



AYUDAS DEL PROGRAMA DE ESTANCIAS 2016
INFORME DEL TRABAJO REALIZADO

DATOS DE IDENTIFICACIÓN DE LA AYUDA						
Referencia	EST 16-IDI/2016/000345					
Centro de Investigación beneficiario	Universidad de Oviedo					
Representante Legal del centro de Investigación	Santiago García Granda					
Investigador Responsable	Alberto Martín Pernía					
Empresa en la que realizó la estancia	Hidritec Water Systems SL					
Representante Legal de la Empresa	Sergio Meana García					
Periodo de la estancia	Desde :	10/10/2016	Hasta:	21/12/2016	Nº horas	211

En Gijón , a 4 de Enero de 2017

Firma del Representante Legal del
Centro de Investigación

Firma del Representante Legal de la Empresa



HIDRITEC WATER SYSTEMS, S.L.
CIF: B52522786
C/Anselmo Cifuentes 12
GIJÓN (Asturias)
<http://www.hidritec.com>
info@hidritec.com

1. ACTIVIDADES REALIZADAS Y GRADO DE CUMPLIMIENTO

Cumplimiento de las actividades previstas en el periodo: **TOTAL** **PARCIAL** (Marque lo que proceda)

Describa las actividades realizadas y su grado de consecución. En caso de existir divergencias con respecto a las previstas en la solicitud deberá explicar cuáles son, por qué motivos se han producido y las razones que justifican las decisiones tomadas.

1.-Introducción

La estancia se ha planificado mediante la realización de una serie de tareas encaminadas a mostrar las capacidades de desalación y depuración de la tecnología de dionización capacitiva (CDI). Dichas actividades estarán enfocadas a promover la incorporación de la tecnología CDI en los sistemas de potabilización comercializados por la empresa Hidritec.

La tecnología CDI se basa en la utilización de dos electrodos de carbono entre los que se hace pasar el agua salada. Mediante la aplicación de una diferencia de potencial del orden de 1.2V entre los electrodos, se produce la atracción electrostática de los iones Cl^- y Na^+ en los electrodos positivo y negativo respectivamente (fig.1.1). De esta forma dichos iones quedan retenidos en la superficie de los electrodos mientras el agua ya desionizada prosigue su curso. Es por lo tanto un proceso en el que se trabaja a baja presión, ventaja destacable frente a la técnica de desalación más utilizada en estos momentos: la ósmosis inversa.

La capacidad de adsorción de los electrodos es limitada, por lo que una vez alcanzada la tensión nominal de 1.2V y su saturación, se inicia el proceso de limpieza durante el cual se eliminan los iones retenidos en la superficie de los electrodos obteniéndose como subproducto la salmuera. El proceso de limpieza implica la eliminación de la tensión externa aplicada sobre los electrodos, para permitir que los iones presentes en su superficie se liberen hacia el flujo de agua que se transformara en la salmuera.

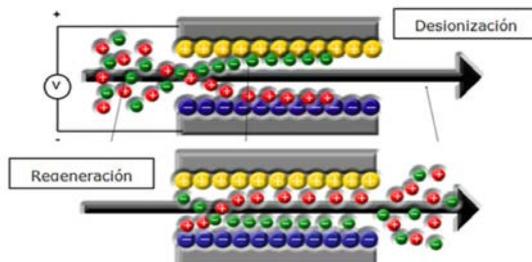


Fig.1.1 Principio de funcionamiento de la tecnología CDI

La tecnología CDI tiene otra ventaja fundamental frente a la ósmosis inversa, poder almacenar la energía durante el proceso de desalinización para volcarla sobre otra celda desalinizadora durante el proceso de limpieza. Esta característica de recuperación energética confiere a la tecnología CDI un especial interés ya que minimiza la energía puesta en juego durante todo el proceso, convirtiéndola en una alternativa competitiva frente a la ósmosis inversa. El proceso se puede convertir en un continuo donde las celdas que están realizando la desalinización reciben la energía que aquellas que se encuentran en el proceso de limpieza, para posteriormente intercambiar los papeles una vez que se alcance la saturación de las primeras y el proceso de deionización finalice.

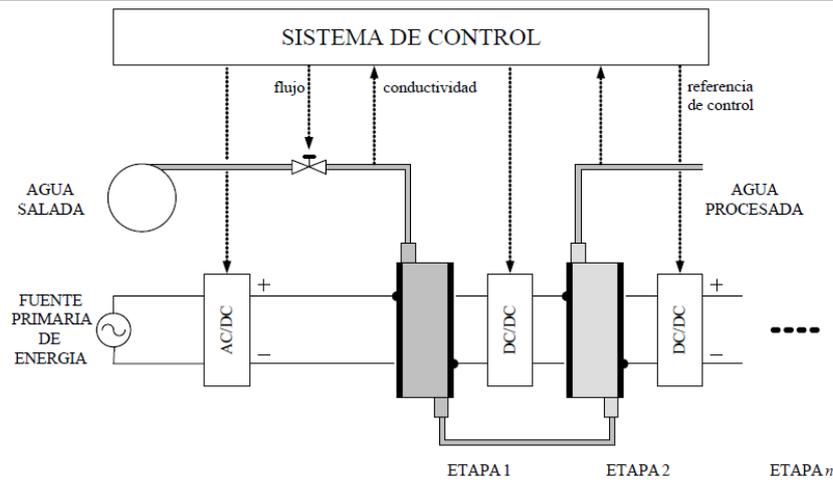


Fig. 1.2. Sistema de desalinización

El estudio y transferencia tecnológica a la empresa de la deionización capacitiva se ha planteado a través de la ejecución de las siguientes actividades:

A1.- Revisión de los últimos avances en deionización capacitiva

Se realizará una revisión de las últimas publicaciones científicas de ámbito internacional para seleccionar aquellos avances significativos en la tecnología CDI que puedan incorporarse a los procesos de desalación.

A2.- Identificación de los materiales de carbono a través de sus características físicas y eléctricas

Se persigue con esta actividad clasificar los materiales de carbono utilizados en función de su conductividad, superficie efectiva, coste, etc. A partir de esta clasificación se podrá decidir cual se adecua mejor al proceso de desalinización.

A3.-Definición geométrica de la celda desalinizadora

La geometría de la celda desalinizadora es un aspecto clave puesto que condiciona sus propiedades eléctricas y de almacenamiento energético. Buscar una geometría que reduzca las pérdidas eléctricas y facilite la movilidad selectiva de los iones es indispensable para mejorar las características de esta tecnología. Ambas características contribuirán a reducir el consumo energético y optimizarán el proceso de retención de los iones en los electrodos de carbón nanoporoso.

A4.-Modelado eléctrico de la celda desalinizadora

Para simplificar el diseño y control de las etapas desalinizadoras es necesario disponer de un modelo eléctrico de la celda desalinizadora. Dicho modelo permitirá simular el comportamiento eléctrico de la celda junto con la etapa de potencia encargada de la recuperación energética. De las simulaciones con ambos elementos incorporados se obtendrá el balance energético global, corrientes demandadas durante el proceso de desalinización, así como las tensiones presentes. A partir de esta información se puede plantear los aspectos constructivos tanto del circuito de potencia como de la celda desalinizadora.

A5.-Análisis del sistema de potencia encargada de la recuperación energética

Se estudiarán las topologías electrónicas de potencia que pueden adaptarse a las características de las celdas desalinizadoras para realizar el trasvase energético entre dos de ellas, con el objetivo de minimizar el consumo eléctrico externo, gracias a la reutilización de la energía almacenada en cada celda durante el proceso de desalinización.

A6.-Estudio de la estrategia de control del sistema de potencia para la recuperación energética.

La etapa de potencia conectada entre dos celdas desalinizadoras para la transferencia energética entre ambas debe adaptarse a las condiciones de salinidad del agua. En este sentido hay que determinar que parámetros son los adecuados para definir el valor de las corrientes en el circuito electrónico que minimicen las pérdidas eléctricas durante el proceso de transferencia. La correcta adecuación del modo de trabajo del convertidor electrónico es un aspecto fundamental para optimizar el rendimiento energético del sistema de desalinización completo.

2. Actividades realizadas

A continuación se describen los trabajos realizados en cada una de las actividades descritas:

2.1 Revisión de los últimos avances en deionización capacitiva

Los trabajos realizados recientemente se centran en mejorar los materiales de carbono empleados como recubrimiento de los electrodos de la celda desalinizadora y en conseguir que el proceso de desalinización sea continuo. Se plantean dos objetivos claramente diferenciados, por un lado incrementar la superficie efectiva de los electrodos para aumentar la capacidad de almacenamiento de la misma. Y por otra parte se pretende que el proceso de desalinización no requiera etapas de limpieza que pueden ralentizar la producción de agua dulce.

Si bien es cierto que ambos elementos son claves para conseguir una tecnología competitiva hay un aspecto que no se ha analizado con suficiente profundidad en la bibliografía consultada, y es la ejecución del proceso de recuperación energética. Este aspecto será analizado en mayor profundidad posteriormente.

Los trabajos relativos al desarrollo de los electrodos se centran fundamentalmente en la obtención de materiales de carbono con elevada superficie efectiva. En este sentido son muchas las aportaciones realizadas, aunque se pueden destacar los materiales que se indican:

- Aerogeles [1],[2]
- Electrodos basados en nanotubos de carbono [3],[4],[5]
- Carbón nanoporoso [6],[7],[8],[9],[10],[11]
- Grafeno [12],[13],[14],[15]

Alguno de los trabajos publicados en los que se utilizan carbones basados en aerogels buscan estructuras tridimensionales porosas [16] en este caso orientadas al desarrollo de supercondensadores. Estas estructuras consiguen una capacidad efectiva de 350F/g. manejando 1 A/g (fig. 8,9) .

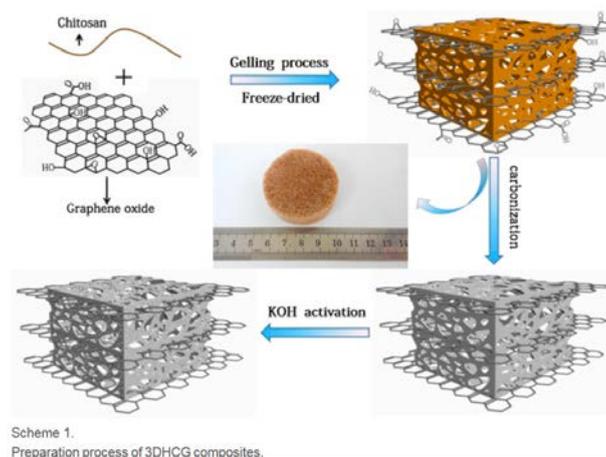


Fig. 2.1. Estructura basada en composite carbón/grafeno

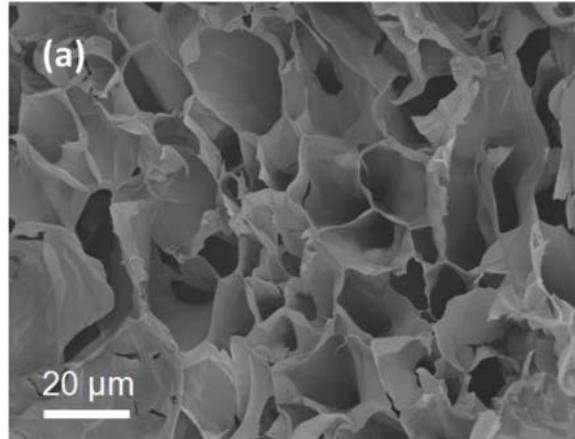


Fig. 2.2. Composite carbón/grafeno al microscopio electrónico

Otros materiales que están siendo estudiados para la formación de los electrodos en la celda desalinizadora son los nanotubos de carbono. Se considera que los nanotubos de carbono pueden mejorar la conductividad del electrodo al tiempo que proporcionan estabilidad y una elevada superficie efectiva [5], aunque como se verá los valores de superficie obtenidos (370 m²/g) se encuentran por debajo de los alcanzados con los carbones nanoporosos.

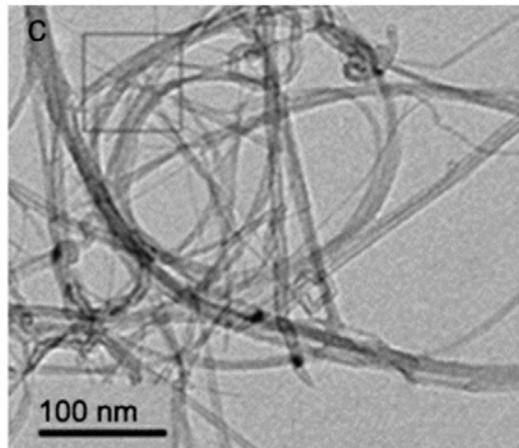


Fig. 2.3. Nanotubos de carbono

Una estructura similar se presenta en la referencia [17]. El material empleado consta de nanofibras formando un algodón de carbono. Este material presenta un área efectiva muy elevada 2680 m²/g. con una capacidad efectiva de 120 F/g. sin embargo no se menciona información alguna respecto a su conductividad. Este tipo de material muestra un interés especial cuando se pretende realizar una estructura de celda desalinizadora 3D en la que el agua salada atraviesa los electrodos.

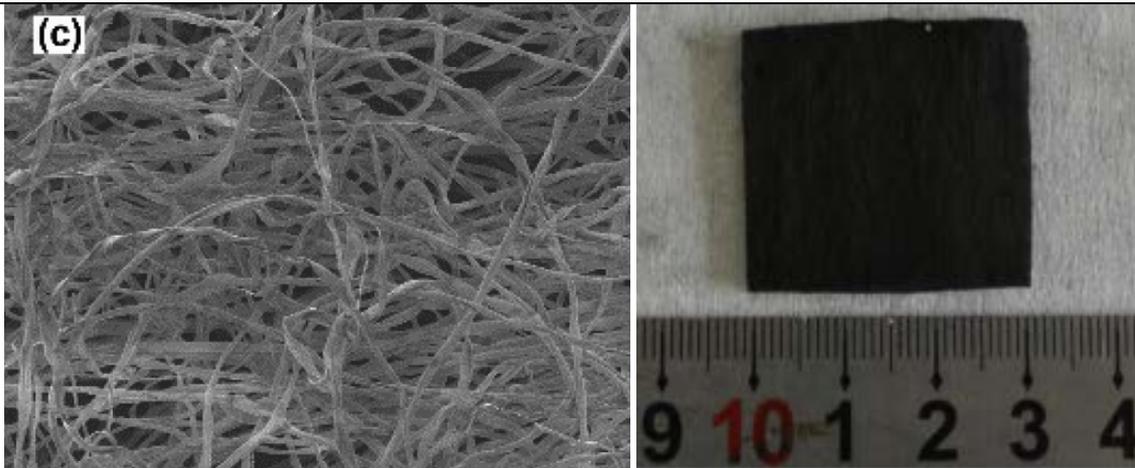


Fig. 2.4 Fibras de carbono a modo de algodón

Los carbones activados son los más extendidos para este tipo de aplicaciones por mostrar una buena conductividad al tiempo que la superficie efectiva que presentan es la mayor de los materiales que actualmente se emplean $3338\text{m}^2/\text{g}$ [7].

