



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**EVALUACIÓN DEL USO DE ESCORIAS VANADÍFERAS PARA LA
FABRICACIÓN DE PILAS DE VANADIO**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO

PRESENTA

JOSÉ LUIS JESÚS GORDOA FLORES



MÉXICO, D.F.

2014



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: José Bernardo Hernández Morales**

VOCAL: **Profesor: José Antonio Barrera Godínez**

SECRETARIO: **Profesor: Antonio Huerta Cerdán**

1er. SUPLENTE: **Profesor: Faustino Juárez Sánchez**

2° SUPLENTE: **Profesor: Juan Manuel de la Rosa Canales**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALÚRGICA FACULTAD DE QUÍMICA

ASESOR DEL TEMA:

JOSÉ ANTONIO BARRERA GODÍNEZ

SUSTENTANTE:

JOSÉ LUIS JESÚS GORDOA FLORES

Resumen

En esta tesis se presenta un análisis técnico de las escorias vanadíferas y una evaluación de costos en la construcción de una tecnología de almacenamiento de energía, empleando un simulador de balances de materia METSIM y acoplado con un cálculo de costos de los componentes de la tecnología, se hace énfasis en la necesidad de contar con una estrategia que permita el aprovechamiento de dichas escorias con el objetivo de proveer una alternativa ante la exigencia que tiene el sector eléctrico de mejorar su competitividad mediante el ahorro y ejecución de obras.

Los balances de materia se validaron al converger satisfactoriamente y comparar los resultados con trabajos experimentales realizados anteriormente. Los costos fueron evaluados con base en la disponibilidad de los materiales. En la primer parte se describe la problemática del sector eléctrico mexicano, la cual señala que se tienen centrales termoeléctricas de amplia producción y esto tienen como problema asociado la generación de escorias que son subproductos de la combustión del combustóleo usado para la generación de energía eléctrica. La segunda parte refiere al marco teórico que es de donde toma forma la propuesta planteada, que considera como insumo la escoria vanadífera y analiza su transformación en un electrolito que se usaría en la pila de vanadio. El estudio tiene como base de su análisis técnico el sector residencial, el cual arroja números de gran interés al requerir bajos volúmenes de electrolito para almacenar la energía requerida en la pila de vanadio y así satisfacer las necesidades del usuario final. Si se considera el costo-beneficio de este tipo de propuestas, la inversión a largo plazo tendrá efectos ambientales y económicos positivos.

Índice general

1. Introducción	1
1.1. Problemática del sector eléctrico mexicano	1
1.1.1. Evolución histórica del consumo mundial de energía eléctrica	1
1.1.2. La capacidad de generación de electricidad en México	3
1.1.3. Fuentes de energía eléctrica	5
1.1.4. Consumo nacional de energía eléctrica	6
1.1.5. El ciclo del consumo de electricidad	11
1.1.6. Capacidad de generación	12
1.1.7. Las escorias de plantas termoeléctricas	15
1.1.8. El almacenamiento de la energía eléctrica	16
1.1.9. Objetivo	17
2. Revisión de la literatura	19
2.1. Hidrometalurgia del vanadio	19
2.1.1. Lixiviación ácida de cenizas y escorias vanadíferas	20
2.1.2. Extracción por disolventes	20
2.1.3. Reducción y reextracción del hierro	21
2.2. La batería de flujo redox de vanadio	22
3. Desarrollo de la propuesta	27
3.1. Estimación de la batería redox de V	27
3.1.1. Potencia requerida a partir del consumo de energía eléctrica	27

3.1.2.	Intensidad de corriente requerida	28
3.1.3.	Área de la pila o batería	28
3.1.4.	Carga total a acumular en la pila	28
3.1.5.	Volumen de electrolito	28
3.2.	Obtención de electrolito	29
3.2.1.	Simulación con METSIM	29
3.2.2.	Diagrama de flujo del proceso	30
3.2.3.	Sustancias y reactivos alimentados	36
3.2.4.	Simulación computacional	38
4.	Resultados y discusión de resultados	39
4.1.	Estimación de la batería.	39
4.1.1.	Potencia requerida	39
4.1.2.	Intensidad de corriente requerida	39
4.1.3.	Área de la pila	40
4.1.4.	Carga total	40
4.1.5.	Volumen de la pila	40
4.2.	Obtención del electrolito.	41
4.2.1.	Insumos	41
4.2.2.	Productos y subproductos	44
4.3.	Evaluación de costos	45
4.3.1.	Supuestos	45
4.3.2.	Costo de los componentes del sistema	45
4.3.3.	Costos de elaboración	48
4.3.4.	Gastos Generales	48
4.4.	Ventajas de la propuesta	50
4.5.	Desventajas de la propuesta	51
	Conclusiones	52

Bibliografía	53
A. Simbología de la figura 3-1	57

Índice de Figuras

1-1. Consumo mundial de energía eléctrica, 1980-2009 (Variación anual).[2] . . .	2
1-2. Consumo mundial de combustibles y utilización de fuentes primarias para la generación de electricidad, 1999-2009.[2]	3
1-3. Capacidad efectiva instalada nacional (Participación porcentual) .[2] . . .	4
1-4. Generación bruta en el servicio público por tipo de central, 2000-2011 (GWh).[2]	5
1-5. Generación bruta en el servicio público y participación por tipo de fuente energética, 2000-2011 (TW-Participación porcentual).[2]	6
1-6. Generación bruta en el servicio público por fuente de energía utilizada, 2000 y 2011 (Participación porcentual).[2]	7
1-7. Ventas internas de energía eléctrica por sector, 2011 (Distribución porcentual) .[2]	8
1-8. Precio medio de la energía eléctrica por tipo de usuario, 1993-2011 (Pesos de 2011/kilowatt-hora).[2]	10
1-9. Curva de demanda promedio de un número de usuarios del centro de México: Cuernavaca, Morelos.[3]	11

2-1. Esquema general de una batería de flujo redox en donde se muestran las dos medias celdas con sus respectivas especies de vanadio, separadas por una membrana de intercambio iónico, así como respectivos tanques de almacenamiento. Imagen tomada de la galería Pacific Northwest National Laboratory.[11]	24
2-2. Esquema general de las dos medias celdas en donde se muestran los pares óxido-reducción y la dirección del flujo de electrones durante la carga y descarga.[19]	26
3-1. Diagrama de flujo con todas las operaciones existentes (O.U.2-O.U.12).	30

Índice de Tablas

1.1. Capacidad efectiva de generación, MW. [4]	13
1.2. Generación bruta de electricidad, GWh. [4]	14
3.1. Composición química de la escoria.	37
3.2. Lista de componentes químicos del sistema.	37
3.3. Asignación de los datos de entrada de acuerdo a la fase en la cual se encuentran presentes.	38
4.1. Balance de energía eléctrica y volumen de electrolito necesario.	42
4.2. Tabla de costos de los componentes del sistema	49
A.1. Significado de los símbolos que aparecen en la Figura 3-1.	58
A.2. Cont. del significado de los símbolos que aparecen en la Figura 3-1.	59

Capítulo 1

Introducción

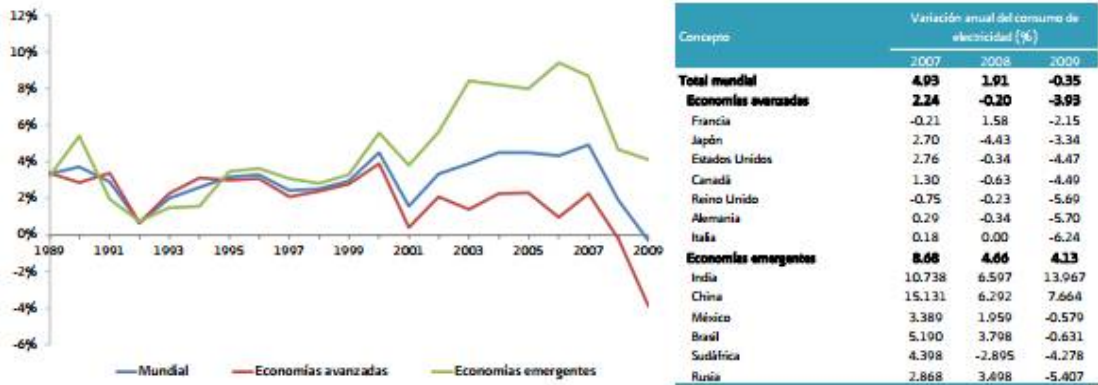
En este capítulo se describe el consumo de energía eléctrica en el mercado eléctrico nacional, la problemática relacionada al vanadio y su naturaleza, la tecnología disponible para almacenar energía, la formación de residuos de termoeléctricas y otros problemas cuya solución se plantea con esta propuesta.

1.1. Problemática del sector eléctrico mexicano

1.1.1. Evolución histórica del consumo mundial de energía eléctrica

Es importante presentar un marco de referencia de la evolución histórica del sector eléctrico mundial ya que esto da un panorama de las circunstancias del crecimiento que se ha obtenido y así poder trasladarlo a un problema puntual como lo es el sector eléctrico mexicano. El consumo de energía eléctrica tiene una relación directa con el desempeño de la economía y el ritmo de recuperación de cada país será un factor determinante para la evolución del sector eléctrico (ver Figura 1-1).

El consumo mundial de energía eléctrica creció 3.3 % promedio anual de 1999-2009, ubicándose en 16,764,4 (TWh) hacia el final. Esta tendencia fue impulsada por los países



Fuente: *Electricity Information 2011, Energy Balances of OECD Countries 2011, Energy Balances of Non-OECD Countries 2011*; Agencia Internacional de Energía.

Figura 1-1: Consumo mundial de energía eléctrica, 1980-2009 (Variación anual).[2]

en desarrollo de Asia y Medio Oriente. En el caso particular de China, sus consumos en el sector residencial mostrarán aumentos debido a la urbanización del país impactando en la dinámica de consumo del sector industrial. De acuerdo a datos de la AIE en 2009 China fue el segundo mayor consumidor de energía a nivel mundial, después de Estados Unidos. El uso final de la electricidad varía entre las diferentes regiones y los países que las integran. [2]

La mayoría de los países miembros de la OECD consumen grandes cantidades de energía eléctrica. Para lo cual, estos recurren a diferentes fuentes primarias, entre las que se encuentran los combustibles fósiles. A nivel mundial, el uso de fuentes primarias de energía ha cambiado por el alza de precios de los combustibles fósiles, disponibilidad y políticas ambientales (ver Figura 1-2).

Actualmente, el carbón es el combustible de mayor uso para la generación de electricidad en el mundo. Esto se debe principalmente a su amplia disponibilidad y estabilidad en los precios, así como a su alto poder calorífico entre otros factores. El gas natural, ha mostrado un crecimiento de 1999 a 2009 con un incremento en su consumo del 5.4 % anual a nivel mundial. Para la energía nuclear, en 1980 se observó un crecimiento importante, en 2010 creció 2 % a nivel mundial. [2]

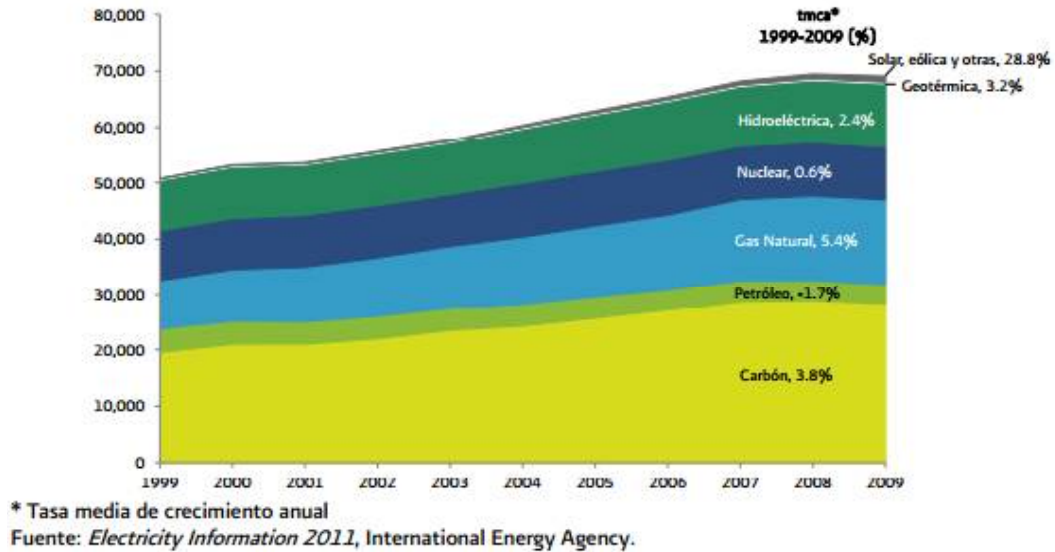


Figura 1-2: Consumo mundial de combustibles y utilización de fuentes primarias para la generación de electricidad, 1999-2009.[2]

En los últimos años, el consumo mundial de energía eléctrica en regiones con mayor estabilidad y madurez en sus mercados han registrado aumentos moderados en sus consumos de electricidad y se prevee que siga de esta manera; al mismo tiempo las centrales termoeléctricas no dejan de funcionar teniendo con esto una buena razón para seguir tratando el tema en el siguiente apartado.

1.1.2. La capacidad de generación de electricidad en México

La capacidad dependerá de la infraestructura que ha destinado el gobierno federal y del consumo de combustibles asociados a esta.

Estructura del sistema eléctrico nacional

El Sistema Electrico Nacional (SEN) esta formado por el sector público y privado (no suministrada al servicio público). El sector público esta integrado por la Comisión Federal de Electricidad (CFE) y las centrales construidas por los Productores Independientes

de Energía (PIE); estos entregan la totalidad de su producción eléctrica a CFE para suministro del servicio público. El otro sector se usa para autoabastecimiento (siendo el de mayor capacidad), importación y exportación.

