

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA ENERGÍA – PROCESOS Y USO EFICIENTE DE ENERGÍA

ANÁLISIS TEÓRICO Y EXPERIMENTAL DE LOS FENÓMENOS DE TRANSPORTE ASOCIADOS A LA DIFUSIÓN SALINA DURANTE LA CONGELACIÓN DE AGUA DE MAR, PARA SU POTABILIZACIÓN, UTILIZANDO ENERGÍA SOLAR.

> TESIS QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE: DOCTORA EN INGENIERÍA

PRESENTA: M. I. BEATRIZ CASTILLO TÉLLEZ

TUTOR PRINCIPAL

ISAAC PILATOWSKY FIGUEROA Instituto de Energías Renovables, Universidad Nacional Autónoma de México

COMITÉ TUTORAL

KARIM SALIM ALLAF Faculté des Sciences et Technologies, Université de La Rochelle, JAVIER ROSEMBERG ROMERO CIICAp, Universidad Autónoma del Estado de Morelos ROBERTO BEST Y BROWN, IER, Universidad Nacional Autónoma de México WILFRIDO RIVERA GÓMEZ FRANCO IER, Universidad Nacional Autónoma de México

TEMIXCO, MOR. MAYO, 2017



Universidad Nacional Autónoma de México



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: | DR. ROBERTO BEST Y BROWN |
|----------------|---------------------------------------|
| Secretario: | DR. WILFRIDO RIVERA GÓMEZ FRANCO |
| Vocal: | DR. ISAAC PILATOWSKY FIGUEROA |
| 1er. Suplente: | DR. ROSENBERG JAVIER ROMERO DOMÍNGUEZ |
| 2do. Suplente: | DR. ABDUL KARIM SALIM ALLAF |

INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES DE LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO.

TUTOR DE TESIS:

DR. ISAAC PILATOWSKY FIGUEROA

FIRMA

AGRADECIMIENTOS

A mi tutor y amigo, el Dr. Isaac Pilatowsky Figueroa, por su orientación y su invaluable dedicación a lo largo de todo el proceso de elaboración de este trabajo. Sus valiosas enseñanzas han hecho posible llevarlo a buen término y han marcado profundamente mi trayectoria profesional.

A todos los miembros de mi comité tutoral, los doctores Roberto Best, Wilfrido Rivera y Rosenberg Romero, gracias por su ayuda y consejos, realmente han sido un ejemplo de sabiduría, pero especialmente de gran calidad humana. Han dejado en mí, además del crecimiento académico, un ejemplo de sencillez y compromiso de ayuda a los demás.

Al doctor Karim Allaf, un científico incansable, por su inestimable colaboración en este trabajo y por su hospitalidad durante mi estancia de investigación en la Universidad de La Rochelle, Francia, por el cariño y el honor de contar con la amistad que me ha brindado junto con su hermosa familia.

A mi querido Instituto de Energías Renovables y todos los maestros y doctores que me brindaron su ayuda, en especial el maestro José Campos que me ofreció siempre su ayuda desinteresada, sin la cual tampoco hubiera sido posible culminar este trabajo.

A mis compañeros, Iris, Thania, Amílcar, Francisco, las Lupitas, Naghelli, Paco, Juan Carlos, Rossy, Rafa, especialmente a mi muy querido amigo Erick, por su cariño, compañía y ayuda en momentos de alegría y de no tanta.

A Conacyt, por el apoyo económico brindado durante todo este tiempo en el que desarrollé la investigación y a la UNAM, por el orgullo de pertenecer a la mejor universidad de nuestro país.

Y, por último, mi más profundo agradecimiento a mis seres más queridos: mi familia, especialmente mis padres, mis hermanos Maguiz, Adecita, Gely y Salo, mis sobrinos adorados: Checo, el modelo a seguir de sus primos, a Jessy, Salomoncito, Danny, Andy y Diego, que tienen el don de dar calor cuando hace frío, a mi tía Maga y mis primos Ricardo y Ramsés. Ellos son finalmente, quienes con su cariño y apoyo incondicional me han impulsado a recorrer este camino.

A mis hijos Betty y Luis, que son la razón de despertar dando gracias cada día por tenerlos como premio de algo que no alcanzo a comprender. Porque me han enseñado que los momentos difíciles se reciben con sonrisas y que la felicidad no depende de lo que tenemos, sino de lo que somos. Por su amor desmedido y su apoyo constante, desde escoger el tipo de letra que ahora utilizo, hasta el abrazo y consuelo en momentos de duelo. Por esto y por muchas cosas más, gracias.

A Vladi, que estando lejos, te sientes tan cerca. Porque sabemos que tu cariño y apoyo están siempre ahí.

DEDICATORIAS

A los amores de mi vida, Betty Me y Luisito... A mis papás, mi ejemplo y refugio de amor... A mi tía Maga que tanto adoro y A mi tío Beto que nos espera en el cielo.

Hay dos formas de ver la vida; una es creer que no existen los milagros, la otra es creer que todo es un milagro... Albert Einstein.

Contenido

| AGRADE | ECIMIENTOS | 0 |
|--------------------|--|----|
| DEDICA | TORIAS | 1 |
| INDICE [| DE FIGURAS | 5 |
| INDICE [| DE TABLAS | |
| 1.1 | Objetivo general | |
| 1.2 | Objetivos específicos | |
| 1.3 | Estructura de la tesis | |
| CAPITULO 1. 1.1 | INTRODUCCIÓN El problema de la escasez del agua | |
| 1.2 | Situación y disponibilidad de los recursos hídricos | |
| 1.3 | La desalación como solución al problema de la escasez | |
| 1.4 | La desalación por congelación, una opción viable | |
| 1.5 | Problemática a solucionar de la desalación por congelación | |
| CAPITULO 2. 2.1 | ANTECEDENTES La Desalación | |
| 2.2 | La desalación en la actualidad | |
| 2.3 | Evolución de las diferentes tecnologías de desalación | |
| CAPITULO 3. 3.1 | TECNOLOGÍAS DE DESALACIÓN Introducción | |
| Metodos si | in cambio de fase | |
| Metodos c | on cambio de fase | |
| 3.2 | Electrodiálisis (ED) | |
| 3.3 | Osmosis Inversa | |
| 3.4 | Compresión de vapor | |
| 3.5 | Destilación térmica multiefecto (MED) | 50 |
| 3.6 | Destilación por evaporación súbita (MSF) | |
| 3.7 | Destilación solar | 54 |
| 3.8 | La destilación con membrana (MD) | |

| 3.9 | Otras tecnologías de desalación | 57 |
|---------------------------|--|--------------|
| 3.10 | Desalación por congelación | |
| 3.11 | Análisis de las tecnologías | 60 |
| Capitulo 4. 4.1 | DESALACIÓN POR CONGELACIÓN | 65 65 |
| 4.2 | El proceso de congelación instantánea | 66 |
| 4.3 | El proceso de congelación progresiva | 67 |
| 4.4 | Antecedentes e historia de la desalación por congelación | 69 |
| 4.5 | Principios de los procesos de Congelación-Fusión | 71 |
| 4.6 | Principales tipos de desalación por congelación | 74 |
| 4.7 | Congelación convencional por contacto directo | 75 |
| 4.8 | Congelación por contacto indirecto | 76 |
| 4.9 | Congelación al vacío | 81 |
| 4.10 | Comparación de los tipos de los procesos de congelación indirecta | 82 |
| CAPITULO 5. 5.1 | MODELO TEÓRICO PROPUESTO Estado del arte | |
| 5.2 | Modelo teórico propuesto | 103 |
| 5.3 | Descripción del modelo | 106 |
| 5.4 | Análisis de difusión de sales | 122 |
| CAPITULO 6. Procedimie | DISEÑO EXPERIMENTALnto general para la experimentación | 129 133 |
| Equipo, Ma | teriales e Instrumentación | 135 |
| RESULTAD | OS EXPERIMENTALES | 142 |
| 6.1 | Tipos de agua | 142 |
| 6.2 | Experimentación con diferentes formas y tamaños de recipientes a varias temp | eraturas.142 |
| 6.3 | Validación del modelo | 163 |
| 6.4 | Experimentos con aislamiento térmico | 166 |
| 6.5 | Resultados del experimento sin aislamiento térmico. | |
| 6.6 | Experimento con aislamiento térmico inferior | 174 |
| 6.7 | Experimento con aislamiento térmico superior | |
| 6.8 | Refrigeración solar | |
| RECOMENI | DACIONES | 196 |

| Poligeneración | 196 |
|-------------------|-----|
| Sistemas híbridos | |
| CONCLUSIONES | |
| BIBLIOGRAFÍA | 205 |
| ANEXOS | 218 |
| Nomenclatura | 218 |

INDICE DE FIGURAS

| Figura 1 El agua en el mundo | 17 |
|--|-----------------------|
| Figura 2 Cambio en el estrés hídrico para 2030 (2013) | |
| Figura 3 Costo del agua y capacidad acumulada de desaladoras de 1980 a 2016 | |
| Figura 4 Capacidad de desalación global | |
| Figura 5 Desalación por proceso en el mundo | |
| Figura 6 Número de plantas que usan todo tipo de agua | |
| Figura 7 Producción de plantas por tamaño que tratan agua de mar (Mm³/d) | |
| Figura 8 Producción por tipo de agua en los últimos años | |
| Figura 9 Porcentaje por número de plantas y total de capacidad usando agua de mar | |
| Figura 10 Capacidad anual construida por región | |
| Figura 11 Evolución en las capacidades de tecnologías térmicas y de membranas | |
| Figura 12 Evolución en el tiempo de tecnologías de membranas contra térmicas. Valores Junio, 201 | 6 36 |
| Figura 13 La curva "Duck" | |
| Figura 14 Esquema general de un proceso de desalación | |
| Figura 15 Principios de filtración de membranas | 41 |
| Figura 16 Diagrama esquemático de unidad de ED (Al-Karaghouli & Kazmerski 2013) | 43 |
| Figura 17 Esquema del proceso de OI (Al-Karaghouli & Kazmerski 2013) | 45 |
| Figura 18 Esquema de un proceso de compresión de vapor (Al-Karaghouli & Kazmerski 2013) | 50 |
| Figura 19 Esquema de un proceso MED (Al-Karaghouli & Kazmerski 2013) | |
| Figura 20 Esquema de un proceso MSF | 53 |
| Figura 21 Destiladores solares | 55 |
| Figura 22 Diagrama esquemático de una unidad solar MD | 57 |
| Figura 23 Salinidad del agua de alimentación y producida de las tecnologías | 61 |
| Figura 24 Factores de emisión (quema de gas natural 6,42x10-5 tCO $_2$ /MJ (energía térmica) y CO $_2$ | $\frac{1}{2}$ para la |
| generación de electricidad (0,4612 tCO ₂ /MWh) | 61 |

| Figura 25 Costo del agua potable producida para diferentes tecnologías | 62 |
|---|----------|
| Figura 26 Requerimientos de energía de las tecnologías | 62 |
| Figura 27 Proceso de Desalación por congelación mostrando el pre enfriador, cristalizador y unic | dad de |
| fusión | 72 |
| Figura 28 Congelación directa | 75 |
| Figura 29 Congelación indirecta. Método de Shapiro | 77 |
| Figura 30 Aparato para el proceso de congelación progresiva | 79 |
| Figura 31 Congelación al Vacío | 82 |
| Figura 32 Modelo físico y nomenclatura | 88 |
| Figura 33 Definición del arreglo geométrico en consideración | 91 |
| Figura 34 Modelo físico de solidificación unidireccional de una solución acuosa binaria de extensión | n finita |
| | |
| Figura 35 Dirección de la solidificación con sección transversal uniforme | 102 |
| Figura 36 Modelo físico | 104 |
| Figura 37 Temperaturas de congelación de soluciones acuosas como función de la concentraci | ón del |
| soluto | 111 |
| Figura 38 Viscosidad cinemática del aire y NaCl a bajas temperaturas | 113 |
| Figura 39 Obtención del número de Pr para bajas temperaturas | 115 |
| Figura 40 Conductividad térmica del aire a bajas temperaturas | 120 |
| Figura 41 Conductividad térmica de la salumuera a bajas temperaturas | 120 |
| Figura 43 Disminución de la temperatura de congelación cuando aumenta la concentración salina | 121 |
| Figura 44 Desplazamiento salino en el instante de cambio de fase | 122 |
| Figura 45 Posición de la interfase x (m) vs tiempo t, a diferentes temperaturas de congelación | 128 |
| Figura 46 Uso de UDASYS | 132 |
| Figura 47 Cortes para análisis de salinidades en diferentes sentidos, vertical (Tipo A), horizontal, ti | ро (В), |
| secciones específicas (Tipo C) o hacia el interior o exterior del recipiente (Tipo D) | 134 |
| Figura 48 Pasos generales de experimentación | 134 |
| Figura 49 Congelador Scientemp Corp | 136 |
| Figura 50 Diferentes recipientes utilizados | 137 |
| Figura 51 Computadora, adquisidor y equipo calibrador de termopares | 138 |
| Figura 52 Equipo para medición de temperaturas | 138 |

| Figura | 53 Material aislante | 139 |
|--------|---|-----|
| Figura | 54 Dispositivos para corte de hielo | 140 |
| Figura | 55 Equipo para medición de salinidad | 140 |
| Figura | 56 Recipientes para los segmentos obtenidos | 141 |
| Figura | 57 Cilindro aislado | 141 |
| Figura | 58 Evolución de la temperatura de varios líquidos | 142 |
| Figura | 59 Recipiente rectangular utilizado | 143 |
| Figura | 60 Evolución de la temperatura para experimento 1 | 144 |
| Figura | 61 Salinidad encontrada en las regiones. Contenedor rectangular no aislado | 146 |
| Figura | 62 Salinidades encontradas en corte horizontal o tipo B | 147 |
| Figura | 63 Análisis en capas concéntricas del hielo obtenido | 147 |
| Figura | 64 Salinidades obtenidas de afuera hacia adentro del contenedor | 149 |
| Figura | 65 Salinidades encontradas en | 151 |
| Figura | 66 Aspecto de los contenedores con sal en la superficie | 151 |
| Figura | 67 Aislamiento excepto inferior del contenedor | 152 |
| Figura | 68 Salinidad en las regiones analizadas, recipiente rectangular, corte tipo A | 153 |
| Figura | 69 Distribución de sales cortes B, rectángulo aislado, -20°C. | 154 |
| Figura | 70 Distribución de sales cortes C, recipiente rectangular aislado -20°C | 155 |
| Figura | 71 Salinidades corte tipo D para rectángulo aislado | 156 |
| Figura | 72 Salinidades para el corte tipo B a -30°C | 158 |
| Figura | 73 Salinidades corte tipo C, -30°C | 159 |
| Figura | 74 Gráfico para análisis de salinidades corte tipo D a -30°C | 159 |
| Figura | 75 Cortes A y B para recipiente rectangular aislado | 160 |
| Figura | 76 Recipientes cilíndricos | 160 |
| Figura | 77 Salinidades para cortes tipo B y C a -30°C | 161 |
| Figura | 78 Salinidades con cortes tipo D a -30°C | 161 |
| Figura | 79 Fotografía a las 23 hr de congelación | 163 |
| Figura | 80 Cilindro aislado | 164 |
| Figura | 81 Distribución de termopares | 165 |
| Figura | 82 Aislamiento térmico en el cilindro | 166 |
| Figura | 83 Curva de temperaturas aislamiento reactor horizontal | 167 |

