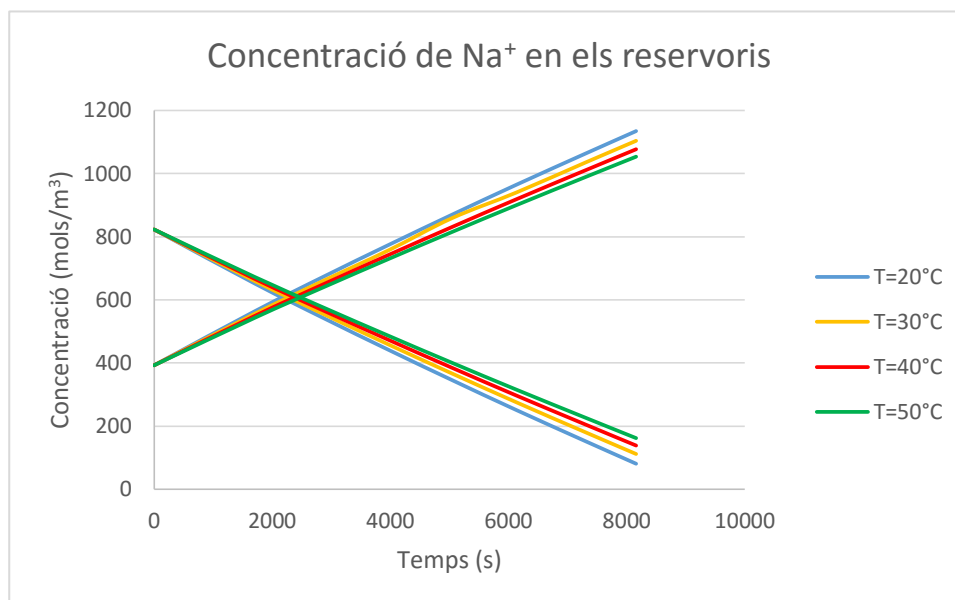


Figura 7.15 Comparativa de la concentració de Na^+ en els reservoris a les diferents temperatures

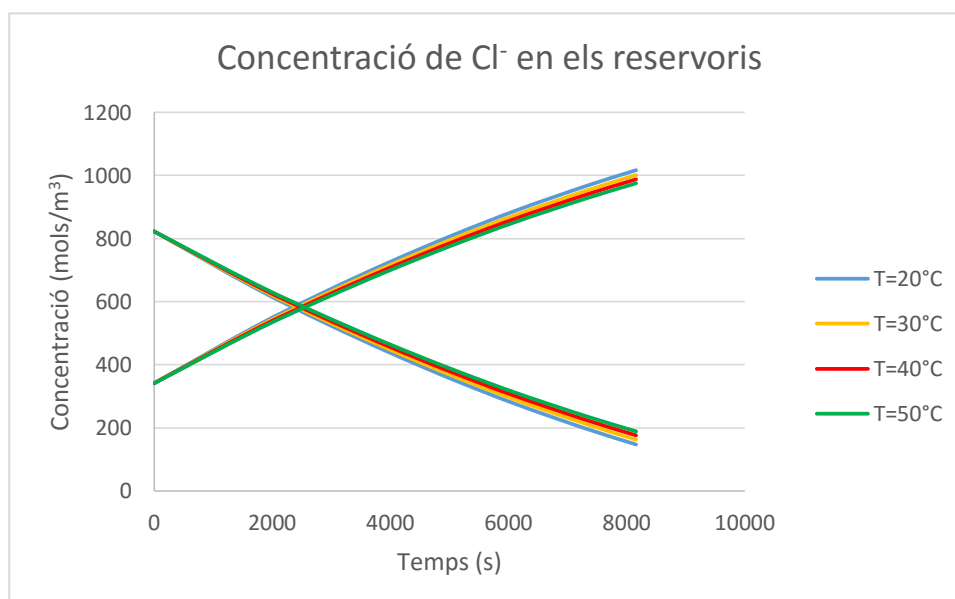


Figura 7.16 Comparativa de la concentració de Cl^- en els reservoris a les diferents temperatures

Es pot comprovar com es produeix major conversió de sal a àcid i base a temperatures baixes. Si s'observa l'equació del flux molar (Ec. 5.6), la temperatura apareix en el divisor d'un dels

termes de l'equació, pel que si augmenta la temperatura disminueix el flux de ions, donant el resultat de la simulació.