Al cierre del 2011 la capacidad instalada ascendió a 61,570MW, 1.1% inferior a la registrada en 2010. Donde CFE aportó 63.8%, los activos de la extinta Luz y Fuerza del Centro (LFC) con 2.2% y los PIE 19.3% (ver Figura 1-3).

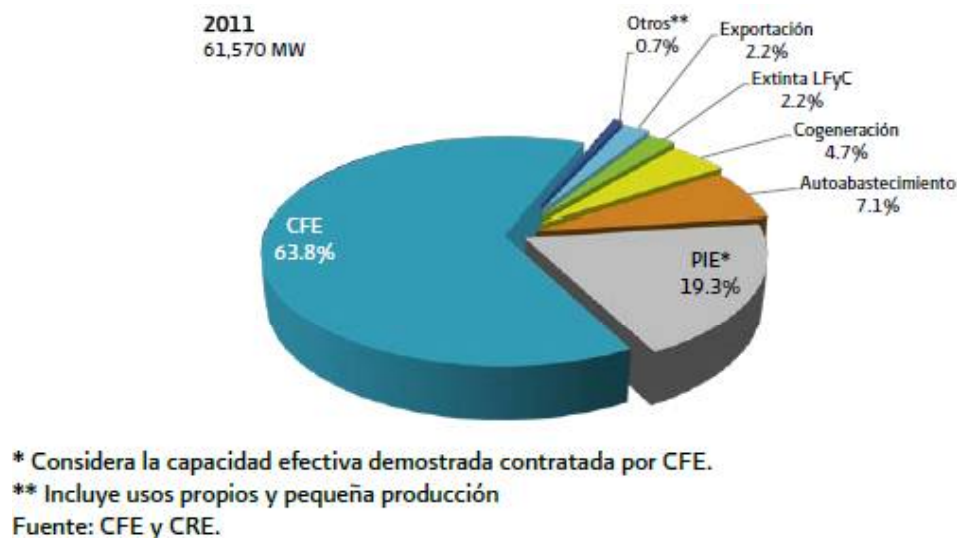


Figura 1-3: Capacidad efectiva instalada nacional (Participación porcentual) .[2]

La infraestructura del SEN hace posible la transformación, transmisión, distribución y comercialización de la energía eléctrica a lo largo de todo el país a través de la CFE. Esta infraestructura es operada por áreas de control de esta paraestatal y a su vez dichas áreas supervisan la demanda y oferta de energía eléctrica.

Con base en lo anterior el enfoque de este apartado será en la generación eléctrica para el servicio público.

Al finales del 2011, la generación total de energía eléctrica para el sector público, se ubicó en 259,155GWh. Este aumento represento un incremento de 6.9% (7,299GWh, 1.8% respecto al 2010) para las centrales térmicas convencionales, para ciclos combinados y la central nuclear de Laguna Verde el incremento fue de 4,133GWh y 4,210GWh

respectivamente. La principal razón de este comportamiento, fue la reducción de la generación hidroeléctrica, geotermoelectrica y eoloelectrica (ver Figura 1-4). [2]

Tecnología	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	tmca (%)
Ciclo combinado	17,752	25,377	44,765	55,047	72,267	73,381	91,064	102,674	107,830	113,900	115,865	119,978	19.0
Termoelectrica convencional	89,891	90,395	79,300	73,743	66,334	65,077	51,931	49,482	43,325	43,112	40,570	47,869	-5.6
Turbogás y combustión interna	5,648	5,923	6,950	7,684	3,381	2,138	2,377	3,805	4,036	4,976	4,638	5,257	-0.7
Hidroeléctrica	33,075	28,435	24,862	19,753	25,076	27,611	30,305	27,042	38,892	26,445	36,738	35,796	0.7
Carboeléctrica	18,696	18,567	16,152	16,681	17,883	18,380	17,931	18,101	17,789	16,886	21,414	22,008	1.5
Nucleoeléctrica	8,221	8,726	9,747	10,502	9,194	10,805	10,866	10,421	9,804	10,501	5,879	10,089	1.9
Dual	13,569	14,109	13,879	13,859	7,915	14,275	13,875	13,375	6,883	12,299	10,649	11,547	-1.5
Geotermoelectrica	5,901	5,567	5,398	6,282	6,577	7,299	6,685	7,404	7,056	6,740	6,618	6,507	0.9
Eoloelectrica	8	7	7	5	6	5	45	248	255	249	166	106	27.0
Total	192,761	197,106	201,059	203,555	208,634	218,971	225,079	232,552	235,871	235,107	242,538	259,155	2.7

¹ No incluye 252 GWh de generación de energía entregada durante la fase de pruebas en las centrales eoloelectricas Oaxaca II, Oaxaca III y Oaxaca IV (PIE), ya que CFE las considero como excedentes de particulares. Esta energía no fue facturada por los particulares.

Fuente: CFE.

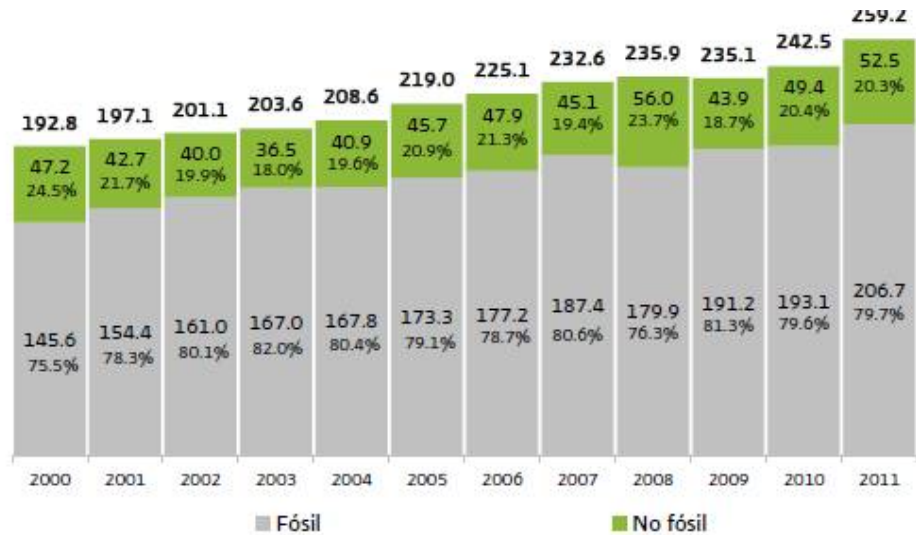
Figura 1-4: Generación bruta en el servicio público por tipo de central, 2000-2011 (GWh). [2]

En lo que respecta a las fuentes energéticas, al cierre del 2011, las no fósiles aportaron 20.3 % y las fósiles 79.7 % (ver Figura 1-5). [2]

En general se puede observar como la capacidad de generación del sector eléctrico ha ido en aumento debido al incremento de infraestructura, de igual forma países ya desarrollados presentan un incremento de menor porcentaje, teniendo este impacto por la recesión económica actual que vive el continente europeo. Por otro lado suponiendo que se presentarán nuevas oportunidades en la economía mundial y los países en desarrollo continuarán con su crecimiento actual, el sector eléctrico a nivel mundial cuenta con muchos retos por delante.

1.1.3. Fuentes de energía eléctrica

En el 2011, la generación de electricidad a partir de gas natural represento 50.4%, con un crecimiento del 13.3 % promedio anual entre 2000 y 2011 (ciclo combinado de los



Fuente: CFE.

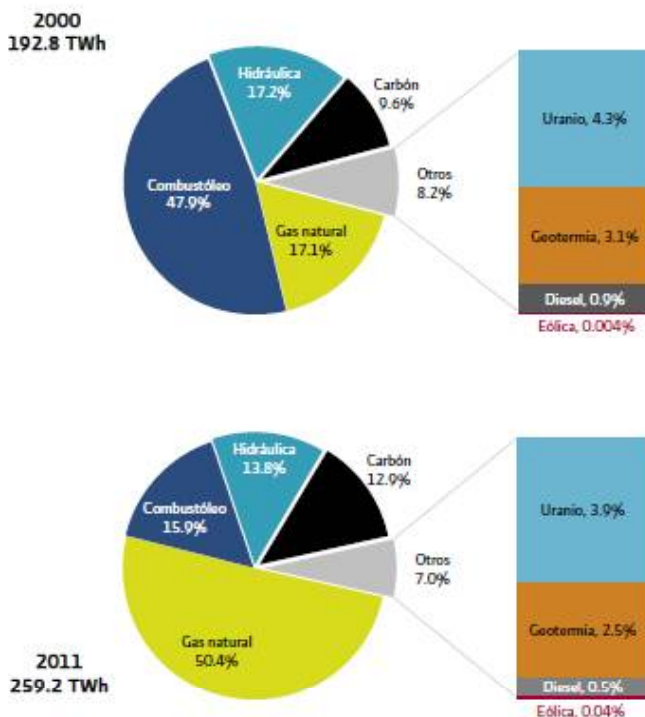
Figura 1-5: Generación bruta en el servicio público y participación por tipo de fuente energética, 2000-2011 (TW-Participación porcentual).[2]

PIE principalmente), en contraste el combustóleo durante los últimos 12 años disminuyó 7.1 % promedio anual. Dando un 15.9% del total de generación en el servicio público proveniente de centrales termoeléctricas convencionales que utilizan combustóleo. El uso de carbón alcanzó el 12.9%. El uranio, diesel, viento y geotermia sumo 7.0 % (ver Figura). [2]

Esta tendencia es muy marcada en nuestro país y esto es debido a que los precios de los combustibles dependen en gran cantidad de las fluctuaciones del mercado financiero por que el combustible fósil siempre es una gran alternativa ante el impacto de los precios.

1.1.4. Consumo nacional de energía eléctrica

El consumo nacional de energía eléctrica se integra por dos componentes: i) las ventas internas de energía eléctrica, las cuales incluyen la energía entregada a los usuarios a partir de recursos de generación del servicio público, (incluida la electricidad generada por los productores independientes de energía), y ii) el autoabastecimiento, que abarca a



Fuente: CFE.

Figura 1-6: Generación bruta en el servicio público por fuente de energía utilizada, 2000 y 2011 (Participación porcentual).[2]

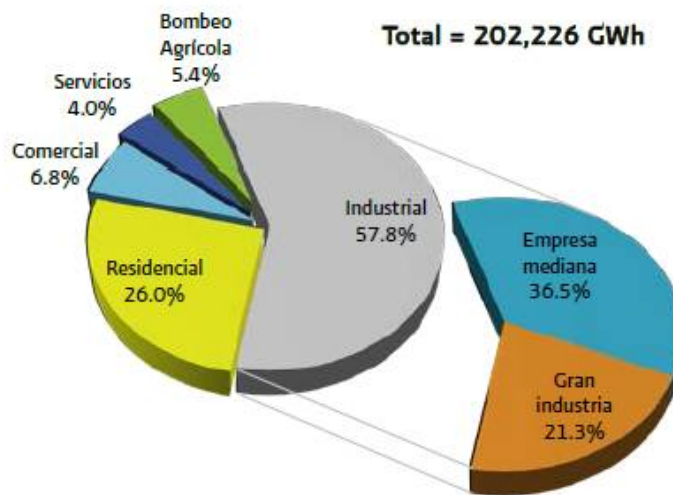
los permisionarios de autoabastecimiento, cogeneración, usos propios continuos, pequeña producción e importación de electricidad. [2]

Si sabemos que la energía eléctrica entregada a los usuarios es una gran parte del consumo entonces tenemos una gran campo de acción para poder atacar la problemática del sector eléctrico al implementar tecnologías que ayuden a mejorar la competitividad ya que no solo el desarrollo de obras se logrará por si solo.

Usuarios de la energía eléctrica

En este trabajo solo se tomarán en cuenta las ventas internas de energía eléctrica la cuales se desagregan en cinco sectores: industrial, residencial, comercial, servicios y bombeo agrícola. Siendo el de mayor consumo el sector industrial, en segundo lugar el

sector residencial, en tercero el sector comercial y por último el bombeo agrícola y sector servicios (ver figura 1-7).



Fuente: CFE.

Figura 1-7: Ventas internas de energía eléctrica por sector, 2011 (Distribución porcentual) .[2]

La industria manufacturera tiene una gran importancia en el consumo nacional de energía eléctrica y en el presente la estimación del cálculo se realiza tomando el segundo lugar en consumo siendo el residencial.

Para poder determinar la capacidad de generación necesaria al menos para el sector residencial se debe de tomar en cuenta los factores temporales (estacionales, semanales, diarios y horarios).

Tarifas de energía eléctrica

Las tarifas para el suministro y venta de energía eléctrica se clasifican de acuerdo con su uso y nivel de tensión en[2]:

- Domésticas: 1, 1A, 1B, 1C, 1 D, 1E, 1F y Doméstica de Alto Consumo (DAC)
- Servicio Públicos: 5, 5-A y 6.