| Figura 84 Salinidades en reactor horizontal con aislamiento total (gr/L) | 167 |
|--|----------|
| Figura 85 Curvas de temperatura reactor horizontal no aislado a -30 grados | 168 |
| Figura 86 Salinidades reactor horizontal, 30°c no aislado. (g/L) | 168 |
| Figura 87 Curva de temperaturas, sin aislamiento en recipiente vertical a -30°C | 169 |
| Figura 88 Salinidades en recipiente vertical sin aislamiento térmico a -30°C | 169 |
| Figura 89 Aspecto hielo congelado, experimento sin recubrimiento a -30°C | 169 |
| Figura 90 Sensores y la salinidad obtenida al final en esa área | 170 |
| Figura 91 Curvas de temperaturas a 19ºC reactor horizontal | 170 |
| Figura 92 Salinidades del experimento vertical, 19°C, sin aislamiento | 171 |
| Figura 93 Curvas de temperatura del reactor vertical sin aislamiento a 19ºC. Se grafica tie | empo vs. |
| Temperatura | 171 |
| Figura 94 Curvas de temperatura el reactor horizontal sin aislamiento con 9°C | 172 |
| Figura 95 Salinidades de recipiente horizontal, 9ºC sin recubrimiento | 172 |
| Figura 96 Curvas de temperatura reactor vertical, sin aislamiento a 9°C | 173 |
| Figura 97 Salinidades recipiente vertical a 9°C sin aislamiento | 173 |
| Figura 98 Curvas de temperaturas a -30°C con aislamiento térmico inferior, recipiente horizontal | 174 |
| Figura 99 Salinidades obtenidas. Recipiente horizontal, aislamiento inferior, -30°C | 174 |
| Figura 100 Aislamientos a diferentes paredes | 175 |
| Figura 101 Curvas de temperaturas del reactor vertical a -30°C con aislamiento térmico inferior | 176 |
| Figura 102 Salinidades del recipiente vertical, aislamiento inferior a -30°C | 176 |
| Figura 103 Curvas de temperatura a -19°C en recipiente aislado inferior, horizontal | 177 |
| Figura 104 Salinidades en recipiente horizontal a 19°C aislante en parte inferior | 177 |
| Figura 105 Curvas de temperatura reactor vertical a -19°C recubrimiento inferior | 178 |
| Figura 106 Salinidades recipiente vertical, aislante inferior, -19°C | 178 |
| Figura 107 Salinidades de recipiente horizontal con aislamiento inferior a -9°C | 179 |
| Figura 108 Curva de temperaturas cilindro vertical a -9°C con recubrimiento inferior | 180 |
| Figura 109 Salinidades del cilindro vertical a 9°C con aislante térmico inferior | 180 |
| Figura 110 Curvas de temperaturas con recubrimiento superior en cilindro horizontal a -30°C | 181 |
| Figura 111 Salinidades de cilindro horizontal con aislamiento superior a -30°C | 181 |
| Figura 112 Temperaturas en cilindro vertical con aislamiento superior a -30°C | 182 |
| Figura 113 Salinidaes en cilindro vertical con recubrimiento superior a -30°C | 182 |

| Figura 114 Salinidad en el experimento empezando del lado más frio | 184 |
|---|-------------|
| Figura 115 Avance de la interfase | 185 |
| Figura 116 Sistema de refrigeración solar (Moreno Quintanar & Rivera Gómez Franco 2010) | 188 |
| Figura 117 CPC y tubo receptor | 190 |
| Figura 118 Condensador dentro del tanque para enfriamiento y válvula de expansión | 191 |
| Figura 119 Evaporador | 192 |
| Figura 120 Gráfico Temperaturas e irradiancia durante la generación de amoniaco | 192 |
| Figura 121 Presiones de generación | 193 |
| Figura 122 Evolución de la presión y temperatura experimento agua dulce | 193 |
| Figura 123 Evolución de presión y temperatura en experimento con agua de mar | 194 |
| Figura 124 Hielo obtenido en las pruebas | 195 |
| Figura 125 Sistema de congelación/fusión de agua de mar para su desalinización utilizando ene | ergía solar |
| térmica | 196 |
| Figura 126 Temperaturas de congelación y fusión y máxima densidad del agua líquida com | o función |
| de la concentración de sales disueltas | 222 |
| Figura 127 Salinidad media superficial según Suckow et al, 1995) | 223 |

INDICE DE TABLAS

| Tabla 1 Comparación de tecnologías | 64 |
|---|-----------------|
| Tabla 2 Algunas propiedades utilizadas que dependen la salinidad | 110 |
| Tabla 3 Rangos típicos de los números de Prandtl para fluidos comunes | 116 |
| Tabla 4 Algunos valores de difusividad de sale en agua D, a una temperatura y s dada | alinidad 125 |
| Tabla 5 Resultados del modelo | 127 |
| Tabla 6 Algunos parámetros obtenidos del modelo | 127 |
| Tabla 7 Características del congelador Scientemp Corp | 136 |
| Tabla 8 Resultados de salinidad para el tipo de corte de A del contenedor rectan | gular no 145 |
| Tabla 9 Salinidades corte tipo C, rectángulo sin aislar | 148 |
| Tabla 10 Análisis de varianza | 150 |
| Tabla 11 Sensores y la salinidad obtenida al final en esa área | 168 |
| Tabla 13 Sales expulsadas en el agua congelada | 185 |
| Tabla 14 Composición estándar del agua de mar | 220 |





GENERALIDADES

ANÁLISIS TEÓRICO Y EXPERIMENTAL DE LOS FENÓMENOS DE TRANSPORTE ASOCIADOS A LA DIFUSIÓN SALINA DURANTE LA CONGELACIÓN DE AGUA DE MAR, PARA SU POTABILIZACIÓN, UTILIZANDO ENERGÍA SOLAR

"Olvidamos que el ciclo del agua y el ciclo de la vida son uno mismo". Jacques Y. Cousteau.

R ESUMEN

El agua es un elemento esencial para mantener la vida y está profundamente arraigada en nuestros antecedentes culturales. Dependen, además, las necesidades humanas básicas de un suministro seguro de alimentos y la ausencia de enfermedades. El desarrollo social y económico, así como la seguridad de nuestro medio ambiente también dependen de la disponibilidad de agua limpia (WWAP 2014). La actual incertidumbre de su goce nos mueve a buscar cómo obtenerla.

Éste trabajo es motivado por esa búsqueda. Proponemos el reencuentro con una técnica abandonada a la que hemos quedado a deber alguna atención dadas las bondades que hemos desaprovechado por este abandono. Creemos que la desalación por congelación es una técnica que tiene un potencial extraordinario para la obtención de agua pura con mucho menor consumo energético que otras técnicas térmicas mundialmente utilizadas, siendo así más amigable con nuestro golpeado medio ambiente. Queremos darnos la oportunidad de dedicar este esfuerzo intentando resolver uno de los tropiezos por los que se ha prohibido su aplicación para obtención de agua pura: El problema de la difusión salina que al parecer fortuitamente provoca retener dentro del hielo las sales y disminuye la eficiencia de la técnica.







GENERALIDADES

Creemos que, resuelto este problema, la técnica se pondría en posición de proporcionar tantos o más beneficios como las actuales técnicas comerciales utilizadas en el mundo.

1.1 Objetivo general

Analizar teórica y experimentalmente los fenómenos de transporte de calor y masa, asociados a la difusión salina en soluciones diluidas durante el proceso de congelación para su aplicación a la desalación del agua de mar, utilizando un ciclo termodinámico de enfriamiento solar.

1.2 Objetivos específicos

- Analizar desde el punto de vista de transferencia de calor la cinética de formación de cristales de hielo y proponer una metodología para su optimización
- Proponer un modelo teórico que permita emular el potencial termodinámico difusivo en función de los parámetros operacionales del proceso, tales como: la velocidad de congelación, potenciales térmicos y difusivos, trayectoria y distancia de difusión
- Con base al modelo teórico propuesto; Diseñar, construir y evaluación experimentalmente un sistema de producción de hielo (evaporador) con base en los parámetros de operación derivados del control difusivo,
- Se propondrá un diseño para la integración de un ciclo de refrigeración térmica basado en el principio de sorción (absorción o adsorción) que opere mayoritariamente con energías renovables, en particular la solar.
- Confrontar el modelo teórico con el análisis de los resultados experimentales
- Deducir una generalización de la aproximación del modelo teórico y de los estudios experimentales en el caso de algunas otras soluciones diluidas de diferentes solutos







GENERALIDADES

y a diferentes concentraciones, con el objetivo de extender esta metodología hacia otros posibles procesos de separación.

1.3 Estructura de la tesis

El capítulo 1. Incluye una introducción para visualizar las razones que dieron origen a este trabajo, específicamente por la problemática actual por el desabasto de agua en todo el planeta, así como la propuesta de solución mediante la investigación y experimentación para solventar los obstáculos que no han permitido el desarrollo comercial de la desalación por congelación, técnica que nos resulta muy atractiva dados los menores requerimientos energéticos que exige la técnica comparada con las utilizadas mundialmente en la actualidad.

El capítulo 2 Incluye la investigación del estado actual de la desalación en el mundo, así como la evolución de las diferentes tecnologías, costos, sus capacidades y aplicación en el mundo.

En el capítulo 3 se detallas las diferentes opciones para desalar, sus principios, ventajas y desventajas, de las cuales surge el interés por la desalación por congelación.

En el capítulo 4 se realiza un detallado relato de los aspectos importantes para comprender el estado del arte de la desalación por congelación, sus principios, las diferentes opciones para su desarrollo y una comparación de dichas opciones.

El capítulo 5 Se realiza una síntesis de algunos de los modelos de transferencia de calor y difusión de sales existentes más relevantes en la actualidad, las bases teóricas que







GENERALIDADES

sustentan el modelo desarrollado, así como los logros obtenidos teóricamente con el mismo.

En el capítulo 6, se relata toda la experimentación que se llevó a cabo, iniciando desde la experimentación más sencilla, como pruebas de diferentes tipos de agua, tamaños y formas de recipientes utilizados, hasta aquella que representa el modelo teórico propuesto, los materiales, equipo e instrumentación utilizado y los resultados obtenidos.

Al final se concluye con una breve exposición de recomendaciones, conclusiones y logros obtenidos durante el desarrollo del presente trabajo doctoral, algunas propuestas y recomendaciones para posteriores investigaciones.



CAPITULO 1 INTRODUCCIÓN

CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN

"Miles de personas han sobrevivido sin amor; ninguna sin agua". W.H. Auden."

1.1 El problema de la escasez del agua

La escasez de agua se ha convertido en los últimos tiempos una preocupación creciente para la humanidad. En la actualidad, nos encontramos con una crisis que empeora día con día y que se convierte en tragedia sobre todo para las poblaciones pobres, que sufren el peso de las enfermedades relacionadas con el agua y viviendo en ambientes degradados, donde los desechos crecen por la indiferencia y conservación de patrones de producción y consumo en desacuerdo con la exigencia esencial de un desarrollo sostenible. Actualmente 26 países del mundo sufren problemas de escasez (300 millones de personas), y la previsión para el año 2050 es que sean 66 países los afectados por esta escasez. (Buros 2000). Uno de los mayores retos es encontrar el modo de satisfacer las necesidades hídricas de 8 mil millones de personas y al mismo tiempo proteger los ecosistemas hídricos que sostienen nuestras economías y una parte tan importante de la vida del planeta. (Postel 2000).

En 2050, la agricultura necesitará producir un 60% más de alimentos a nivel mundial y un 100% más en los países en desarrollo. (Alexandratos & Bruinsma 2003). A medida que las tasas de crecimiento actuales de la demanda de agua de la agricultura mundial se hagan insostenibles, el sector tendrá que aumentar la eficiencia del uso que hace del agua reduciendo las pérdidas y, sobre todo, incrementar la productividad de los cultivos respecto al agua empleada. Por otro lado, la creciente demanda de energía va a generar



CAPITULO 1 INTRODUCCIÓN

una presión cada vez mayor en los recursos de agua dulce, con repercusiones en otros usuarios como el sector agrícola y el industrial. Hoy, más de 1,300 millones de personas carecen de acceso a la electricidad, y aproximadamente 2,600 millones utilizan combustibles sólidos (principalmente biomasas) para cocinar, (IEA 2011). La energía es necesaria para la captación, el tratamiento y el suministro de agua, de hecho, se estima que la electricidad representa entre el 5 y el 30% de los costos operativos totales de los servicios hídricos y de aguas residuales (WWAP 2012) y, de manera recíproca, casi todas las formas de energía requieren agua como parte de su proceso de producción. La captación de agua dulce para la producción de energía representa el 15% del total mundial (WWAP 2014) y se espera que aumente un 20% hasta 2035 (IEA 2011).

Se espera también que la demanda mundial de agua en la industria manufacturera aumente un 400% entre 2000 y 2050, (OECD 2012) por delante de los demás sectores, con la mayor parte de dicho aumento en las economías emergentes y en los países en desarrollo.

Las inversiones en agua y servicios de saneamiento se traducen en beneficios económicos sustanciales; en las regiones en desarrollo, el rendimiento de la inversión se ha estimado entre 5 y 28 dólares estadounidenses por dólar. Se ha calculado que se necesitarían unos 53.000 millones de dólares estadounidenses en un plazo de cinco años para alcanzar la cobertura universal, una pequeña suma, dado que representaba menos del 0,1% del PIB mundial en 2010. (Hutton 2013).



CAPITULO 1 INTRODUCCIÓN

1.2 Situación y disponibilidad de los recursos hídricos



Figura 1 El agua en el mundo

Aunque el agua es el elemento más frecuente en la Tierra, únicamente 2,53% del total es agua dulce y el resto es agua salada. Aproximadamente las dos terceras partes del agua dulce se encuentran inmovilizadas en glaciares y al abrigo de nieves perpetuas. El agua dulce disponible se distribuye regionalmente tal como se indica en la figura 1. A la cantidad natural de agua dulce existente en lagos, ríos y acuíferos se agregan los 8.000 kilómetros cúbicos (km³) almacenados en embalses. Los recursos hídricos son renovables (excepto ciertas aguas subterráneas), con enormes diferencias de disponibilidad y amplias variaciones de precipitación estacional y anual en diferentes partes del mundo. La precipitación constituye la principal fuente de agua para todos los usos humanos y eco-



CAPITULO 1 INTRODUCCIÓN

sistemas. Esta precipitación es recogida por las plantas y el suelo, se evapora en la atmósfera mediante la evapotranspiración y corre hasta el mar a través de los ríos o hasta los lagos y humedales. El agua de la evapotranspiración mantiene los bosques, las tierras de pastoreo y de cultivo no irrigadas, así como los ecosistemas. El ser humano extrae un 8% del total anual de agua dulce renovable y se apropia del 26% de la evapotranspiración anual y del 54% de las aguas de escorrentía accesibles. (WWAP 2003).

En la Figura 1 se muestran los promedios anuales de la distribución y la disponibilidad per cápita de recursos de agua dulce, a través de la precipitación y entre los países. El cambio climático exacerbará los riesgos asociados con las variaciones en la distribución y disponibilidad de los recursos hídricos, lo cual muchos países han comenzado a experimentar, están dando lugar a efectos en el ciclo hidrológico, con cambios en la recarga de acuíferos y la escorrentía y en la calidad del agua (Alavian et al. 2009).

Por otro lado, los suministros de agua subterránea están disminuyendo, se estima que un 20% de los acuíferos del mundo son sobreexplotados (Gleeson et al. 2012), lo que lleva a consecuencias graves, como hundimiento de la tierra y la intrusión de agua salada en las zonas costeras.

La disponibilidad de agua también se ve afectada por la contaminación. La mayoría problemas relacionados con la calidad del agua son causadas por la agricultura, sobre todo por aplicación de fertilizantes, la producción industrial, la minería y las aguas residuales urbanas (WWAP 2009)





1.3 La desalación como solución al problema de la escasez

En la superficie de la tierra, sólo el uno por ciento del agua dulce disponible es de fácil acceso, el agua que se encuentra en lagos, ríos, embalses, glaciares y fuentes subterráneas. Por otra parte, el agua subterránea se extrae de sitios cada vez más profundos y su nivel de concentración excesiva de sales disueltas no permite aún que se utilizará para consumo humano. Los científicos y los investigadores han explorado la posibilidad de utilizar la fuente de agua más grande, el mar, mediante el empleo de diversos métodos de desalación. De hecho, la desalación ha sido practicada por el hombre en forma de destilación por más de 2000 años. En la historia de la civilización humana, éste antiguo proceso se practicaba en el siglo IV aC cuando los marineros griegos utilizaron un método de evaporación para desalinizar el agua de mar (Kalogirou 2005).



CAPITULO 1 INTRODUCCIÓN

Debido a su alta salinidad, aun cuando las únicas fuentes casi inagotables de agua son los océanos, parece interesante abordar el problema de la escasez de agua mediante la desalación. Desalar en general es eliminar la sal que contiene el agua de mar o el agua salobre purificándolo para que éstos se encuentren dentro del límite permisible para su aprovechamiento. Según la Organización Mundial de la Salud (OMS), el límite permisible de la salinidad en el agua es de 500 partes por millón (ppm) (WHO 2011) y para casos especiales de hasta 1,000 ppm, pero más del 97% del agua de mar en el mundo tiene entre 30,000 y 37,000 (Stumm & Morgan 1995), en forma de sales disueltas totales (Tiwari et al. 2003). El exceso de sales causa problemas tanto para el gusto, enfermedades estomacales y efectos laxantes, además de ser inapropiados para usos industriales o agrícolas.¹

El agotamiento de las aguas subterráneas y los caudales bajos o inexistentes de los ríos, el alto costo de la importación de agua y las desventajas de la construcción de presas, así como el hecho de que el 97% del agua en nuestro planeta se encuentra en los océanos, nos hace entender porque desde tiempos remotos se ha utilizado la desalación.