El grafeno [14] es otro de los materiales que recientemente se están empleando en la construcción de los electrodos. Presentan también una buena conductividad ($21\ \Omega\cdot\text{cm}$) aunque su área efectiva no es muy elevada $464\text{m}^2/\text{g}$ y su capacidad específica toma valores de $149\text{F}/\text{g}$. En los ensayos realizados las nano hojas de grafeno mostraron una eficiencia en la retención de sal del 83% con una capacidad de electroadsorción de $8.6\text{mg}/\text{g}$

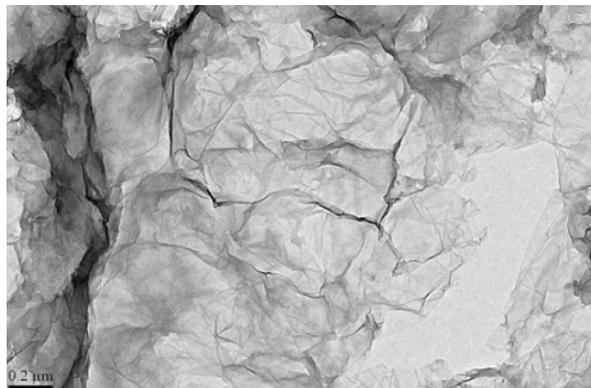


Fig. 2.5 Nano hojas de grafeno

Aunque uno de sus aspectos fundamentales es la eliminación de sales disueltas en agua, también conviene destacar la capacidad de eliminar otro tipo de iones contaminantes como arsénico y otros metales pesados $\text{Cd}(2+)$, $\text{Pb}(2+)$, y $\text{Cr}(3+)$.

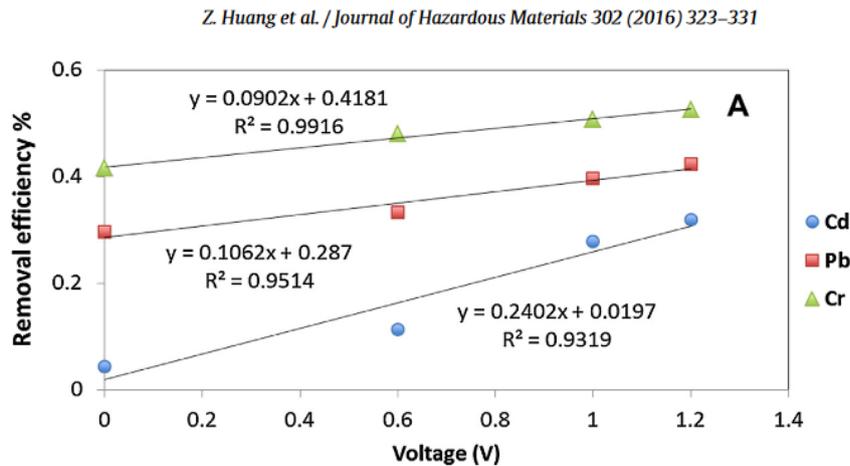


Fig. 2.6. Resultados obtenidos de la publicación: “Individual and competitive removal of heavy metals using capacitive deionization” Zhe Huang.

Respecto a desarrollar un proceso continuo de desalinización que no requiera etapas de limpieza cuando se alcanza la saturación de los electrodos, la referencia más importante se centra en la utilización de electrodos basados en suspensión de partículas de carbono, que se encargan de retener y transportar los iones de la sal a lo largo de la celda desalinizadora [31]. En este caso el propio electrodo pasa de ser algo estático a un elemento dinámico que transporta cargas generando al final de la celda desalinizadora dos flujos de agua: uno desalinizada y otro con el concentrado de sales “salmuera”. El principal inconveniente de este método consiste en la dificultad para aprovechar la energía almacenada en la celda desalinizadora. Este tipo de estructuras serán comentadas con mayor detalle en el apartado 2.3.

Esta tarea busca la identificación de los últimos avances obtenidos en el ámbito de la tecnología CDI y después de la revisión bibliográfica realizada se considera que la tarea ha sido ejecutada al completo.

2.2 Identificación de los materiales de carbono a través de sus características físicas y eléctricas

Las características que se identifican como fundamentales para un material con el que se van a construir los electrodos de una celda desalinizadora basada en deionización capacitiva son:

- Buena conductividad eléctrica
- Elevada superficie efectiva
- Minimizar el contenido de grupos funcionales que reaccionen químicamente con los iones presentes en la disolución

En el apartado introductorio se han descrito algunas de las publicaciones más relevantes en las que se hace referencia a los materiales empleados para la generación de electrodos de carbono.

Se observa una tendencia a la utilización de materiales basados en nanotubos de carbono y grafeno por sus características de estabilidad y buena conductividad aunque ambos adolecen de una menor superficie efectiva si los comparamos con los carbones nanoporosos.

Aunque en todas las publicaciones se hace referencia al grado de adsorción del material de carbono, son pocas las que inciden en la problemática que aparece durante los procesos de limpieza y recuperación. Este proceso implica la eliminación de los iones que han sido atrapados en los poros del electrodo durante el proceso de descarga de la celda desalinizadora.

La descarga de la celda conlleva la eliminación del campo eléctrico que fija los iones a la superficie del electrodo, y por lo tanto al quedar liberados de la fuerza electrostática que los une a la superficie del electrodo, idealmente

volverían al caudal circulatorio formando la salmuera.

En la práctica este proceso no se realiza fácilmente ya que los iones que han penetrado a través de los mesoporos del carbono, a pesar que no verse atraídos por ningún campo eléctrico, quedan confinados en dichos mesoporos sin poder alcanzar el caudal de agua que circula entre los electrodos.

La problemática de la eliminación y limpieza de los electrodos aún no ha sido totalmente resuelta y constituye uno de los temas de investigación más importantes en la tecnología CDI.

Actualmente la solución propuesta más eficiente pasa por la utilización de membranas iónicas [18]

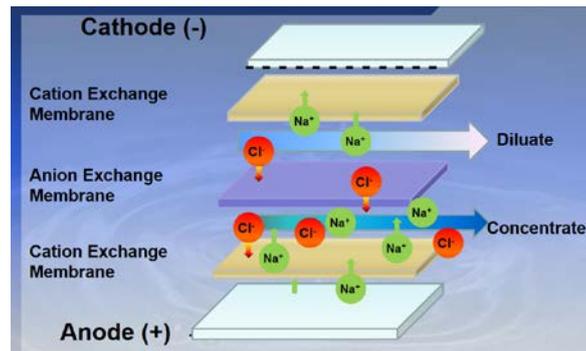


Fig. 2.7 Membranas iónicas en celdas de deionización capacitivas

Estas membranas permiten el paso de los iones Cl^- hacia el electrodo positivo y los Na^+ hacia el negativo durante el proceso de retención de la sal. Cuando desaparece la tensión externa aplicada al electrodo, sin la presencia de una membrana selectiva aparece un intercambio de cargas tanto positivas como negativas en la doble capa (fig 2.8b), mientras que si incorporamos una membrana (fig.2.8c) solamente las cargas positivas atraviesan la membrana, impidiendo a las cargas negativas alcanzar la superficie del electrodo. Este fenómeno se hace más patente cuando se invierte la polaridad en los electrodos para facilitar la repulsión de los iones retenidos impidiendo la adsorción de los iones de signo contrario presentes en la solución salina. De esta forma se consiguen mayores eficiencias (fig 2.9).

La solución de utilizar membranas es muy efectiva en cuanto a la mejora del proceso de desorción pero introduce otro tipo de inconvenientes, como son el incremento del coste y mantenimiento de los electrodos, así como una mayor resistencia eléctrica de la celda. Es por ello que la eliminación de la membrana, manteniendo las características de adsorción/desorción conseguidas con membranas es objeto de investigación.

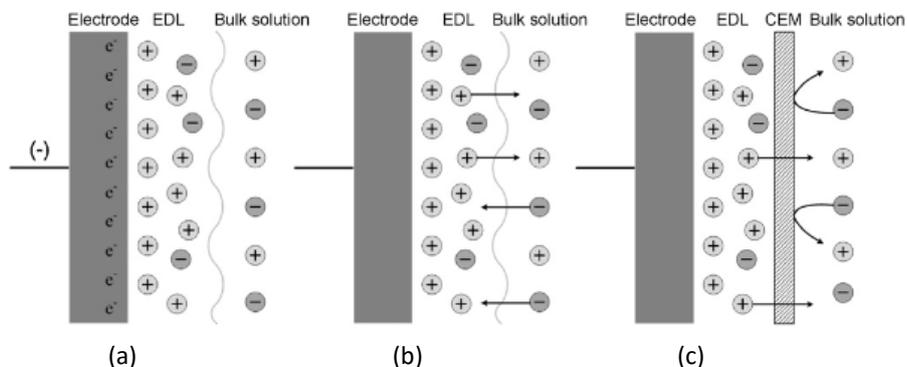


Fig. 2.8 Adsorción/desorción en una membrana iónica

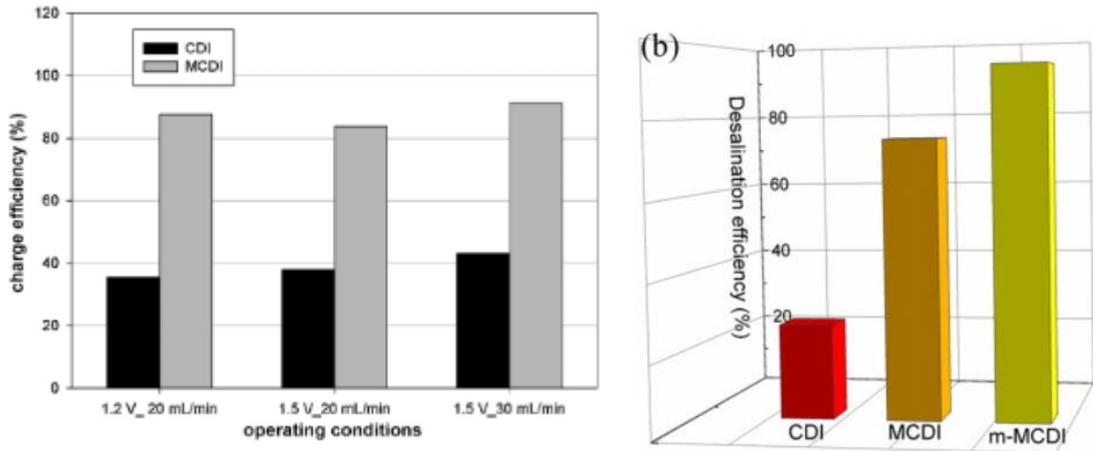


Fig. 2.9 Eficiencia de carga con CDI, MCDI y m-MCDI [19]

La producción de nuevos materiales que faciliten la eliminación de los iones queda patente en alguno de los artículos que se citan a continuación.

Una estrategia similar a la incorporación de membranas, se consigue mediante el dopado superficial del electrodo con cargas, creando un campo inicial sin necesidad de la aplicación de campos externos. Estos iones con los que se ha dopado el electrodo se encargan de atraer electrostáticamente los iones Cl^- y Na^+ durante el proceso de desalinización. Posteriormente para realizar la limpieza de los electrodos se aplica un campo externo que repele los iones Cl^- y Na^+ volcándoles nuevamente al flujo de agua [20].

Aunque la técnica es ingeniosa no se mencionan valores de capacidad efectiva, indicándose valores de retención de sal de 1.7mg/g .

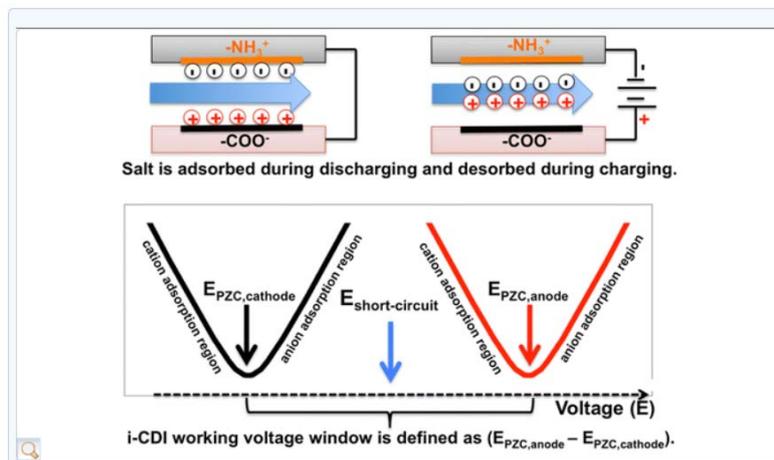


Fig. 2.10 Electrodo previamente polarizados

En otros casos la limpieza se realiza mediante la utilización de un tanque con un fluido ácido específico [21]. También se plantea la utilización de telas de carbón activado [22] que presentan elevada superficie efectiva 1200m²/g, lo que se traduce en una capacidad efectiva de 75F/g.

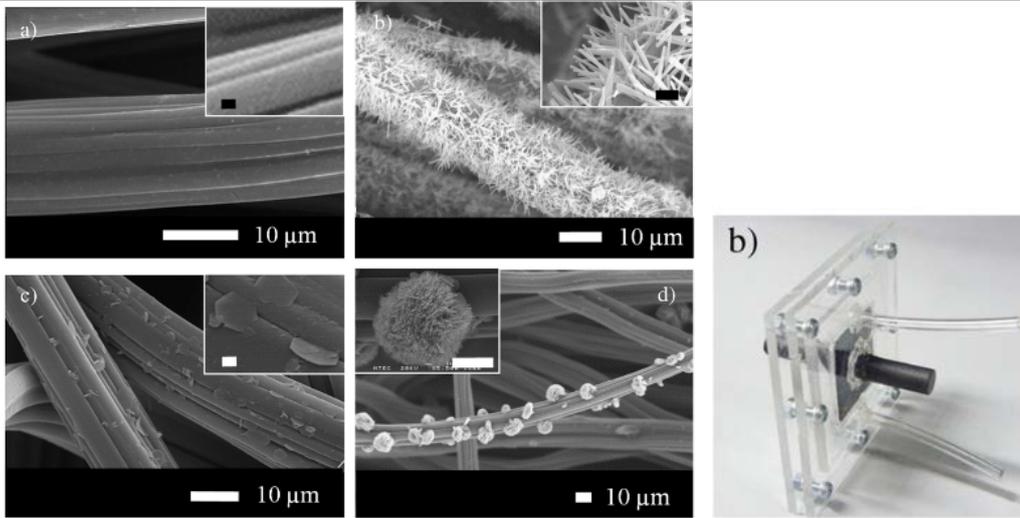


Fig.2.11 Tela de carbón activado y celda experimental

Estas telas son manipuladas superficialmente incorporando nanopartículas con diferentes geometrías para posteriormente analizar su capacidad de adsorción (fig. 2.11)

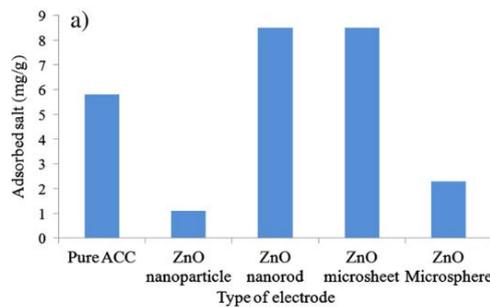


Fig.2.12 Adsorción de sal en telas de carbón activado

A modo de resumen se puede observar en la tabla adjunta algunos de los materiales empleados en los electrodos de las celdas desalinizadoras y sus propiedades [23], [8]

A.G. El-Deen et al. / Desalination 344 (2014) 289–298

Table 1
Comparison of capacity and desalination performance of different entire CDI electrode materials recently published.