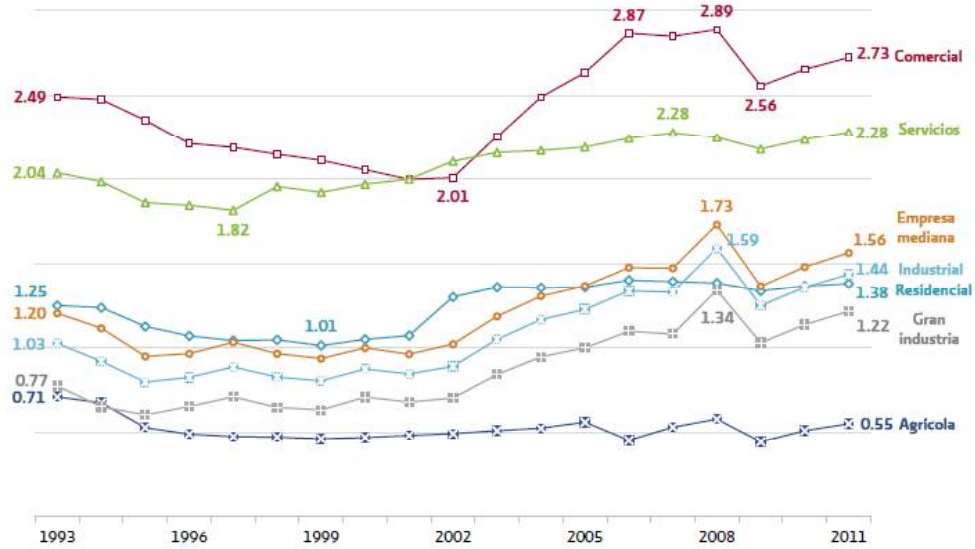
- Agrícola: 9, 9M, 9-CU y 9-N
- Temporal: 7
- Generales en baja tensión: 2 y 3
- Generales en media tensión: O-M, H-M y H.MC
- Media tensión con cargos fijos: OMF, H-MF y H-MCF
- Generales en alta tensión: HS, HS-L, HT y HT-L
- Alta tensión con cargos fijos: HSF, HS-LF, HTF y HT-LF
- Respaldo en media tensión: HM-R, HM-RF y HM-RM
- Respaldo en alta tensión: HS-R, HS-RF, HS-RM, HT-R, HT-RF y HT-RM
- Servicio interrumpible: I-15 e I-30

Todas la tarifas eléctricas se encuentran sujetas a ajustes y su metodología de ajuste es distinta una respecto de la otra; estos tipos de ajustes son el reflejo del movimiento de los precios de los combustibles fósiles utilizados en la generación de electricidad y de variables inflacionarias.

Los cambios en el costo de los combustibles se estiman con base en dos elementos[2]:

1. Las variaciones en el precio de los combustibles y,
2. Los cambios en la proporción en que los combustibles fósiles participan en la generación total

Las variaciones mensuales en la componente de inflación se estiman utilizando un promedio ponderado de los Índices de Precios al Productor de siete índices seleccionados del Sistema de Precios Productor del Banco de México. Tales índices corresponden a seis divisiones de la industria manufacturera y a la gran división de la construcción. [2]



Fuente: CFE.

Figura 1-8: Precio medio de la energía eléctrica por tipo de usuario, 1993-2011 (Pesos de 2011/kilowatt-hora).[2]

El comportamiento de los precios de la energía eléctrica de los últimos 18 años se puede observar en la figura 1-8. La cual muestra que los precios con las tarifas más altas es el sector comercial y el de servicios, precedido de las tarifas industriales y residencial, por último se tiene el sector agrícola con la tarifa más baja.

La diferencia de precios entre un sector y otro es debido a que las tarifas domesticas cuentan con un subsidio el cual depende de la temperatura y estación en que se apliquen. Y teóricamente las tarifas industrial y comercial no cuentan con dicho subsidio. En cuanto a los usuarios del sector agrícola se tiene que la mayoría cuentan con estímulos establecidos en la Ley de Energía para el Campo y están clasificadas en las tarifas agrícolas.

Las tarifas de la electricidad en México son fijadas por la Secretaría de Hacienda y están por lo tanto ligadas a la estrategia económica y de desarrollo del gobierno para todo el país. A diferencia de las prácticas en la mayor parte de los países industrializados, el regulador independiente del sector eléctrico de México, la Comisión Reguladora de Energía (CRE) no es responsable de fijar las tarifas de electricidad. Como resultado de

esto, con frecuencia las tarifas de electricidad no han sido compatibles con las necesidades de un sector eléctrico auto-suficiente financieramente. Las tarifas han tendido a retrasarse con respecto a los costos de producción, pero la relación exacta entre tarifas y costos es difícil de medir debido a la falta de cifras confiables sobre el costo real de la producción de electricidad en México

1.1.5. El ciclo del consumo de electricidad

En la figura 1-9, se muestra el perfil de carga de la zona de Cuernavaca Morelos, donde se presente un clima semicálido con lluvias abundantes en verano y una temperatura promedio máxima de $23^{\circ}C$ y una mínima de $18^{\circ}C$. En la figura se tiene que el eje vertical corresponde a demanda y el eje horizontal a la hora del día, a esto se le conoce como perfil de demanda; en consecuencia, el consumo sería el área bajo la curva.

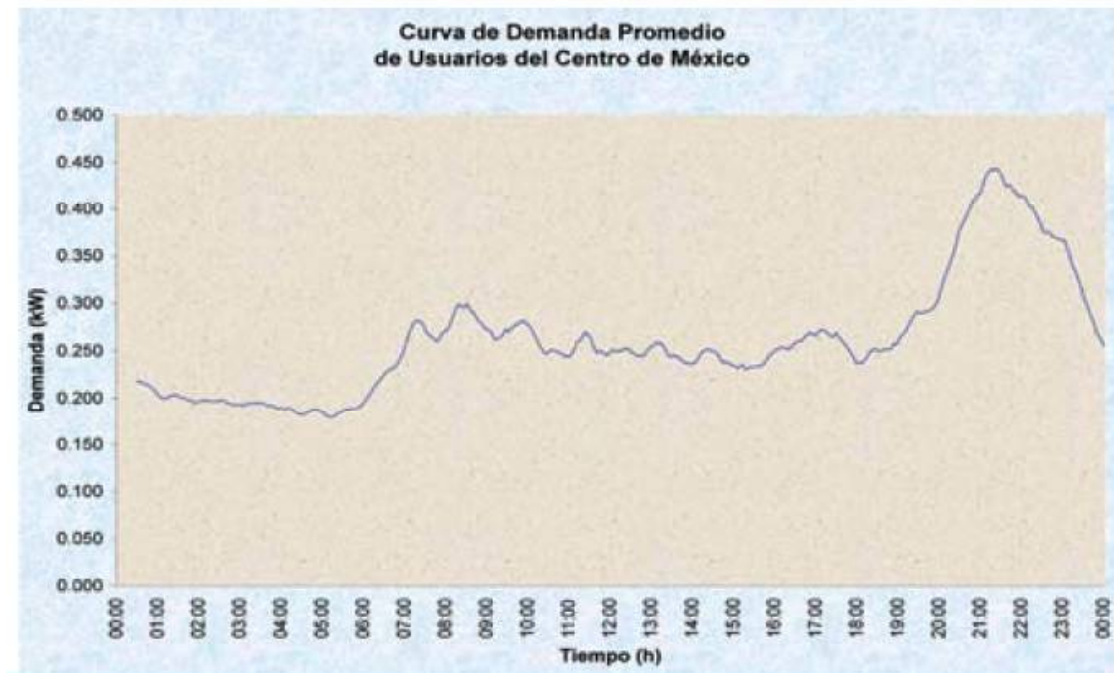


Figura 1-9: Curva de demanda promedio de un número de usuarios del centro de México: Cuernavaca, Morelos.[3]

A media noche, el perfil indica que la demanda es del orden de $0.225kW$ y la demanda

va disminuyendo hacia las 5 de la mañana llegando a su valor más bajo de $0.190kW$, cerca de las seis de la mañana este valor comienza a subir a $0.300kW$ alrededor de las ocho y media de la mañana. A partir de las 9 : 30 de la mañana va disminuyendo hasta llegar a $0.180kW$ aproximadamente, a las seis de la tarde. Por cuestiones de alumbrado a partir de esa hora y conforme va anocheciendo la demanda aumenta hasta llegar a los $0.440kW$. Posteriormente, la demanda disminuye hasta llegar a $0.225kW$ a las cinco de la mañana.

Con ésto se tiene la evidencia de que en el inicio de la jornada de labores la demanda aumenta (teniendo un máximo a las ocho y media de la mañana) y este va disminuyendo hasta llegar al fin de la jornada; sin embargo, conforme entra la noche, se tiene que la demanda va en aumento al tener usuarios en sus domicilios lo cual incrementa el uso de aparatos domésticos así como el uso del alumbrado.

Se puede ver que si se almacenara la energía en horarios de baja demanda y ésta estuviera disponible para su empleo en horarios donde la demanda es alta sería muy benéfico al permitir aprovechar la capacidad instalada.

1.1.6. Capacidad de generación

La capacidad instalada (efectiva) de generación de CFE y de los Productores Independientes de Energía (PIE) ver tabla 1.1 pasó de 51571.096 MW el 1º de septiembre de 2010 a 51180.396 MW en agosto de 2011, 390.70 MW menos (-0.76%), originado por modificaciones de las capacidades en CFE. La capacidad instalada de generación total se compone por 39273.496 MW de la CFE y de 11906.9 MW de los PIE. [4]

La generación bruta de energía eléctrica de CFE ver tabla 1.2 del 1º de Septiembre de 2010 al 31 de agosto de 2011, ascendió a 253648 Gigawatts-hora (GW h), cantidad superior en 6.02% a la obtenida el mismo periodo del año anterior. De este volumen, 170408 GW h fueron generados por CFE (67.2%) y 82239 GW h de los productores independientes para servicio público (32.8%). La generación se integró en un 72.2% a base de hidrocarburos, 15.2% hidráulica, 7.0% carboeléctrica, 3.0% nucleoelectrica, 2.6% geotermoeléctrica y 0.1% eoloeléctrica. [4]

Concepto	01-sep-10	31-ago-10	Variación	
			Absoluta	Relativa (%)
TotalCFEconPIE	51571.906	51180.396	-390.70	-0.76
TotalCFE conPIE	39664.196	39273.496	-390.70	-0.99
Hidrocarburos	23474.668	23124.368	-316.00	-1.49
Combústoleo gas	12652.10	12336.10	-316.00	-2.49
Ciclo combinado	6115.383	6122.383	7	0.11
Dual	2778.36	2778.36	-	-
Turbogas	1714.710	1673.410	-41.30	-2.41
Combustión interna	214.115	214.115	-	-
Fuentes alternas	16189.528	16149.128	-40.40	-0.25
Hidroeléctricas	11174.898	11210.898	36	0.32
Carboeléctricas	2600.00	2600.00	-	-
Nucleoeléctrica	1364.88	1364.88	-	-
Geotermoeléctrica	964.50	886.6	-77.90	-8.07
Eoloeléctrica	85.25	86.75	1.5	1.76
Productores Independientes de energía	11906.90	11906.90	-	-

Tabla 1.1: Capacidad efectiva de generación, MW. [4]

Un ejercicio simple muestra que la demanda media/hora fue de 27569 MW para el 2010 por lo que para el 2011 se tiene una demanda media de 28955 MW. También, se puede observar que el factor de planta anual (demanda media/capacidad instalada) fue de 53 % para 2010 y para 2011 del 56 % lo cual demuestra la intensa utilización del sistema eléctrico nacional.

Se advierte un intenso uso de energía como consumo doméstico, en horas pico por alumbrado que se relaciona con el incremento de nivel de usuarios en sus domicilios. A pesar del incremento del uso del sistema eléctrico nacional, los productores independientes de energía se dan abasto a cubrir estos picos de demanda. Lo anterior, conduce a plantear que esta disponibilidad de capacidad instalada subutilizada en horas no-pico debe ser aprovechada. De ésto surge la propuesta del almacenamiento de la energía eléctrica, óptimamente a nivel doméstico en lapsos donde los usuarios se encuentran fuera de sus domicilios, es decir en horarios donde la demanda de energía es baja en comparación con el resto del día.

Tipo de planta	2010	2011
	ene-dic	Sep 10 - Ago 11 /r
Fuentes Alternas	65888	70487
Hidroeléctrica	36738	38521
Geotermoeléctrica	6618	6655
Nucleoeléctrica	5879	7486
Carboeléctrica	16485	17695
Eoloeléctrica	166	128
Hidrocarburos	175619	183161
Combustóleo y/o gas	40570	44770
Ciclo combinado (CFE)	36376	34272
Ciclo combinado (PIE's)	78457	83239
Dual ^{&}	15578	15664
Turbogás	3387	4004
Combustión interna	1252	1211
total	241506	253648

/r Cifras reales

&En dual para 2010 la generación es carbón

&En dual el periodo Septiembre 2010 a Agosto 2011 incluye 15664GWh de Carbón

Tabla 1.2: Generación bruta de electricidad, GWh. [4]

1.1.7. Las escorias de plantas termoeléctricas

En relación con las estadísticas de sector eléctrico nacional y de acuerdo a la figura 1-6, se consume en mayor medida a los combustibles fósiles para generar electricidad; éstos generan subproductos de los cuales ya se han realizado estudios tal y como se menciona a continuación.

El combustible (combustóleo) procedente del petróleo pesado, se quema en termoeléctricas mexicanas, produciendo dos tipos de ceniza. [14]

1. Un tipo de ceniza es producida dentro de la cámara de combustión y es llamada escoria (50-80 % de pentóxido de vanadio).
2. El otro tipo de ceniza queda depositada entre la salida incandescente de la cámara y el tiro de la chimenea y es llamada escoria de bajo grado (cenizas volantes 5-20 % de pentóxido de vanadio).

El sector eléctrico mexicano consume en un gran porcentaje a los combustibles fósiles y éstos se queman con el objetivo de producir energía eléctrica. Sin embargo, esto tiene como consecuencia la generación de escorias que contienen componentes tóxicos. Estas escorias son tóxicas por el contenido de vanadio y debido a esto surge el deseo de aprovechar este recurso, el cual no es procesado en la industria metalúrgica nacional si no que es un residuo de exportación. La rareza de los depósitos minerales del vanadio como principal componente, el elevado contenido de vanadio en las escorias, la disponibilidad de las escorias y que estas pueden procesarse motivan la búsqueda de opciones de tratamiento para aprovechar su contenido de vanadio.