La técnica se ha utilizado regularmente por más de 50 años (Buros 2000) y en la actualidad muchos países la utilizan comúnmente suministrando de manera continua grandes cantidades de agua de excelente calidad probando su viabilidad técnica y económica. Aún mejor, el costo del agua desalada está disminuyendo y esta tendencia continúa, (Semiat & City 2000), mientras que los costos de tratamientos convencionales y desarrollo de nuevas fuentes está aumentando o ya no es posible. (Ghaffour et al. 2013). Se espera que

¹ El Golfo Pérsico tiene un promedio de 43,000 mg/l, (Snyder 1962)



CAPITULO 1 INTRODUCCIÓN

la capacidad de desalinización del mundo se duplique en los próximos veinte años, que supondría una capacidad instalada de más de 10,5 mil millones de galones por día. Históricamente, la mayor parte de la desalinización de agua de mar se ha realizado a través de procesos de destilación térmica, pero desde finales de 1990, la ósmosis inversa (OI) ha tenido un más rápido crecimiento en mercado. (Pankratz 2004). En la actualidad, la capacidad de desalinización mundial total es de alrededor de 66,4 millones de m³/d, del agua desalada global, el 63,7% de la capacidad total es producido por procesos de membrana y el 34,2% en los procesos térmicos, (Ghaffour et al. 2013).

De hecho, la desalación actualmente satisface, si no con todos los requerimientos de suministro de agua para usos domésticos de algunos países (Kroenke & Auer, 2009), (por ejemplo, los países del Golfo Pérsico) y es una fuente complementaria para muchos otros. (Rahman et al. 2007).

En el pasado reciente, el descubrimiento de grandes reservas petroleras en los países en la región árida del Golfo Árabe provocó una significante contribución en el desarrollo de plantas desaladoras térmicas y para mediados de 2007, los procesos de desalación en el los países de Medio Oriente sumaban aproximadamente el 75% de la capacidad de desalación a nivel mundial, (Fischetti 2007). Desgraciadamente las grandes plantas térmicas desaladoras requieren grandes cantidades de energía y especial infraestructura que las hace bastante cara en comparación con el uso de agua dulce natural. Esto ha hecho que recientemente, los procesos de membrana y su uso hayan aumentado rápidamente dado su menor requerimiento energético (aunque altos aún) comparado con los procesos térmicos. La mayoría de las nuevas instalaciones operan con Ósmosis Inversa. Sin embargo, este proceso es adecuado para agua caliente, ya que el desempeño



CAPITULO 1 INTRODUCCIÓN

de las membranas se es malo con temperaturas mayores a 40°C. Además, dichas membranas deben ser reemplazadas continuamente y el proceso requiere un pretratamiento del agua salada antes de su desalación (Bahar 2010).

1.4 La desalación por congelación, una opción viable.

Si bien la desalación permite obtener agua apta para consumo humano, es un proceso oneroso, ya que la tecnología que suele utilizarse requiere de petróleo para su funcionamiento. El proceso es oneroso no sólo por la volatilidad de precios y los altos costos en el mercado internacional de este insumo, sino también por el aumento de la contaminación ambiental derivada de su combustión en el proceso de desalación, (Guevara & Stabridis 2008). De hecho, el US Bureau of Reclamation National Laboratories 2003, indicó, por ejemplo, que en la OI el consumo de energía representa el 44% del costo del agua producida, (Yousef & Sakr 2007).

En ése tenor, la desalación por congelación, un método bien conocido desde hace décadas, presenta la ventaja potencial de su bajo requerimiento de energía comparado con la de los procesos de destilación (Johnson 1976). La reducción en costos de energía se deben a que el calor latente de fusión del hielo es sólo la séptima parte del calor latente de vaporización del agua, así que es posible ahorrar 75 a 90% de la energía requerida por el proceso térmico convencional (Heist 1981).

Aunque sólo hubo un pequeño número de plantas desarrolladas y construidas en los pasados 40 años (Water Corporation, 2000), el proceso no ha sido desarrollado comercialmente para la producción de agua potable, ha sido más bien aplicado para el tratamiento de agua residual industrial. (Rodríguez et al. 2000; Lorain et al. 2001) la



CAPITULO 1 INTRODUCCIÓN

concentración de alimento líquido (Zhang & Hartel 1996; Sánchez et al. 2011) y también la desalación de agua de mar. (Curran 1970; Hahn 1986).

La técnica parece bien adaptada para las pequeñas plantas de desalinización de agua de mar. Tienen además la ventaja de la baja temperatura de funcionamiento, que minimiza la producción de sarro y los problemas de corrosión (Agnew, C. and Anderson, E. 1992), así, pueden utilizarse plásticos baratos o materiales de bajo costo a baja temperatura (Johnson 1976). Además, el proceso podría ser utilizado como un sistema de almacenamiento de energía térmica fría para resolver el pico de demanda en la energía eléctrica de acondicionadores de aire. La literatura muestra aplicaciones de congelación en el tratamiento de aguas residuales (Johnson et al. 1976; Curran 1970).

La desalación por congelación teóricamente utiliza hasta el 70% menos energía que las térmicas, dado que el calor latente de vaporación del agua es de 2256.7 mientras que el calor latente de fusión del agua es de 333.5 kJ/kg, (Rogers & Mayhew 1995). Además de otras ventajas como resistencia a la corrosión (Fujioka et al. 2013), ausencia de pretratamientos y alto factor de separación, entre otros, (Rahman et al. 2006; Rahman et al. 2007; Shone 1987).

1.5 Problemática a solucionar de la desalación por congelación

Ahora bien, si bien la desalación por congelación presenta ésta importante ventaja sobre las otras, exhibe una problemática que le ha rezagado en su desarrollo, tales como la difícil adecuación de compresores propuestos en los años sesentas para las pruebas piloto, alto costo de inversión, la dificultad que presenta la separación de las sales en el producto ya congelado, resultando además una gran pérdida de producto durante la separación



CAPITULO 1 INTRODUCCIÓN

por medios mecánicos y por el "enjuague" que debe realizarse para eliminar las sales que permanecen en la superficie del producto congelado. (Rahman et al. 2006). Ésta problemática se debe principalmente al conocimiento limitado de la cristalización del hielo y su crecimiento en el sistema en suspensión, provocando una separación incompleta del hielo y la salmuera, así como el atrapamiento de sales durante el proceso en el hielo. (Wiegandt & Berg 1980) o "bolsas de salmuera" (Cole & Shapiro 1998),que involucran altos costos de recuperación, por lo que su aplicación se ha limitado principalmente a la industria alimentaria dado el valor agregado por la alta calidad obtenida. (Rahman et al. 2007; Sánchez et al. 2011).

La dificultad para el control de la separación de sales se debe a que existen muchos fenómenos durante el proceso, como los diferentes potenciales tanto de temperatura como de concentración salina que provocan cambios tanto en densidades de la solución, como en afectaciones dadas por los coeficientes convectivos, de conducción, fenómenos de flotación, expansión volumétrica, gravedad, etc., que provocan un movimiento y trayectorias difusivas desconocidas.

La solución analítica a este problema es muy complicada, ya que la ecuación que gobierna el fenómeno es una ecuación diferencial parcial por lo que la solución particular es desconocida cuando físicamente las condiciones reales en los límites son inciertas.

Es por ello de vital importancia un análisis de la evolución del potencial termodinámico necesario para la difusión salina para posibilitar el control en ciertos factores que nos permitan asegurar el desplazamiento de las sales hacia zonas que faciliten la separación de la salmuera al final del proceso de la desalación por congelación.



CAPITULO 1 INTRODUCCIÓN

Para la optimización del uso energético que requerirá la desalación por congelación, se propone el diseño para acoplar un sistema de enfriamiento solar utilizando un ciclo de congelación, lo cual, con las actuales condiciones globales, en donde el precio de la energía es determinado por la demanda mundial de petróleo y el precio de éste sugiere un sostenido ascenso irrefrenable, aunado al agotamiento previsible de los yacimientos petroleros del país, proporciona una solución para generar la innovación tecnológica que permita ofrecer energía barata proveniente de fuentes renovables para sustituir el patrón dominante del uso de electricidad. Sabemos además que mientras aumenta la radiación solar, aumenta la demanda de refrigeración, así que esta consideración ha sido considerada como una solución lógica, (Kim & Infante Ferreira 2008).



CAPITULO 2 ANTECEDENTES

CAPITULO 2. ANTECEDENTES

"No saber lo que ha sucedido antes de nosotros es como ser incesantemente niños." Cicerón

2.1 La Desalación

La palabra desalación viene de la raíz *desalt* que significa quitar la sal de algo, mientras que desalinizar, (de - salinizar), se refiere a quitar la sal del agua del mar o de las aguas salobres, para hacerlas potables o útiles para otros fines (RAE. 2017).

Récords históricos muestran registros con descripciones de Aristocles e Hipócrates describiendo su uso en el siglo IV aC, mostrando que la humanidad ha usado el proceso de desalación básico para crear agua dulce (Koelzer 1972), en 1662, Richard Hawkins reporto que en sus viajes a los mares del Sur, había sido capaz de proveer a sus hombres de agua dulce por medio de destilación (Simon 1998). Las Isla Curacao en las Antillas Holandesas fue el primer lugar en establecer, sus plantas desaladoras que operan desde 1928. En 1938, se construyó, en Arabia Saudita, una planta mayor Las tecnologías de desalación y sus aplicaciones han crecido substancialmente en los últimos 50 años, en 1953 existían aproximadamente 225 plantas desaladoras en todo el mundo con capacidad aproximada de 103 millones de litros por día (Evans 1969), para 2005, el valor de la producción es de 42,000 millones de litros por día (GWI 2008) y a finales del 2011, llegó a 71.9 millones de m³/día (Taylor et al. 2012), Figura 3.

Se han desarrollado diferentes técnicas de desalación a través de los años, las cuales han ido evolucionando de acuerdo a las diferentes tecnologías desarrolladas en



CAPITULO 2 ANTECEDENTES

cada una de ellas. Las actualmente utilizadas en el mundo son: La ósmosis inversa, (OI), la destilación solar (SD), electrodiálisis (ED), congelación/fusión (CF), destilación térmica multiefecto, (MED), destilación por evaporación súbita (MSF), termo compresión de vapor (TCV), por compresión mecánica vapor (CV) e intercambio iónico principalmente.

La ósmosis inversa, se ha convertido en la tecnología de desalinización más difundida a escala internacional (Lee et al. 2011). En el período 2005-2008, la capacidad anual contratada a escala mundial aumentó de 20 a 35 millones de m³/día (Peñate & García-Rodríguez 2012) que representa más del 50% de la capacidad total de desalinización instalada en el planeta. La planta de desalinización más grande del mundo en Ras al-Khair, en Arabia Saudita, entró en funcionamiento en 2014 y tiene la capacidad de producir 1,025 millones de m³/día, a través de un sistema híbrido que implementa las tecnologías MSF y osmosis inversa (Almashabi 2014).



Figura 3 Costo del agua y capacidad acumulada de desaladoras de 1980 a 2016 (IDA Desalination 2017).



CAPITULO 2 ANTECEDENTES

Después del decepcionante 2013, en 2014 la desalación de agua mundial creció en un 14% al igual que en 2105 pero no se compara con los índices de crecimiento que mostró la desalación por los años 2000 que posiblemente se vuelvan a alcanzar después de 2021, según lo pronosticado por Global Water Intelligence (GWI) DesalData, en parte por la persistencia de precios de materias primas y la dependencia de economías regionales de esos precios que eliminan la demanda como crecimiento de la población, de la industria, factores climáticos y la competencia por los recursos hídricos.



Figura 4 Capacidad de desalación global

La elección de la tecnología apropiada depende la combinación de muchos factores en un sitio específico, tales como la disponibilidad y costo de energía, fuentes y calidad del agua y otras condiciones locales (The National Research Council 2004). Las tecnologías más utilizadas en el mundo son las térmicas y de membranas.



CAPITULO 2 ANTECEDENTES

2.2 La desalación en la actualidad.

La Ósmosis Inversa es la tecnología prevaleciente en el mundo, con el 51% o 22.4 Mm³/día. El cuarenta por ciento (17.7 Mm³/día) de la producción de agua desalada proviene de las plantas que utilizan el proceso MSF o MED, con cuotas de mercado relativas del 32% (14Mm³/día) y del 8% (3.7Mm³/día), respectivamente. Otros procesos menores de desalinización incluyen el proceso de nano-filtración (NF) basado en membranas y ED con aproximadamente 4% de cuota de mercado cada uno (2 y 1.6 Mm³/día, respectivamente). Las cifras cambian si se distingue entre los diferentes tipos de fuentes de agua, como se puede ver en la Figura 5 (GWI 2008).

En cuanto a los tamaños de planta, el 49% del agua desalinizada es producida por instalaciones muy grandes con una capacidad de producción de 50,000 m³/día o más. La proporción de la producción en instalaciones muy grandes es aún mayor en el sector del agua de mar, donde el 66% (18,2 Mm³/día) del agua se produce en sólo 122 plantas de tamaño industrial. En el otro extremo de la escala, alrededor de 1,660 pequeñas instalaciones de desalación de agua de mar con capacidades de producción de 1000 m³/día representan sólo el 2% (0.6 Mm³/día) de la producción.



Figura 5 Desalación por proceso en el mundo (GWI 2008) .



CAPITULO 2 ANTECEDENTES

Como medida paralela de crecimiento, la proporción de proyectos de agua de mar a gran escala (es decir, aquellos que tienen una capacidad superior a 50.000 m^3/d) también ha aumentado del 5% al 7,9% entre el 28 y el 29% A 12% entre 2015 y la primera mitad de 2016. La proporción de grandes plantas también se refleja en otras categorías de agua de alimentación, con la proporción de plantas XL de todos los tipos de agua de alimentación creciendo de 2.7% a 3.3% entre 2015 y 2016, el número de plantas XL en el Inventario 29 aumentó a 13 de 12 hace un año.



Figura 6 Número de plantas que usan todo tipo de agua

Esto también ha ayudado a aumentar el tamaño promedio de la planta hasta aproximadamente 7,100 m³/d desde 5,000 m³/día durante la última encuesta.



Figura 7 Producción de plantas por tamaño que tratan agua de mar (Mm^3/d)



CAPITULO 2 ANTECEDENTES

El mercado de la desalinización de aguas salobres se mantuvo en gran medida estable en 2015, impulsado por un BWRO (agua salobre tratada con ósmosis inversa) de 60,000 m³/d para la producción y refinación de fertilizantes en Nigeria y la planta de tratamiento de agua de 50,000 m³/d en Rizal en Filipinas. Los premios significativos en 2016 incluyen la planta de 100,000 m³/d Putatan 2 en la gran Manila, que trata el agua de una bahía cercana a la calidad del agua potable. La capacidad restante es en gran medida para satisfacer las demandas industriales en América del Norte y China, con varios otros proyectos industriales y de utilidad a menor escala dispersos a nivel mundial.





Otros flujos de agua de alimentación, tales como aguas residuales o tratamiento de aguas superficiales, están cerca de los niveles de 2014 en 2016 después de una fuerte evolución en 2015 debido a un puñado de proyectos más grandes, como una planta de tratamiento de aguas residuales en Arabia Saudí, la planta Changi NEWater II y un 55,200 m³/d planta de descarga de líquido cero para la industria del carbón a los químicos en China. 2016 también incluye un proyecto de reutilización de aguas residuales de 45,000 m³/d en Koyambedu, India y un proyecto de



CAPITULO 2 ANTECEDENTES

reutilización de 33,520 m³/d en California. Tanto las industrias como los municipios están empezando a aprovechar plenamente los beneficios de los proyectos de reutilización de residuos, ya sea por ahorros de costos y/o beneficios ambientales y compromisos, y este mercado crecerá de manera significativa, con la desalación como una de las piezas tecnológicas importantes en la industria. Arsenal de reutilización.



S M L XL



de África, impulsadas por varios proyectos de gran envergadura en múltiples países de la región, con una demanda que supera los peajes económicos de los persistentemente bajos precios del petróleo en varios países. Algunos, como los 545,250 m³/d de IWPP de Umm al Houl en Qatar y los 227,300 m³/d de Doha SWRO, (desalación de agua de mar por ósmosis inversa, por sus siglas en inglés), en Kuwait, se esperaban y estaban en proceso durante varios años antes de finalizarse en los últimos 12 meses. Los Emiratos Árabes Unidos vieron el cierre financiero exitoso del IWP de Ras al Khaimah, mientras que la Arabia Saudita tradicionalmente desalinizada pesaba principalmente proyectos de menor escala mientras trabajaba


CAPITULO 2 ANTECEDENTES

a través del laberinto de su política nacional de agua y su futura estrategia de desalación. (IDA Desalination 2017).