Materials	Capacity (F/g)	Salt removal efficiency (%)	Applied voltage (V)
Mesoporous carbon	87	50.7	1.2
OMC/CNT	108.41	79.4	1.2
MnO ₂ /nanoporous carbon	204	81.5	1.2
Graphene	149	83.4	2
GE/MC	40	88.8	2
Graphene/CNT	68	77.1	2
HCNFs	222	86.03	1.2
MC-CNFs	237	89.04	1.4
GNS@MnO ₂ sandwich	292	92.9	1.2

En esta tarea se han identificado los distintos materiales disponibles actualmente para la realización de los electrodos de carbono, así como sus características especialmente el área efectiva ya que determina la cantidad de iones que pueden retener. Se considera la actividad finalizada con un grado de consecución del 100%.

2.3 Definición geométrica de la celda desalinizadora

La geometría más utilizada en el diseño de celdas desalinizadoras se basa en el apilamiento de electrodos de carbono.

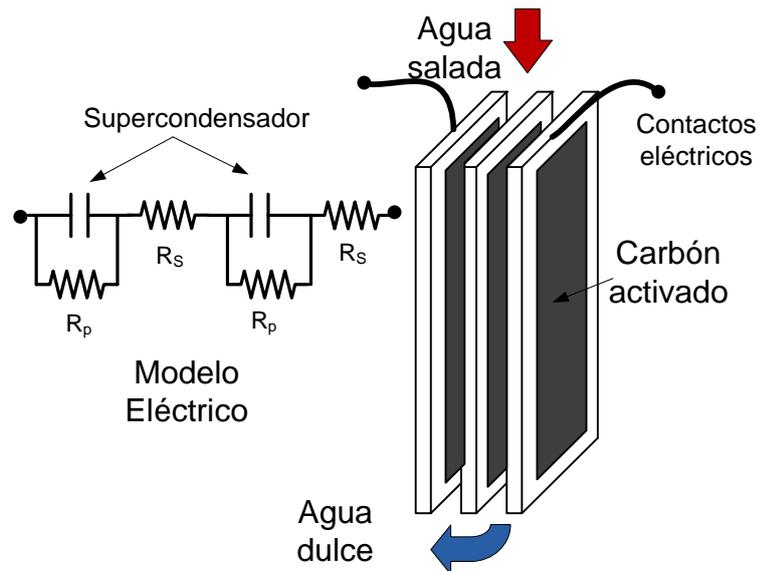


Fig.2.13 Celda CDI junto a su modelo eléctrico equivalente

La estructura final se asemeja a varios supercondensadores conectados en serie, donde la suma de las resistencias serie de cada dos electrodos será la resistencia serie equivalente de toda la estructura. De igual forma la suma de las resistencias paralelo dará lugar a la resistencia paralelo equivalente de toda le estructura.

Ambos elementos han de ser caracterizados adecuadamente ya que una gran parte de las pérdidas energéticas van a deberse a su presencia. Interesa por lo tanto tener resistencias paralelo elevadas mientras que la resistencia serie ha de ser lo más pequeña posible.

Un ejemplo de planta desalinizadora con la estrategia de apilamiento mencionada la encontramos en la figura 20, está siendo utilizada en Wilora Australia. [24].



Fig. 2.14. Prototipo de planta CDI. La limpieza se realiza con ácido cítrico 0.01M/l +hidróxido sódico 0.01M/l (para limpieza de material orgánico) en un volumen de 20 litros respectivamente [24], [25].

Siguiendo una estructura similar tenemos las celdas que incorporan membranas catiónicas y aniónicas para facilitar la desorción de los iones durante el proceso de limpieza.

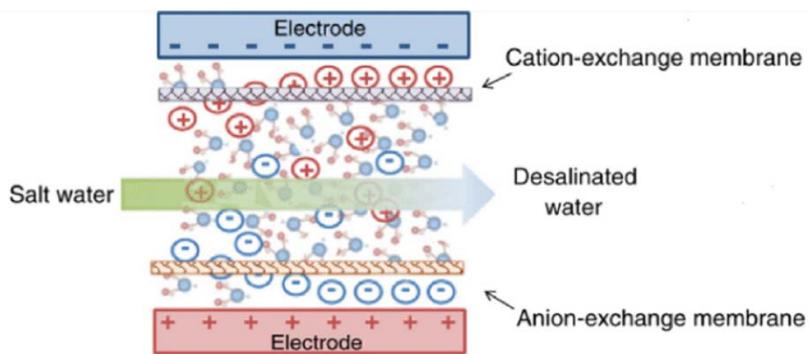


Fig. 2.15. Electrodo separados por membranas aniónicas y catiónicas.

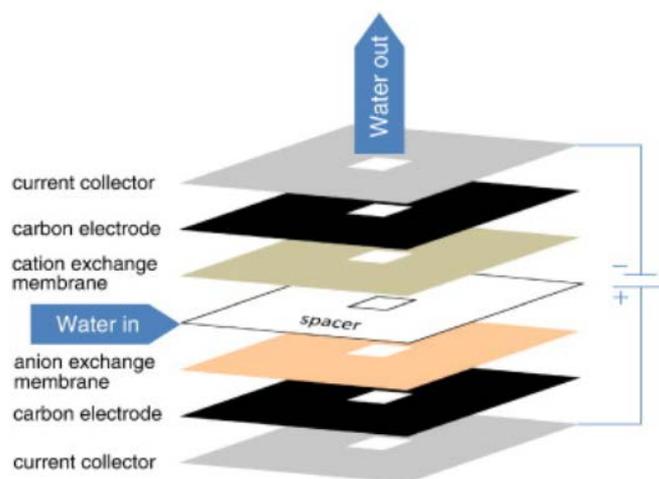
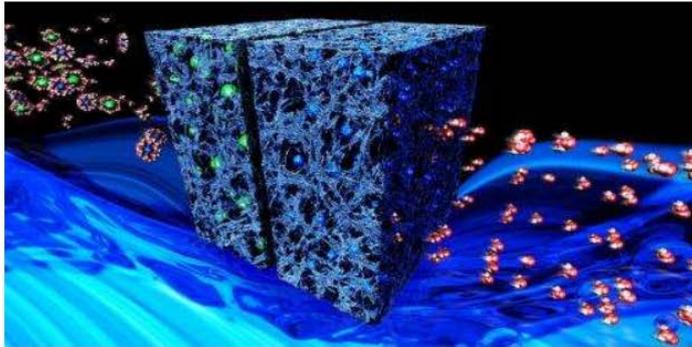


Fig. 2.16. Apilado de electrodos separados por membranas aniónicas y catiónicas [26].

Como se observa en las figuras previas, la estructura tradicional plantea el paso del agua salada entre los electrodos, otra posibilidad consiste en hacer pasar a través del material de carbono el agua salada [27].



Water flows through the micropores of two electrodes, leaving behind salt ions (sodium and chlorine) in the electrode's nanopores. Image credit: Suss, et al. ©2012 The Royal Society of Chemistry

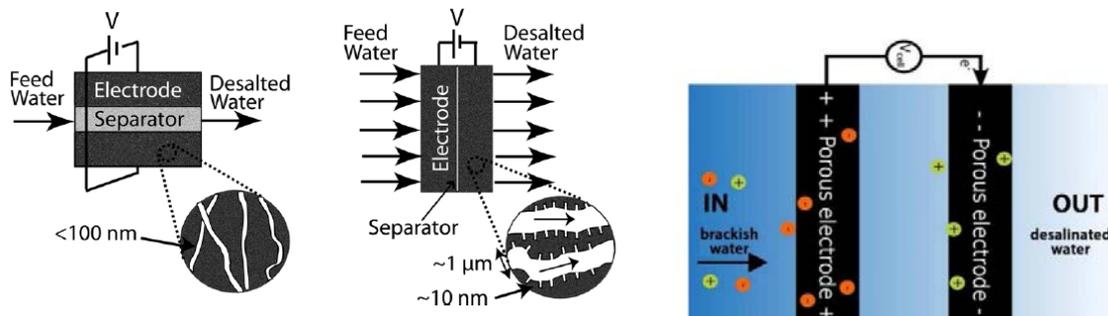


Fig. 2.17. Electrodo “Flow through” (FTE).

Esta arquitectura permite una reducción significativa en el tiempo necesario durante el proceso de desalinización, siendo el material empleado en los electrodos aerogel de carbono. Estos materiales presentan tamaño de poro tanto en la escala micrométrica como nanométrica lo que se traduce en una baja resistencia y elevada capacidad específica ($>100\text{F/g}$). La tasa de adsorción alcanza 1mg de NaCl por gramo de aerogel y por minuto. Siguiendo una estrategia similar la bibliografía muestra electrodos basados en suspensiones de partículas de carbono [28].

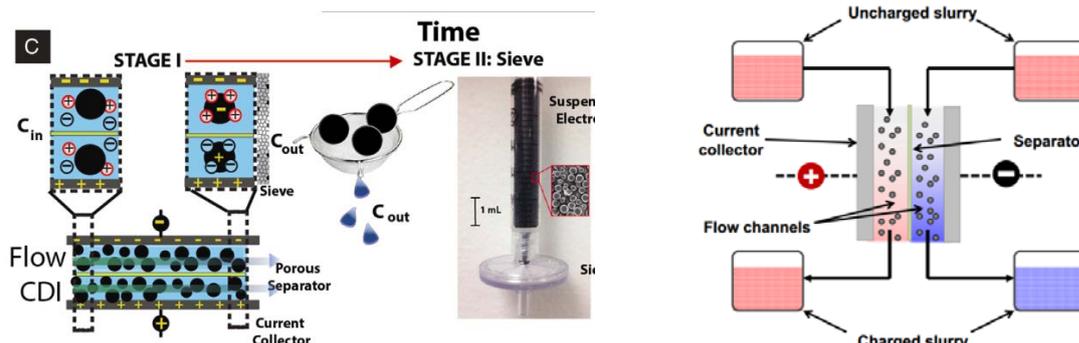


Fig. 2.18. Electrodo basado en suspensiones de partículas de carbón

Durante la etapa I el agua salada atraviesa las partículas de carbón quedando retenidos los iones de Cl^- y Na^+ . Gracias a la polarización aplicada y debido a la presencia de un separador, se tendrá un concentrado de iones positivos en una parte de la celda y otro concentrado de iones negativos separados del anterior. Este proceso continuará hasta que se alcanza la saturación del material. Para la regeneración de los electrodos (etapa II) se propone la mezcla de ambos concentrados, perdiéndose la posibilidad de recuperar parte de la energía puesta en juego. El material utilizado muestra una capacidad efectiva de 92F/g con una eficiencia de adsorción del 68% [29].

Nuevas estructuras de celdas desalinizadoras plantean la utilización de electrodos fluidos “flow electrode” dando lugar a la tecnología FCDI [30]. Su principio de funcionamiento se basa en hacer circular las partículas de carbón a

medida que se van cargando por la presencia de los iones Cl^- y Na^+ presentes en el agua salada. Los electrodos pasan de ser algo estático por los que circula el agua salada, a ser un elemento dinámico que transporta las cargas a lo largo de la celda desalinizadora [31].

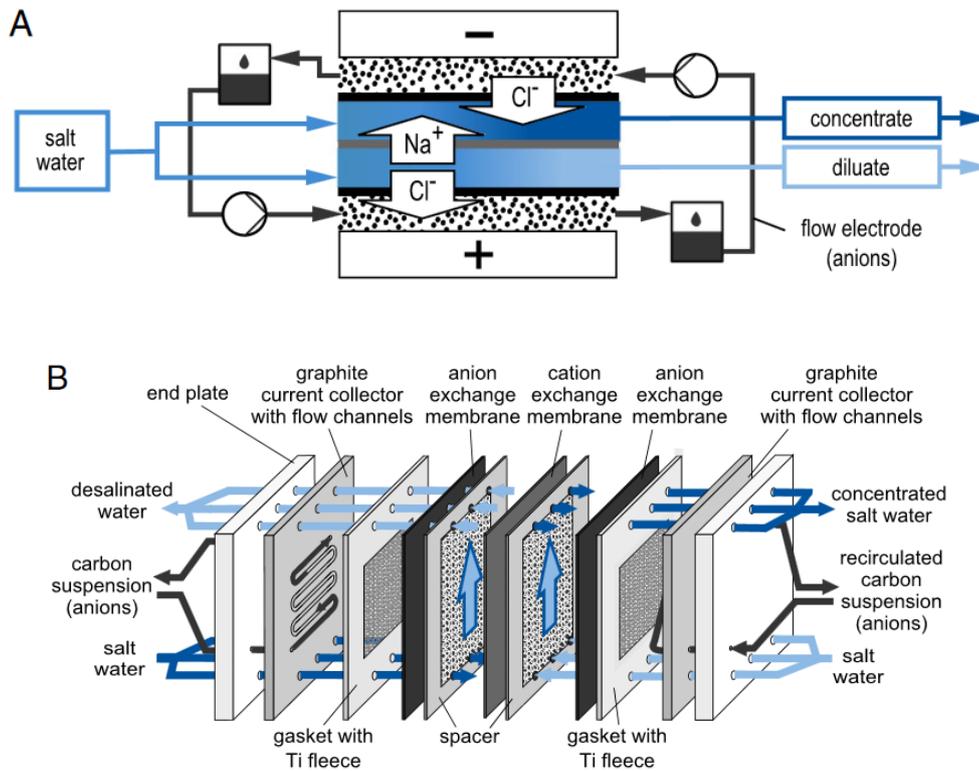


Fig. 2.19. Celda basada en FCDI

Se calcula una recuperación del 87% de agua, con una adsorción de sal de $260\text{mg/g}_{\text{carbón seco}}$. Las pruebas han sido realizadas con concentraciones de sal de 1g NaCl/l . Aunque sistema presenta unos resultados muy prometedores plantea el problema de la recuperación energética.