En México no se produce vanadio en ninguna de sus formas. Al mismo tiempo México genera y exporta grandes cantidades de escoria de combustóleo con alto contenido de vanadio, además es un gran importador de productos de vanadio (ferrovanadio y pentóxido de vanadio). [7]

En Estados Unidos de América para 1996 se consumieron 4360 toneladas de vanadio de estas el 80 % se obtuvo de residuos del petróleo. En México para el 2000 se exportó

a Estados Unidos de América 1,100,000 kg de pentóxido de vanadio (cenizas, escorias y residuos) con valor de \$869,000 dólares. Esto deja a México como el segundo mayor exportador que tiene Estados Unidos de América. El contenido de vanadio de las escorias provenientes de las escorias de termoeléctricas mexicanas es exportado, para posteriormente ser importado como un producto terminado (FeV principalmente). El pentóxido de vanadio es una vía de comercialización entre ambos países (México-Estados Unidos de América), así que si dicho compuesto fuera procesado en México se podría motivar a las dependencias encargadas de dejar de hacerlo y abrir una ventana de competitividad para la economía mexicana. [7]

Con base en lo anterior, se sabe que existe una fuente de vanadio aprovechable para su consumo en la tecnología de almacenamiento de energía, con lo cual la batería redox de vanadio surge como una posible solución a la problemática planteada de capacidad de almacenamiento y consumo de energía eléctrica en el sector eléctrico mexicano.

Sin embargo, no se debe perder de vista que esta escoria sale del país como exportación por lo que se debe demostrar al gobierno federal el gran recurso con el que se cuenta y que es posible transformarlo por medio de un proceso metalúrgico de extracción como se señalará durante el desarrollo de esta sección.

1.1.8. El almacenamiento de la energía eléctrica

Una limitante a escala industrial, es que la energía eléctrica que ya se generó no se almacena en grandes volúmenes. La energía eléctrica no puede ser almacenada para luego venderla, así que los precios entre regiones pueden diferenciarse más, según los costos del combustible y operación. La ventaja competitiva de estar en una zona en la que el gas natural está más barato que en otras áreas del mundo debería aprovecharse para tener energía eléctrica mucho más barata y ser una palanca de competitividad del país. [5]

La función principal de un sistema de energía eléctrica es transmitir toda la electricidad demandada de una manera confiable, y en la cantidad exacta, en donde se necesita. Adicionalmente, debe producir para cubrir contingencias impredecibles que aparecen de-

bido a demandas mayores que las esperadas o interrupciones del sistema. La estructura de la industria tiene tres segmentos principales; generación, transmisión y distribución.

Esto quiere decir que una vez generada, la energía eléctrica (para este caso de estudio, el residencial) es distribuida al usuario y él hace uso del suministro eléctrico entregándosele la tasa que necesita por lo que en horarios donde su demanda baja así como cuando tiene un consumo excepcional de energía, el sistema debe de estar preparado para satisfacer sus necesidades; sin embargo, si ésto no ocurre, la energía que se produce en exceso para cubrir este tipo de eventos se pierde a lo largo del sistema de distribución.

La energía está almacenada en el mismo combustible antes de que sea convertido en electricidad. Una vez que se ha convertido, tiene que salir a las líneas de electricidad. El uso eléctrico residencial es el más difícil de proporcionar porque los hogares usan buena parte de su electricidad en las mañanas y en las noches y menos el resto del día.

Este tipo de servicio es menos eficiente de proporcionar y por lo tanto hace más caro el uso de las instalaciones de generación. En el tiempo, a medida que los dueños de las casas compran más aparatos y cambian sus estilos de vida, sus cargas de electricidad cambian. Ejemplos de este tipo de consumidor son las casas-habitación individuales.

Si se extrae el vanadio de las escorias de combustóleo y se usa para construir baterías de flujo, para almacenar energía eléctrica y con ésto contribuir a los objetivos del sector eléctrico, entonces quizá se logre un cierto beneficio económico nacional. Esta idea genera el objetivo primordial de este estudio.

1.1.9. Objetivo

Dado que se tiene la necesidad de aumentar la cantidad de energía eléctrica producida, para mantener al impulso que se tiene como país en desarrollo, como parte de un marco de mejora de la economía nacional coadyuvando a una reducción en la emisión de contaminantes producto de la quema de combustibles, aprovechando la energía eléctrica disponible en horas no pico y usando al vanadio procedente de la escoria en una batería de flujo, se desea contribuir a un desarrollo ambientalmente sustentable del sector eléctrico

nacional. Por lo que, en este trabajo, se pretende

1. Realizar una evaluación a un proceso de extracción (previamente propuesto) del elemento (vanadio) contenido en las escorias de combustóleo; a través de procesos hidrometalúrgicos convencionales que generen el electrolito requerido para la construcción de una batería de flujo.
2. Evaluar la cantidad de electrolito (volumen) necesario para la construcción de la batería de flujo que sea capaz de soportar el almacenamiento de la energía eléctrica para la demanda de uso doméstico.
3. Analizar la viabilidad de la manufactura de la batería de flujo y su impacto ambiental.
4. Presentar y analizar los alcances, ventajas y desventajas de esta propuesta.

Capítulo 2

Revisión de la literatura

El vanadio está ampliamente distribuido en la naturaleza, pero no está presente solo en depósito mineral de vanadio, y por lo general se produce en combinación con varios minerales que incluyen carnotita, magnetita de vanadio-titanio, roscoelita, vanadinita, mottramite y patronita como fuentes importantes del metal. [12]

El vanadio se acumula en el hollín y las cenizas de calderas alimentadas con aceites combustible y en residuos de destilación del petróleo y se vende de esta forma por las centrales eléctricas y refinerías. Estas materias primas secundarias que a veces contienen más de 50 % V_2O_5 puede ser mezcladas en el proceso pirometalúrgico / hidrometalúrgico o tratados por separado. [12]

2.1. Hidrometalurgia del vanadio

El sulfato de vanadio, $VOSO_4 \cdot 5H_2O$ es producido por la reacción de V_2O_5 y SO_2 en medio acuoso y forma cristales azules, solubles en agua. [12]

El $VOSO_4$, de color azul, y $V_2(SO_4)_3$ 'de color verde, son las soluciones de alimentación para la batería redox de vanadio. Esta batería contiene vanadio (V) (amarillo) y vanadio (II) (rosa) en ácido sulfúrico diluido como electrodo cuando se carga. [12]

Las mayores cantidades de vanadio como emisiones al ambiente son aquellas debidas a

la combustión del carbón y productos del petróleo. El valor límite promedio tiempo-peso de vanadio emitido a la atmósfera, incluyendo óxido y polvo de metal de vanadio, son $\frac{0.5 \text{ mg}}{\text{m}^3}$ por 8 h de trabajo / 40 h de exposición trabajo-semanal; el límite de exposición a corto plazo es de $\frac{1.5 \text{ mg}}{\text{m}^3}$ para polvo[14]. [7]

2.1.1. Lixiviación ácida de cenizas y escorias vanadíferas

Se tiene información limitada sobre la lixiviación de escorias de combustión por lo que nos referiremos a los estudios de lixiviación en residuos de combustión de Tania Campos. [7]

2.1.2. Extracción por disolventes

La extracción por disolventes involucra la distribución de un soluto entre dos fases líquidas inmiscibles en contacto una con otra. Un soluto A , el cual se disuelve inicialmente en solo uno de los dos líquidos, eventualmente se distribuye entre las dos fases. Cuando esta distribución alcanza el equilibrio, el soluto se encuentra en la fase acuosa en la concentración $[A]_{aq}$ y a la concentración $[A]_{org}$ en la fase orgánica. La relación de distribución del soluto se define como "la relación entre la concentración analítica total de la sustancia en la fase orgánica y la concentración analítica total en la fase acuosa, usualmente medida al equilibrio". Si un segundo soluto B , está presente, la relación de distribución para los varios solutos puede indicada como D_A , D_B y así sucesivamente. Si D_B es diferente de D_A , A y B pueden ser separados uno del otro por extracción por disolventes (en una o varias etapas). [9]

$$D = \frac{[A]_{org}}{[A]_{aq}} \quad (2.1)$$

La cinética de la extracción por disolventes está en función de la cinética de las reacciones químicas que ocurren en el sistema y la rapidez de difusión de las especies. Dado que ocurren cambios químicos drásticos en un catión metálico en una disolución acuosa y en

el extractante en la fase orgánica durante la extracción, la rapidez de reacción es más lenta en comparación con la rapidez de difusión, la cinética del proceso dependerá de la rapidez de las reacciones químicas más lenta. [9]

La extracción líquido-líquido ha sido usada por muchos años como una técnica de concentración en la química analítica, consecuentemente, es lógico que el uso de este tipo de compuestos orgánicos se haya empleado para el desarrollo de reactivos industriales. De cualquier manera, existen varios criterios que hay que tomar en cuenta para la instrumentación y requerimientos particulares de la hidrometalurgia:[9]

1. La capacidad para transferir selectivamente el metal deseado a través de la intercara acuosa-orgánica en ambas direcciones.
2. La capacidad de reacción entre el ion metálico y el extractante.
3. La habilidad de la mezcla extractante-disolvente despojante en términos de rapidez de operación y estabilidad.
4. La habilidad del extractante para actuar con máxima seguridad en la planta, con el personal y el medio ambiente a un costo mínimo.
5. La habilidad del proceso para interactuar con otras operaciones unitarias tanto antes (lixiviación) como después (beneficio) de la operación unitaria.

2.1.3. Reducción y reextracción del hierro

El despojo galvánico ha proveído a la hidrometalurgia de un proceso efectivo para la remoción de iones férricos de disoluciones orgánicas de DEHPA en pruebas a pequeña escala y escala semicomercial. En este proceso, un metal sólido reductor, como zinc o hierro, se usa para el reducir Fe^{3+} a Fe^{2+} , siendo la disolución del reductor la reacción anódica. La reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} es considerada como la reacción catódica. [9]

El despojo galvánico es un proceso alterno e innovador útil para atacar a la problemática del hierro. El despojo galvánico es una variante de la extracción por solventes ya que

consiste en una etapa de cargado y otra de despojo, pero con la diferencia de que existe una reacción electroquímica que controla el proceso. Para llevar a cabo la reducción de hierro es necesario un agente reductor. Inclusive se han hecho pruebas a nivel laboratorio utilizando hierro y zinc como reductores. El agente despojante fue el ácido clorhídrico, por lo que al final del proceso se obtiene una solución saturada de cloruro ferroso. Además, el despojo galvánico se ha podido acoplar al proceso de la piroconversión[17].

La solución saturada de cloruro ferroso se cristaliza disminuyendo la temperatura de 40 a 25 °C, formándose cristales de cloruro ferroso tetrahidratados. Luego, los cristales se introducen a un horno a una temperatura de 400 °C para poder llevar a cabo la oxidación en presencia del oxígeno. El oxígeno se alimenta en forma de aire y agua. Esta mezcla de gases se enfría y se recicla al despojo galvánico para controlar el pH de la solución y así favorecer las condiciones de reducción. [8]

2.2. La batería de flujo redox de vanadio

A lo largo de los años se han desarrollado muchas tecnologías para el almacenamiento de energía; divididas en tres categorías principales: sistemas de almacenamiento mecánico, sistemas de almacenamiento eléctrico y sistemas de almacenamiento electroquímico. Alessandro Volta, en 1800, inventó la primer pila eléctrica la cual fue llamada pila voltaica. Las baterías son sistemas electroquímicos para el almacenamiento de la energía (pilas galvánicas y celdas de flujo). [11]

Las baterías de plomo-ácido han sido utilizadas durante mucho tiempo como la opción más económica para almacenar electricidad a pequeña escala. [18]

Las batería de plomo-ácido no ha cambiado desde su primera invención hace más de cien años. Se han registrado mejoras en la eficiencia de las baterías de plomo-ácido y es encomiable la evolución de algunas baterías avanzadas. Sin embargo, no ha habido un gran salto en el rendimiento y costo del almacenamiento de energía.

Las baterías de flujo redox se desarrollaron para almacenar energía y generar electri-

cidad mediante una reacción redox (oxido-reducción). El uso de pares redox de vanadio fue propuesto por primera vez por Sr, Thaller en 1975. Posteriormente en 1978, Pissort e investigadores de la NASA entre ellos Pellegrini y Spaziante. No fue sino hasta 1985 que María Skyllas Kozacos y colegas de la Universidad de New South Wales realizaron el primer modelo comercial exitoso de la batería. [11]

Esta batería de flujo redox a diferencia de las baterías convencionales como las celdas de almacenamiento de plomo ácido, en las cuales la energía es almacenada en la estructura del electrodo; en las baterías de flujo redox la energía se almacena en dos soluciones que contienen parejas redox con el potencial electroquímico lo suficientemente separado uno del otro para proveer la suficiente fuerza electromotriz a las reacciones de óxido-reducción necesarias para la carga y descarga de la celda. [10]

Las baterías de flujo son fuentes de energía. Estas fuentes de energía permiten la captura de energía de una reacción química para ser convertida en energía eléctrica. Las baterías tienen dos características principales, una es que actúan como fuente de energía y la otra es que almacenan la energía eléctrica.