Figura 10 Capacidad anual construida por región.

Uno de los mercados más activos de la región, Omán, ha aumentado su producción para satisfacer la creciente demanda de agua. El año pasado puso en marcha la planta en Al Ghubrah e implementó varias unidades temporales para aliviar la escasez de agua en Mascate, rápidamente seguido por los proyectos independientes de Qurayat (200,000 m³/d) y Barka 4 (281,000 m³/d), que comprenden sólo dos plantas en una serie de proyectos financiados con fondos privados en desarrollo en el país. Egipto es otro mercado cada vez más maduro con una esperada acumulación de desalación en toda la región del Canal de Suez. En 2016 se ha adjudicado dos proyectos de 150,000 m³/d en Ain Sokhna (Hyflux) y El Galalah (Metito). En Asia, 2015 terminó fuertemente con proyectos en Singapur (Tuas 3 SWRO) y China (Dongjiakou SWRO), así como la actividad industrial esperada en China e India, incluyendo varios proyectos interesantes de tratamiento y reutilización de aguas residuales, como Shenhua Ningxia (55,200 m³/d), Fuxin



CAPITULO 2 ANTECEDENTES

(10,368 m³/d) y Koyambedu (45,000 m³/d). La continua industrialización en China y un fuerte enfoque en los corredores industriales en la India deberían proporcionar nuevas oportunidades en estos mercados.

A pesar de los bajos precios de las materias primas, América Latina ha visto escasez de proyectos en el sector minero tradicionalmente desalado-pesado, En Chile trabajan una nueva ley de agua con mayores restricciones al uso industrial de recursos de agua dulce, por lo que es probable que aumente la demanda de desalación en el mediano plazo, los proyectos industriales de menor escala dominaron la escena en esta región durante el último año. México probablemente verá crecimiento, con el continuo desarrollo de los proyectos Rosarito y San Quintin como pruebas de sus leyes de PPP, mientras que Argentina podría ver oportunidades bajo su nuevo liderazgo para enfrentar sus problemas de agua, pudiendo la desalinización desempeñar un papel en el árido sur. El Caribe recibió la adjudicación de una expansión en Point Lisas en 2015 como su principal premio regional, mientras que Barbados se encuentra en la fase final de financiamiento de dos SWRO de 30,000 m³/d. La demanda en América del Norte menor que en 2015, los proyectos más importantes incluyen el Programa de Mejoramiento de la Fiabilidad de las Aguas Subterráneas de 33,520 m³/d y el Dispositivo de Recuperación de Aguas de Terminal de 22,710 m³/d, los proyectos de agua salobre aumentaron con 6,000-9,000 m³/d en California y Florida.



CAPITULO 2 ANTECEDENTES

2.3 Evolución de las diferentes tecnologías de desalación

Los procesos térmicos (MSF, MED, y compresión de vapor) proporcionaban la tecnología principal en las plantas desaladoras de agua de mar hasta los años noventa, en cambio a partir de esa fecha, los avances en el conocimiento de la tecnología de ósmosis inversa, la mejora de las membranas y el menor consumo energético provocan un cambio en la tendencia del proceso de desalación a utilizar, de manera que a partir del año 2,000 la capacidad de las plantas desaladoras por ósmosis inversa ya era superior a la capacidad de instalaciones con procesos térmicos.



Figura 11 Evolución en las capacidades de tecnologías térmicas y de membranas

En términos de tecnología, la tendencia general en la adopción de tecnologías de membrana sobre tecnologías térmicas continúa, y es cada vez más aguda. (Figura 11). A pesar de que la OI requiere un complicado pretratamiento y conocimiento especializado para la operación, la estabilización en el precio del agua de OI ha significado que estas desventajas han sido eclipsadas por diversos factores. Estos incluyen menores costos de capital de materiales de construcción menos caros, así como su versatilidad en el agua de alimentación y la aplicación. Por otra parte, MSF



CAPITULO 2 ANTECEDENTES

y MED sólo son prácticos para la desalinización del agua de mar y resultan demasiado caros o poco prácticos en lugares donde los costes energéticos no están significativamente subvencionados o donde no hay una amplia fuente de vapor bajo de bajo coste (por ejemplo, de un proceso industrial como la generación de energía) para ejecutar el proceso de desalinización.

En el mercado tradicionalmente térmico de Oriente Medio, en particular, los países del CCG, estas tecnologías continuaron dominando a través del auge de la inversión hasta 2010, debido en gran parte a la falta de incentivos para el cambio. Los



Figura 12 Evolución en el tiempo de tecnologías de membranas contra térmicas. Valores Junio, 2016 operadores poseían el conocimiento de cómo construir y operar las tecnologías relativamente simples con un mínimo de pretratamiento necesario para las cálidas aguas del Golfo, las unidades térmicas eran cada vez más grandes, permitiendo plantas masivas que aprovechaban las economías de escala y la demanda para mejorar el agua La infraestructura fue alta después de años de subinversión. La excepción a esto es Omán, que ha instalado casi toda su capacidad de desalinización como Ol.



CAPITULO 2 ANTECEDENTES

Estas tendencias, sin embargo, han cambiado desde la recesión global y los mercados térmicos han disminuido en consecuencia. Como los precios del petróleo han disminuido los presupuestos nacionales, muchos países de Oriente Medio han comenzado a examinar críticamente su mezcla de energía y cuánto se gasta en proporcionar agua potable. Esto se ha manifestado a través de retrasos y anulaciones de proyectos, algunos de los cuales están empezando a recuperarse debido al aumento de la demanda, pero también las decisiones de cambiar a tecnologías de membrana más rentables, lo que añade a la cuota de mercado de OI en esta región.

En 2016, Departamento de Energía de Estados Unidos (DOE) realizó un análisis de los avances tecnológicos necesarios para reducir los costos económicos y ambientales de la desalinización sostenible del agua, no sólo limitándose a la reducción o eliminación de la salinidad, sino que se realizó una revisión de tecnologías auxiliares necesarias para asegurar que la desalación se pueda incorporar a los entornos existentes utilizando costos energéticos, económicos y ambientales más bajos.

Rob Oglesby, director ejecutivo de la Comisión de Energía de California (CEC), abordó el posible impacto del desalaje de agua de mar en los recursos energéticos del estado si se construyeran la mayoría de los proyectos de agua de mar planificados. Señaló que la mayor parte de la nueva capacidad de producción eléctrica proviene de fuentes de energía renovables variables, como la energía solar fotovoltaica y las turbinas eólicas, que fluctúan enormemente, e introducen la inflexibilidad del sistema, dificultando el control de los operadores de la red. Utilizó



CAPITULO 2 ANTECEDENTES

la Curva mostrada en la Figura 13, para ilustrar el creciente desafío resultante del rápido crecimiento de las energías renovables.

La inflexibilidad se produce porque la producción solar alcanza su punto máximo muy pronto en el día para satisfacer la demanda máxima y las turbinas eólicas a menudo generan la mayor cantidad de electricidad por la noche cuando la demanda



Figura 13 La curva "Duck"

es más baja. La generación altamente inflexible durante períodos de baja demanda se traduce en precios al baratos o negativos, por lo que alentó a considerar formas de emparejar la energía solar, eólica y otras energías renovables con la desalación como un próximo paso beneficioso.²

² Fuente de figuras 5 a 13: IDA DesalData/IDA, 2016



(APITULO 3 TECNOLOGÍAS DE DESALACIÓN

CAPITULO 3. TECNOLOGÍAS DE DESALACIÓN

"Olvidamos que el ciclo del agua y el ciclo de la vida son uno mismo". Jacques Y. Cousteau.

En los últimos 100 años se han desarrollado técnica y comercialmente diferentes tecnologías de desalación de agua de mar. Los avances tecnológicos han provocado que el proceso predominante varíe a lo largo del tiempo.

3.1 Introducción

El proceso de desalación de agua de mar consiste en separar agua con alto contenido en sales en dos flujos distintos; por un lado, un flujo con baja concentración de sales disueltas, denominado permeado o agua producto, y otro, conteniendo el resto de las sales disueltas, llamado concentrado, salmuera o rechazo.

Para realizar este proceso es necesario un aporte de energía, siendo las principales fuentes, la energía mecánica, térmica o eléctrica. (Julen 2015)



Figura 14 Esquema general de un proceso de desalación



CAPITULO 3 TECNOLOGÍAS DE DESALACIÓN

Las tecnologías de desalación son numerosas y están basadas en diferentes técnicas que se pueden dividir en dos grupos: procesos en los cuales el agua no cambia de estado durante el tratamiento y procesos en los cuales el agua tiene un cambio de estado, ya sea pasando por una fase gaseosa o por una fase sólida.

Metodos sin cambio de fase.

- Electrodiálisis. Es un proceso de separación electroquímica en el que los iones son transferidos a través de membranas de intercambio iónico por un voltaje de corriente continua, dejando agua desalinizada como el producto
- 2) Osmosis inversa. Las membranas de ósmosis inversa (OI) desalinizan tanto el agua salobre como el agua de mar mediante la presión aplicada mediante un mecanismo de solución/difusión mediante el cual el agua se disuelve y difunde a través de la membrana no porosa dejando la mayor parte de las sales en el concentrado. Las membranas también son capaces de eliminar algunos contaminantes orgánicos más grandes. Pequeñas especies sin carga pueden pasar a través de la membrana.
- 3) Nanofiltración. Las membranas de la nanofiltración (NF) se utilizan para el ablandamiento del agua, la eliminación orgánica y del sulfato, y cierta eliminación de virus. La extracción controlada por presión se realiza mediante tamizado basado en tamaño de partícula combinado y solución/difusión. Los poros en las membranas NF son generalmente menores de 0,001 μm y un peso molecular (MWCO) de 1,000 a 10,000 dalton.
- 4) Ultrafiltración. Las membranas de ultrafiltración (UF) se usan para la eliminación de contaminantes que afectan el color, los compuestos orgánicos disueltos de



CAPITULO 3 TECNOLOGÍAS DE DESALACIÓN

alto peso, las bacterias y algunos virus. UF operan a través de un mecanismo de tamizado basado en tamaño accionado por presión a través de una membrana con poros en el intervalo de 0,002 a 0,1 μ m con un MWCO de 10,000 a 100,000 dalton.



Figura 15 Principios de filtración de membranas

5) Microfiltración. Las membranas de microfiltración (MF) se utilizan para reducir la turbidez y eliminar partículas en suspensión, algas y bacterias. Las membranas MF funcionan a través de un mecanismo de tamizado bajo una presión menor que las membranas UF o NF, a través de poros de membrana de 0,03 a 10 μm y un MWCO de más de 100,000 dalton.



CAPITULO 3 TECNOLOGÍAS DE DESALACIÓN

Metodos con cambio de fase

- 1) Pasando por una fase gaseosa
 - a) Desalación por compresión de vapor
 - b) Destilación térmica multi-efecto
 - c) Destilación térmica multi-etapa súbita
 - d) Destilación con membranas
- 2) Pasando por una fase sólida
 - a) Congelación

A continuación, se describe brevemente cada uno de ellos

3.2 Electrodiálisis (ED)

Es un proceso de membrana de intercambio iónico que utiliza el potencial eléctrico como fuerza impulsora. Su sistema consiste típicamente en una disposición de celdas con una serie de aniones alternantes y membranas de intercambio catiónico entre un ánodo y un cátodo para formar celdas individuales que tienen un volumen con dos membranas adyacentes.

Cuando se hace circular una solución salina acuosa en la celda bajo un potencial eléctrico, los cationes cargados positivamente migran a través de una membrana de intercambio catiónico hacia el cátodo y los aniones cargados negativamente a través de una membrana de intercambio aniónico hacia el ánodo. El resultado global es una caída de potencial a través de los pares de células, así como un cambio en la concentración de iones en compartimentos alternativos.



CAPITULO 3 TECNOLOGÍAS DE DESALACIÓN

ED se ha convertido en una tecnología madura debido al desarrollo de procesos y membranas de intercambio iónico. Se instala principalmente en plantas de tamaño pequeño a mediano con capacidades de menos de 100 a 20,000 m³/día, con una salinidad de agua salobre de 1 a 5 g/L de sólidos disueltos totales (TDS), (Baker 2012).





Este proceso tiene la limitación de separar solo sustancias que estén ionizadas, por lo que su utilidad se limita a tratamiento de aguas de baja salinidad (salobres) o reutilización de aguas residuales.

Una variante de este proceso consiste en variar la polaridad de los ánodos y cátodos varias veces cada hora, con lo que se evita el ensuciamiento de las membranas al



CAPITULO 3 TECNOLOGÍAS DE DESALACIÓN

paso de los iones. A este proceso se le denomina Electrodiálisis Reversible (EDR) (Valero & Arbós 2010).

Para la desalinización de agua salobre, el costo total de capital para una planta con una capacidad de 1000 m³/día estará en el rango de US\$200-300/m³/día. Generalmente, otros artículos tales como bombas, tuberías y tangues son independientes de la concentración en el agua de alimentación. El coste de reemplazo de la membrana se considera a menudo como un artículo separado debido a la vida relativamente corta de la membrana. El costo de la membrana real es menos del 30% del costo total de capital. En general, se asume una vida útil de 5-7 años para muchas aplicaciones de agua salobre en la estimación de costos de un sistema ED (Strathmann 2004). Los costos operativos se determinan principalmente por la energía necesaria para el proceso de desalación real y la energía para bombear la solución a través del sistema. Teniendo en cuenta los costos de desalinización del agua en función de la concentración de la solución de alimentación, el intercambio iónico es el proceso más económico a concentraciones muy bajas. Sin embargo, el costo de la producción de desalación aumenta drásticamente a medida que aumenta la concentración de sal en el proceso de intercambio iónico. En el intervalo de 500-5000 mg/L de NaCl, ED se convierte en el proceso más económico. (Kucera 2014).

3.3 Osmosis Inversa

Es un proceso de separación por membrana en el que el agua de una solución salina presurizada se separa de los solutos (el material disuelto) fluyendo a través de una membrana. Para esta separación no es necesario ningún calentamiento o cambio de



(APITULO 3 TECNOLOGÍAS DE DESALACIÓN

fase. La energía principal requerida para desalar es para presurizar el agua de alimentación.

En la práctica, el agua de alimentación salina se bombea a un recipiente cerrado donde se presuriza contra la membrana. Cuando una porción del agua pasa a través de la membrana, el agua de alimentación restante aumenta en el contenido de sal. Al mismo tiempo, una parte de esta agua de alimentación se descarga sin pasar a través de la membrana, creando problemas tales como precipitación de sales supersaturadas y aumento de la presión osmótica a través de las membranas.

La cantidad de agua de alimentación descargada a los desechos en la corriente de salmuera varía de 20 a 70 por ciento del flujo de alimentación, dependiendo del contenido de sal del agua de alimentación, presión y tipo de membrana.



Figura 17 Esquema del proceso de OI (Al-Karaghouli & Kazmerski 2013)

Un sistema OI se compone de los siguientes componentes básicos:

- Pretratamiento
- Bomba de alta presión



(APITULO 3 TECNOLOGÍAS DE DESALACIÓN

- Ensamblaje de membrana
- Post tratamiento

El pretratamiento es importante en OI porque las superficies de la membrana deben permanecer limpias. Por lo tanto, los sólidos en suspensión deben ser eliminados y el agua pretratada para que la precipitación de la sal o el crecimiento microbiano no se produce en las membranas, consiste en filtración fina y la adición de ácido u otros productos químicos para inhibir la precipitación y el crecimiento de microorganismos.

La bomba de alta presión suministra la presión necesaria para permitir que el agua pase a través de la membrana y obtener las sales rechazadas. Esta presión varía de 15 a 25 bar (225 a 375 psi) para agua salobre y de 54 a 80 bar (800 a 1,180 psi) para agua de mar.

El conjunto de membrana consiste en un recipiente a presión y una membrana que permite presurizar el agua de alimentación contra la membrana. La membrana debe ser capaz de soportar toda la caída de presión a través de ella. Las membranas semipermeables varían en su capacidad para pasar agua dulce y rechazar el paso de sales. Ninguna membrana es perfecta en su capacidad de rechazar sales, así que una pequeña cantidad de sales pasa a través de la membrana y aparece en el agua del producto. Las membranas OI se fabrican en una variedad de configuraciones.