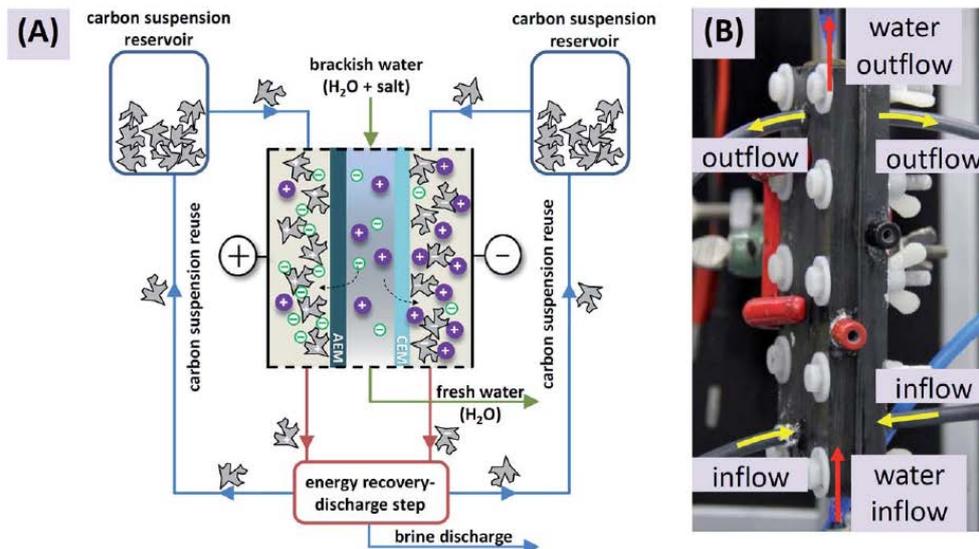


Fig. 2.20. Celda basada en FCDI con recuperación energética

Los trabajos en esta línea han dado como resultado la incorporación de un bloque adicional de recuperación energética basado en la diferencia de salinidad de dos fluidos [32], [33]. Para ello es necesaria la inyección de CO_2 como se observa en la figura 2.21. Si bien es cierto que la publicación referenciada [32] menciona el sistema de recuperación energética son muchas las incógnitas que no son desveladas y que requieren un estudio en mayor profundidad. Los resultados mostrados han sido realizados siempre con concentraciones de sal muy bajas 25, 50, 150 mM.

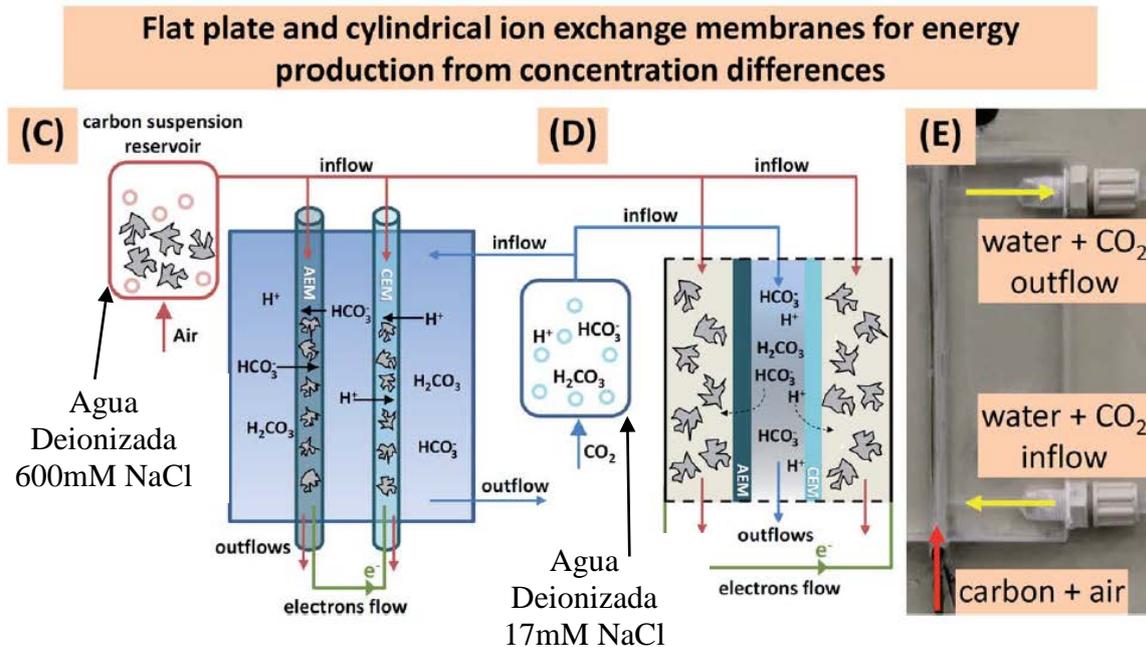


Fig. 2.21. Celda con membranas de intercambio iónico para la producción de energía a partir de diferentes concentraciones.

La utilización de materiales nanoestructurados aunque de fabricación más compleja se plantea como una alternativa también eficaz no solo en el proceso de retención de sal sino en el limpieza y eliminación de sal [34] [35].

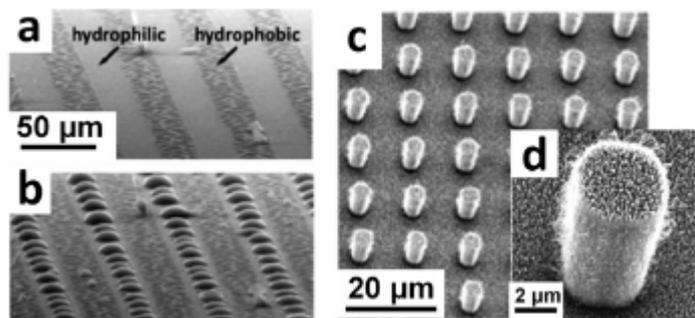


Fig. 2.22. Materiales nanoestructurados para desalinización

Estas estructuras mantienen una elevada superficie efectiva y permiten con mayor facilidad el retorno de los iones al flujo acuoso cuando se elimina la tensión aplicada a los electrodos durante el proceso de limpieza, gracias a no estar confinados en el interior de mesoporos. No se han encontrado ensayos prácticos ni bibliografía en que se incorporen como electrodos para la tecnología CDI, por lo que se abre una nueva línea de investigación relacionada con la fabricación de electrodos 3D basados en materiales nanoestructurados.

Mostradas todas las alternativas constructivas de las celdas desalinizadoras, se considera haber completado el

grado de cumplimiento previsto para esta tarea.

2.4 Modelado eléctrico de la celda desalinizadora

Una vez definidas las posibles estrategias para construir la celda desalinizadora es necesario caracterizar su comportamiento y definir un modelo eléctrico que permita determinar los balances energéticos, no solo de la celda sino del sistema completo donde se incorpora también el equipo electrónico encargado de la recuperación energética.

Todos los sistemas CDI propuestos en la bibliografía tienen un comportamiento similar al de un supercondensador. Aunque existen modelos complejos en los que se caracteriza el tipo de poro de los materiales utilizados, se ha optado por un modelo eléctrico donde los parámetros característicos del supercondensador son básicamente la resistencia serie R_s , la resistencia paralelo R_p y su capacidad efectiva C . Estos tres parámetros dependerán del tipo de material empleado en los electrodos, de la concentración de sal disuelta y de la geometría del sistema.

Para calcular su valor se recurre a un ensayo en el que se inyecta corriente constante a la celda desalinizadora, la cual se cargará progresivamente siguiendo una evolución lineal.

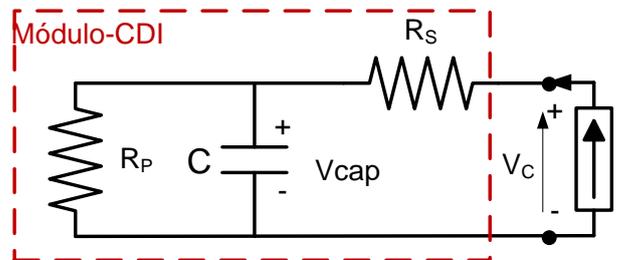


Fig. 2.23. Determinación de los parámetros eléctricos de la celda CDI

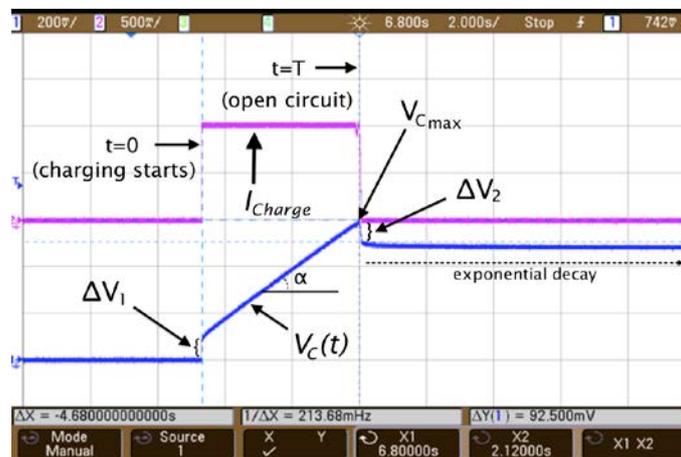


Fig. 2.24. Evolución de la corriente y tensión en la celda CDI durante el proceso de carga a corriente constante

Si suponemos el comportamiento capacitivo de la celda, la evolución de la tensión ante una carga a corriente constante (I_{carga}) estará definida exclusivamente por su capacidad, y de la pendiente de la evolución de la tensión se podrá obtener dicho valor sin más que utilizar la fórmula:

$$C = \frac{I_{carga}}{tg(\alpha)} \quad (1)$$

En los instantes en los que o bien comienza la inyección de corriente o cuando se desconecta la fuente de corriente, se identifican dos escalones debidos a la presencia de la resistencia serie que puede ser determinada

con la expresión:

$$R_s = \frac{\Delta V_1}{I_{carga}} \quad (2)$$

Finalmente si desconectamos la fuente de corriente y dejamos la celda aislada la tensión que soporta se reducirá progresivamente debido a la disipación energética presente en la resistencia paralelo R_p . Esta evolución de la tensión sigue una ley exponencial decreciente característica de cualquier condensador, en la que interviene la resistencia paralelo R_p y el valor de la capacidad C . Si aproximamos la evolución de la tensión en la celda después del tiempo T por la expresión (3) y conocido el valor de C gracias a (1) se podrá determinar el valor de R_p .

$$V_{descarga}(t) = V_{Cmax} \cdot e^{-t/R_p \cdot C} \quad (3)$$

Estos parámetros (R_s , R_p , C) son función de la geometría de la celda de la salinidad y de las propiedades eléctricas de los materiales empleados en la fabricación de los electrodos. Las publicaciones relativas a la aplicación de nuevos materiales en la construcción de las celdas desalinizadores se centran en caracterizar el material desde el punto de vista de la superficie y capacidad efectiva obtenida, pero no tienen en cuenta su comportamiento eléctrico cuando están interaccionando con otros electrodos en el interior de la celda.

En el prototipo desarrollado mediante electrodos de grafito recubiertos con carbón nanoporoso de la marca NORIT, se caracterizó la celda para distinto número de electrodos, separación entre ellos y concentración de sal obteniéndose una notable variación en los resultados de R_s , R_p , C .

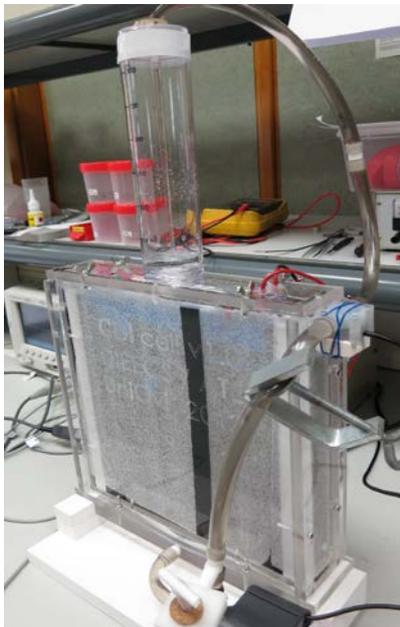


Fig. 2.25. Celda CDI desarrollada construida a partir de electrodos de grafito recubiertos con carbón nanoporoso

	2 Electrodos			3 Electrodos			4 Electrodos		
	d[mm]			d[mm]			d[mm]		
	0.85	1.35	1.85	0.85	1.35	1.85	0.85	1.35	1.85
M	Capacidad – [F]								
0.06	33.9	36.4	36.0	15.7	17.7	17.5	12.3	13.1	13.1
0.1	41.6	39.4	37.5	19.2	19.7	19.1	14.1	14.7	14.8
0.3	44.4	43.1	41.8	21.6	21.9	21.5	16.5	16.8	16.1
0.6	46.9	45.1	44.8	22.8	23.1	22.6	18.1	17.8	17.2
M	Resistencia Serie – [Ω]								
0.06	0.047	0.073	0.093	0.099	0.113	0.168	0.121	0.163	0.248
0.1	0.038	0.050	0.079	0.064	0.081	0.114	0.081	0.114	0.171
0.3	0.024	0.029	0.038	0.035	0.047	0.057	0.046	0.052	0.078
0.6	0.019	0.024	0.028	0.028	0.028	0.041	0.030	0.039	0.047
M	Resistencia Paralelo – [Ω]								
0.06	39.6	44.8	47.9	57.4	69.4	82.6	64.4	72.9	81.8
0.1	34.5	43.8	55.6	49.7	59.0	73.8	56.8	72.0	69.7
0.3	31.9	38.7	52.7	42.5	43.9	52.7	45.6	43.5	43.1
0.6	33.0	37.1	44.2	38.5	37.3	39.5	36.9	33.5	36.0

Tabla 2. Determinación de Rs, Rp, C para distintos valores de distancia entre electrodos “d”, número de electrodos “n” y concentración molar de sal “M”.

Con esta información se puede utilizar el modelo eléctrico de celda, propuesto en la figura 2.23, en programas de simulación electrónica junto con el convertidor encargado de extraer la energía almacenada en dicha celda y evaluar el balance energético durante la transferencia energética tanto en los procesos de carga como descarga.

En general se observa una reducción casi exponencial de la resistencia serie al aumentar la concentración de sal hasta 0.3M, posteriormente si se sigue aumentando la concentración hasta 0.6M, aunque la reducción continúa siendo importante no tanto como en el primer intervalo.