7.8. Simulació per a diferents intensitats

Aplicant la definició de l'eficiència del corrent elèctric (Ec. 5.7) a l'equació per al càlcul del flux molar (Ec. 5.6) s'obté la següent equació:

$$J_i^m = -D_i \frac{\Delta C_i}{L_m} - \left(\frac{F(V_i^r C_i^r - V_t^r C_t^r)}{NIA t} \right) \frac{z_i F C_m D_i I Re}{RT L_m} \quad \text{Ec. 7.2}$$

Simplificant:

$$J_i^m = -D_i \frac{\Delta C_i}{L_m} - \left(\frac{(V_i^r C_i^r - V_t^r C_t^r)}{NA t} \right) \frac{z_i F^2 C_m D_i Re}{RT L_m} \quad \text{Ec. 7.3}$$

Com es pot veure a la simplificació de l'equació Ec. 7.2, la intensitat del dividend del segon terme de l'equació del flux es cancel·la amb la intensitat del divisor de la definició d'eficiència. Per tant, en aquest model la intensitat aplicada no afecta al resultat de la simulació.

8. Anàlisi ambiental

La producció d'àcids i bases fortes mitjançant EDMB a partir de salmorra és un procés que pot reduir l'impacte ambiental que suposa l'abocament de salmorres provinents d'altres processos industrials. Les salmorres tractades en aquest projecte dupliquen la salinitat de l'aigua marina, per tant no poden ser abocades al mar sense provocar un impacte en el medi ambient (arribant en alguns casos a augmentar la salinitat de l'aigua a diversos kilòmetres del punt d'abocament (20)), suposant un problema encara més greu per a indústries sense sortida directa al mar (21), per això utilitzar aquestes salmorres com a matèria prima d'un altre procés industrial és interessant des del punt de vista mediambiental i econòmic.

Modelitzant aquests processos d'ED es poden controlar les concentracions dels productes obtinguts i de la salmorra diluïda. D'aquesta manera, en cas d'abocament de la salmorra el seu impacte mediambiental serà menor que l'inicial.

A més, a diferència de l'ED convencional, l'EDMB no produeix gasos, que en el cas dels produïts en l'electrodiàlisi convencional poden ser perjudicials per a la salut (22). També, al no utilitzar tecnologia basada en el mercuri, s'evita la contaminació del medi ambient per aquest (16).

També es redueix el consum d'energia respecte a altres processos de producció d'àcids i bases (23).

L'impacte ambiental de les activitats realitzades per l'elaboració i validació del projecte es poden considerar de poca magnitud. Les tasques realitzades han sigut de caràcter teòric, generant residus com paper, degudament reciclat al contenidor blau, o altres materials d'oficina, també reciclats en punts verds.

9. Estudi econòmic

L'avaluació econòmica del projecte s'ha realitzat tenint en compte els costos següents.

9.1. Recursos materials

En aquest apartat es comptabilitza el material informàtic corresponent a l'ordinador (hardware) i als programes necessaris per a dur a terme la simulació o altres programes utilitzats durant el projecte (software). No s'inclouen els recursos de documentació de revistes com Elsevier ja que van ser proporcionats per la universitat. A continuació estan els costos detallats:

Taula 9.1 Costos dels recursos materials

<i>Recursos materials</i>	<i>Cost (€)</i>
<i>Material informàtic (hardware)</i>	1000
<i>Material informàtic (software)</i>	400
<i>Material de papereria</i>	100

El cost total del material utilitzat per al projecte s'estima en 1500 euros.

9.2. Recursos humans

El *XVIII Convenio colectivo de la industria química* (24) estableix la classificació dels professionals de l'industria química en 8 grups segons diversos criteris. En aquest projecte hi ha participat diverses persones contingudes en els següents grups, a saber:

- Grup professional 5: s'inclouen en aquest grup la realització de les funcions d'integrar, coordinar i supervisar l'execució de diverses tasques homogènies amb la responsabilitat d'ordenar el treball d'un conjunt de col·laboradors. Inclou a més la realització de tasques que, tot i no implicar ordenació de feina, tenen un contingut mitjà d'activitat intel·lectual i de relacions humanes.
Pertany a aquest grup l'autor del projecte, amb un sou brut estimat de 13 euros/h ja que el salari mínim segons el conveni es de 21525 euros/any (25).
- Grup professional 8: s'inclouen en aquest grups aquelles posicions que requereixen un alt grau d'autonomia, coneixements professionals i responsabilitats que s'exerceixen sobre un o diversos sectors de l'empresa, partint de directius generals molt amples, havent de donar compte de la seva gestió a alguna de les persones incloses en el grup 0.