(APITULO 3 TECNOLOGÍAS DE DESALACIÓN

El post-tratamiento consiste en estabilizar el agua y prepararla para su distribución. Este post-tratamiento puede consistir en la eliminación de gases como el sulfuro de hidrógeno y ajustar el pH.

Dos acontecimientos han ayudado a reducir el costo de operación de las plantas de Ol durante la última década: El desarrollo de membranas más eficientes y el uso de dispositivos de recuperación de energía.

Las membranas tienen ahora un mayor flujo de agua (paso por unidad de área), un mejor rechazo de sales, precios más bajos y vidas de servicio más largas. Es común ahora utilizar dispositivos de recuperación de energía conectados a la corriente de concentrado a medida que sale del recipiente de presión a aproximadamente 1 a 4 bar (15 a 60 psi) menos que la presión aplicada desde la bomba de alta presión. Estos dispositivos de recuperación de energía son mecánicos y generalmente consisten en intercambiadores de trabajo o de presión, turbinas o bombas de algún tipo que pueden convertir la diferencia de presión en rotación u otros tipos de energía que se pueden usar para reducir las necesidades energéticas en todo el proceso y pueden tener un impacto significativo en la economía de la operación de grandes plantas y aumentan su valor a medida que aumenta el costo de la energía. Ahora, se ha informado del uso de energía en la gama de 3 kWh/m³ (11,4 kWh/1000 gal) para plantas de Ol de agua de mar (con recuperación de energía).

El otro evento importante en el área de la membrana OI ha sido el uso de membranas llamadas nanofiltración (NF) que son más porosas al paso de sólidos disueltos. Este proceso se utiliza para suavizar el agua eliminando principalmente iones divalentes



(APITULO 3 TECNOLOGÍAS DE DESALACIÓN

(por ejemplo, Ca⁺² y Mg⁺²). El rechazo por membranas NF de iones monovalentes como Cl⁻ es mucho menor que Con membranas OI. Se utilizan incluso donde el agua de alimentación es esencialmente fresca, aunque todavía contiene sólidos disueltos que causan dureza. Si el uso de membranas NF para realizar el ablandamiento de membrana (MS) se considera un proceso de desalación es una cuestión de cómo se define el desalado.

Sin embargo, el desarrollo y el uso de membranas NF son un resultado directo de la industria de OI. El proceso MS y las membranas NF han revolucionado la industria del ablandamiento del agua, y lo están moviendo de un proceso químico basado en un proceso basado principalmente en membranas. Recientemente NF membranas encontraron una aplicación para suavizar eficazmente el agua de mar. La NF suavizó el agua de mar como alimento para la destilación y los procesos de OI ofrecen el potencial de una mejora significativa en los costos de la desalación del agua de mar. Esto, a su vez, ha aumentado el interés en todo tipo de membranas para el tratamiento de agua potable municipal.

Los últimos diez años han sido significativos para el proceso de OI. Aunque el proceso no ha cambiado fundamentalmente en concepto, ha habido mejoras constantes y continuas en la eficiencia de las membranas,

Recuperación de energía, reducción de energía, vida de la membrana, control de operaciones y experiencia operacional. El resultado ha sido una reducción general en el costo del agua producida por el proceso de OI, especialmente en el desalado del agua de mar.



(APITULO 3 TECNOLOGÍAS DE DESALACIÓN

3.4 Compresión de vapor

El proceso de destilación por compresión de vapor (CV) se utiliza generalmente en combinación con otros procesos o para aplicaciones de desalación de agua de mar a pequeña y mediana escala. El calor para evaporar el agua viene de la compresión del vapor más bien que del intercambio directo del calor del vapor producido en una caldera.

Las plantas que utilizan este proceso también están diseñadas para aprovechar el principio de reducir la temperatura del punto de ebullición reduciendo la presión. En el ciclo de compresión se utilizan eyectores de vapor (TVC) y compresores mecánicos (MVC) para ejecutar el proceso. El compresor mecánico es generalmente accionado eléctricamente o por diesel, permitiendo el uso exclusivo de energía eléctrica o mecánica para producir agua por destilación. Las unidades de CV se han construido en una variedad de configuraciones para promover el intercambio de calor para evaporar el agua de mar.

La compresión de vapor se puede realizar mediante un compresor mecánico o mediante un termocompresor (también denominado eyecto-compresor) que funciona movido por un vapor a media presión. (Ophir & Gendel 2007). La compresión del vapor eleva su temperatura en una cantidad suficiente para servir como fuente de calor. La salmuera concentrada se retira del recipiente del evaporador mediante la bomba de reticulación de concentrado. Este flujo se divide entonces, y una porción se mezcla con la alimentación entrante y el resto se bombea al residuo. Figura 19 muestran ambos tipos. MVC utilizan la electricidad para conducir el



(APITULO 3 TECNOLOGÍAS DE DESALACIÓN

compresor, mientras que en TVC un chorro de vapor crea la presión más baja. Estas unidades se usan generalmente en aplicaciones de tamaño pequeño y mediano. La capacidad MVC oscila entre 100 y 3000 m³ día, y la capacidad de TVC oscila entre 10,000 y 30,000 m³/día (Miller 2003)



Figura 18 Esquema de un proceso de compresión de vapor (Al-Karaghouli & Kazmerski 2013)

3.5 Destilación térmica multiefecto (MED)

El calor externo de una caldera de combustible fósil, calor residual de la planta de energía, energía solar u otras fuentes se suministra para aumentar la temperatura de la salmuera de la primera etapa a alrededor de 70°C, para ser utilizada para evaporar parte de la salmuera dentro de la etapa mantenido a baja presión. El vapor de agua producido de la etapa se transfiere dentro de un tubo a la siguiente etapa de calentamiento para hervir agua de mar adicional, que produce vapor de agua en serie. Las unidades de MED se construyen generalmente a capacidades de 600 a



(APITULO 3 TECNOLOGÍAS DE DESALACIÓN

30,000 m³/día y el diseño se basa en dos arreglos: el tubo vertical en el que el agua de mar hierve en una película delgada que fluye dentro del tubo y el vapor se condensa en los tubos de transferencia de calor, y el tubo horizontal donde la alimentación del agua de mar es rociada en la superficie exterior de los tubos y el vapor fluye dentro Los tubos horizontales, donde se condensa para producir agua. Higo. La figura 2 muestra un diagrama esquemático de la unidad MED. Las primeras plantas de destilación utilizaron MED, pero MSF lo desplazó debido a su menor costo y menor tendencia a la descamación (Buros 2000).

El proceso está compuesto principalmente por los siguientes elementos:

- Intercambiador de calor
- Compresor de vapor
- Cámaras de evaporación-condensación (efectos)
- Bombas de recirculación de salmuera
- El proceso de MED consiste en una serie de etapas (generalmente de 2 a 20) que se mantienen a niveles decrecientes de presión.

La industria ha hecho grandes progresos en la reducción del uso de energía para la desalación con la comercialización de dispositivos de recuperación de energía de alta eficiencia y mejoras en la tecnología de membrana. La tecnología de ósmosis inversa es relativamente madura, y el uso actual de la energía está dentro de un factor de 2 del valor termodinámico mínimo teórico para separar solutos del agua.



CAPITULO 3 TECNOLOGÍAS DE DESALACIÓN



Figura 19 Esquema de un proceso MED (Al-Karaghouli & Kazmerski 2013)

3.6 Destilación por evaporación súbita (MSF)

El proceso está compuesto principalmente por los siguientes elementos:

- Zona de aporte de calor, denominado calentador principal o recalentador de salmuera
- Zona de evaporación-condensación, formado por diferentes etapas



(APITULO 3 TECNOLOGÍAS DE DESALACIÓN



Figura 20 Esquema de un proceso MSF

Es un proceso intensivo en energía que requiere energía térmica y eléctrica. La energía térmica es en forma de vapor de purga de baja presión (1 a 3 bares) para el calentamiento de la alimentación de salmuera y vapor de media presión para los eyectores para generar el vacío requerido en diferentes secciones. La energía eléctrica es necesaria para conducir las diversas bombas, tales como bombas de recirculación, agua de refrigeración, producto destilado, purga de salmuera, condensado y dosificación química. Las unidades de MSF varían típicamente de 10,000 a 35,000 m³/día y consisten en una serie de etapas, que varían de 4 a 40 cada una, con temperaturas y presiones sucesivamente más bajas que causan evaporación rápida de la salmuera caliente seguida por condensación como agua dulce. En este proceso, el agua del mar de alimentación se mueve en los intercambiadores de calor a través de las etapas y gana un poco de calor que ayuda a reducir la energía térmica externa necesaria para la salmuera caliente y también para condensar el vapor de agua para la recogida como agua dulce en cada etapa.



(APITULO 3 TECNOLOGÍAS DE DESALACIÓN

El calor externo de las calderas de combustibles fósiles, del calor residual de las centrales eléctricas, reactor nuclear, energías renovables o cualquier otra fuente de calor se suministra al agua de mar introducida para elevar su temperatura a la requerida superior a los 90 a 110°C. El agua de salmuera calentada se mueve a continuación a través de etapas que se mantienen en presión sucesivamente más baja en la que una pequeña cantidad de agua se evapora en cada etapa y la salmuera restante fluye a la siguiente etapa para seguirse evaporando hasta que finalmente se descarga. El vapor de cada etapa se condensa y se recoge como agua dulce (Al-Mutaz & Al-Namlah 2004; Darwish 1991). La Figura 20 muestra un diagrama esquemático de la unidad MSF. El "flasheo" del vapor forma escamas y depósitos en los tubos, por lo que se requiere limpieza periódica y eliminación. MSF es actualmente el segundo proceso de desalinización más grande del mundo después del proceso de Ol.

3.7 Destilación solar.

Esta tecnología ha estado en uso durante muchas décadas y su tecnología se basa en los principios del efecto invernadero. Un destilador consiste en una cuenca poco profunda cubierta por un techo transparente que actúa como un condensador. La radiación solar está atrapada en el destilador, provocando la evaporación del agua. La producción media de la solar todavía oscila entre 4 y 6 l/día. Los destiladores han sufrido muchas modificaciones y mejoras, incluyendo el cambio de la configuración y el patrón de flujo para mejorar la tasa de transferencia de calor, utilizando mechas y diferentes capas de cubierta de vidrio, y el acoplamiento de la todavía con colectores solares. El uso de sistemas solares para proporcionar agua dulce se



(APITULO 3 TECNOLOGÍAS DE DESALACIÓN

convierte en una solución adecuada y competitiva para muchas regiones remotas y rurales, especialmente cuando se necesitan pequeñas cantidades de agua para consumo humano.



Figura 21 Destiladores solares

3.8 La destilación con membrana (MD)

MD es un proceso de separación por calor (microfiltración), en el que sólo las moléculas de vapor son capaces de pasar a través de una membrana hidrófoba porosa. Este proceso de separación es impulsado por la diferencia de presión de vapor existente entre las superficies de membrana hidrófoba porosas.

El uso de MD tiene muchas características atractivas, tales como temperaturas de funcionamiento bajas en comparación con las encontradas los procesos convencionales; La solución (principalmente agua) no se calienta necesariamente hasta el punto de ebullición. (Alkhudhiri et al. 2012).



(APITULO 3 TECNOLOGÍAS DE DESALACIÓN

En general, el mecanismo de transporte de MD se puede resumir en las siguientes etapas: evaporación del agua en el lado de alimentación caliente de la membrana, migración del vapor de agua a través de los poros no humedecidos y condensación del vapor de agua transportado en el lado permeado de la membrana. Los principales requisitos de este proceso son que la membrana no debe ser humedecida y sólo vapor está presente en los poros (Qtaishat et al. 2008).

Entre los procedimientos MD, existe variación en cuanto al método por el cual el vapor se recupera una vez que ha migrado a través de la membrana MD es una técnica prometedora para la desalinización del agua debido a varias ventajas: baja sensibilidad a la concentración de sales y teóricamente 100% de rechazo de sales; Factibilidad de utilizar calor de bajo grado y energía renovable (por ejemplo, calor residual industrial, energía solar o energía geotérmica); Baja vulnerabilidad al ensuciamiento de la membrana, bajo costo de equipo y buen desempeño bajo condiciones de operación suave en comparación con la destilación convencional de múltiples etapas o proceso presurizado como OI; La versatilidad de aplicar diferentes configuraciones de MD para diversas aplicaciones basadas en requisitos específicos (Lawson & Lloyd 1997).

Aunque sus principios y beneficios han sido probados mediante estudios a escala de laboratorio, ha ganado poca aceptación y aún no se ha implementado completamente en la industria. Los retos potenciales que impiden su aplicación incluyen lo siguiente: desarrollar membranas de MD apropiadas para evitar mojar los poros; Aumentar las tasas de permeación; Mitigación de la mala distribución del



CAPITULO 3 TECNOLOGÍAS DE DESALACIÓN

flujo y/o hidrodinámica deficiente y evaluación del consumo de energía y costo de producción de agua con estándares confiables.



3.9 Otras tecnologías de desalación

Otras tecnologías para desalar agua de mar, menos desarrolladas industrialmente, son las siguientes:



(APITULO 3 TECNOLOGÍAS DE DESALACIÓN

- Procesos de desalinización solar. Se dividen en dos tipos: método directo y método indirecto. En el primero, la energía solar produce directamente el destilado en los colectores solares. En el método indirecto, se emplean dos subsistemas, uno como colector solar y el otro como unidad de desalación (Qiblawey & Banat 2008; Ali et al. 2011)
- Formación de hidratos. (G. Hyd). Es un método de desalación basado en el principio de cristalización que consiste en añadir hidrocarburos al agua de mar que se quiere desalar para obtener unos hidratos complejos en forma cristalina. Al igual que ocurre con el proceso de congelación, el rendimiento energético es superior a los procesos de destilación, aunque el gran problema que tiene es lograr separar y lavar dichos cristales (K. S. Spiegler 1966)
- Intercambio Iónico. (I. Ex). Este proceso está basado en las propiedades que presentan ciertas sustancias sólidas insolubles, llamadas resinas de intercambio iónico, que son capaces de intercambiar aniones o cationes cuando se ponen en contacto con una sal disuelta. Hay dos tipos de resinas: las aniónicas que sustituyen aniones del agua por iones OH⁻ y las catiónicas que sustituyen cationes por iones H⁺.
- Tecnología de adsorción. (Ads) Recientemente, la tecnología de adsorción se ha investigado para la aplicación de la desalinización. En esta tecnología, se puede usar un material adsorbente con alta afinidad para el agua como el gel de sílice para separar el agua de las sales.



(APITULO 3 TECNOLOGÍAS DE DESALACIÓN

3.10 Desalación por congelación

La desalación se refiere a un proceso de tratamiento de agua que separa el agua de la solución salina y su uso ha crecido de manera constante desde los años sesenta. El proceso de congelación/fusión (CF) es esencialmente capaz de eliminar las sales del agua de mar, mediante la congelación, ya que las sales no son solubles en agua en su estado sólido, lo que promueve la difusión hacia la superficie del bloque formado.

Una amplia variedad de sistemas de CF se discute actualmente en la literatura. Las principales ventajas del proceso de CF son el requerimiento de baja energía y operación a baja temperatura en comparación con la desalación térmica. La reducción en los costos de energía resulta porque el calor latente de fusión de hielo es sólo un séptimo el calor latente de vaporización. Otras ventajas son: menos incrustaciones y corrosión, capacidad de utilizar material de bajo costo y ausencia de pretratamiento. De la revisión de la literatura se desprende que los dos puntos anteriores (baja energía y baja temperatura) son el principal motor para utilizar el proceso CF. Sin embargo, la tecnología todavía está rezagada en el área de la desalación, ya que la elección de una tecnología suele basarse en la calidad del producto, (que en el caso del agua dulce es despreciable), la economía de funcionamiento, el costo de la energía, la inversión inicial y la complejidad del proceso.



(APITULO 3 TECNOLOGÍAS DE DESALACIÓN

Un estudio reciente de aplicar este enfoque a las aguas subterráneas salinas (5,000 ppm) en Dakota del Norte concluyó que una planta de 1 millón de gal/día podría producir agua por un costo de \$1.30/1000 galones (\$ 0.34/ m³ (Miller 2003), costo totalmente competitivo con OI.

3.11 Análisis de las tecnologías

Varios parámetros afectan a la selección de sistemas de desalinización incluyendo: Calidad del agua a ser desalada, nivel de salinidad del agua potable producida, energía de entrada, impacto ambiental y costo.