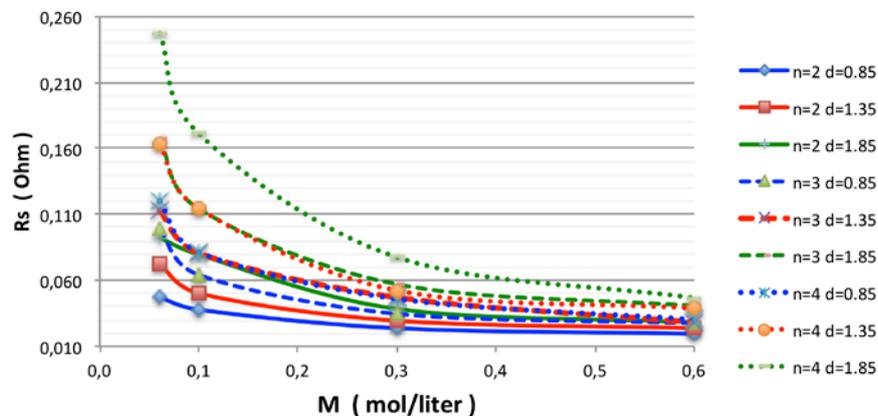


Fig. 2.26. Reducción de la resistencia serie Rs con la concentración molar de sal “M”, para un número de electrodos n=2, 3, 4 y distancia entre ellos d=[0.85, 1.35, 1.85mm]

Si nos fijamos en la resistencia paralelo del módulo se observa un aumento de dicho parámetro con el número de electrodos. Hay que tener en cuenta que valores bajos de Rp provocan la descarga de la etapa desalinizadora impidiendo el aprovechamiento de la energía almacenada. Por otra parte obliga a la utilización de corrientes de descarga mayores para minimizar el tiempo empleado en la transferencia energética entre módulos, y es decir

minimizar la auto descarga. Corrientes de descarga mayores ocasionan incrementar las pérdidas en conducción debidas a R_s .

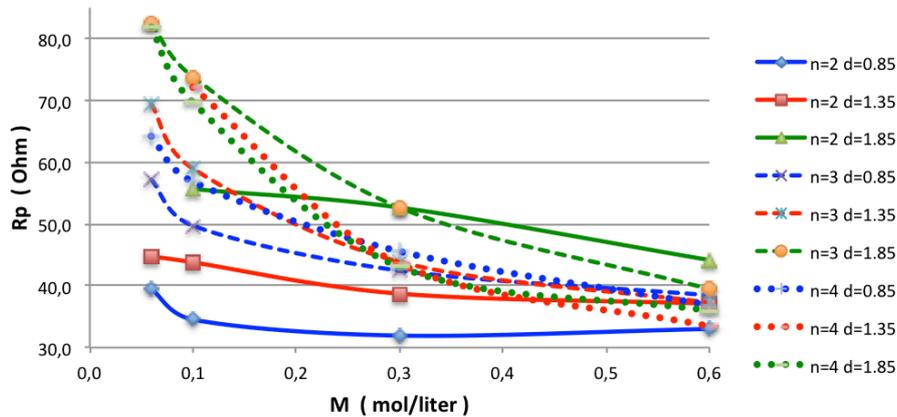


Fig. 2.27. Evolución de la resistencia paralelo R_p con la concentración molar de sal "M", para un número de electrodos $n=2, 3, 4$ y distancia entre ellos $d=[0.85, 1.35, 1.85\text{mm}]$

En cuanto a la capacidad, puesto que está formada por la realización de la doble capa [36] en cada uno de los electrodos no presenta una variación importante con la distancia entre los electrodos ni con la concentración de sal. El único parámetro que tiene un peso importante en la capacidad efectiva es el número de electrodos que componen la celda desalinizadora.

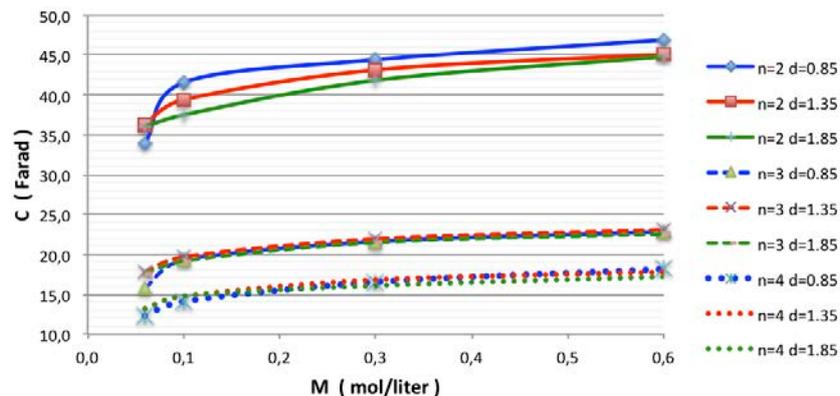


Fig. 2.28. Evolución de la capacidad C con la concentración molar de sal "M", para un número de electrodos $n=2, 3, 4$ y distancia entre ellos $d=[0.85, 1.35, 1.85\text{mm}]$

En conclusión uno de los objetivos que se persiguen en el diseño de la etapa deionizadora es disponer de elevada resistencia paralelo junto con baja resistencia serie, para evitar la autodescarga y las pérdidas en conducción. Para cumplir este objetivo es necesaria una correcta pasivación de los electrodos que evite la oxidación de los mismos, reduciéndose la superficie de contacto la capa de carbón activado.

Por otra parte es necesaria la adaptación de la corriente de carga/descarga durante el proceso de transferencia energética ya que los parámetros característicos de la celda (R_s, R_p, C) van evolucionando con la concentración de NaCl presente en el agua.

Esta problemática recae en el diseño de la estrategia de control de la etapa de potencia encargada de la carga (proceso de deionización) y descarga (proceso de limpieza) del módulo desalinizador. Para poder incorporar la evolución de los parámetros de la celda desalinizadora en el microcontrolador encargado de la gestión del proceso se han aproximado las curvas correspondientes a los parámetros R_s, R_p, C por polinomios. Esto permite calcular la energía disipada R_s y R_p mediante las expresiones:

$$E_{R_s}(d, n, M) = R_s(d, n, M) \cdot I_L^2 \cdot t = R_s(d, n, M) \cdot I_L \cdot C \cdot V_o \quad (4)$$

$$E_{R_p}(d, n, M) = \int_0^{t_p} \frac{[u_c(t)]^2}{R_p(d, n, M)} dt \quad (5)$$

El tiempo que dura la transferencia energética entre celdas se puede estimar mediante la ecuación:

$$t_D(d, n, M) = \frac{V_o \cdot C(d, n, M)}{I_L} \quad (6)$$

El rendimiento de la transferencia será igual al balance de pérdidas $E_T = E_{R_p} + E_{R_s}$ respecto a la energía inicial almacenada en la celda desde donde se quiere transferir la energía, la cual dependerá de su tensión.

$$\eta(d, n, M) = 1 - \frac{E_T(d, n, M)}{\frac{1}{2} \cdot C \cdot V_o^2} \quad (7)$$

A partir de las expresiones anteriores se puede calcular el rendimiento en función de la corriente de descarga y de parámetros geométricos como la distancia entre electrodos.

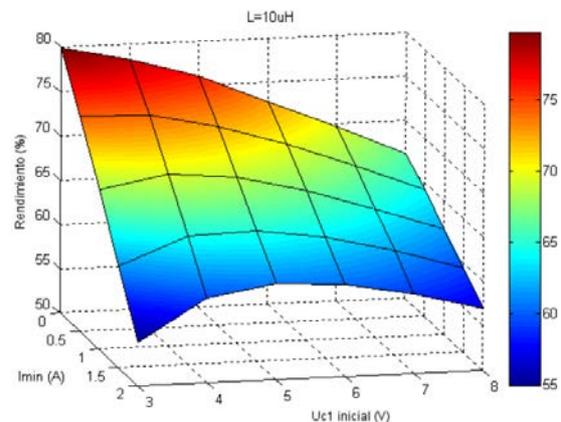
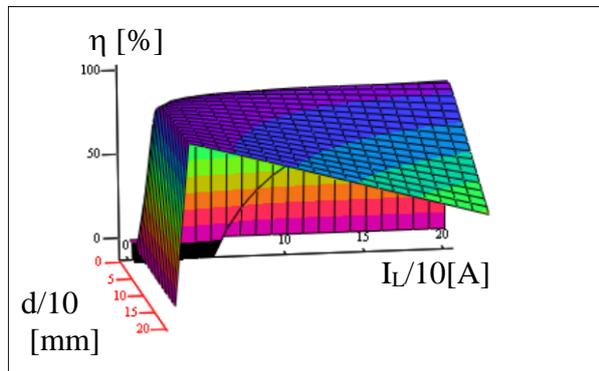


Fig. 2.29. Izda, estimación del rendimiento en función de la corriente de descarga y de la distancia entre dos electrodos con una concentración de las 0.6M. Dcha, cálculo del rendimiento en función de la corriente mínima en la bobina y de la tensión inicial de la celda

El método matemático propuesto a partir de la caracterización eléctrica de la celda desalinizadora es válido para cualquier estructura de electrodo y permite determinar en función de parámetros geométricos y de la concentración de sal la eficiencia del trasvase energético entre módulos.

Se considera completados los objetivos propuestos en la tarea obteniendo la consecución completa de la misma..

2.5 Análisis del sistema de potencia encargada de la recuperación energética

Independientemente del tipo de celda desalinizadora, cuando se alcanza la saturación de la misma se plantea la transferencia de la energía almacenada a una nueva celda para que continúe con el proceso de desalinización. Puesto que el modelo eléctrico de la celda es un condensador con una carga proporcional a los iones de Cl^- y Na^+ retenidos, el trasvase energético durante el proceso de limpieza implica la descarga del condensador equivalente sobre la celda que inicia el proceso de desalinización. Por otra parte la celda descargada recibirá la carga de la celda que entra en el proceso de limpieza, por lo que su tensión se incrementará hasta alcanzar la saturación.

Se tiene por lo tanto una celda que partiendo de su tensión máxima se descarga totalmente, y otra que partiendo de tensión cero se carga hasta su valor nominal.

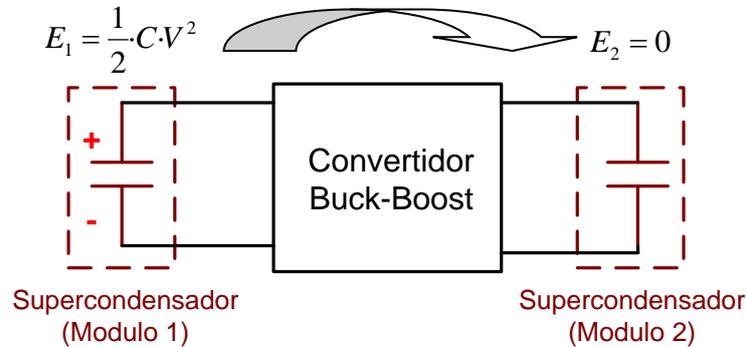


Fig. 2.30. Transferencia energética entre módulos desalinizadores

El equipo electrónico encargado de la transferencia tiene que ser capaz de elevar la tensión entrada/salida o reducirla en función del estado de carga de los módulos. Téngase en cuenta que la tensión del módulo 1 se reduce hasta alcanzar 0V mientras que el módulo 2 incrementa su tensión durante el proceso de transferencia.

Por otra parte ha de tener un comportamiento bidireccional, el flujo energético podrá ir del módulo uno hacia el dos o viceversa.

Con estas premisas y puesto que a priori no es necesario el aislamiento galvánico entre módulos, el convertidor más adecuado por su alto rendimiento y reducido número de componentes es el convertidor “buck-boost”.

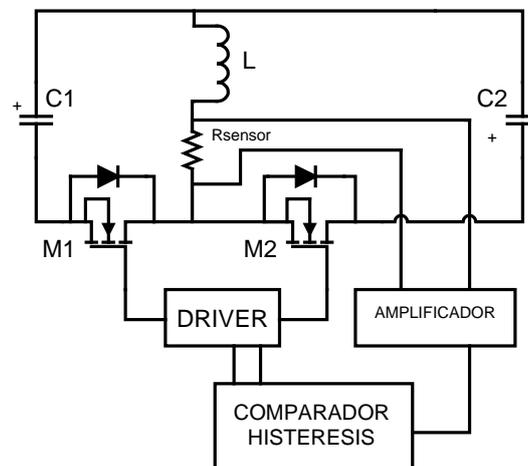


Fig. 2.31. Convertidor cc/cc encargado de la recuperación energética.

Este convertidor durante el cierre del transistor M1 (M2 está abierto) transfiere la energía de la celda de entrada a la bobina L, posteriormente se abre M1 y se cierra M2 volcando la energía almacenada en la bobina L hacia el condensador de salida que representa la celda encargada de continuar con el proceso de desalinización. Idealmente todos los elementos que intervienen son reactivos por lo que las pérdidas energéticas están minimizadas.

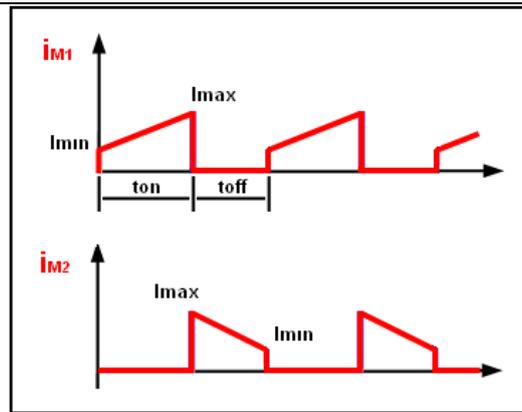


Fig. 2.32. Evolución de las corrientes en los interruptores.

La dinámica de la transferencia depende del valor de corriente máxima que alcanza la bobina durante el tiempo de conducción del transistor M1. Si se quiere una transferencia rápida de la energía desde la entrada a la salida la corriente de pico a través de L será mayor, a costa de incrementar las pérdidas en conducción. Por otra parte si la corriente por la bobina es baja para minimizar las pérdidas en conducción, la propia autodescarga del módulo desalinizador penalizará el rendimiento del sistema. Es necesario llegar a un valor óptimo de corriente para cada estado de carga que minimice tanto las pérdidas en conducción como las ocasionadas por la propia autodescarga de la celda.

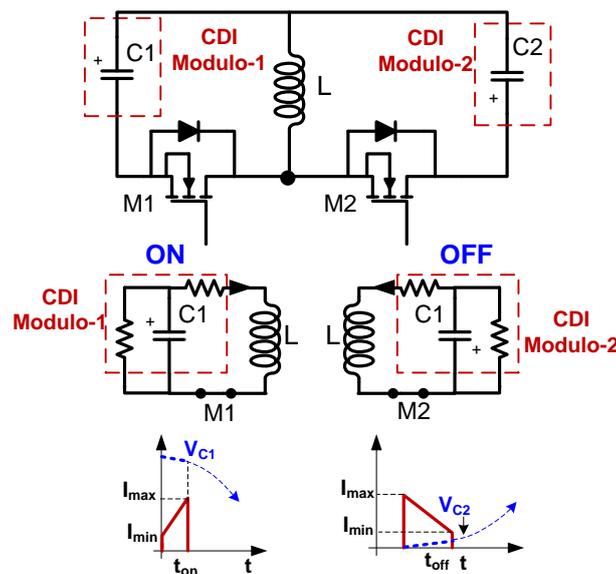


Fig. 2.33. Etapas en el convertidor CC/CC.