Pertanyen a aquest grup els tutors del projecte, amb un sou brut estimat de 50 euros/h, sent el sou mínim 38805 euros/any (25).

El cost de personal d'aquest projecte es determina tenint en compte les hores invertides per les persones que hi ha participat (projectista i tutors). El temps invertit per el projectista és el d'una jornada laboral de 8 hores durant set mesos i s'estima que el temps invertit pels tutors del projecte són unes 20 hores. En la següent taula es mostren els costos de recursos humans en detall.

Taula 9.2 Detall dels costos de recursos humans

Recursos Humans	Núm. persones	Hores de treball (h/persona)	Sou (€/h·persona)	Cost (€)
Projectista	1	1200	13	15600
Tutor	2	20	50	2000
			TOTAL	17600

9.3. Cost total

La **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** presenta el cost total del projecte es calcula sumant els totals dels costos de recursos materials i de recursos humans.

Taula 9.3 Càlcul del cost total del projecte

	Cost (€)
Recursos materials	17600
Recursos humans	1500
TOTAL	19100

El cost total del projecte és de DINOU MIL CENT euros.

Conclusions

El treball realitzat en aquest projecte ha servit per profunditzar en la modelització de processos d'EDMB per a la producció d'àcids i bases fortes. El model realitzat és del tipus termodinàmic irreversible, amb l'equació de N-P pel transport de ions en solució aquosa.

Tot i les diverses simplificacions aplicades, el model utilitzat s'ajusta a les dades preses en l'experimentació feta al laboratori en diverses condicions, concentracions i ions utilitzats. S'ha observat que el model utilitzat treballa millor a concentracions dels ions baixes (1000 mol/m^3 aproximadament) que a concentracions altes (3000 mol/m^3), pel que els resultats en l'experiment NaCl1 no són tan precisos com en els altres experiments. Les simulacions fetes pels experiments amb sulfat de sodi són satisfactòries, tot i que convindria realitzar més simulacions amb diferents condicions per poder afirmar rotundament si el model pot ser utilitzat amb tot tipus de sals.

Els coeficients de difusió calculats durant l'aplicació del model disminueixen a mesura que la concentració mitja a la membrana augmenta.

També s'estableix que a menor temperatura s'aconsegueix una major producció d'àcids i bases, per exemple, al canviar de 30°C a 20°C la concentració final de clor en l'experiment NaCl2 augmenta en 15 mols/m^3 . En canvi, en el model utilitzat la intensitat no afecta a la producció.

Un aspecte a desenvolupar en pròximes versions del model és l'aplicació del model a processos d'EDMB en que la salmorra de l'alimentació sigui una barreja de sals amb ions de valències diferents.

També haurien de ser estudiades les simplificacions utilitzades en aquest model, com les pèrdues o el flux de ions provinent de l'elèctrode, per obtenir un model més complex que pugui predir el comportament del procés d'EDMB amb major exactitud.

Agraïments

Gràcies a José Luis Cortina, Edxon Licon i Mònica Reig per dirigir-me el projecte de final de carrera, pels seus suggeriments i ajuda en tot moment. Especial menció als consells relatius a MATLAB de l'Edxon.

Gràcies a la meva família pel seu suport en tot moment.