De acuerdo con la salinidad del agua, podría clasificarse en agua salobre o de mar. El agua salobre contiene sólidos totales disueltos (TDS) más altos que el agua potable y más bajos que el agua de mar. El agua potable debe tener TDS inferior a 1000 ppm (o mg / l) y agua salobre en el rango de 1,000 a 25,000 ppm mientras que el agua de mar tiene un promedio de 35,000 ppm de concentración de TDS (El-Dessouky & Ettouney 2002). Figura 23 muestra la variación del agua de alimentación y la salinidad del agua producida para las tecnologías listadas. De esta cifra se desprende claramente que las tecnologías MSF y Ads pueden manejar agua de alimentación con la mayor salinidad y producir agua con la salinidad más baja.





CAPITULO 3 TECNOLOGÍAS DE DESALACIÓN



Figura 23 Salinidad del agua de alimentación y producida de las



Figura 24 Factores de emisión (quema de gas natural 6,42x10-5 tCO₂/MJ (energía térmica) y CO₂ para la generación de electricidad (0,4612 tCO₂/MWh)

La Figura 24 muestra el impacto medioambiental de cada tecnología en términos de la cantidad de emisiones de CO₂, en la que se basaron todos los cálculos; El factor de emisión para la quema de gas natural de $6,42 \times 10^{-5}$ tCO₂/MJ (energía térmica) y el factor de emisión de CO₂ para la generación de electricidad de 0,4612 tCO₂/MWh (Thu et al. 2009). De esta cifra se desprende claramente que SD, I.Ex, Ads y CF producen la menor cantidad de CO₂ por debajo de 0,7 kg/m³.





Figura 25 Costo del agua potable producida para diferentes tecnologías

La Figura 25 muestra el costo del agua producida de las tecnologías listadas donde Ads y CF tiene el costo más bajo de menos de 0,5 \$/m³.

Figura 26 muestra la cantidad de energía térmica y/o eléctrica requerida por cada tecnología. Es evidente a partir de esta figura que SD, I.Ex, G.Hyd y Ads requieren la menor cantidad de energía (por debajo de 2 kWhr/m³).



Figura 26 Requerimientos de energía de las tecnologías

Los procesos de desalación ayudan a obtener agua utilizable para consumo humano, pero tanto la destilación multiefecto, el flash multietapa, ósmosis inversa y



(APITULO 3 TECNOLOGÍAS DE DESALACIÓN

electrodiálisis, presentan un consumo oneroso energético, con un alto impacto ambiental, ya que consumen hidrocarburos como fuente de energía. Aun cuando los avances tecnológicos han ayudado para la optimización de las diferentes opciones de desalación (Kimura et al. 1987; Fane et al. 1987).

La desalación por congelación se ha utilizado para separar una gran variedad de contaminantes del agua, tales como minerales, productos químicos orgánicos y partículas disueltas. Además del bajo consumo de energía, esta operación funciona a baja temperatura, minimizando los problemas de corrosión y permitiendo materiales de bajo costo como el plástico. No necesita ningún tipo de pretratamiento, evitando así el uso de productos químicos e implica un mínimo impacto ambiental (Rahman et al. 2007; Johnson 1979; Mandri et al. 2011). Aunque estas ventajas muy importantes, esta operación no ha sido ampliamente utilizada comercialmente.

Como puede analizarse en los datos presentados, la desalación por congelación es una tecnología que requiere una mejoría en varios aspectos técnicos. Realmente no se ha invertido en investigación para mejorar dichos aspectos. Aun así, es una técnica que puede proporcionar agua a costo competitivo, tiene menos efectos negativos en el ambiente comparado con técnicas comerciales y es factible que, con poca inversión y tiempo, se logren solventar las dificultades y llegar a aprovechar su menor consumo energético. Durante los años sesenta y setenta, hubo varios intentos de comercializar esta tecnología, que ha continuado su desarrollo durante 45 años, a través de muchas innovaciones tecnológicas (Thompson & Nelson 1954; Curran 1970; Marshall et al. 1967) e innumerables plantas piloto. Sin embargo, esta operación permanece teniendo muchos inconvenientes en comparación con la



(APITULO 3 TECNOLOGÍAS DE DESALACIÓN

ósmosis inversa y los procesos térmicos, tales como; Altos costos de capital y la exigencia de compresores mecánicos de vapor. Sin embargo, el problema más difícil de resolver ha sido el atrapamiento de sales en el hielo durante la cristalización, ya que requiere trituración y recristalización del hielo, lo que incrementa los costos de operación (Wiegandt & Berg 1980), lo cual ha sido la motivación del presente trabajo.

| | Destilació n Flash Multietap a (MSF) | DESTILACIÓN EN MÚLTIPLE EFECTO | Compresión Mecánica de Vapor | Ósmosis Inversa | ELECTR ODIÁLISI S | Destilación por Membranas (MD) | Congela Ción | DESTILACIÓN SOLAR |
|-----------------|---|--|--|---|--|---|---|--|
| ENERGÍA | TÉRMICA | Térmica | Mecánica | Eléctrica | Eléctri Ca | Eléctrica | Eléctric A | Solar |
| Ventaj As | -Aplicable A gran escala. -Proceso eficiente. -Utiliza energías alternas. | -APLICABLE A GRAN ESCALA. - RECUPERACIÓ N DE CALOR. -REQUIERE UNA SUPERFICIE PEQUEÑA. -UTILIZA ENERGÍAS ALTERNATIVAS | -BAJO COSTO DE OPERACIÓN. -REUTILIZACIÓN DE AGUA. -ADAPTABILIDAD AL CAMBIO DE AGUA. -BAJO MANTENIMIENT O. | -FÁCIL OPERACIÓN. -COSTOS BAJOS. -ALTA TASA DE PRODUCCIÓN. -BAJO IMPACTO. -COMPATIBLE CON ENERGÍA RENOVABLES. | - Compa Tible Con Energía S Renova Bles | -UTILIZA CALOR RESIDUAL. -RESISTENCIA A LA SUCIEDAD. -NO REQUIERE PRE- TRATAMIENTO. -PRODUCTO DE ALTA CALIDAD. | -BAJO COSTO ENERGÉTI CO. -BAJA TEMPERA TURA DE OPERACIÓ N. -NO REQUIERE TRATAMI ENTO PREVIO. | -Utiliza energías renovables. -Factible para zonas marginadas. -Bajos costos a baja escala. -Bajo impacto ambiental. -Versátil. |
| Desven TAJAS | -Costoso Mantenimi ento. -Residuos especiales. -Inversión inicial elevada. | -Costoso Mantenimien to Alto consumo energético. -Residuos especiales. | -Compatible con bajos caudales. -No aprovecha energía residual. -Costos altos si hay pre- tratamiento. | -Complicado mantenimient o. Requiere pre y post tratamiento. -Alto riesgo de contaminació n microbiológic A. | - Consu Mo Energé Tico Elevad O. -Costo Elevad O. Produ Cto de Baja Calidad | -Solo aplica en soluciones con baja concentraci ón. -Corto tiempo de vida de la membrana. | - INVERSIÓ N ELEVADA. - RETENCIÓ N DE AROMAS. | -À GRAN ESCALA LA EFICIENCIA DISMINUYE. -ALTOS COSTOS DE OPERACIÓN Y MANTENIMIENTO A GRAN ESCALA. -AFECTADA POR LOS CAMBIOS CLIMÁTICOS. |

Tabla 1 Comparación de tecnologías



CAPITULO 4 DESALACIÓN POR CONGELACIÓN



CAPITULO 4. DESALACIÓN POR CONGELACIÓN

"¿Qué sabe el pez del agua donde nada toda su vida?" Albert Einstein.

4.1 Introducción

El proceso de Congelación remueve las sales disueltas en soluciones de baja concentración durante la formación de cristales de hielo. (Blank et al. 2007; Johnson 1976; Jungwirth 2005).

La desalación por congelación se ha usado para separar una amplia variedad de contaminantes del agua, tales como minerales, productos químicos orgánicos y partículas disueltas.

Aunque el proceso no ha sido ampliamente utilizado a nivel comercial tiene algunas ventajas muy importantes. Además del bajo consumo energético, opera a baja temperatura, minimizando los problemas de corrosión y permitiendo utilizar materiales plásticos de bajo costo. No necesita ningún tipo de pretratamiento, evitando así el uso de químicos y lo que es muy importante su mínimo impacto ambiental, (Rahman et al. 2007), (Johnson 1979; Mandri et al. 2011).



CAPITULO 4 DESALACIÓN POR CONGELACIÓN

Aun cuando la tecnología ha continuado su desarrollo durante 45 años, después de los años 60-70's cuando hubo varios intentos por comercializar esta tecnología, proponiéndose muchas innovaciones tecnológicas (Thompson & Nelson 1954; Curran 1970, Karnofsky, G., & Steinhoff, P. F.,1960)(Marshall et al. 1967) e innumerables plantas piloto. Existen desventajas comparadas con la ósmosis inversa y los procesos térmicos más utilizados, como los altos costos de capital y el requerimiento de compresores mecánicos de vapor, pero la problemática más difícil de solventar es el atrapamiento de sales en el hielo durante la cristalización, ya que requiere de trituración y recristalizaciones del hielo, que aumentan los costos de operación. (Wiegandt & Berg 1980).

La calidad de hielo depende de varios factores durante el proceso de congelación. Los iones pueden ser expulsados en un pequeño volumen de salmuera no congelada pero suele suceder que algunos de ellos son atrapados en el cristal de hielo, aun cuando la solubilidad de las sales en el hielo es muy baja (Jungwirth et al. 2005).

4.2 El proceso de congelación instantánea

Es un proceso de concentración por congelación en donde se forman cristales de hielo en una suspensión de líquido madre y es caracterizada por la generación de una distribución de tamaño de cristal en crecimiento isotérmicamente. Sin embargo, en éste método convencional, el tamaño de los cristales de hielo es aún limitada (X. Gu, T. Suzuki 2005). Los pequeños cristales de hielo que se forma tiene que ser transferido a un recipiente, y después a una columna de lavado y separado de la solución madre después de lavarse con agua (Widehem & Cochet 2003). Estos pasos:



CAPITULO 4 DESALACIÓN POR CONGELACIÓN

nucleación de hielo, el hielo y la separación de crecimiento de cristal de cristal de hielo hacen que todo el sistema sea muy caro, que ha hecho que sea desfavorable. La calidad de hielo depende de varios factores durante el proceso de congelación. Los iones pueden ser expulsados en un pequeño volumen de salmuera no congelada, pero suele suceder que algunos de ellos son atrapados en el cristal de hielo, aun cuando la solubilidad de las sales en el hielo es muy baja.

4.3 El proceso de congelación progresiva

La congelación progresiva es un método para concentrar impurezas en una fase líquida y obtener una fase sólida pura controlando un frente de hielo de forma unidimensional, la cual permite el fácil manejo del hielo, su factibilidad fue probada primero en la industria alimentaria, farmacéutica, etc., (Shirai et al. 1998; Halde 1980; Gao & Shao 2009; Chabarov & Aider 2014), pero también, estudios realizados exitosamente han probado que puede ser usado factiblemente para desalar agua. (Fujioka et al. 2013). La congelación progresiva es un método alternativo a la congelación instantánea, donde se forma un solo cristal de hielo promoviendo una congelación unidimensional, (Shapiro 1961; Halde 1980).

Actualmente existen y se discuten una amplia variedad de sistemas de CF actualmente en la literatura. Las principales ventajas del proceso de CF son los bajos requerimientos en consumo de energía y operación a bajas temperatura en comparación con la desalación térmica. La reducción de los costos energéticos es el resultado de que el calor latente requerido para la fusión del hielo es sólo una séptima parte del calor latente de vaporización del agua. Otras ventajas son que



(APITULO 4 DESALACIÓN POR CONGELACIÓN

existen menor riesgo de incrustaciones y problemas de corrosión, así como la capacidad de utilizar plásticos y materiales de bajo costo y la ausencia de pretratamiento. Se desprende de la revisión de la literatura que los dos puntos anteriores (de baja energía y baja temperatura) son el motor principal para estudiar el proceso de CF. Sin embargo, la tecnología todavía está quedando atrás desde el punto de vista de éxito comercial, especialmente en el área de la desalación.

La elección de una tecnología generalmente se basa en la calidad del producto, economía de operación, el costo de energía, la inversión inicial y la complejidad del proceso. Los principales factores que afectan el uso del proceso de CF son el costo de capital y la complejidad del proceso. Esto es claramente evidente a partir de la amplia variedad de alternativas disponibles en el estado de arte.

La tecnología tuvo éxito sólo cuando los dos factores antes mencionados fueron compensados por otras ventajas. En primer lugar, tenemos que identificar qué tipo de industrias utiliza con éxito el proceso de CF para explorar las posibles razones de dichos alcances. Algunos sectores de la industria de alimentos y químicos han utilizado la tecnología con excelentes resultados, de igual manera que la industria alimentaria la ha utilizado comercialmente para la concentración de jugos de frutas cítricas, para el vinagre, el café y extractos de té, jarabe de azúcar, jarabes, leche, concentración de suero de leche y para la concentración de cerveza, vinos y extractos aromáticos.

En este caso único el proceso de CF indirecta se utiliza para evitar la contaminación por el refrigerante utilizado. El éxito se debe principalmente a su capacidad de


CAPITULO 4 DESALACIÓN POR CONGELACIÓN

producir mercancías de alta calidad en comparación con la tecnología térmica disponible en el mercado. Además, la comida es un producto de alto valor en comparación con el agua. En el caso de la industria química que se adopta sobre todo cuando no hay otras alternativas. En esta situación, el principal atractivo de la aplicación de proceso de CF es su capacidad para concentrar mezclas sensibles al calor sin dañarlos, y la separación de los productos químicos peligrosos e inflamables y soluciones azeotrópicas. Sería difícil de utilizar las ventajas anteriores para avanzar en la CF para la desalación.

4.4 Antecedentes e historia de la desalación por congelación

El médico danés Thomas Bartholinus (1616-1680) fue aparentemente el primero en reportar que el agua que se obtiene por la fusión del hielo formado en el agua de mar era fresca. Casi al mismo tiempo, Robert Boyle (1627-1691) Informó la misma observación, previendo el fenómeno como una fuente de agua dulce y el jesuita Athanasios Kircher (1602-1680) discutió el motivo por el que el hielo formado en el mar es fresco, (Nebbia & Nebbia 1968). A finales del siglo XVIII, el científico italiano Anton Maria Lorgna (1735-1796) describe el método para purificar el agua de mar y agua impura por congelación, fusionándola después. En 1786 Lorgna publicó su primer artículo sobre la desalación de agua por congelación y se preguntaba por qué nadie había aplicado previamente un proceso artificial que la naturaleza hace tan bien y con facilidad en los mares fríos (es decir, bloques de hielo y agua fresca del agua de mar). También identificó que la sola etapa de congelación de agua de mar producía un bloque de hielo que contenía sales en mucha menor cantidad que



CAPITULO 4 DESALACIÓN POR CONGELACIÓN

el agua de mar. Esto justificaba la necesidad de un proceso de varias etapas de congelación-fusión (CF). (Nebbia & Nebbia 1968).

La congelación de grandes cuerpos de agua se produce en la naturaleza en la superficie de los océanos, lagos y bahías (Nebbia & Nebbia 1968). Este sistema natural se ha aprovechado en Siberia con congelando y almacenando el hielo proveniente de agua salada, fundido después en verano, proporcionando una fuente completa de agua dulce para las comunidades rurales. Se utilizó este proceso natural en el norte de Chile. El clima con atmósfera seca y transparente provoca fuertes caídas de temperatura debido a las pérdidas por evaporación y el calor de la radiación. Las tasas de evaporación de agua de 5 mm por la noche, así como las pérdidas de calor de 150 W/m² debido a la radiación hacen posible que se congele el agua salada. (Fournier et al. 1974), colocaron agua salada en cacerolas orientadas hacia el cielo abierto, observando una formación de hielo de aproximadamente 9 litros de hielo por m² de superficie de pan por día. (Curran 1970). Este proceso es simple y de bajo costo. Ellos utilizaron el agua dulce que habían fusionado en cultivos en invernaderos en zonas desérticas.

La CF tuvo una aplicación más práctica después del desarrollo de máquinas de refrigeración. El interés en el proceso para la obtención de agua dulce del agua de mar por congelación fue restablecido a finales de 1930, cuando una planta experimental de desalación por congelación indirecta experimental funcionó durante algunos años cerca de Roma por el Instituto Superore di Sanita, pero fueron por primera vez usados comercialmente en los años cincuentas. Algunas investigaciones en los sesentas y setentas para aplicaciones en el proceso de



CAPITULO 4 DESALACIÓN POR CONGELACIÓN

desalación, el petróleo, químicos y alimentos proporcionaron muchas innovaciones técnicas.