En la figura anterior se muestran las distintas etapas por las que evoluciona el convertidor incluyendo los elementos parásitos de la celda desalinizadora. Se puede observar como la presencia de la resistencia paralelo en el módulo desalinizador provoca la autodescarga de dicho módulo, por lo que es especialmente importante el correcto pasivado de los electrodos con la finalidad de incrementar dicha resistencia lo suficiente como para no **condicionar** la necesidad de elevadas corrientes de descarga.

El convertidor diseñado permite definir el valor de la corriente máxima y mínima por la bobina, por lo que se podrá trabajar en modo de conducción continuo “CCM” o discontinuo “DCM”.

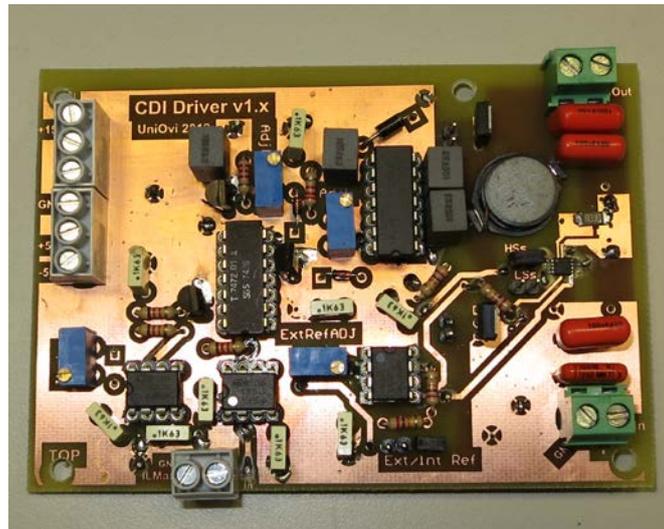


Fig. 2.34. Prototipo convertidor elevador/reductor.

Efectivamente poder trabajar en el límite entre CCM y DCM permite eliminar parte de las pérdidas en conmutación aunque las pérdidas durante la salida de conducción del transistor ocurren a corrientes distintas de cero por lo que el convertidor se ve penalizado, como se puede observar en la figura adjunta.

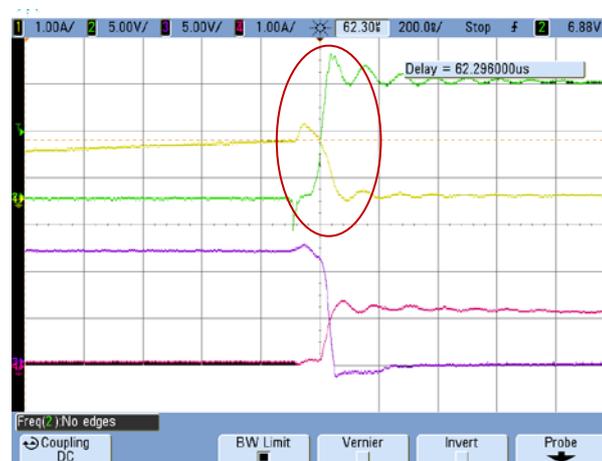


Fig. 2.35. Conmutación sin snubber.

Para conseguir conmutaciones a tensión cero ZVS durante la salida de conducción se añaden en paralelo con los interruptores un condensador 10nF y se configuran tiempos muertos en las acciones de control para que se pueda producir la carga y la descarga de los mismos, instante en el que se realizará la conmutación suave de los interruptores.

En la siguiente figura se observa la práctica eliminación de las oscilaciones de alta frecuencia en la tensión drenador del interruptor lo que indica la notable mejora de las conmutaciones.

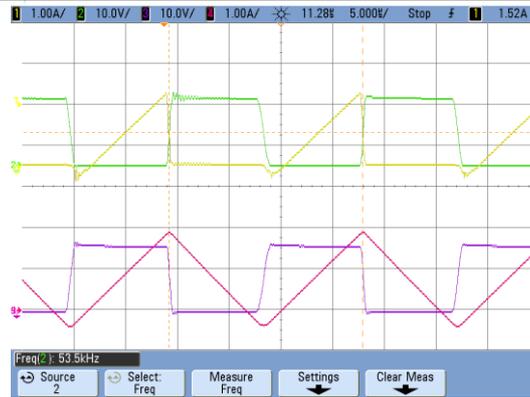


Fig. 2.36. Conmutación con snubber C=10nF.

Para comprobar la eficacia de la red de ayuda a la conmutación (snubber) propuesta se determina el rendimiento en ambos casos, obteniéndose la mejor función de la tensión de entrada que se indica en la figura.

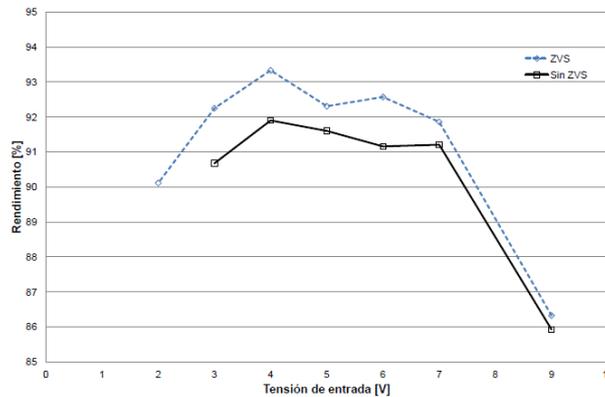


Fig. 2.37. Conmutación con snubber C=10nF.

En esta tarea se ha planteado la topología de potencia más adecuada para la recuperación energética del sistema CDI, por lo que se ha ejecutado en su totalidad.

2.6.-Estudio de la estrategia de control del sistema de potencia para la recuperación energética.

Identificada la topología de potencia para la realización del trasvase energético entre módulos desalinizadores, es necesario definir el método de control adecuado para optimizar el rendimiento del proceso.

En un convertidor elevador/reductor como el indicado en el apartado anterior se puede plantear un control en Modo de Conducción Continua (CCM) en el que la corriente por la bobina nunca alcanza el paso por cero. Este tipo de control reduce las pérdidas en conducción debidas a las resistencias serie presentes durante el camino de carga o descarga de la bobina, pero incrementa las pérdidas en conmutación. Hay que tener en cuenta que incrementar la frecuencia de conmutación reduce el tamaño de los elementos resonantes y proporciona mejores prestaciones dinámicas al convertidor.

Al contrario, el planteamiento de controlar el convertidor en Modo de Conducción Discontinuo (DCM) reduciría parte de las pérdidas en conmutación aumentando las corrientes eficaces lo que se traduce en mayores pérdidas en conducción.

Con el objetivo de anuar las ventajas de ambas técnicas se plantea la utilización de un control en el límite entre

CCM y DCM. De esta forma la corriente por la bobina siempre parte de cero incrementándose hasta el valor máximo admitido I_{Lmax} . Este parámetro será en que se utilice para controlar el proceso de descarga de la celda de entrada. Una vez alcanzado el valor de corriente máximo en la bobina I_{Lmax} , se abre el interruptor M1 provocándose la descarga de la bobina a través de M2, reduciéndose la corriente de forma lineal hasta alcanzar el paso por cero, momento en el que se reanuda la etapa de carga de la bobina a través de M1.

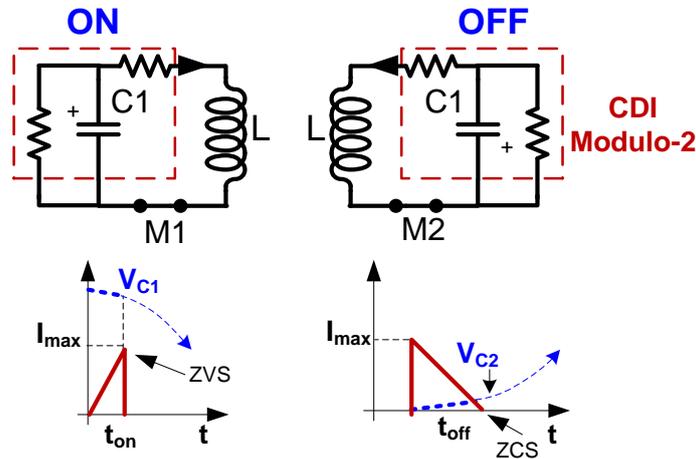


Fig. 2.38. Etapas en el convertidor CC/CC en el límite entre MCC y DCM.

La conmutación realizada a corriente cero (ZCS) transcurrido en tiempo t_{off} no da lugar a pérdidas puesto que $i_L=0$. Para minimizar las pérdidas en el proceso de apertura del transistor M1 se puede incorporar un snubber capacitivo en paralelo de forma que la conmutación se realice a tensión cero (ZVS) [37]. Con esto se consigue minimizar las pérdidas en conmutación y poder incrementar la frecuencia de trabajo del convertidor.

Puesto que las tensiones de los módulos no serán elevadas ya que hay que garantizar una tensión entre electrodos menor de 1.2V (tensión a la que se disocia el agua) los interruptores seleccionados serán mosfet de baja resistencia óhmica y las pérdidas en conducción también estarán minoradas.

Según los criterios mencionados el convertidor tendrá como variable de control el valor máximo de la corriente por la bobina i_{Lmax} , y este valor ha de evolucionar con el proceso de desalinización.

Para evaluar las pérdidas y decidir que corriente es la adecuada se hace necesario modelar todo el proceso teniendo en cuenta los parámetros característicos de la celda desalinizadora (R_p , R_s , C).

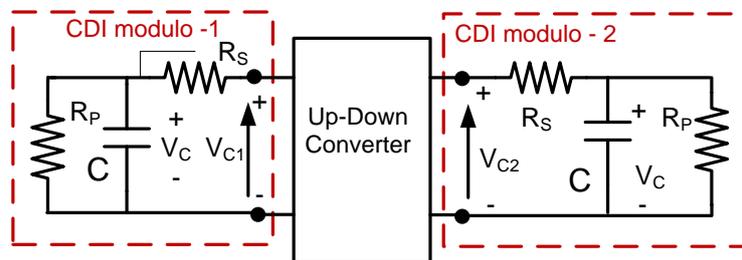


Fig. 2.39. Convertidor CC/CC y modelo de celda.

Conocidas las etapas del convertidor (fig 2.35) se puede plantear la expresión que se muestra para determinar la corriente máxima en la bobina durante el tiempo de conducción del transistor M1:

$$i_{max} = i_{min} + \frac{1}{L} \cdot u_{c1} \cdot t_{on} \Rightarrow t_{on} = \frac{\Delta i \cdot L}{u_{c1}} \quad (8)$$

La evolución de la tensión en el condensador será por lo tanto:

$$uc_{1i} = uc_{1(i-1)} - \frac{I_{\max} + I_{\min}}{2 \cdot C} \cdot ton_{i-1} \quad (9)$$

El tiempo de apagado del transistor M1 define la carga de la celda de salida y por lo tanto la evolución de su tensión:

$$uc_{2i} = uc_{2(i-1)} + \frac{I_{\max} + I_{\min}}{2 \cdot C} \cdot toff_{(i-1)} \quad (10)$$

Para calcular las pérdidas se determina la corriente eficaz a través de ambas celdas:

$$i_{RMSC1i} = \sqrt{\frac{1}{ton_i + toff_i} \cdot \int_0^{ton_i} \left(\frac{I_{\max} - I_{\min}}{ton_i} \cdot t + I_{\min} \right)^2 \cdot dt} \quad (11)$$

$$i_{RMSC2i} = \sqrt{\frac{1}{ton_i + toff_i} \cdot \int_{ton_i}^{toff_i} \left(\frac{I_{\min} - I_{\max}}{toff_i} \cdot (t - ton_i) + I_{\max} \right)^2 \cdot dt} \quad (12)$$

Para deducir las pérdidas en conducción se ha de tener en cuenta el total de la resistencia serie R presente en el camino de carga o descarga de la celda. En ese camino una parte importante de la resistencia presente es la propia resistencia serie de la celda R_s .

$$P_{cond} = \frac{\sum_i (i_{RMSC1i}^2 + i_{RMSC2i}^2) \cdot (ton_i + toff_i) \cdot R}{T} \quad (13)$$

La expresión previa permite el cálculo de la potencia disipada en cada ciclo de conmutación.

Las pérdidas en conmutación dependerán de los tiempos de subida y bajada de los transistores seleccionados y de las corrientes y tensiones manejadas:

$$P_{switch} = \frac{\frac{1}{2} \cdot (tr + tf) \sum_i \left(I_{\min} \cdot (uc_{1i} + uc_{2(i+1)}) + I_{\max} \cdot (uc_{1(i+1)} + uc_{2i}) \right)}{T} \quad (14)$$

A partir de las expresiones anteriores se puede determinar la evolución de la tensión en las dos celdas conectadas a la entrada y salida del convertidor.

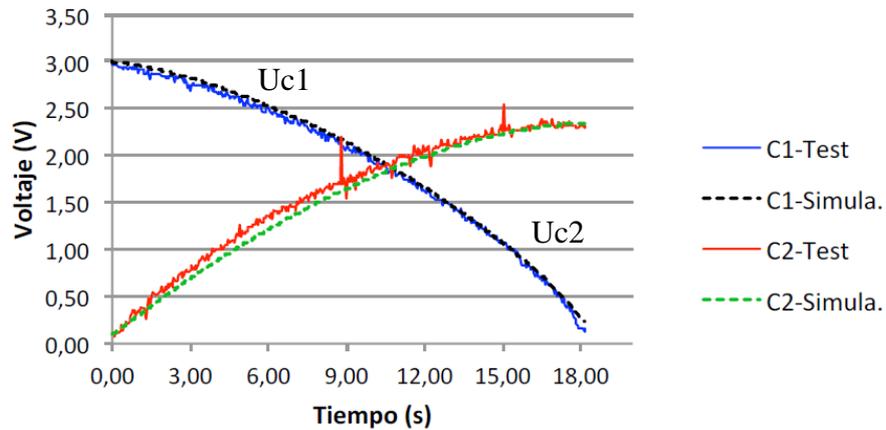


Fig. 2.40. Evolución de la tensión en la celda desalinizadora conectada en la entrada (uc1) y en la salida (uc2) del convertidor elevador/reductor junto a la simulación realizada (trazo punteado).

Puesto que se dispone de un modelo matemático para calcular no solo la evolución de las tensiones y corrientes durante un ciclo de conmutación, sino también las pérdidas energéticas en función de la corriente máxima utilizada i_{Lmax} , es posible determinar el valor de corriente por la bobina que minimiza dichas pérdidas.