El almacenamiento de electricidad en la batería redox de vanadio depende de la existencia de reacciones químicas que ocurran cuando se transfieren electrones de una especie química a otra. Siendo el factor determinante el la capacidad volumétrica (volumen de electrolito, concentración de las especies reactivas y potencial redox de las mismas). Y como se tienen únicamente la presencia de especies de vanadio en ambos electrolitos no se presentan pérdidas o bajas en el rendimiento. La batería consta de los siguientes componentes (ver figura 2-1): electrodos de fieltro de carbono, el electrolito (solución de vanadio en ácido sulfúrico) y la membrana selectiva de intercambio iónico. La celda completa consiste en dos compartimentos por donde es ciclado el electrolito la media celda positiva (electrolito catódico) y la media celda negativa (electrolito anódico) separados por una membrana, la cual previene el mezclado de los electrolitos, otra crucial característica de este separador es el de permitir el transporte de iones a través de la membrana con la prioridad de mantener la electro neutralidad y balance del electrolito. [11]

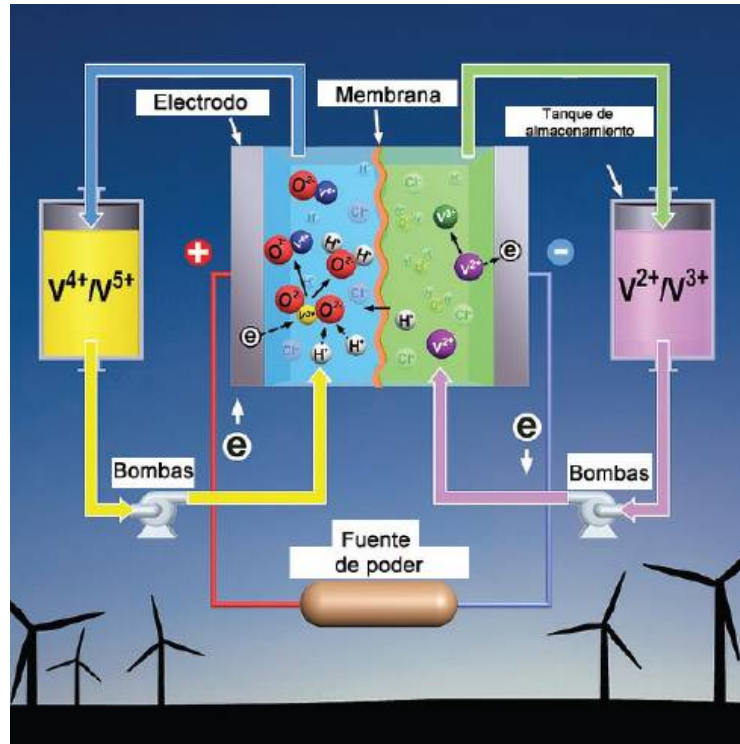


Figura 2-1: Esquema general de una batería de flujo redox en donde se muestran las dos medias celdas con sus respectivas especies de vanadio, separadas por una membrana de intercambio iónico, así como respectivos tanques de almacenamiento. Imagen tomada de la galería Pacific Northwest National Laboratory.[11]

En la operación de cargado la especie V^{3+} se reduce para formar la especie V^{2+} en el electrodo negativo. Al mismo tiempo, en el electrodo positivo se produce la oxidación anódica de la especie V^{4+} (VO^{2+}) a la especie V^{5+} (VO_2^+). Las especies iniciales V^{3+} y V^{4+} se regeneran durante la operación inversa o reacción de descarga. [11]

Estas reacciones redox son una transformación de la materia a nivel atómico; una molécula se dice oxidada cuando pierde electrones y se dice reducida cuando gana electrones. [11]

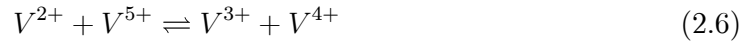
Un agente oxidante toma electrones de otra sustancia y se reduce:



Un agente reductor dona electrones a otra sustancia y se oxida:



En la descarga de la batería la reacción es separada por dos pasos simultáneos, los electrones pasan del anolito al catolito. La reacción redox de oxidación (O) y reducción (R) esta dada por las semi reacciones y reacción global siguientes [11]:



El oxidante V^{5+} acepta un electron del reductor V^{2+} ; al proceder de izquierda a derecha V^{5+} se reduce y V^{2+} se oxida. Aquí el flujo de electrones es del anolito al catolito.

En la carga el flujo de electrones se revierte, la reducción se da en el anolito y la oxidación en la catolito siendo [11]:



En la siguiente figura 2-2 se muestra de forma esquématica el proceso de carga y descarga de la pila de vanadio, pudiendo observar el flujo electrones que se consumen en la reacción de oxidación.

La máxima concentración de vanadio en el electrolito acuoso es de $2M$.

La densidad de energía calculada en toda la batería de vanadio esta entre 23 y 35 $Wh * kg^{-1}$.

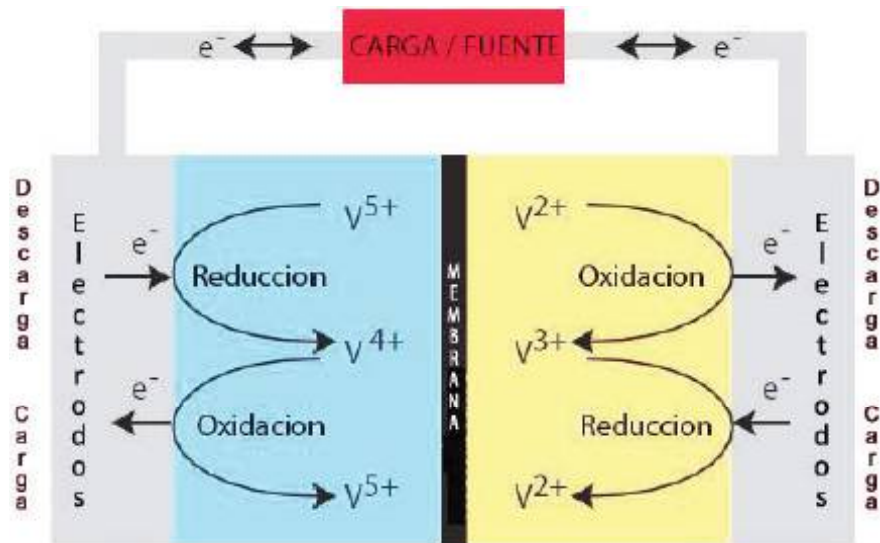


Figura 2-2: Esquema general de las dos medias celdas en donde se muestran los pares óxido-reducción y la dirección del flujo de electrones durante la carga y descarga.[19]

Con base en lo anterior, podemos decir que el vanadio presente cuatro estados de oxidación diferentes, manteniendo un solo elemento electroactivo en la pila. Pero en realidad los iones (V^{4+}) y (V^{5+}) están presentes como óxidos de vanadio VO^{2+} y VO_2^+ respectivamente.

Capítulo 3

Desarrollo de la propuesta

3.1. Estimación de la batería redox de V

3.1.1. Potencia requerida a partir del consumo de energía eléctrica

A continuación se muestra la secuencia de cálculo del consumo de electricidad típico para la estimación del volumen de la pila de vanadio. El consumo de energía eléctrica se toma del consumo bimestral en [kW h] de una casa habitación típica, ver tabla 4.1, con esto se calcula la potencia consumida de la siguiente manera:

$$P = \frac{CE}{t} \quad (3.1)$$

donde, P es la potencia [kW], t es el tiempo [h] y CE el consumo de energía eléctrica en [kW h].

3.1.2. Intensidad de corriente requerida

Una vez obtenida la potencia, se calcula la intensidad de corriente requerida, con la siguiente fórmula:

$$I = \frac{P}{V} \quad (3.2)$$

aquí, I es la intensidad [A] y V es el voltaje [V].

3.1.3. Área de la pila o batería

Se considera una densidad de corriente j , de $20 \mu\text{A} * \text{cm}^{-2}$ [6], para obtener el área de la pila de la manera siguiente:

$$A = \frac{I}{j} \quad (3.3)$$

donde, I y j , son la intensidad [A] y densidad de corriente [$\text{A} * \text{cm}^2$], respectivamente.

3.1.4. Carga total a acumular en la pila

La carga eléctrica que la pila tiene que liberar [C], es la acumulada en ella y la cual se obtiene de la siguiente forma:

$$Q = I \times t \quad (3.4)$$

donde, t es el tiempo de descarga de la pila [s] a la intensidad I [A],

3.1.5. Volumen de electrolito

El último paso a seguir consta de obtener el volumen del tanque del anolito de la pila, V_a , el cual es también el volumen del catolito. Por lo que el volumen de la pila será el doble de este volumen, es decir, $V_p = V_a + V_c = 2V_a$

$$V_a = \frac{Q}{n \times F \times \Delta C_a} \quad (3.5)$$

donde, n es el número de equivalentes químicos por gramo mol [$\#$ de equivalentes \ast g mol $^{-1}$], F es la constante de la ley de Faraday [C \ast $\#$ de equivalentes $^{-1}$] y ΔC_a es el cambio de concentraciones en el anolito de la pila que se da durante la descarga [gmol \ast l].

3.2. Obtención de electrolito

Una vez que se conoce el volumen del tanque de la pila de vanadio (V_p) que se desea producir y su concentración, se propone un proceso para obtener el electrolito partiendo de la escoria de termoeléctrica.

Esta propuesta de obtención de electrolito, se desarrolló mediante la simulación macroscópica de dicho proceso, utilizando una base de cálculo de 1 ton de escoria. Esta simulación se hace por medio del software METSIM, el cual, permite simular el proceso propuesto por medio de diversas operaciones unitarias que pueden ser interconectadas a través de la satisfacción de los balances de materia. Esta propuesta está basada en los resultados de investigación previamente publicados. [7][8][9][11]

3.2.1. Simulación con METSIM

Para simular un proceso con el software METSIM, primero se dibuja el diagrama de flujo del proceso. Posteriormente se identifican todos los elementos químicos que participan en el proceso y con base en estos se definen todos los compuestos participantes en el proceso, identificando con cuidado los estados físicos en los que se encuentran y las fases a las que pertenecen. Entonces, se definen las reacciones químicas que ocurren en cada etapa unitaria asegurándose de que el recorrido de cada compuesto en el proceso está completamente definido. Las composiciones químicas de todas las corrientes se definen al mismo tiempo que las restricciones termodinámicas se configuran en las composiciones con base al conocimiento del proceso. Finalmente, se incorporan las restricciones del proceso (tales como controles automáticos) y se procede a balancear cada una de las operaciones unitarias hasta conseguir la convergencia de todos los balances de materia

en todas y cada una de las operaciones unitarias.

El desarrollo del modelo se describe en seguida, incluyendo una lista de los datos de entrada. A continuación se describen algunos aspectos de este *software* y la forma de suministrarle los datos, así como, los parámetros de lixiviación ácida, extracción por solventes, despojo y su correspondiente conversión para obtener los compuestos deseados.

3.2.2. Diagrama de flujo del proceso

En la figura 3-1 se muestra el diagrama de flujo para el proceso propuesto para obtener el electrolito de vanadio.

Aquí se muestran (ver figura 3-1) las operaciones unitarias, las cuales se encuentran identificadas con las siglas O.U. y el número de operación que va desde el número 2 hasta el 12. Las corrientes se identifican con números enteros (del 1 al 29) y estas no cuentan con ningún tipo de abreviatura antepuesta.

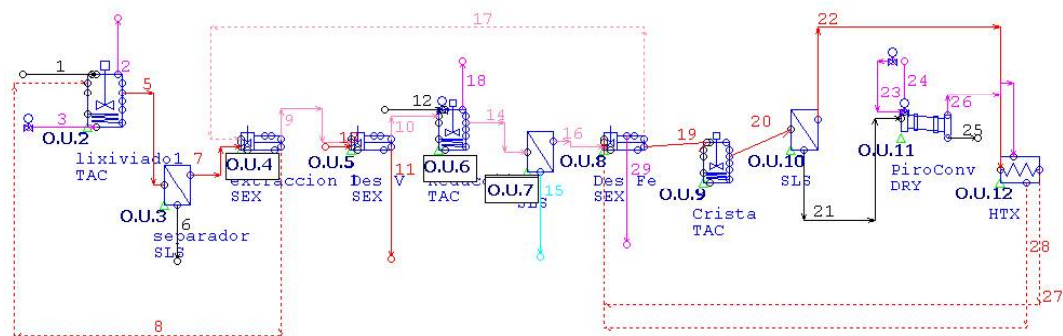
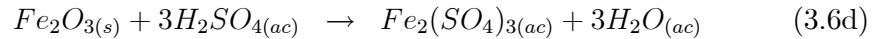
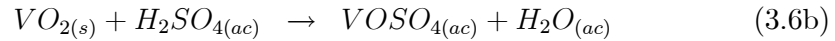
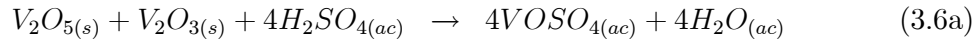


Figura 3-1: Diagrama de flujo con todas las operaciones existentes (O.U.2-O.U.12).

Este proceso se ha propuesto como una derivación de los estudios de recuperación de vanadio a partir de escorias de termoeléctrica previos [7]. Y se parte de la escoria, la cual se lixivia en medio ácido. Al mismo tiempo que se disuelve el vanadio, el hierro pasa a la fase acuosa; por esta razón, el hierro debe ser removido de la solución acuosa y para esto se aplica una extracción por solventes y una piroconversión para convertirlo en óxido de hierro. Ahora se puntualiza lo que ocurre en cada operación unitaria.

Lixiviación ácida de la escoria vanadífera

De acuerdo con la literatura [7], la lixiviación ácida es una posible vía para liberar y recuperar el vanadio contenido en la escoria [7]. La operación de lixiviación ácida se realizó bajo las siguientes condiciones: el agente lixivante usado es ácido sulfúrico 1.5 M; temperatura ambiente (25° °C); relación sólido-líquido, 1 : 1; pH final 2; más aire. Las reacciones químicas de formación de sulfato de vanadilo y sulfato férrico que ocurren en la lixiviación ácida [7] son:



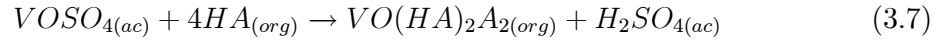
El agente lixivante, el aire y las partículas de escoria se introducen (ver figura 3-1) en la operación unitaria 2 (*O.U.2*). La cantidad de ácido sulfúrico de entrada es definida en la corriente 8, la de escoria por la corriente 1 y la de aire en la corriente 3; siendo la línea de venteo la corriente 2. La pulpa en la corriente 5, pasa a través de un separador sólido-líquido, quedando el residuo (trióxido de aluminio, dióxido de silicio y otros componentes inertes de la escoria) en la descarga del sólido (corriente 6) y el licor ácido que consta de sulfato de vanadilo, sulfato férrico, ácido sulfúrico residual y agua, en la descarga del líquido (corriente 7).