4.5 Principios de los procesos de Congelación-Fusión

Podríamos analizar el proceso natural de la congelación de agua en los hielos marinos y las sales rechazadas en la interface. La combinación de transferencia de calor asociada con el calor removido en el ambiente y la liberación del calor latente, en la interface agua-hielo se produce una convección natural en los flujos de agua. La congelación de agua de mar libera fluido en la interface agua-hielo, el cual es más denso que el agua del ambiente. La fuerza de flotabilidad resultante del soluto actúa hacia abajo sumándose a la fuerza de flotabilidad térmica. La observación revela que el flujo se dirige hacia abajo, bajo la superficie de congelación y la trasferencia de calor por convección es fuertemente afectada por el rechazo de soluto debido a la congelación.

En un proceso de CF, primero la solución se congela parcialmente, los cristales de hielo se separan físicamente de la solución residual (es decir, la solución concentrada), y el hielo se funde para formar el agua producto. El proceso de CF se lleva a cabo en dos etapas principales: la cristalización de hielo (Etapa I), y la separación y la fusión (Etapa II) (Figura 27). En el estadio I, la nucleación se produce a una temperatura de sobre enfriamiento adecuado. Los núcleos en solución crecen para convertirse en grandes cristales de hielo en una unidad de cristalización. En el estadio II, los cristales se separan del concentrado mediante un separador (mecánica) y luego se fundieron para producir agua pura. En algunos casos, un paso pre



CAPITULO 4 DESALACIÓN POR CONGELACIÓN

enfriamiento se utiliza en la alimentación, lo que reduce la carga de calor en el congelador.





Las ventajas del proceso de CF son:

- Bajo requerimiento de energía en comparación con la de procesos de destilación (es decir, calor latente de fusión del hielo es sólo una séptima parte del calor latente de vaporización del agua)
- II. Que tiene una baja temperatura de funcionamiento, lo que minimiza las incrustaciones y problemas de corrosión, el potencial de utilizar materiales de costos bajos, se provoca menos daño térmico a los componentes en solución, y la capacidad de tener alta área superficial y el coeficiente de transferencia de calor por contacto directo entre salmuera y refrigerante.
- III. Requiere poco o ningún tratamiento previo, y



CAPITULO 4 DESALACIÓN POR CONGELACIÓN

IV. Insensible a la suciedad, que afecta a los procesos de membrana y la desalación térmica (M.S. Rahman, M. Ahmed 2007).

Las principales desventajas del proceso de CF en comparación con la evaporación y la ósmosis inversa son los mayores costos operativos y de capital durante la separación de hielo.

Otras desventajas son:

- La retención de sabores y aromas indeseables (inicialmente presente en el agua salina de alimentación) que puedan entrar en el agua fresca producida (Braddock & Marcy 1987).
- (ii) Las etapas de lavado, que utiliza una cierta cantidad de agua dulce, son necesarias para el hielo cristales.
- (iii) El uso de compresores, que representan un método costoso de suministrar los requisitos de energía del sistema a pesar de los requerimientos de energía para la congelación es mucho menor que la ebullición
- (iv) Complejidad de las operaciones unitarias en la unidad de congelación (especialmente cristalización del hielo su crecimiento) y en el lavado de superficie de hielo en la unidad de fusión.
- (v) El conocimiento limitado en el diseño del proceso y la determinación de su eficiencia,
- (vi) La captura o entrampamiento de sales en el hielo durante la cristalización
- (vii) Se requiere energía de alta calidad para la cristalización comparada con la energía de baja calidad utilizado en muchos procesos de evaporación.



CAPITULO 4 DESALACIÓN POR CONGELACIÓN

Los compresores diseñados para su uso con refrigerantes de baja presión, como el butano, generalmente no están disponibles. Además, el compresor requiere lubricación, que puede contaminar el agua, o contaminarse con agua a menos que se añadan desecadores a la planta. Una solución potencial a este problema es reemplazar el ciclo de refrigeración accionado por compresión con bombas de calor de adsorción accionadas térmicamente, que también pueden ofrecer una mayor eficiencia (Spiegler & El-Sayed 1994). Otra solución recientemente propuesta es la aplicación de un compresor de refrigerante hidráulico, que utiliza una corriente de líquido que fluye (por ejemplo, agua) y una cabeza hidrostática para comprimir el refrigerante (Rice & Chau 1997).

4.6 Principales tipos de desalación por congelación

En general, la desalación por congelación ocurre en un cristalizador, sin embargo, el control de la formación de hielo y su crecimiento puede obtenerse de diferentes maneras. La clasificación siguiente está basada en función de si está en contacto directo o indirecto el refrigerante con la solución.

Clasificación de los procesos de desalación por congelación

- 1) Congelación por contacto directo
- 2) Congelación por contacto indirecto
 - a) Enfriado interno.
 - i) Sistema de crecimiento de capa estático
 - ii) Unidad de cristalización de capa en tambor rotativo.
 - iii) Unidad progresista de cristalización



CAPITULO 4 DESALACIÓN POR CONGELACIÓN

- iv) Sistema de crecimiento de capa dinámico
- v) Cristalización de suspensión
- b) Enfriado externo.
 - i) Super-enfriado de alimentación.
 - ii) Maduración de vasos
- 3) Congelación en vacío

4.7 Congelación convencional por contacto directo

La congelación por contacto directo usa un refrigerante en espray por el impacto de reactor a través de una boquilla. Las ventajas principales son una tasa alta de producción por unidad de volumen con una fuerza motriz baja con pequeños consumos de energía, la ausencia de partes móviles y una compacta y eficiente unidad, (Gibson et al. 1974).

Antonelli, 1983, desarrolló un proceso donde gas natural licuado (LNG) se evapora y genera la energía necesaria. Parte del agua de mar es congelada y el hielo producido



Figura 28 Congelación directa



CAPITULO 4 DESALACIÓN POR CONGELACIÓN

es derretido en la temperatura ambiental. El costo podía ser considerablemente reducido si el agua de mar pudiera ser enfriado de la temperatura ambiental a la temperatura de congelación.

4.8 Congelación por contacto indirecto.

En este proceso, la energía para la refrigeración debe ser pasada a través de las paredes de alguna forma de intercambiador de calor, y la transferencia de calor ocurre a través dichas paredes). Se encontró que la tasa de crecimiento de hielo en forma de dendrita en el agua sub-enfriada no puede ser comprendida completamente en base del mecanismo de transferencia del calor, sino que debe ser explicado en base a la combinación de mecanismos de disipación de calor y crecimiento molecular cinético, (Gibson et al. 1974). El sistema de contacto indirecto puede ser clasificado en aquellos enfriados internamente y enfriados externamente. Los cristalizados enfriados internamente, pueden ser subdivididos en sistema de crecimiento de capa estático, unidad de cristalización de capa sobre un tambor girando, unidad de cristalización progresiva, sistema de crecimiento de capa dinámico, y procesos de cristalización de suspensión.



CAPITULO 4 DESALACIÓN POR CONGELACIÓN

Enfriados internamente





En este sistema, el líquido del cual la masa cristal crece está estancado. La operación estática de cristalización de solución en este proceso es muy confiable y requiere equipo muy simple sin partes movibles y sin la necesidad de un dispositivo de separación sólido-líquido. El tiempo de residencia en este proceso es largo porque la transferencia de masa es solamente promovida por la convección natural. Los equipos requeridos son grandes debido a la operación discontinua y la tasa lenta de cristalización. La interfaz cristal - solución por volumen de unidad de equipo puede ser incrementado usando una superficie de contacto tipo plato, pero el crecimiento estático no puede ser evitado (Jancic, S.J. and Ehrsam, C., 1988). Se pueden obtener altas eficiencia de purificación con estas tasas de lento crecimiento (<10⁻⁷ms⁻¹ o 0.36 mmh⁻¹ ya que no se aplica ninguna agitación. El costo de capital del equipo es alto



CAPITULO 4 DESALACIÓN POR CONGELACIÓN

y por supuesto, a mayor velocidad de cristalización por lote, se obtiene una mejor economía.

Unidad de cristalización de capa en tambor rotativo.

El hielo se forma en capas delgadas en la superficie del intercambiador de calor, y después de un periodo de tiempo adecuado para que el hielo crezca, y hielo es removido de la superficie y separado por presión del líquido concentrado remanente. Una forma de capa cristalizada utiliza un tambor rotativo inmerso en el fluido a ser concentrado. El refrigerante es circulado en el tambor y causa la formación del hielo en la superficie del mismo, el cual es entonces raspado al pasar por una cuchilla, (Zhang & Hartel 1996)

Unidad progresiva de cristalización

Es un método de separación de solventes de una solución, basado en un concepto completamente diferente del método convencional de cristalización de capas que se describió arriba, (Bae, S.K., Miyawaki, O., and Arai, S., 1994). Utiliza el fenómeno de concentración de un soluto en la interfase hielo-solución pasando del extremo de un recipiente al otro, (Miyawaki, O., Liu, L., and Nakamura, K. 1998). Está caracterizado por tener solo un cristal de hielo en el sistema, por eso, la separación del mismo de la solución concentrada es realizada fácilmente, comparada con el método convencional, el sistema está ilustrado en la Figura 30.





Figura 30 Aparato para el proceso de congelación progresiva

La eficiencia de concentración es relativa a la estructura del hielo del frente de congelación y se obtiene bajo condiciones a las cuales se logra una interfase solidoliquido fluida.

Sistema de crecimiento dinámico de capa

La solución fluye hacia abajo sobre la pared de intercambiador de calor (bien mezclado). Los cristales se forman en la superficie de la pared, bajo la película descendente. Una cizalladura causada por el flujo de la solución en la interfase cristal-solución incrementa el coeficiente de transferencia de masa y promueve las impurezas en la etapa de engrosamiento. Este proceso es fácil de aumentar por su



CAPITULO 4 DESALACIÓN POR CONGELACIÓN

diseño modular. Actualmente, la mayoría de los procesos de crecimiento de capa son usados en la industria química y raramente en la industria alimentaria.

Unidad de cristalización en suspensión

El producto a ser concentrado es agitado en un compartimento enfriador transfiriendo calor a través de las paredes del recipiente revestido. Este recipiente puede ser o bien un intercambiador de calor con superficie raspada o simplemente un compartimento calefactor revestido. El resultado de este proceso es un fluido en suspensión de cristales de hielo en el producto concentrado, el cual debe entonces ir al aparato de separación. El control independiente de la nucleación del hielo y el crecimiento del cristal es muy difícil en este tipo de cristalizador, (Hartel, R.W. (1992). Muchas variaciones han sido investigadas y desarrolladas para desarrollar un proceso que permita dicho control independiente, (Thijssen, H.A.C. (1975).

Enfriados externamente

Los cristalizadores externamente enfriados emplean un aparato de transferencia de calor externo para el contenedor de cristalización principal. Un tipo de unidad de cristalización externamente enfriado emplea un transmisor de calor para subenfriar el líquido alimentado, para que el alimentador de frio provea los efectos de enfriamiento en el contenedor principal. La nucleación y subsecuente crecimiento de cristal ocurren dicho contenedor principal. Las condiciones en el transmisor de calor deben ser controladas muy de cerca para prevenir que la nucleación ocurra donde no se quiere, (Hartel, R.W. (1992).



CAPITULO 4 DESALACIÓN POR CONGELACIÓN

Una modificación del proceso de enfriamiento externo involucra el reciclado de todo o parte de la masa en el cristalizador. Un proceso recicla toda la solución del hielo a través de un intercambiador de calor para enfriar. La nucleación ocurre principalmente en el intercambiador de calor, usualmente un intercambiador de calor de superficie raspada, mientras la mayor parte del crecimiento ocurre en el cristalizador. Idealmente, el hielo libre de líquido es enfriado para promover la nucleación y general pequeños cristales siendo bombeados a través de un intercambiador de calor de superficie raspada (SSHE) por sus siglas en inglés, operando en condiciones súper frías. Estos finos cristales son entonces trasportados con el producto dentro del cristalizador, donde el proceso de maduración ocurre.

4.9 Congelación al vacío.

Este sistema ha sido usado para desalación de agua de mar. El agua por si misma puede servir como refrigerante, (Dickey, L.C., 1996). En esta opción puede usarse una aspiradora para vaporizar una porción de agua, la cual entonces provee los efectos de refrigeración para disminuir la temperatura del producto y causar la cristalización del hielo. El hielo lavado es derretido por condensación de contacto directo con el agua en la unidad de derretido-condensado. Contienen una unidad de cristalización el cual es un compartimento en el cual los cristales de hielo y el vapor se forman



CAPITULO 4 DESALACIÓN POR CONGELACIÓN

simultáneamente manteniendo el compartimento cerrado en el punto triple (cuando el material no puede ser considerado ni sólido, liquido ni gaseoso).

4.10 Comparación de los tipos de los procesos de congelación indirecta

El funcionamiento de los sistemas de crecimiento de suspensiones, puede mejorarse adoptando un diseño multietapa, (Grenco, 1991). La principal ventaja de este tipo de



Figura 31 Congelación al Vacío

plantas incluye el bajo consumo energético y aproximadamente de un 50 a 70% más bajos costos de operación que un proceso de una etapa. La pérdida de solidos solubles es usualmente menos de 100 ppm después del paso de enjuagado en los sistemas Grenco. Los inconvenientes de un sistema de crecimiento dinámico son numerosos, entre ellos:

La necesidad de un caudal de la solución de gran circulación,

• La necesidad de un cristalizador grande volumen,



CAPITULO 4 DESALACIÓN POR CONGELACIÓN

- Se utilizan múltiples etapas para lograr alta pureza (a veces 8-9 etapas puede ser necesaria),
- Algunas variables, tales como el número de etapas, la relación de reflujo y el espesor máximo del cristal capa necesita ser optimizado
- El costo y la eficiencia energética afectada negativamente por la necesidad de un funcionamiento repetido de un procedimiento por lotes.
- El problema principal de este proceso es que es antieconómico.

Los procesos de crecimiento de capa y suspensión se rigen por las mismas leyes de cristalización. Esto significa que los resultados obtenidos con ambas tipas de procesos, en principio, serán las mismas cuando las condiciones de funcionamiento son idénticas.

En la práctica, las principales ventajas de crecimiento de la capa en comparación con crecimiento en suspensión provienen de una tecnología sencilla con un diseño simple y la alta tasa de crecimiento que se puede lograr en los procesos de crecimiento de capa porque el calor se transfiere a través de la capa sólida. Sin embargo, el gran crecimiento tasa por lo general provoca un coeficiente de distribución limitada eficaz en una sola etapa.

Mediante la adición de un paso de condensación y repitiendo la operación, de alta pureza puede alcanzarse, pero a costos más altos. Las principales características de opción de crecimiento combinado con una suspensión de tecnología de columnas de lavado de una sola etapa, son grandes eficiencia y la producción neta grande por volumen de equipo y período de tiempo. La opción de suspensión también ofrece



CAPITULO 4 DESALACIÓN POR CONGELACIÓN

un funcionamiento continuo, lo que puede resultar en un consumo de energía más bajo.

El proceso de congelación progresiva puede ejecutarse fácilmente a presión atmosférica y es menos compleja. Se da sólo un bloque de hielo. Así, la separación y la fusión son fáciles. Sin embargo, la principal desventaja es que requiere un mayor tiempo de procesamiento y grandes diferenciales de temperatura (Curran 1970).



CAPITULO 5 MODELO TEÓRICO PROPUESTO

CAPITULO 5. MODELO TEÓRICO PROPUESTO

"La simplicidad es la máxima sofisticación". Leonardo Da Vici

5.1 Estado del arte

Teóricamente con el proceso de congelación es posible obtener agua pura, sin embargo, la calidad de hielo depende de algunos factores durante el proceso de congelación. Por ejemplo, los iones pueden ser expulsados en un pequeño volumen de salmuera no congelada, pero suele suceder que los iones son atrapados en el cristal de hielo, aun cuando la solubilidad de las sales en el hielo es muy pequeña. (Jungwirth et al. 2005).

Es por eso que muchos investigadores se han interesado en encontrar un método para lograr obtener una mayor calidad en el producto. Entre ellos por ejemplo, (Shirai et al. 1998) propone circular aire durante el proceso para mejorar la transferencia de calor y masa, también se estudiaron los efectos de la velocidad de congelación, la temperatura de congelación y la fracción sólida en la pureza de la capa de hielo formada en la superficie de la placa de acero inoxidable liso de película descendente, (Chen et al. 1998). Yu et al., analizaron los efectos de la temperatura de congelación, concentración de la solución, tiempo de congelación de la pureza de los cristales de hielo. También se han realizado experimentos con diferentes concentraciones de congelación, velocidad de agitación en el recipiente de separación, así como aumento en el número de etapas de lavado para determinar si los parámetros de reducir los efectos de la retención de sales. (Luo et al. 2010; Reddy et al. 2009), (Jusoh et al.