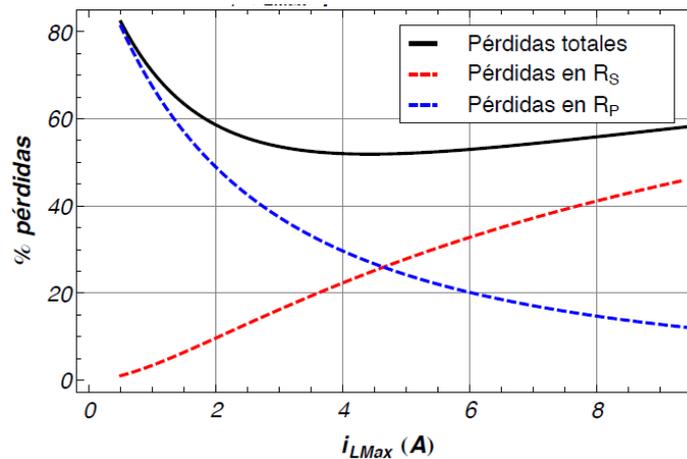


Fig. 2.41. Potencia disipada en función de la corriente por la bobina

Este cálculo puesto que depende de los parámetros de la celda desalinizadora se ha de realizar durante el proceso de desalinización adaptándose el control del convertidor en función de la concentración de sal. En la figura adjunta se muestra la evolución de la corriente máxima en la bobina durante el trasvase energético de la celda desalinizadora conectada en la entrada del convertidor hacia la celda

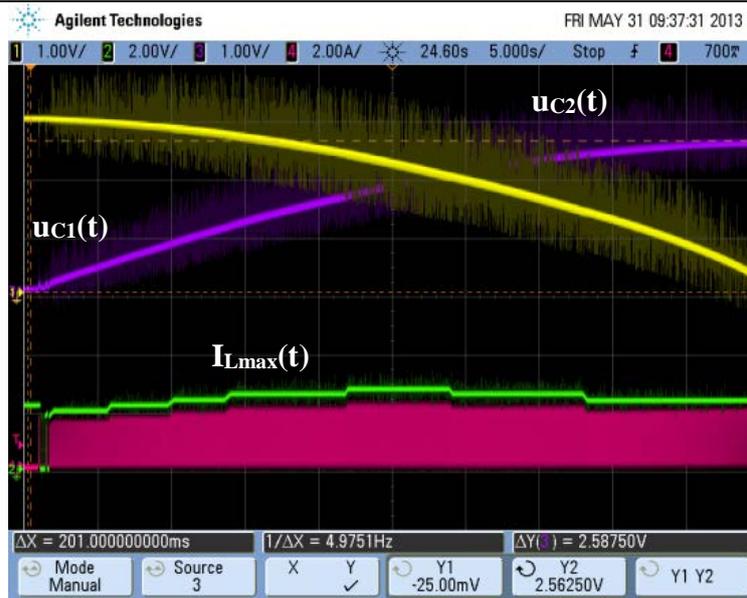


Fig. 2.44. Ensayo real en el que se muestra la corriente por la bobina y la evolución de la tensión en la celda de entrada y salida.

El ensayo mostrado se corresponde con la transferencia entre dos módulos sometido el situado a la entrada del convertidor a 3V. La tensión final del módulo de salida alcanza 2.58V después de finalizar la transferencia por lo que el rendimiento global obtenido es de 74%.

En esta tarea se ha definido el método de regulación basado en utilizar la corriente máxima por la bobina como variable de control trabajando el convertidor en el límite entre CCM y DCM. Se definen las expresiones para estimar las pérdidas durante el trasvase energético entre módulos y se ha realizado un ensayo experimental obteniéndose un rendimiento del 74%. La tarea se considera completada en su totalidad.

2.7.-Medida de la concentración de Sal.

Un factor clave para la determinación correcta de la eficiencia del sistema CDI consiste en una correcta medida de la concentración de sal a lo largo de las etapas desalinizadora. Son numerosas las publicaciones que para este fin hacen uso de la conductividad del agua, aunque los errores que se comenten utilizando sensores de conductividad pueden ser importantes debido al cambio de pH que aparece en la desalación mediante CDI [38].

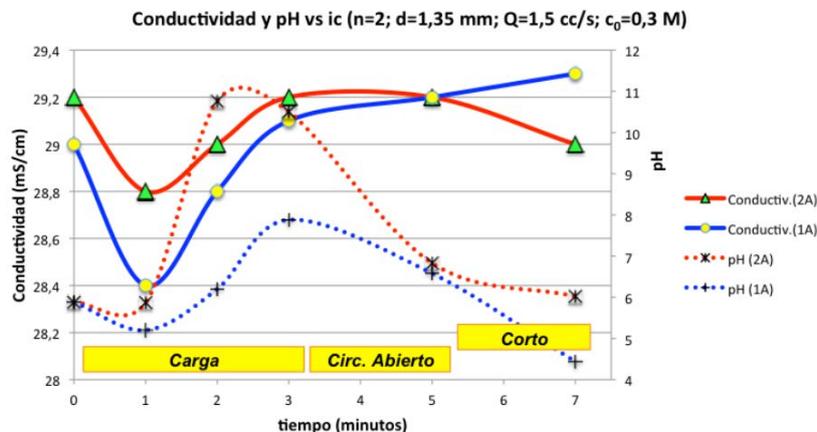


Fig. 2.45. Variación del pH durante los procesos de deionización

Se propone la utilización de técnicas ópticas mediante refractómetros que permitan la medida online de la concentración de sal.

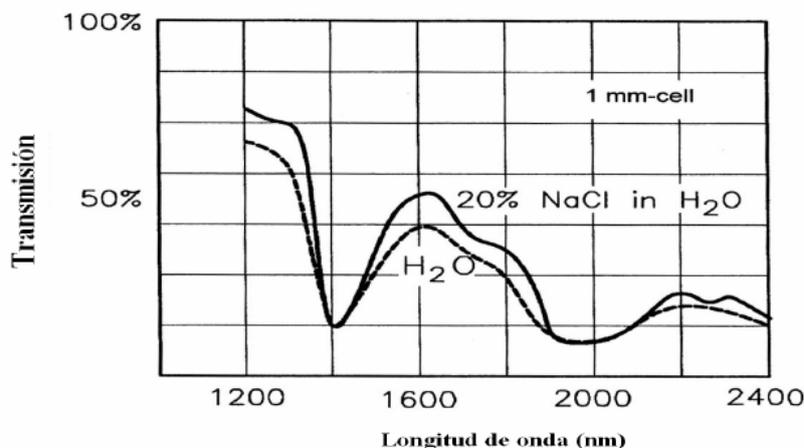


Fig. 2.46. Coeficientes espectrales de transmisión del agua y de una disolución de sal en agua. (Schmidt, página 344)

Medida de coeficientes de absorción mediante la técnica de espectroscopia intracavidad láser

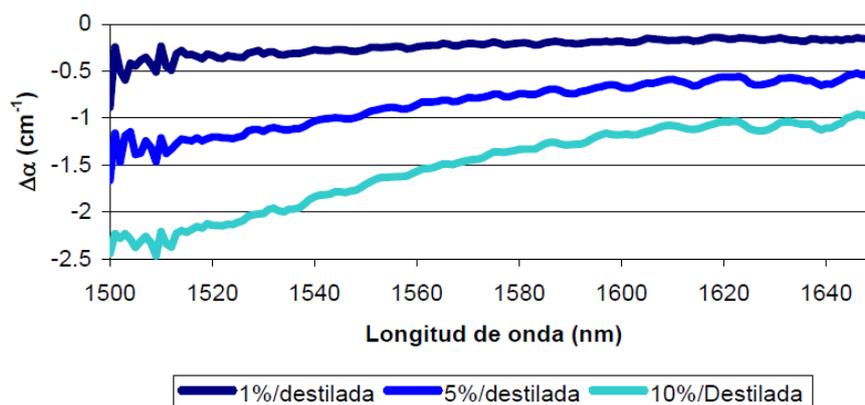


Fig. 2.47. $\Delta\alpha$ calculado para las diferentes disoluciones (α al coeficiente de atenuación del agua,). Cubeta de 5 mm

2.8 Conclusiones

De los trabajos realizados se pueden extraer algunas conclusiones importantes. En primer lugar respecto a la utilización de materiales de carbono se puede afirmar que los carbones nanoporosos son los que incorporan el mayor área efectiva y por lo tanto la mayor capacidad de retención de sal, aunque presentan una problemática asociada a la eliminación de los iones retenidos durante el problema de limpieza.

La forma más eficiente que se plantea para mejorar la separación de los iones del carbón nanoporoso es incorporar una membrana iónica selectiva e invertir la polaridad de los electrodos durante el proceso de limpieza de los mismos.

Las investigaciones actuales se están centrando en la mejora de los materiales activos con la utilización de grafeno y nanotubos de carbono para mejorar la conductividad y la retención de sal. Estos materiales están en una fase aún de desarrollo por lo que los resultados obtenidos son a nivel de laboratorio en pequeños módulos de prueba.

La novedad más importante que se presenta como una alternativa viable para la desalinización en continuo sin necesidad de procesos de limpieza de los electrodos se describe en la referencia [31]. En este caso los electrodos están formados por partículas de carbono que retienen los iones de sal y al tiempo son transportadas hasta el

electrodo con carga opuesta para la liberación de los iones. El proceso es muy novedoso aunque presenta como problema la dificultad en conseguir la recuperación energética característica de la deionización capacitiva. Por otra parte debido a que los electrodos se componen por partículas de carbono disueltas la conductividad global del electrodo se reduce.

Como propuestas de mejora se plantea la realización de los electrodos mediante un soporte de grafito que ha de estar pasivado con una capa de grafeno de forma que se mejore la conductividad del electrodo y se evite la adsorción de sal a través de los poros del grafito. Sobre estos electrodos depositar una capa de nanotubos de carbono orientados que facilite la hidrofiliidad del electrodo permitiendo la eliminación de los iones durante el proceso de limpieza una vez los electrodos alcancen la saturación.

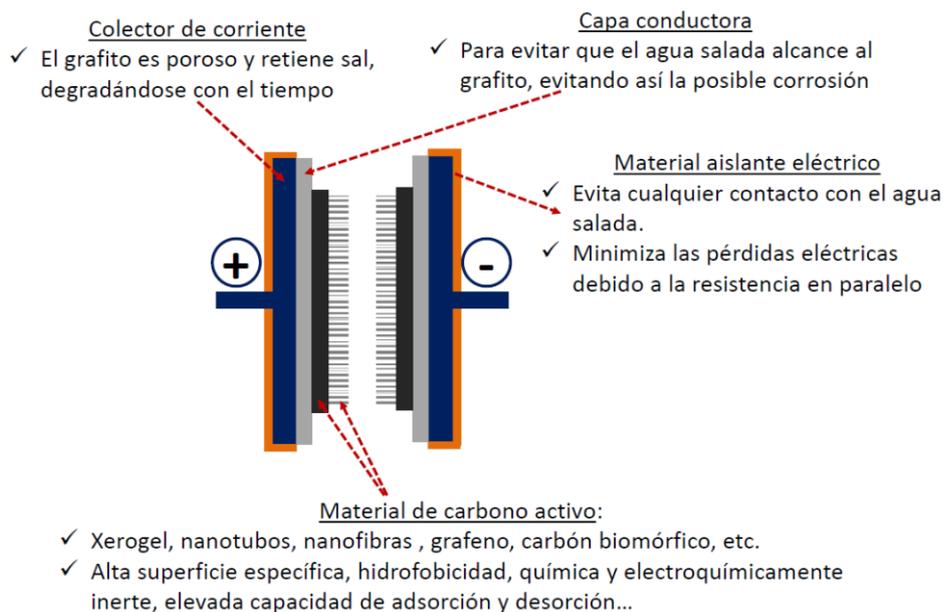


Fig. 2.48. Propuesta de celda CDI

Referencias

- [1] M. C. Zafra, P. Lavela, G. Rasines, C. Macías, J. L. Tirado, y C. O. Ania, «A novel method for metal oxide deposition on carbon aerogels with potential application in capacitive deionization of saline water», *Electrochimica Acta*, vol. 135, pp. 208-216, jul. 2014.
- [2] P. Xu, J. E. Drewes, D. Heil, y G. Wang, «Treatment of brackish produced water using carbon aerogel-based capacitive deionization technology», *Water Res.*, vol. 42, n.o 10-11, pp. 2605-2617, may 2008.
- [3] P. S. Goh, A. F. Ismail, y B. C. Ng, «Carbon nanotubes for desalination: Performance evaluation and current hurdles», *Desalination*, vol. 308, pp. 2-14, ene. 2013.
- [4] G. Wang et al., «Activated carbon nanofiber webs made by electrospinning for capacitive deionization», *Electrochimica Acta*, vol. 69, pp. 65-70, may 2012.
- [5] C. Yan, L. Zou, y R. Short, «Single-walled carbon nanotubes and polyaniline composites for capacitive deionization», *Desalination*, vol. 290, pp. 125-129, mar. 2012.
- [6] F. A. AlMarzooqi, A. A. Al Ghaferi, I. Saadat, y N. Hilal, «Application of Capacitive Deionisation in water desalination: A review», *Desalination*, vol. 342, pp. 3-15, jun. 2014.
- [7] I. Villar et al., «Capacitive Deionization of NaCl Solutions with Modified Activated Carbon Electrodes †», *Energy Fuels*, vol. 24, n.o 6, pp. 3329-3333, jun. 2010.
- [8] B. Jia y W. Zhang, «Preparation and Application of Electrodes in Capacitive Deionization (CDI): a State-of-Art Review», *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 11, n.o 1, dic. 2016.
- [9] Y. Liu et al., «Porous carbon spheres via microwave-assisted synthesis for capacitive deionization», *Electrochimica Acta*, vol. 151, pp. 489-496, ene. 2015.