Extracción por solventes del vanadio e hierro

En la extracción por solventes (ver figura 3-1), se alimenta un licor ácido, proveniente de la lixiviación ácida de la escoria, conteniendo una alta concentración de hierro como sulfato férrico y ahí se mezcla con la disolución orgánica (corriente 17) proveniente de la operación de despojo (*O.U.7*), cuya concentración de ion férrico es baja o nula. La

operación de extracción se realiza bajo las siguientes condiciones: el agente extractante es el ácido di(2-etil-hexil) fosfórico, en una disolución al 30 % en volumen; con una relación A/O de 3. Las reacciones químicas que ocurren en la extracción por solventes y donde HA es el ácido di(2etilhexil) fosfórico y A^- es su anión son:

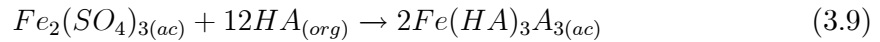
Reacción química de formación del complejo de vanadio



La isoterma de extracción de vanadio es:

$$C_{V^{4+}} = 1.0664 * C_{V^{2+}} \quad (3.8)$$

Reacción química de formación del complejo férrico



Con base en la literatura [8], la expresión empírica de la isoterma de extracción del ion férrico es:

$$C_{Fe^{III}} = -0.014C_{Fe^{3+}}^2 + 0.815C_{Fe^{3+}} \quad (3.10)$$

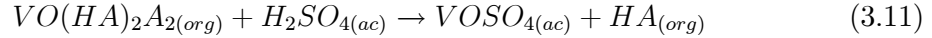
En esta operación la fase acuosa viene cargada con ion férrico y vanadilo (corriente 7); además, se alimenta la fase orgánica (corriente 17). A la salida de la operación unitaria 4 ($O.U.4$), la fase acuosa (corriente 9), tiene una concentración casi nula de hierro y vanadio (electrolito agotado) y una concentración de ácido sulfúrico que permite una lixiviación eficiente. La corriente orgánica cargada con hierro y vanadio, se alimenta a la operación unitaria 5 ($O.U.5$).

Reextracción de vanadio

La corriente orgánica cargada con hierro y vanadio, se alimenta a la operación unitaria 5 ($O.U.5$), donde, se mezcla con una disolución acuosa despojante (corriente 13) para la

recuperación de vanadio y la formación del electrolito de vanadio para la pila (ver figura 3-1). La operación de despojo de vanadio se realiza bajo las siguientes condiciones: la disolución acuosa despojante es el ácido sulfúrico, 4M, con una relación A/O de 3.

La reacción química de formación de sulfato de vanadilo que interviene en el despojo es:



La isoterma de despojo de vanadio es aproximadamente:

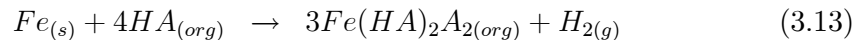
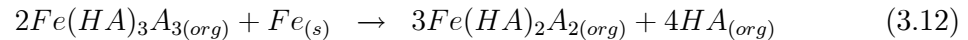
$$C_{V^{2+}} = 15 * C_{V^{4+}}$$

En esta operación el ion vanadilo es el que participa en la acción despojante mientras que el ion férrico no se alcanza a despojar debido a que se requiere una acidez 6M. A esta operación entra la fase orgánica cargada (corriente 9) y la fase acuosa despojante (corriente 12). A la salida de la operación unitaria 5, la fase acuosa rica en sulfato de vanadilo (corriente 11), es el electrolito que se desea obtener para fabricar baterías redox de vanadio. La corriente orgánica cargada con el ion férrico pasa hacia las siguientes operaciones donde el hierro es recuperado en forma de óxido.

Reducción del hierro

La O.U.6 (ver figura 3-1) es alimentada con la disolución orgánica cargada con el ión ferrico (corriente 10) y es mezclada con un reductor metálico (corriente 12). La operación de reducción se realizó bajo las siguientes condiciones: el reductor utilizado es chatarra de hierro y la relación sólido-líquido está controlada por la adición del reductor .

La reacción química de formación del ión ferroso que se lleva a cabo es [8]:



En esta operación, el ión férrico contenido en la fase orgánica se reduce mediante la acción del reductor metálico. Así, el hierro es reducido al estado ferroso en la disolución de salida (corriente 14), la cual se pasa a través de un separador sólido-líquido, obteniéndose en la descarga de sólidos el reductor sin reaccionar (corriente 15), para impedir su paso al siguiente reactor. La corriente orgánica cargada con el ión ferroso (corriente 16) se alimenta a la operación unitaria 8 (*O.U.8*).

Reextracción química de ion ferroso

La *O.U.8* se alimenta (ver figura 3-1) con la disolución orgánica del ión ferroso y se mezcla con una disolución acuosa despojante (corriente 28 y 27). La operación de despojo se lleva a cabo bajo las siguientes condiciones: la disolución acuosa despojante es el ácido clorhídrico a una relación *A/O* de 5.

La reacción química de formación de cloruro ferroso que tiene lugar es [8]:



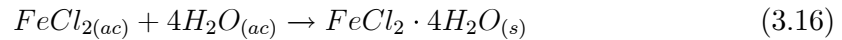
La isoterma que describe este equilibrio es [8]:

$$C_{Fe^{II}} = 0.001 * C_{Fe^{3+}} \quad (3.15)$$

En esta operación, el hierro en estado ferroso se despoja por la disolución acuosa de ácido clorhídrico produciéndose de esta manera la disolución de cloruro ferroso. En la descarga de la operación unitaria 8 (*O.U.8*), la fase orgánica (corriente 17) compuesta de D2EHPA en su mayoría y apta para su recirculación. La fase acuosa (corriente 19), que consta de cloruro ferroso, ácido clorhídrico y agua se alimenta a la operación unitaria 9 (*O.C.9*) y así la concentración de hierro aumenta acercándose al límite de saturación o solubilidad.

Cristalización del cloruro ferroso

La operación unitaria 9 (*O.U.9*) se alimenta (ver figura 3-1) con la disolución acuosa despojante de salida y se enfría para permitir la cristalización del cloruro ferroso tetrahidratado. La operación de cristalización se lleva a cabo bajo las siguientes condiciones: la disolución acuosa de entrada consta principalmente de cloruro ferroso, $550 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ de $FeCl_2$, dando a lugar la siguiente reacción química de formación de cloruro ferroso tetrahidratado:

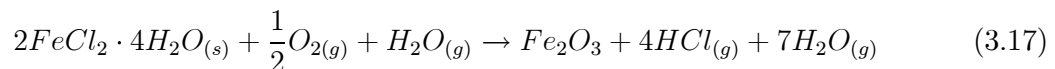


En esta operación, el cloruro ferroso se precipita para obtener una pulpa que consta de despojante de salida (corriente 20), partículas de cloruro ferroso tetrahidratado, agua y ácido clorhídrico. Esta pulpa pasa a través de un separador sólido-líquido, teniendo en la descarga de sólidos el cloruro ferroso tetrahidratado (corriente 21) y en la descarga del líquido (corriente 22), el cloruro remanente, el ácido clorhídrico y agua. La fase acuosa a la salida del separador sólido-líquido se alimenta a la operación unitaria 12 (*O.U.12*).

Conversión del cloruro en óxido de hierro

La operación unitaria 11 (*O.U.11*) se alimenta (ver figura 3-1) con el cloruro ferroso tetrahidratado sólido y se mezcla con la atmósfera propia de la conversión. La operación de conversión se lleva bajo las siguientes condiciones: una corriente de cloruro ferroso tetrahidratado puro la cual se hace reaccionar con el aire estequiométrico y vapor de agua adicional para satisfacer el balance de hidrógeno.

La reacción química de formación de hematita que se tiene es:



En esta operación el cloruro ferroso tetrahidratado se mezcla con la atmósfera de la con-

versión que se compone principalmente de vapor de agua (corriente 23) y aire (corriente 24), para obtener hematita (corriente 25) y los subproductos de la reacción (corriente 26), esta última corriente se alimenta a la operación unitaria 12 para aprovechar su poder calórico.

Condensador de gases de retorno

La operación unitaria 12 (*O.U.12*) se alimenta (ver figura 3-1) con las corrientes 26 y 22. La operación de condensación se llevó bajo las siguientes condiciones: Una disolución acuosa despojante y los gases residuales obtenidos en la conversión y la reacción de condensación de gases a líquido que se tiene es:



En esta operación los gases calientes obtenidos en la conversión son condensados (corriente 26). Aquí la disolución acuosa despojante proveniente de la *O.U.9*, pasa por el separador intercambiador de calor, condensador o absorbedor para obtener a la salida las corrientes 28 y 27, respectivamente, las cuales por separado o mezcladas se retroalimentan al despojo de hierro.

3.2.3. Sustancias y reactivos alimentados

Escoria vanadífera

La escoria vanadífera se produce como un residuo sólido durante la combustión del combustóleo en las plantas generadoras de electricidad cuando se quema combustóleo pesado. Los compuestos magnéticos que se han identificado en la escoria son: CaV_2O_5 , VO_2 , Fe_4SO_4 , $Al_{80}V_{12.5}Fe_{7.5}$, $FeVO_4$, $Fe_2V_4O_{13}$, Ni_2FeVO_6 , $Fe_{0.716}V_{1.28}O_4$ y $Ni_2FeV_3O_{11}$. Los compuestos identificados por difracción de rayos X y cuya abundancia es mayor al 5 % en la escoria total son: $Ca_{0.17}V_2O_5$, V_2O_5 , SiO_2 y $Ni_2V_2O_7$. Otros compuestos re-

sistentes al ataque ácido son VO_2 , V_2O_3 , $Ni_2FeV_3O_{11}$, NiV_3O_8 y NaV_6O_{15} . Como se observa, algunos de estos compuestos contienen además de hierro y de níquel, vanadio, lo cual significa que al llevarse a cabo la lixiviación del vanadio, necesariamente se disolverá parte del hierro, níquel, calcio y aluminio. No obstante, con propósito de simulación, se define una composición representativa de estas escorias ver Tabla 3.1.

Nombre	Formula Química	% en peso
Trióxido de aluminio	Al_2O_3	35
Dióxido de silicio (Vítreo)	SiO_2	30
Pentóxido de Vanadio	V_2O_5	5
Trióxido de vanadio	V_2O_3	10
Dióxido de vanadio	VO_2	10
Hematita	Fe_2O_3	10

Tabla 3.1: Composición química de la escoria.

Otras sustancias y compuestos alimentados al proceso

En la Tabla 3.2 se listan los otros compuestos utilizados (materias primas) para la preparación del electrolito de vanadio a partir de las escorias vanadíferas, según se muestra en el proceso propuesto.

Componentes sólidos	Nombre	Formula Química
	Chatarra de acero	Fe
Componentes líquidos	Nombre	Formula Química
	Agua	H_2O
	Ácido sulfúrico	H_2SO_4
Componentes gaseosos	Nombre	Formula Química
	Nitrógeno	N_2
	Oxígeno	O_2
	Vapor de agua	H_2O

Tabla 3.2: Lista de componentes químicos del sistema.

3.2.4. Simulación computacional

Elementos, compuestos y reacciones

Las especies químicas, tales como sustancias químicas puras, minerales o elementos, pueden existir en una o más de las ocho fases posibles, que se identifican por números. A los componentes se les asigna la fase en la cual se presentan (ver Tabla 3.3). Una vez introducidos los datos de entrada, se procede a incluir las reacciones ya mencionadas en el modelo a desarrollar.

Componente Grupo	Fase		
	Tipo	Variable asociada	Tipos de componentes
Sólido Inorgánico	SI	1	Sales, Minerales
Sólidos Orgánicos	SO	2	Resina, carbón
Líquidos Inorgánicos	LI	3	Agua, ácidos, Sales disueltas
Líquidos Orgánicos	LO	4	Combustibles, Keroseno, Orgánicos
Fundido 1	M1	5	Sales Fundidas
Fundido 2	M2	6	Sulfatos Fundidos, Halogenuros
Fundido 3	M3	7	Oxidos Fundidos, Escorias
Componentes Gaseosos	GC	8	Aire, Gas, Vapores Metálicos

Tabla 3.3: Asignación de los datos de entrada de acuerdo a la fase en la cual se encuentran presentes.

Llegando a este punto, el proceso se simula y se hace converger hasta la satisfacción de los balances de materia en todas las etapas unitarias que lo componen.

Capítulo 4

Resultados y discusión de resultados

En el presente capítulo se discutirán los resultados obtenidos del desarrollo de la propuesta planteada.