Bibliografia

1. Strathmann, H. Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications. A: *Desalination*. Elsevier B.V., 2010, Vol. 264, núm. 3, p. 268-288.
2. Wilhelm, F.G. *Bipolar Membrane Electrodialysis*. University of Twente, 2001.
3. Strathmann, H. et al. Limiting current density and water dissociation in bipolar membranes. A: *Journal of Membrane Science*. 1997, Vol. 125, núm. 1, p. 123-142.
4. Pourcelly, G. Electrodialysis with bipolar membranes: Principles, optimization, and applications. A: *Russian Journal of Electrochemistry*. 2002, Vol. 38, núm. 8, p. 919-926.
5. Roux-de Balmann, H. et al. Modelling of the conversion of weak organic acids by bipolar membrane electrodialysis. A: *Desalination*. 2002, Vol. 149, núm. 1-3, p. 399-404.
6. Rohman, F.S. i Aziz, N. Mathematical model of ion transport in electrodialysis process. A: *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*. 2010, Vol. 3, núm. 1-3, p. 3-8.
7. Koter, S. Modeling of weak acid production by the EDB method. A: *Separation and Purification Technology*. 2007, Vol. 57, núm. 3, p. 406-412.
8. Wesselingh, J.A., Vonk, P. i Kraaijeveld, G. Exploring the Maxwell-Stefan description of ion exchange. A: *The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal*. 1995, Vol. 57, núm. 2, p. 75-89.
9. Higa, M. i Kira, A. A new equation of ion flux in a membrane: Inclusion of frictional force generated by the electric field. A: *Journal of Physical Chemistry*. 1994, Vol. 98, núm. 25, p. 6339-6342.
10. Kraaijeveld, G. et al. Modelling electrodialysis using the Maxwell-Stefan description. A: *The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal*. 1995, Vol. 57, núm. 2, p. 163-176.
11. Alcaraz, A. et al. The role of the salt electrolyte on the electrical conductive properties of a polymeric bipolar membrane. A: *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2001, Vol. 513, núm. 1, p. 36-44.
12. Prager, S. i Long, F.A. Diffusion of Hydrocarbons in Polyisobutylene. A: *Journal of the American Chemical Society*. 1951, Vol. 73, núm. 9, p. 4072-4075.
13. Marais, S. et al. Diffusion and permeation of water through unsaturated polyester resins - influence of resin curing. A: *European Polymer Journal*. 2000, Vol. 36, núm. 3, p. 453-462.

14. Ortiz, I. et al. Modelling of the pervaporative flux through hydrophilic membranes. A: *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2005, Vol. 80, núm. 4, p. 397-405.
15. PCCell GmbH. *Electrodialysis Cell Unit PCCell ED 64-4 Technical Description*.
16. Mazrou, S. et al. Regeneration of hydrochloric acid and sodium hydroxide with bipolar membrane electrodialysis from pure sodium chloride. A: *New Journal of Chemistry*. 1998, Vol. 22, núm. 4, p. 355-359.
17. Choose an ODE Solver. A: [en línia]. [Consulta: 26 maig 2016]. Disponible a: <http://es.mathworks.com/help/matlab/math/choose-an-ode-solver.html>.
18. Burden, R.L. i Faires, J.D. *Numerical Analysis*. 2011.
19. Saltelli, A. et al. *Global Sensitivity Analysis. The Primer*. John Wiley & Sons Ltd, 2008.
20. Roberts, D.A., Johnston, E.L. i Knott, N.A. Impacts of desalination plant discharges on the marine environment: A critical review of published studies. A: *Water Research*. 2010, Vol. 44, núm. 18, p. 5117-5128.
21. Badruzzaman, M. et al. Innovative beneficial reuse of reverse osmosis concentrate using bipolar membrane electrodialysis and electrochlorination processes. A: *Journal of Membrane Science*. 2009, Vol. 326, núm. 2, p. 392-399.
22. Mier, M.P., Ibañez, R. i Ortiz, I. Influence of ion concentration on the kinetics of electrodialysis with bipolar membranes. A: *Separation and Purification Technology*. 2008, Vol. 59, p. 197-205.
23. Strathmann., H. *Introduction to Membrane Science and Technology*. 2000.
24. Espanya. Resolución de 3 de agosto de 2015, de la Dirección General de Empleo, por la que se registra y publica el XVIII Convenio colectivo general de la industria química. A: . Madrid: BOE: Boletín oficial del Estado, Vol. 198, p. 75296-75306.
25. *Acta de la reunión extraordinaria de la comisión negociadora del XVIII convenio general de la industria química para el incremento 2016* [en línia]. 2016. 2016. Disponible a: <http://www.feique.org/myarticles/164-convenio-colectivo-anual.html>.