- [10] S. Porada, R. Zhao, A. van der Wal, V. Presser, y P. M. Biesheuvel, «Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization», *Prog. Mater. Sci.*, vol. 58, n.o 8, pp. 1388-1442, oct. 2013.
- [11] S. Porada et al., «Water Desalination Using Capacitive Deionization with Microporous Carbon Electrodes», *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, n.o 3, pp. 1194-1199, mar. 2012.
- [12] Z. Wang, B. Dou, L. Zheng, G. Zhang, Z. Liu, y Z. Hao, «Effective desalination by capacitive deionization with functional graphene nanocomposite as novel electrode material», *Desalination*, vol. 299, pp. 96-102, ago. 2012.
- [13] X. Xu, Z. Sun, D. H. C. Chua, y L. Pan, «Novel nitrogen doped graphene sponge with ultrahigh capacitive deionization performance», *Sci. Rep.*, vol. 5, p. 11225, jun. 2015.
- [14] B. Jia y L. Zou, «Graphene nanosheets reduced by a multi-step process as high-performance electrode material for capacitive deionisation», *Carbon*, vol. 50, n.o 6, pp. 2315-2321, may 2012.
- [15] P. S. Goh y A. F. Ismail, «Graphene-based nanomaterial: The state-of-the-art material for cutting edge desalination technology», *Desalination*, vol. 356, pp. 115-128, ene. 2015.
- [16] G. Sun, B. Li, J. Ran, X. Shen, y H. Tong, «Three-dimensional hierarchical porous carbon/graphene composites derived from graphene oxide-chitosan hydrogels for high performance supercapacitors», *Electrochimica Acta*, vol. 171, pp. 13-22, jul. 2015.
- [17] «A flexible cotton-derived carbon sponge for high-performance capacitive deionization - 1-s2.0-S0008622315305613-main.pdf».
- [18] Y.-J. Kim y J.-H. Choi, «Enhanced desalination efficiency in capacitive deionization with an ion-selective membrane», *Sep. Purif. Technol.*, vol. 71, n.o 1, pp. 70-75, ene. 2010.
- [19] Y. Liu, L. Pan, X. Xu, T. Lu, Z. Sun, y D. H. C. Chua, «Enhanced desalination efficiency in modified membrane capacitive deionization by introducing ion-exchange polymers in carbon nanotubes electrodes», *Electrochimica Acta*, vol. 130, pp. 619-624, jun. 2014.
- [20] X. Gao, A. Omoobi, J. Landon, y K. Liu, «Enhanced Salt Removal in an Inverted Capacitive Deionization Cell Using Amine Modified Microporous Carbon Cathodes», *Environ. Sci. Technol.*, vol. 49, n.o 18, pp. 10920-10926, sep. 2015.
- [21] Adel El Shahat, «Empirical Capacitive Deionization ANN Nonparametric Modeling for Desalination Purpose», *J. Eng. NG Res. TECH NOLOGY*, vol. 1, pp. 58-65, jun. 2014.
- [22] M. T. Z. Myint, S. H. Al-Harhi, y J. Dutta, «Brackish water desalination by capacitive deionization using zinc oxide micro/nanostructures grafted on activated carbon cloth electrodes», *Desalination*, vol. 344, pp. 236-242, jul. 2014.
- [23] A. G. El-Deen, N. A. M. Barakat, y H. Y. Kim, «Graphene wrapped MnO₂-nanostructures as effective and stable electrode materials for capacitive deionization desalination technology», *Desalination*, vol. 344, pp. 289-298, jul. 2014.
- [24] W. Zhang, M. Mossad, y L. Zou, «A study of the long-term operation of capacitive deionisation in inland brackish water desalination», *Desalination*, vol. 320, pp. 80-85, jul. 2013.
- [25] M. Mossad y L. Zou, «Study of fouling and scaling in capacitive deionisation by using dissolved organic and inorganic salts», *J. Hazard. Mater.*, vol. 244-245, pp. 387-393, ene. 2013.
- [26] R. Zhao, S. Porada, P. M. Biesheuvel, y A. van der Wal, «Energy consumption in membrane capacitive deionization for different water recoveries and flow rates, and comparison with reverse osmosis», *Desalination*, vol. 330, pp. 35-41, dic. 2013.
- [27] M. E. Suss et al., «Capacitive desalination with flow-through electrodes», *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, n.o 11, p. 9511, 2012.
- [28] K. B. Hatzell et al., «Capacitive deionization concept based on suspension electrodes without ion exchange membranes», *Electrochem. Commun.*, vol. 43, pp. 18-21, jun. 2014.
- [29] C. R. Dennison, M. Beidaghi, K. B. Hatzell, J. W. Campos, Y. Gogotsi, y E. C. Kumbur, «Effects of flow cell design on charge percolation and storage in the carbon slurry electrodes of electrochemical flow capacitors», *J. Power Sources*, vol. 247, pp. 489-496, feb. 2014.
- [30] Y. Gendel, A. K. E. Rommerskirchen, O. David, y M. Wessling, «Batch mode and continuous desalination of water using flowing carbon deionization (FCDI) technology», *Electrochem. Commun.*, vol. 46, pp. 152-156, sep. 2014.
- [31] A. Rommerskirchen, Y. Gendel, y M. Wessling, «Single module flow-electrode capacitive deionization for continuous water desalination», *Electrochem. Commun.*, vol. 60, pp. 34-37, nov. 2015.
- [32] S. Porada, D. Weingarth, H. V. M. Hamelers, M. Bryjak, V. Presser, y P. M. Biesheuvel, «Carbon flow electrodes for continuous operation of capacitive deionization and capacitive mixing energy generation», *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, n.o 24, p. 9313, 2014.



- [33] D. Brogioli et al., «Exploiting the spontaneous potential of the electrodes used in the capacitive mixing technique for the extraction of energy from salinity difference», *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, n.o 12, p. 9870, 2012.
- [34] T. Humplik et al., «Nanostructured materials for water desalination», *Nanotechnology*, vol. 22, n.o 29, p. 292001, 2011.
- [35] M. Noked, E. Avraham, Y. Bohadana, A. Soffer, y D. Aurbach, «Development of Anion Stereoselective, Activated Carbon Molecular Sieve Electrodes Prepared by Chemical Vapor Deposition», *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, n.o 17, pp. 7316-7321, abr. 2009.
- [36] Y. Oren, «Capacitive deionization (CDI) for desalination and water treatment — past, present and future (a review)», *Desalination*, vol. 228, n.o 1-3, pp. 10-29, ago. 2008.
- [37] J. Zhang, J.-S. Lai, R.-Y. Kim, y W. Yu, «High-Power Density Design of a Soft-Switching High-Power Bidirectional dc–dc Converter», *IEEE Trans. Power Electron.*, vol. 22, n.o 4, pp. 1145-1153, jul. 2007.
- [38] P. Díaz, Z. González, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría, y C. Blanco, «Evaluating capacitive deionization for water desalination by direct determination of chloride ions», *Desalination*, vol. 344, pp. 396-401, jul. 2014.

(Utilice el espacio necesario)

2. RESULTADOS OBTENIDOS MÁS RELEVANTES

Los objetivos fundamentales propuestos se han centrado en la identificación de los avances más recientes en el ámbito de la desalación mediante la tecnología CDI y su posible incorporación como producto en la empresa, identificando sus capacidades y limitaciones. Analizar los procesos de recuperación energética, modelar la celda desalinizadora y establecer una estrategia de control en el convertidor electrónico encargado del trasvase de energía entre celdas.

En este sentido se han analizado los materiales de carbono desarrollados en la actualidad, así como sus propiedades físicas y su adecuación para ser utilizados en la tecnología CDI. Los carbones nanoporosos son los que ofrecen un mayor área efectiva con valores del orden de $3000\text{m}^2/\text{g}$ y capacidades próximas $350\text{F}/\text{g}$. Su alta conductividad minimiza las pérdidas por efecto Joule.

Se ha estudiado los electrodos fluidos “FCDI” que permiten una desalación en continuo, sin la necesidad de incorporar etapas de limpieza. Estos electrodos, analizados a nivel de laboratorio, muestran como característica más ventajosa la producción de agua dulce de forma ininterrumpida, aunque plantean nuevas dificultades que aún no han sido resueltas adecuadamente como la utilización de membranas iónicas, el movimiento forzado de las partículas de carbón con el consiguiente consumo energético o las dificultades planteadas en el ámbito de la recuperación energética.



Siendo la recuperación energética la característica más ventajosa de la tecnología CDI se considera que los electrodos fluidos limitan considerablemente la obtención de altas tasas de eficiencia energética por lo que se necesita una investigación en mayor profundidad antes de plantear su utilización a nivel comercial.

Los electrodos basados en aerogeles permiten la construcción de los electrodos con una buena conductividad y tamaño de poro adecuado para la aplicación aunque presentan menores áreas efectivas y un problema generalizado en las estructuras nanoporosas, la eliminación de los iones durante el proceso de limpieza, por quedar confinados en el interior de los mesoporos.

Se propone una nueva estructura de electrodo basada en la pasivación de los electrodos de grafito mediante el recubrimiento con grafeno, que evite la penetración de los iones en el propio grafito sin perder las propiedades conductoras del electrodo. Para evitar el confinamiento de los iones en el interior de los nanoporos del carbón activado, se propone depositar sobre el grafeno material nanoestructurado a base de nanotubos de carbono creando una estructura tridimensional, que facilite la eliminación de los iones de la superficie durante el proceso de limpieza del electrodo y conserve la elevada conductividad.

Un aspecto fundamental de la tecnología y que no ha sido estudiado en la bibliografía es la caracterización eléctrica de la celda desalinizadora y su influencia en las pérdidas energéticas cuando se realiza la recuperación de parte de la energía almacenada en ella.

Desde el punto de vista energético se ha propuesto un modelo eléctrico de la celda desalinizadora basado en tres parámetros (R_p , R_s , C) dependientes de la geometría y concentración de sal, que permite la cuantificación de las pérdidas durante el trasvase de la energía almacenada en la celda saturada de iones hacia otra en la que se inicia el proceso de desalinización.

Este modelo puede ser incorporado en programas de simulación electrónica junto con el convertidor encargado de la recuperación energética para tener una estimación global de la eficiencia del proceso.

Se ha definido el método de control del convertidor elevador/reductor diseñado para la recuperación energética. Mediante la modificación de la corriente máxima por la bobina trabajando en el límite entre CCM y DCM se puede conseguir reducir las pérdidas en conmutación de los interruptores al tiempo que se regula la transferencia de energía en cada periodo de conmutación. Esta característica permite un control en cada ciclo de conmutación de la potencia manejada, pudiéndose minimizar las pérdidas conjuntas debidas a la autodescarga de la celda y a las pérdidas en conducción presentes en el camino de descarga.

Los ensayos realizados sobre un prototipo de celda han mostrado rendimientos del orden del 74%.

Por otra parte se ha propuesto la utilización de sistemas ópticos basados en refractometría para la medida continua de la concentración de sal disuelta en agua, debido a los errores que introduce en la medida de conductividad las modificaciones de pH durante los procesos de deionización capacitiva. Se considera por lo tanto la medida de la conductividad del agua, un sistema poco fiable para el control de la salinidad en el proceso de deionización.

(Describe esquemáticamente)

3. BENEFICIOS OBTENIDOS POR LA EMPRESA DERIVADOS DE LA ESTANCIA



Señale y describa de forma concreta:

- a) Apertura de nuevas líneas de I+D+i
- b) Productos/procesos/servicios nuevos o mejorados
- c) Implementación de técnicas, tecnologías o procedimientos en I+D+i
- d) Medidas conducentes a la consecución del nivel correspondiente al estado de la técnica en el ámbito de su sector
- e) Participación en proyectos de I+D+i (internacionales, nacionales, regionales)
- f) Otros (especifique)

a) Apertura de nuevas líneas de I+D+i

La empresa Hidritec desarrolla equipos de purificación y desalación de agua basados en ósmosis inversa. Los trabajos desarrollados han abierto una nueva línea de investigación en dicho ámbito mediante la utilización de una tecnología novedosa que aún no está implantada comercialmente y que se postula como una alternativa eficiente a la ósmosis inversa.

Se han analizado los métodos y materiales necesarios para la identificación de las mejoras respecto a la ósmosis inversa, y aquellos factores que necesitan una mayor investigación para conseguir realizar un prototipo no comercializable pero si capaz de demostrar las ventajas de la tecnología CDI.

Es por lo tanto el primer paso para la obtención de una nueva gama de productos dentro de la empresa basados en una tecnología de menor coste y potencialmente más eficiente, fácilmente escalable que permitiría reducir el consumo energético con el consiguiente beneficio medioambiental.

b) Productos nuevos

Aunque solo se ha comenzado con la investigación de la tecnología CDI, toda la actividad desarrollada y el trabajo futuro que se está planteando a través de la formalización de un proyecto europeo "Life" tienen por objetivo el desarrollo de un prototipo que valide la tecnología y permita demostrar sus mejoras para su posible incorporación como producto nuevo en la empresa.

d) Medidas conducentes a la consecución del nivel correspondiente al estado de la técnica en el ámbito de su sector

En este sentido, la incorporación de la tecnología CDI en los procesos de desalación o eliminación de contaminantes, no solo puede situar a la empresa Hidritec al nivel actual de la técnica, sino que la posicionaría liderando dicho sector al introducir en el mercado nuevos productos con una tecnología en pleno desarrollo, en la que las investigaciones realizadas pueden ir marcando las nuevas capacidades y aplicaciones de la tecnología CDI. Con este planteamiento Hidritec sería un actor fundamental de tal desarrollo abriendo nuevas oportunidades de negocio y expansión.

e) Participación en proyectos de I+D+i (internacionales, nacionales, regionales)

Con vistas a la próxima convocatoria del Plan Nacional de investigación se plantea la presentación de un proyecto en el que los socios participantes y con los que ya se han tenido contactos para la formalización del consorcio serían:

CSIC-INCAR. Grupo Microondas y Carbones para Aplicaciones Tecnológicas (MCAT): Dra. Ana Arenillas de la Puente

Instituto de Nanotecnología de la Universidad de Zaragoza: Prof. Antonio Monzón Bescós

HIDRITEC: D. Luis Fernando Navedo Natal

Universidad de Oviedo: Alberto Martín Pernía



En el ámbito internacional se está preparando una propuesta europea en el marco de los proyectos “Life” en la que se plantea incorporar a otras empresas como son:

TECNALIA: D. Pablo Benguria (División Energía y Medio Ambiente)

ADEPRO, D. Lorenzo Gaya González

XEROLUTIONS: Dr. J. Angel Menéndez

(Utilice el espacio necesario)

4. OTROS DATOS RELEVANTES

Se ha adquirido por parte del grupo de investigación GEII adscrito al Área de Tecnología Electrónica de la Universidad de Oviedo en el que desarrolla su actividad el beneficiario de la presente ayuda: Alberto M. Pernía, un espectrómetro marca: Ocean Electronics, modelo HR4000 lo que permite una medida continua de la concentración de sal presente en un flujo de agua. Esto evita la extracción de muestras y un análisis químico de las mismas durante el proceso de desalinización.

(Utilice el espacio necesario)

5. PUBLICIDAD Y DIFUSIÓN

Indique las medidas de publicidad y difusión llevadas a cabo relativas a la actuación subvencionada, conforme a lo establecido en el Apdo. 14 de las Bases Reguladoras y en el Apdo. 9 de la Convocatoria. **Adjunte copia del material probatorio de dichas medidas.**

El tiempo empleado durante la estancia se ha centrado en consolidar las bases para el inicio de una nueva línea de investigación, por lo que aún no ha dado lugar a nuevas publicaciones.

Las actuaciones tomadas se han orientado a contactos con socios potenciales para la presentación de un proyecto europeo “Life” basado en la tecnología CDI titulado “[Sustainable desalination through innovative technology based on capacitive deionization.](#)”.

Comunicación en la Universidad del Cairo (Egipto) en el marco del proyecto TEMPUS CERES

(Utilice el espacio necesario)