4.1. Estimación de la batería.

4.1.1. Potencia requerida

Para poder llevar acabo el balance de energía eléctrica, se utilizó el quinto consumo bimestral (kW h) de la casa 3 (ver Tabla 4.1), teniendo lo siguiente (ver Ecuación 3.1):

$$P = \frac{420 \text{ kW h}}{1440 \text{ h}}$$

$$P = 291.67 \text{ m}^2 * \text{s}^{-3} * \text{kg}$$

4.1.2. Intensidad de corriente requerida

Se sustituyó el resultado de la ecuación 3.1 en la ecuación 3.2, para obtener la intensidad de corriente:

$$I = \frac{(291.67 \text{ m}^2 * \text{s}^{-3} * \text{kg}) \times \left(\frac{1000 \text{ W}}{1 \text{ kW}}\right)}{120 \text{ V}}$$

$$I = 2.4306 \text{ A}$$

4.1.3. Área de la pila

El resultado anterior se substituyó en la ecuación 3.3 y se obtuvo el área de la pila teniendo:

$$A = \frac{2.4306 \text{ A}}{200 \frac{\text{A}}{\text{m}^2}}$$

$$A = 1.2153 \times 10^{-2} \text{ m}^2$$

4.1.4. Carga total

Se substituyó el valor anterior en la ecuación 3.4, para obtener la carga eléctrica que tiene que liberar la pila:

$$Q = 2.4306 \text{ A} \times 5184000 \text{ s}$$

$$Q = 1.26 \times 10^7 \text{ A} * \text{ s}$$

4.1.5. Volumen de la pila

El resultado anterior se substituyó en la ecuación 3.5; de esta forma se obtuvo el volumen de electrolito:

$$Vol = \frac{1.26 \times 10^7 \text{ A} \cdot \text{s}}{\frac{1 \text{ equivalente}}{\text{g mol}} \times 96500 \frac{\text{C}}{1 \text{ equivalente}} \times \left(2 \frac{\text{gmol}}{1} - 1 \frac{\text{gmol}}{1}\right)}$$

$$Vol = 0.13057 \text{ m}^3$$

con el aumento de la carga total se observó un aumento en el volumen de la pila, esto es porque las especies reactivas de la pila se encuentran en el electrolito, por lo tanto el volumen de electrolito determina la cantidad de carga total almacenada en la pila.

Realizando la secuencia de cálculo anterior para los consumos bimestrales de una casa habitación típica se obtuvieron los siguientes resultados:

En la Tabla 4.1, se muestra el volumen de electrolito que se necesita para la pila de vanadio, resultando un volumen máximo de 0.1306 m^3 y un mínimo de 0.0339 m^3 .

4.2. Obtención del electrolito.

Una vez que se conoce el volumen del electrolito que se requiere, conviene estimar los insumos necesarios para producirlo.

4.2.1. Insumos

El vanadio se extraería de una escoria vanadífera mediante un proceso de lixiviación ácida y esta lixiviación se acopla con un proceso de eliminación del hierro, que se disuelve durante el ataque ácido, en forma de óxido de hierro. Para la preparación del electrolito se requiere ácido sulfúrico y también durante la lixiviación, pero este se regenera durante la eliminación del hierro y por esta razón sólo se contabiliza el flujo neto del proceso.

Escoria vanadífera

En el presente trabajo y debido a la gran cantidad de vanadio que esta particular escoria presenta, se le eligió como un insumo fundamental. También se consideró que ya

casa 1							
bimestre	t	P		I	A	Q	Vol
	[h]	[kW h]	[kW]	[A]	[m ²]	[C]	[m ³]
1	1440	252	0.1750	1.4583	7.2917E-03	7560000	0.0783
2	1440	214	0.1486	1.2384	6.1921E-03	6420000	0.0665
3	1440	207	0.1438	1.1979	5.9896E-03	6210000	0.0644
4	1440	236	0.1639	1.3657	6.8287E-03	7080000	0.0734
5	1440	250	0.1736	1.4468	7.2338E-03	7500000	0.0777
6	1440	229	0.1590	1.3252	6.6262E-03	6870000	0.0712
casa 2							
bimestre	t	P		I	A	Q	Vol
	[h]	[kW h]	[kW]	[A]	[m ²]	[C]	[m ³]
1	1440	109	0.0757	0.6308	3.1539E-03	3270000	0.0339
2	1440	416	.02889	2.4074	1.2037E-02	12480000	0.1293
3	1440	150	0.1042	0.8681	4.3403E-03	4500000	0.0466
4	1440	300	0.2083	1.7361	8.6806E-03	9000000	0.0933
5	1440	220	0.1528	1.2731	6.3657E-03	6600000	0.0684
6	1440	275	0.1910	1.5914	7.9572E-03	8250000	0.0855
casa 3							
bimestre	t	P		I	A	Q	Vol
	[h]	[kW h]	[kW]	[A]	[m ²]	[C]	[m ³]
1	1440	416	0.2889	2.4074	1.2037E-02	12480000	0.1293
2	1440	380	0.2639	2.1991	1.0995E-02	11400000	0.1181
3	1440	405	0.2813	2.3438	1.1719E-02	12150000	0.1259
4	1440	395	0.2743	2.2859	1.1429E-02	11850000	0.1228
5	1440	420	0.2917	2.4306	1.2153E-02	12600000	0.1306
6	1440	390	0.2708	2.2569	1.1285E-02	11700000	0.1212

Tabla 4.1: Balance de energía eléctrica y volumen de electrolito necesario.

está demostrado que es posible recuperar al vanadio de la misma y que al hacerlo se permite proponer e impulsar una tecnología que contribuirá a la protección del medio ambiente. Con esto se puede hacer un aporte tecnológico en materia de reciclaje de residuos catalogados como peligrosos y así no tener que exportarla como un desecho para que finalmente el vanadio sea importado de nuevo pero ahora como un producto terminado. Las especies de vanadio e impurezas (corriente 1) mostradas en la Tabla 3.1 están fundamentadas en trabajos anteriores. [7]

Ácido sulfúrico

El empleo de este ácido en la corriente 8 resulta de trabajos anteriores donde se mostró que es conveniente realizar lixiviaciones con ácido sulfúrico para obtener las máximas concentraciones de vanadio, además de ser barato y su manejo aunque es riesgoso, es menor o igual al ser comparado con el ácido clorhídrico y el nítrico.[7]

El ácido sulfúrico se recicla en el sistema por lo que es aprovechado al máximo. Con esto se trata de evitar incidentes ambientales que puede llegar a presentar el uso y almacenamiento en grandes cantidades de este producto.

Aire

El aire que se empleó tiene el objetivo de estabilizar el vanadio ya que conforme su estado de oxidación aumenta este tiende a ser más estable. Ayudando a aumentar la eficiencia de la lixiviación ácida tal y como se muestra en la ecuación 3.6c.

Chatarra de hierro.

Se emplea este metal sólido como un eficiente agente reductor, además de ser un elemento abundante. El hierro que se introduce al proceso en forma de reductor aumenta de forma directa con la cantidad de hierro que debe eliminarse. [8].

Agua

El empleo de este insumo es un punto que puede llegar a afectar los costos de producción. En consecuencia aquí se presenta la condensación de dicho insumo con la finalidad de abatir el problema a futuro.

4.2.2. Productos y subproductos

Residuos de la lixiviación ácida de la escoria

Los residuos de la lixiviación (corriente 6) son compuestos estables bajo estas condiciones de lixiviación y que requerirán de condiciones muy intensivas para su disolución. Por lo tanto, estos óxidos pueden ser confinados para su disposición final. Cómo ya fueron atacados por ácidos muy fuertes, prácticamente son materiales inertes que pueden disponerse al ambiente o consumirse para fabricar cemento o escoria.

Hidrógeno

El hidrógeno gaseoso que se obtiene como producto está en función de la cantidad de hierro en la chatarra que se consume en exceso. Desde el punto de vista industrial este hidrógeno puede ser importante ya que de una sustancia con un alto valor industrial y este compuesto que sirve para la elaboración de hidrocarburos [8] o se puede consumir en celdas de energía. Por lo tanto, con su generación no se genera un impacto en el ambiente.

Hematita

Cuando se utiliza hierro como reductor, existe una mayor formación de hematita. Lo cual puede reflejar una ganancia, debido a que la hematita formada se puede usar en la fabricación de acero libre de intersticiales.[8]. La generación de hematita como subproducto no será una carga ambiental desfavorable en el proceso propuesto. La cantidad a generarse de hematita no podrá ser una desventaja, dado que el mercado de hematita

es gigantesco y se tienen muchas empresas siderúrgicas pequeñas que funden chatarra de acero por medio de hornos eléctricos y las cuales serían consumidoras de este óxido.

4.3. Evaluación de costos

4.3.1. Supuestos

El cálculo de costos contiene varios supuestos. Los supuestos clave están relacionados a algunos de los materiales, gastos generales y mano de obra.

El costo de los materiales son aquellos de los que dispone el autor. Los costos pueden variar en base a la cantidad ordenada y calidad requerida del material. Muchos de los costos de los materiales que se incluyen son escalados de su costo original a uno más pequeño en cantidad. Además el costo del electrolito de vanadio se omite de este apartado, ya que es el producto buscado.

Los gastos generales se tomarán como un adicional al 10% del costo total. Los costos de elaboración y transportación no se toman ya que varían dependiendo de la compañía, al tomar como base las dimensiones y pesos del sistema a manufacturar.

Los costes del sistema incluyen materiales de importación y exportación ya que no todos están disponibles en territorio mexicano. A pesar de todo el sistema se cotiza al final para ser manufacturado en México, no existe la opción de mostrar distintos costos de manufactura entre un país y otro al no encontrar los datos requeridos.

4.3.2. Costo de los componentes del sistema

Estimar el costo de la batería redox de vanadio es muy importante ya que éste determinará en gran medida el éxito de esta tecnología. Una nueva tecnología debe ser competitiva en costo y superar la tecnología existente. Es importante comprender el costo de cada componente del sistema y el efecto del componente en el costo total del sistema de la batería. El costo es aproximado ya que el volumen de material necesitado puede

variar. Para aproximar el probable costo de la batería redox de vanadio, se investigó el costo individual de cada componente del sistema.

Electrólito

Pentóxido de vanadio y ácido sulfúrico se encuentran en solución como electrólito de la batería redox de vanadio. La solución electrolítica se asume que tiene una concentración de $1.5M$. El costo estimado del vanadio con 99.50 % de pureza tiene un costo promedio de $179.42 USD/lb$ [20]. Cada litro de electrolito requiere una cantidad de $200.808 g$ de V_2O_5 y $1500 ml$ de H_2SO_4 . Así, el costo estimado es de $\$201.00$ (para el ácido sulfúrico). Estos datos se exponen ya que son los empleados en el proceso de extracción de escoria vanadifera y pueden ser usados como compuestos para el arranque del proceso.

Tanque

El tanque seleccionado para la batería redox de vanadio es un tanque de polietileno. Dependiendo del tamaño y capacidad se tiene un rango máximo de 130.61 y un mínimo de 33.91. [23] El precio de un tanque pequeño es de $\$318.37 USD$ para 264.91 [23]

El tanque de polietileno se escogió ya que es de fácil obtención y se encuentra disponible en varios tamaños, incluso el uso de este material debe ser estudiado para determinar su durabilidad y confiabilidad.

Electrodo

La batería redox de vanadio opera con electrodos de carbón grafito en forma de placa. Como no se pudo encontrar el precio para el electrodo de carbón grafito se utilizó el plato electrodo de grafito bipolar que se vende para la construcción de celdas combustibles. El precio estimado del plato electrodo de grafito bipolar es de $\$51.70 USD$ para un tamaño de $4.0 in \times 4.0 in$. [21] Este costo es una mera suposición si es que se mantiene el precio actual. El consumo en masa de esta batería reduciría los costos al tener una mayor variedad de proveedores de este material.

Membrana

El presente estudio utiliza la membrana Nafion. Esta membrana separa la media celda positiva de la negativa, es decir está es una membrana selectiva iónica intercambiadora de protones. Nafion viene en varios espesores y tamaños; la membrana que se escogió en este trabajo es la Nafion 115 con precio de \$193.00 *USD* para un tamaño de 0.30 m × 0.30 m. [24]

Los precios de Nafion dependen del espesor y tamaño de la orden.

Bombas y flujómetros

Las bombas para la circulación del electrólito son bombas centrifugas DC. Se supone que cada tanque requiere de una bomba y que el precio de cada bomba es de \$181.00 *USD*. [25] Para mantener un flujo constante se requiere de flujómetros. Cada pila requiere de dos flujómetros. El costo de los flujómetros que se encontró que es de \$210.00 *USD*. [26]

Tubería

Para el cálculo del coste de la construcción de la pila las tuberías se escogieron de PVC, las cuales están disponibles y se encuentran en varias formas y tamaños. Además, se necesita de codos y piezas de unión para lograr conectar los tanques con las bombas y flujómetros.

Por esto, el costo dependerá del tamaño del sistema a construir. Tomando un promedio para un rango de tuberías empleadas en otros sistemas de batería se tiene un costo de \$9.00 *MXN* por m [27].

Además se usarán 4 codos y 2 adaptadores para la interconexión de la tubería y cada uno representa un costo de \$6.00 *MXN* [28].

Armadura

Con el objetivo de proveer de soporte y prevenir fugas de la estructura se creará una armadura que encapsulará al sistema. El precio de la lámina de PCV empleada en otros

modelos es de \$100 *USD*, así que dependerá del presupuesto asignado su construcción.

4.3.3. Costos de elaboración

Los costos de elaboración dependerán de la aplicación a la cual se escale dicha tecnología, considerando, que no será elaborada en una compleja línea producción si no simplemente será manufacturada a nivel piloto y tomando como base el costo del salario que el operador perciba en su momento.

4.3.4. Gastos Generales

Los gastos generales se suponen en un 10% del costo total del sistema en sus componentes. Esto es sólo un estimado y dependerá de la fluctuación del precio de los componentes.

La tabla de costos de los componentes del sistema se muestra en la tabla 4.2:

En la tabla 4.2 se puede observar como el electrolito no tiene coste alguno ya que es una de los propósitos que persigue este análisis. El mayor coste es el arreglo de bombas que se necesitan para impulsar el electrolito a través de la batería, debajo de este se encuentra el tanque donde se almacenará el electrolito el cual se escogió por su tamaño y fácil disposición, los flujómetros son necesarios ante la necesidad de tener un buen control del sistema. La membrana Nafión es un componente primordial debido al principio de funcionamiento de la batería. El resto de los componentes son para dar resguardo y cumplir con los parámetros de seguridad mínimos ante el manejo de compuestos flamables.

El coste de componentes como los son tanques de almacenamiento y bombas se puede ver reducido ante la producción en masa para la manufactura de la pila, al mismo tiempo la membrana Nafión y el plato de grafito bipolar también tendría una reducción en su costo ante su consumos de mayor volumen de acuerdo a proveedores.

Dado el coste total de \$34,196.31 *MXN* el justificar una inversión de este tipo por parte del usuario si es el caso o subsidiado por parte del gobierno federal tendría que realizarse un estudio para mostrar el costo beneficio del mismo.

Componentes de la batería	Precio Unitario	Unidad	Cantidad	Total [MXN]	% costo Total
Electrolito	—	—	—	—	—
Tanque de almacenamiento	\$3,226.05	tanque	2	\$6,452.09	19
Bombas	\$4,422.80	bomba	2	\$8,845.60	26
Tubería (PVC)	\$9.00	m	9	\$81.00	0
Conexiones y codos	\$6.00		6	\$36.00	0
Flujometros	\$2,764.25		2	\$5,528.50	16
Nafion	\$3,725.15	m ²	1	\$3,725.15	11
Plato de grafito bipolar	\$4,527.97	m ²	1	\$4,527.97	13
Esparragos 1(1/2") con tuerca	\$200.00	tubo	4	\$800.00	2
Hoja de PVC	\$3,800.00	estructura	1	\$3,800.00	11
Plato final (lámina de aluminio)	\$400.00	plato	1	\$400.00	1
TOTAL				\$34,196.31	100

Tabla 4.2: Tabla de costos de los componentes del sistema

4.4. Ventajas de la propuesta

- Esta propuesta fue desarrollada por procesos metalúrgicos que ofrecen lo siguiente:
 - Transforma una escoria en un producto final (electrolito) con valor comercial.
 - Beneficios en materia ambiental y energética.
- En cuanto al diseño/configuración de la batería:
 - Se puede crear un sandwich de celdas para incrementar la modularidad del sistema.
 - Variación en energía y capacidad.
 - Ya que pueden ser conectadas en serie o en paralelo.
- El volumen típico que se necesitaría para el almacenamiento de energía de una casa habitación promedio es de 0.136 m^3 . Este volumen es pequeño comparado con el volumen de una cisterna (3 m^3) o tinaco de agua (1 m^3).
- La recuperación del vanadio en la escoria tiene un gran impacto ambiental positivo, dado que al tener flujos que recirculan al interior de la batería, esta actúa como un sumidero de vanadio. En su elaboración, el uso polipropileno y acero construccional son los materiales de mayor impacto ambiental. En comparación, para la manufactura de una batería ácida de plomo, la extracción de plomo contribuye a la mayor parte del impacto ambiental y a esta le sigue el polipropileno.
- Si se logra evitar la exportación de la escoria de combustóleo y se implementa la propuesta de este trabajo se podría obtener un beneficio económico logrando un impulso para el sector eléctrico y tener un sistema de gran competencia a nivel mundial.

4.5. Desventajas de la propuesta

- La principal es el flujo constante de electrolito a través del electrodo ya que las variaciones pueden reducir la eficiencia de la batería.
- El costo de la batería redox de flujo de vanadio.
- Más que una "desventaja," el reto que enfrenta la tecnología de baterías y la de cualquier otro tipo de energía de almacenamiento es la de hacerlas competitivas como energías de respaldo, logrando esto con un adecuado aprovechamiento de los recursos. Mediante la propuesta de extracción del compuesto de pentóxido de vanadio como electrolito para la batería se podrían atacar los presentes retos.

Conclusiones

- La propuesta de extracción de vanadio a partir de la escoria de combustión planteada es viable para producir el electrolito. Ésto se sustenta porque dichos procesos hidrometalúrgicos se han comprobado experimentalmente.
- Esta es una propuesta de un desarrollo sustentable que involucra la transformación de una escoria en un producto final, con valor comercial, que ayudaría en materia energética y al mismo tiempo con gran impacto ambiental.
- El volumen obtenido de 0.136 m^3 es cómodo para poder ser alojado sin mayor inconveniente.
- El costo estimado de la construcción de la batería es de \$34,196.31 *MXN* para dicho volumen (0.136 m^3). Este estará sujeto a una optimación en su diseño, funcionamiento y eventual reducción de precios.
- El costo beneficio de esta tecnología se encuentra en función de la inversión total destinada al sector energético al ser una tecnología que almacena energía ayudando en la reducción de costos operativos.
- El costo beneficio para usuario a nivel residencial es el contar con energía de respaldo ante las fluctuaciones actuales del servicio eléctrico.

Bibliografía

- [1] Robert A. Huggins. Advanced Bateries. Materials Science Aspects. Springer Science+Business Media LLC 2009
- [2] Secretaría de Energía. Prospectiva del Sector Electrico Mexicano 2012-2026. México 2012.
- [3] Martín Roberto Maqueda Zamora, Luis Agustín Sánchez Viveros. Curvas de demanda de energía eléctrica en el sector doméstico de dos regiones de México.
- [4] Comisión Federal de Electricidad. Quinto informe de labores CFE 2010-2011. Artículo presentado originalmente en la Smart Metering WestCoast, Seattle, Washintong, Estados Unidos, Agosto 18 de 2008.
- [5] Enrique Quintana. Se puede bajar la luz. Reforma martes 7 de febrero de 2012.
- [6] Y.H. Wen, J. Cheng, P.H. Ma, Y.S. Yang. Bifunctional redox flow battery-1 V(III)/V(II)-glyoxal(O₂) system.
- [7] Tania Campos. Obtención de V₂O₅ a partir de residuos de combustión de una planta termoeléctrica. Tesis profesional . Facultad de Química, UNAM, México D.F..
- [8] Ocatavio Vazquez. Implantación del despojo galvanico y la piroconversión en la hidrometalurgia del zinc. Tesis profesional . Facultad de Química, UNAM, México D.F.

- [9] Luis Soto Castro. Obtención de cloruro ferroso mediante despojo galvanico. Tesis profesional. Facultad de Química, UNAM, México D.F.
- [10] A. A. Shah, M.J. Watt-Smith, F. C. Walsh. A dynamic performance model for redox flow batteries involving soluble species. *Electrochimica Acta* 53 (2008) 8087-8100
- [11] José de Jesús Ramírez Ruiz. Modelo Matemático de una Pila de Vanadio. Tesis profesional. Facultad de Química. UNAM, México D.F. 2011
- [12] Fathi Habashi. Handbook of Extractive Metallurgy. Vol. III WILEY-VCH. 2003.H
- [13] Galván S. Estudio del transporte de metales pesados a través del suelo. Tesis profesional. Facultad de Química, UNAM, México D.F.
- [14] Mcketta J. J. Encyclopedia of Chemical Processing and Design. Marcel Dekker, Inc. Nueva York, EEUUA
- [15] Gupta C.K, Krishnamurthy. Extractive Metallurgy of vanadium Process Metallurgy 8. Elsevier Pub. B. V. Amsterdam, Holanda.
- [16] Reese R. G. Vanadium U.S. Geological Survey Minerals Yearbook 2000. U.S. Geological Service Washington, EEUUA.
- [17] J. Antonio Barrera Godínez, J. Sun, T. J. O'Keefe, A. Ortega-R, Bernardo Hernández-M, A. Ingalls-C, L. Soto-C and C. A. Suarez-R. Testing of galvanic and pyroconversion as an alternative to jarosite production. Recycling and Waste Treatment in Mineral and Metal Processing: Technical and Economic Aspects. Volume 2.
- [18] Davis, John Advantages of using vanadium redox batteries in telecommunications prime power sites. Vacouver, Canada
- [19] A. Pelligri, P. M. Spaziante, GB Patent 2030349 (1978).

- [20] Vanadio puro 99.50% [revisado Enero 2014]; Disponible en: <http://www.metalprices.com/FreeSite/metals/v/v.asp>
- [21] Bipolar graphite electrode [revisado Enero 2014]; Disponible en: <http://www.fuelcellstore.com/en/pc/viewPrd.asp?idcategory=0&idproduct=561>
- [22] Sulfato de vanadilo [revisado Enero 2014]; Disponible en: http://www.stratcor.com/chemicals/vanadyl_sulfate.html
- [23] McMaster-Carr Gallon Tank [revisado Enero 2014] Disponible en: <http://www.mcmaster.com/#bulk-storage-tanks/=cf8asc>
- [24] Membrana Nafion 115 [revisado Enero 2014] Disponible en: http://www.nafionstore.com/NAFION_Membrane_N115_p/n115.htm
- [25] Bombas Centrífugas [revisado Enero 2014] Disponible en: http://www.clarksol.com/html/prodspecsNH_PXDPump.cfm
- [26] Flujometros [revisado Enero 2014] Disponible en: <http://www.clarksol.com/flow-meter/flow-meter-DS06.cfm>
- [27] Tubería de PVC. [revisado Septiembre 2014] Disponible en: http://www.mitiendavirtual.com.mx/tiendavirtualvermodel.cfm?ma68mntno=1884&modelo_id=8762
- [28] Codos de PVC [revisado Septiembre 2014] Disponible en: http://www.mitiendavirtual.com.mx/tiendavirtualresultados.cfm?ma68mntno=1884&categoria_producto_id=898
- [29] Lámina de PVC. [revisado Septiembre 2014] Disponible en: http://articulo.mercadolibre.com.mx/MLM-405666848-lamina-de-pvc-blanco-cal-015-x-355-x-134-jacketing-_JM
- [30] Esparragos con tuerca. [revisado Septiembre 2014] Disponible en: <http://www.acmemexicana.com/productos.htm>

- [31] Samudra Vijay, Luisa T. Molina y Mario J. Molina. Cálculo de emisiones de contaminación atmosférica por uso de combustibles fósiles en el sector eléctrico mexicano.

Apéndice A

Simbología de la figura 3-1

A continuación se muestran las tablas A.1 y A.2 que muestran el significado de los símbolos de la figura 3-1.

No. Operación Unitaria	No. Entrada	Compuestos	No. Salida	Compuestos
O.U.2	1	escoria (ver Tabla 3.1)	5	$Al_2O_{3(s)}$
	2	$O_{(g)}^2$		$SiO_{2(s)}$
	3	$O_{2(g)}$		$VOSO_{4(l)}$
	8	$H_2SO_{4(l)}$		$Fe_2(SO_4)_3(l)$
				$H_2O_{(l)}$
				$H_2SO_{4(l)}$
O.U.3	5	$Al_2O_{3(s)}$	6	$Al_2O_{3(s)}$
		$SiO_{2(s)}$	7	$SiO_{2(s)}$
		$VOSO_{4(l)}$		$VOSO_{4(l)}$
		$Fe_2(SO_4)_3(l)$		$Fe_2(SO_4)_3(l)$
		$H_2O_{(l)}$		$H_2O_{(l)}$
		$H_2SO_{4(l)}$		$H_2SO_{4(l)}$
O.U.4	7	$VOSO_{4(l)}$	8	$H_2SO_{4(l)}$
		$Fe_2(SO_4)_3(l)$	9	$VO(HA)_2A_{2(org)}$
		$H_2O_{(l)}, H_2SO_{4(l)}$		$Fe(HA)_3A_{3(ac)}$
	17	$HA_{(org)}$		
O.U.5	9	$VO(HA)_2A_{2(org)}$	10	$HA_{(org)}$
		$Fe(HA)_3A_{3(ac)}$		$Fe(HA)_3A_{3(ac)}$
	12	$H_2SO_{4(l)}$	11	$VOSO_{4(l)}$
O.U.6	10	$HA_{(org)}$	14	$Fe(HA)_2A_{2(org)}$
		$Fe(HA)_3A_{3(ac)}$		$HA_{(org)}, Fe_{(s)}$
	12	$Fe_{(s)}$	18	$H_{2(g)}$

Tabla A.1: Significado de los símbolos que aparecen en la Figura 3-1.

No. Operación Unitaria	No. Entrada	Compuestos	No. Salida	Compuestos	
O.U.7	14	$Fe(HA)_2A_{2(org)}$	15	$Fe_{(s)}$	
		$HA_{(org)}$	16	$Fe(HA)_2A_{2(org)}$	
		$Fe_{(s)}$		$HA_{(org)}$	
O.U.8	16	$Fe(HA)_2A_{2(org)}$	17	$HA_{(org)}$	
		$HA_{(org)}$	19	$FeCl_{2(ac)}$	
		$H_2O_{(ac)}$		$HCl_{(ac)}$	
		28	$HCl_{(ac)}$		$H_2O_{(ac)}$
			29	$H_2O_{(g)}$	
O.U.9	19	$FeCl_{2(ac)}$	20	$FeCl_2 \cdot 4H_2O_{(s)}$	
		$HCl_{(ac)}$		$HCl_{(ac)}$	
		$H_2O_{(ac)}$		$H_2O_{(ac)}$	
O.U.10	20	$FeCl_2 \cdot 4H_2O_{(s)}$	21	$FeCl_2 \cdot 4H_2O_{(s)}$	
		$HCl_{(ac)}$		22	$HCl_{(ac)}$
		$H_2O_{(ac)}$			$H_2O_{(ac)}$
O.U.11	21	$FeCl_2 \cdot 4H_2O_{(s)}$	25	Fe_2O_3	
		$H_2O_{(g)}$	26	$HCl_{(g)}$	
		24	$O_{2(g)}$	$H_2O_{(g)}$	
O.U.12	22	$HCl_{(ac)}$	27	$H_2O_{(ac)}$	
		$H_2O_{(ac)}$	28	$HCl_{(ac)}$	
	26	$HCl_{(g)}$			
		$H_2O_{(g)}$			

Tabla A.2: Cont. del significado de los símbolos que aparecen en la Figura 3-1.