CAPITULO 5 MODELO TEÓRICO PROPUESTO

2009) investigaron como afecta el número de periodos de circulación, velocidad de flujo y temperatura del refrigerante en la formación de los cristales.

Pero existen pocos trabajos sobre el complejo problema debido a las condiciones imperantes en el movimiento de la interfaz, la liberación o el consumo de calor latente y el rechazo de las sales durante el proceso, (Körber et al. 1983). En muchas situaciones, la posición de la interfaz de avance no se conoce a priori, pero está determinada por los mecanismos y las propiedades de los materiales del entorno de calor y de transporte de masas. Existe muchas investigaciones como (Voller & Cross 1981; Savović & Caldwell 2003; Yao & Prusia 1989) donde se estudia la transferencia de calor y cambio de fase, otros donde se utilizan diferentes métodos matemáticos diferencias finitas, para aproximarse los valores de distribución de temperatura, la posición de la interfaz en movimiento y su velocidad, o estudios sobre el crecimiento de los cristales (Orcutt 1969).

También se han realizado estudios experimentales sobre la distribución del soluto durante la congelación, (Körber et al. 1983; Terwilliger & Dizio 1970) y el coeficiente de distribución del soluto, (W. F. Weeks and Gary Lofgren n.d.), pero son pocas las soluciones analíticas exactas se han encontrado para casos especiales y no se han medido los perfiles de temperatura y concentración como en (Grange et al. 1976; Wollhöver et al. 1985; Kapembwa et al. 2014) donde se midieron los dos perfiles de temperatura y concentración. Sin embargo, el fenómeno de rechazo del soluto o impureza en la interfase sólido-líquido está lejos de ser comprendido. (Grange et al. 1976).

El modelo empírico de (Terwilliger & Dizio 1970), utiliza un dispositivo vertical con soluciones con concentraciones de 5 a 10 N, usando sondas para medir la conductancia, para controlar



(APITULO 5 MODELO TEÓRICO PROPUESTO

la capa limite rica en NaCl. Se observa que el espesor de la capa límite de soluto varia inversamente con la tasa de congelación y que dicha concentración se controla por sobre enfriamiento y la fuerza de conducción térmica al inicio y al mantener la congelación.

Se contradicen las teorías reportadas sobre un rechazo controlado por el coeficiente de distribución en función de la velocidad de la congelación, mostrándose que el coeficiente es indirectamente función de dicha velocidad.

El modelo de Grange, Viskanta, and Stevenson, es sin embargo un trabajo que se complementa tanto teórica y experimentalmente, se utilizaron soluciones de cloruro de sodio de concentraciones de 0,25 a 4,0 M en una célula de ensayo vertical usando un interferómetro Mach-Zehnder para controlar la concentración de la fase líquida. El modelo teórico unidimensional, con la ecuación de balance de calor y dos métodos de solución integración y de diferencias finitas suponiendo que el equilibrio termodinámico local en la interfaz implica la temperatura de equilibrio para la concentración, entonces, acoplan la difusión del soluto y el calor sólo en este punto y se consideran independientes en el resto de la región.

$$\rho_1 c_1 \frac{\partial T_1}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(k_1 \frac{dT}{dx} \right)$$
Ec. 1, para la parte sólida
$$\rho_1 c_1 = C_1(t)$$
Ec. 2 para la parte líquida

La concentración en el sólido es una función de la velocidad de solidificación, la cinética en la interfase y la morfología, que usualmente debe ser especificada por datos experimentales.

Para la parte líquida.



CAPITULO 5 MODELO TEÓRICO PROPUESTO

$$\rho_1 c_1 \frac{\partial T_2}{\partial t} + \rho_2 c_2 \left(1 - (\rho_1 / \rho_2)\right) \frac{d\delta_1}{\partial t} \frac{\partial T_2}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(k_2 \frac{dT_2}{dx}\right) \qquad \text{Ec. 3, para la parte}$$
líquida

У

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} + \left(1 - (\rho_1/\rho_2)\right) \frac{d\delta_1}{\partial t} \frac{\partial C_2}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{dC_2}{dx}\right)$$
 Ec. 4, para la parte líquida

Se establece el balance de energía en la interfaz igualando el flujo de energía neta que sale de la interfaz al calor latente liberado durante resultados de solidificación. Entonces



Figura 32 Modelo físico y nomenclatura

La temperatura en la interfase y la concentración son acopladas, bajo la suposición de que el equilibrio local termodinámico y la depresión en el punto de congelación son proporcionales a la concentración en la interfase,

$$T_i = T_f (1 - kC_i)$$
 Ec. 6

Mediante la integración de las ecuaciones y una aproximación de la distribución de las temperaturas en el sólido con una ecuación polinomial de primer orden en x y el líquido tanto



CAPITULO 5 MODELO TEÓRICO PROPUESTO

de temperatura como de concentración con una ecuación polinomial de tercer orden, y sustituyendo después en las ecuaciones 1, 2 y 4, se obtiene:

$$\frac{T_1 - T_0}{T_i - T_0} = x/\delta_1$$
 Ec. 7

$$\frac{T_2 - T_i}{T_L - T_i} = 1/2h\left(\frac{x - \delta_1}{\delta_2}\right) - 3h\left(\frac{x - \delta_1}{\delta_2}\right)^2 + h\left(\frac{x - \delta_1}{\delta_2}\right)^2 \qquad \text{Ec. 8}$$

$$\frac{C_2 - C_{\infty}}{C_i - C_{\infty}} = 3\left(\frac{x - \delta_1}{\delta_3}\right) - 3\left(\frac{x - \delta_1}{\delta_3}\right)^2 + \left(\frac{x - \delta_1}{\delta_3}\right)^2$$
 Ec. 9

Utilizando la ecuación de balance, (5) y acoplando la fase sólida y liquida se obtiene:

$$\frac{d\delta_1}{dt} = \frac{\alpha_1 \left(\frac{1}{\delta_1} - \frac{k_2}{k_1} + \frac{1+2h}{\delta_2} \frac{T_L - T_i}{T_i - T_0}\right) + \frac{1}{2} \frac{\delta_1}{(T_1 - T_0)} \frac{dT_1}{dt}}{\alpha_1 \rho_1 L_f \frac{\partial \alpha_1 \rho_1 L_f}{k_1 (T_1 - T_0)} + \frac{1}{2}}$$
 Ec. 10

Un balance global del soluto, de la ecuación 5 nos lleva a la expresión para la concentración en la interfase:

$$C_1 = C_{\infty} + 4(\delta_1/\delta_2) \left[(\rho_1/\rho_2)C_{\infty} - C_1 \right]$$
 Ec. 11

Eliminando δ_3/δ_1 por ser mucho menor que 1, se puede decir que:



CAPITULO 5 MODELO TEÓRICO PROPUESTO

$$\delta_3 = 3D/(\rho_1/\rho_2) \frac{\mathrm{d}\delta_1}{\mathrm{d}t} \qquad \qquad \text{Ec. 12}$$

Como dT₁/dt es muy pequeño y es necesario para determinar δ_1 y h, se desprecia, entonces se obtiene la temperatura en la interfase sustituyendo en las ecuaciones 11 y 12 en la ecuación 6, tenemos

$$T_{i} = 1 - kC_{\infty} \frac{4}{3} \frac{k}{D} \frac{\rho_{1}}{\rho_{2}} \delta_{1} \frac{\partial \delta_{1}}{dt} \left(\frac{\rho_{1}}{\rho_{2}} C_{\infty} - C_{1} \right)$$
 Ec. 13

El modelo permite obtener soluciones analíticas aproximadas para las distribuciones de temperatura y concentración, así como la tasa de cambio de fase.

(Wollhöver et al. 1985) presentan un modelo en una región de extensión finita, consta de tres ecuaciones diferenciales parciales no lineales que se acoplan por las condiciones similares de en analogía con problemas 'de límites en movimiento'. Los supuestos básicos son los siguientes: tasas constantes de enfriamiento impuestas en los límites del sistema, el transporte de calor y masa por difusión única, límite de la fase macroscópicamente planar, el rechazo total de soluto en la interfase y equilibrio termodinámico local en la interfase. Las técnicas numéricas especiales utilizadas han sido evaluadas para una solución acuosa diluida de cloruro de sodio y se muestran los resultados básicos tales como la cinética en la interfase y la dependencia de espacio y el tiempo, temperatura y concentración.





CAPITULO 5 MODELO TEÓRICO PROPUESTO

Figura 33 Definición del arreglo geométrico en consideración

$$\alpha_1 \frac{\partial^2 \mathbf{T}_1^{\ I}}{\partial x^2} = \frac{\partial T_1^{\ I}}{\partial t} \qquad \qquad \begin{array}{c} 0 \le \mathbf{x} \le \mathbf{I} \\ \text{Ec. 1} \end{array}$$

Con las condiciones de frontera:

$$T_1^{I}(0,t) = B(t) \qquad \text{Ec. 2}$$

$$\frac{\partial T_1^{I}}{\partial x} = 0$$

$$T_1^{I}(x,0) = T_R \qquad \text{Ec. 4}$$

Mientras que la concentración de sal satisface a:

$$C^{I}(x,t) = C_0 \qquad \text{Ec. 5}$$

En la región 2, mientras que la fase líquida y sólida coexisten, y basado en datos experimentales:

En el tiempo t^I, la función de enfriamiento B(t) alcanza los valores:

$$B(t^{I}) = T_{LI}(C_0) = 272.65 K$$
 Ec. 6



(APITULO 5 MODELO TEÓRICO PROPUESTO

Que es el tiempo en el cual debería de iniciar la solidificación si el subenfriamiento se desprecia.

El plano E también representa un plano de simetría térmica en el tiempo del rango II.

$$\alpha_{s} \frac{\partial^{2} T_{s}^{II}}{\partial x^{2}} = \frac{\partial T_{s}^{II}}{\partial t} \qquad 0 \le x \le y(t)$$

Ec. 7
$$\alpha_{1} \frac{\partial^{2} T_{1}^{II}}{\partial x^{2}} = \frac{\partial T_{1}^{II}}{\partial t} \qquad y(t) \le x \le L$$

Ec. 8

Donde y(t) es la posición de la interfase en la región 0≤x≤L. Estableciéndose las condiciones:

$$T_s^{II}(0,t) = B(t)$$
 Ec. 9

$$T_s^{II}(x,t_I) = T_{Li}C_0 \qquad \text{Ec. 10}$$

$$T_1^{II}(x, t_I) = T_L^{I} C_0$$
 Ec. 11

$$\frac{\partial T_1^{II}}{\partial x} = 0$$
 Ec. 12

Para lograr una solución única, son completadas por dos condiciones en las fronteras, la primera y bien conocida "de frontera móvil", que lleva al balance de calor en los límites.



(APITULO 5 MODELO TEÓRICO PROPUESTO

$$q\dot{y} = \lambda_s \frac{\partial T_1^{\ II}}{\partial x} - \lambda_1 \frac{\partial T_1^{\ II}}{\partial x} \qquad \text{Ec. 13}$$
$$y \le x \le L$$

La segunda condición es el acoplamiento de transferencia de calor y masa en y(t), donde sólo el agua participa en la fase de transición, con lo que se reduce la concentración del solvente, enriqueciendo en soluto el frente de la interfase. La concentración resultante ahora afecta la temperatura de solidificación. Si se asume equilibrio termodinámico local en esta fase, la temperatura es únicamente determinada por la curva de líquido del diagrama de fase:

$$T_s^{II}(y,t) = T_1^{II}(y,t) = T_{Li}[C(y,t)]$$
 Ec. 14

La concentración de sal se incrementa en el frente de la interfase por mayores velocidades del frente de hielo y por otro lado, esto induce a mayores flujos de partículas de sal lejos de la interfase, si el transporte de sal se asume sólo por difusión. Suponiendo difusividad constante D, la ecuación de transporte es:

$$D\frac{\partial^2 C^{II}}{\partial x^2} = \frac{\partial C^{II}}{\partial t} \qquad \text{Ec. 15}$$

Por lo tanto, puede ser complementada por la condición:

$$-D\frac{\partial C^{II}}{\partial x}\Big|_{y} = \dot{y}C^{II}(y,t)$$
 Ec. 16

Que representa el rechazo total de las partículas de sal en la interfase. El conjunto de condiciones en el límite es evidentemente completado por:



CAPITULO 5 MODELO TEÓRICO PROPUESTO

$$C^{II}(s, t_L) = C_0 \qquad \text{Ec. 17}$$
$$\frac{\partial C^{II}}{\partial x}\Big|_L = 0 \qquad \text{Ec. 18}$$

La complicación de no saber la posición de la interfase se elude con una técnica de variación numérica, en conexión con el método de solución de ecuaciones diferenciales parabólicas como describe (Vichnevetsky 1968), especificando antes que: La función de enfriamiento B(t) usada abajo, satisface la ecuación

$$B(t) = T_R + \dot{B}t \qquad \text{Ec. 19}$$
$$t \ge t_0$$

Donde

$$-1 \text{ K s-1} \le B \le -0.05 \text{ K s-1}$$
 (velocidad de enfriamiento) Ec. 20

Esta dependencia lineal no es una solución forzada por la técnica mencionada. La razón cae en los antecedentes teóricos de este problema, se representa una buena aproximación de las condiciones experimentales en ese contexto se presentan en la ecuación 18. Este argumento también se aplica para la longitud elegida de L=2 mm el cual es el contenedor usado en la congelación comúnmente en la práctica.

Basado en datos de (Weast 1972) se utiliza una ecuación de cuarto orden polinomial para obtener $T_{Li}(C)$ con suficiente precisión (<0.005%), esto es acorde a (O'Callaghan, 1978), quien usa un ajuste de tercer orden, pero difiere de otras publicaciones como las (Levin 1981) de donde se prefiere una aproximación lineal de la curva del líquido.



(APITULO 5 MODELO TEÓRICO PROPUESTO

Los valores de conductividades térmicos son determinados por los datos en (Weast 1972), (J. D'Ans and E. Lax, 1976)(Landolt-Bornstein, 1960) y G. Kor, mientras que la difusividad del cloruro de sodio, D, está basado en datos experimentales obtenidos en (Körber et al. 1983) que concuerdan con (Weast 1972) y (Terwilliger & Dizio 1970).

La solución del problema acoplado en el tiempo en el rango II se obtiene transformando todas las ecuaciones diferenciales y condiciones de frontera dentro de un marco de referencias (x´,t), en la interfase (Müller-Krumbhaar 1975).

Entonces, de acuerdo a los requerimientos de la solución técnica de (Vichnevetsky 1968), el tiempo fue discretizado en todas las ecuaciones resultantes.

$$t^i = i\Delta t$$
 $\Delta t = cte.$
Ec. 21

Después de estos procedimientos, la determinación de la posición de la interfase, digamos al tiempo i, fue calculado.

 $T_s^{II}(x', i - 1), T_1^{II}(x', i - 1), C^{II}(x', i - 1) y y (i - 1)$ son dados. Realizando una extrapolación lineal de y(t) (t≤i∆t), se genera una primera propuesta y⁽¹⁾(i), esto permite resolver el problema de transferencia de masa únicamente con la técnica de Vichnewetsky's. Entonces las temperaturas de la interfase y⁽¹⁾(i) pueden obtenerse con el mismo método. Ahora con esta solución, se realiza una prueba para verificar la condición de la interfase. En general, esta condición no es satisfecha por la primera propuesta y⁽¹⁾(i), entonces se genera otra más:

(i) =
$$y(i-1) \pm \frac{1}{2} [y^k(i) - y(i-1)]$$
 k= 1, 2, c. 22



| Time range | Heat — Conduction | | Mass — Diffusion |
|---------------|--|--|---|
| | sotid | liquid | |
| Ι | | $\frac{\partial T_1}{\partial t} = a_1 \frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2}$ $T_1 (x, o) = T_2$ $T_2 (x, o) = B(t)$ $\frac{\partial T_1}{\partial x} = 0$ | c (x,t)=c _o |
| Π | $\frac{\partial T_{5}}{\partial t} = a_{5} \frac{\partial^{2} T_{5}}{\partial x^{2}}$ $T_{5}(o,t) = B(t)$ $T_{5}(x,o) = T_{0}$ $T_{5}(y,t)$ | $\frac{\partial T_{i}}{\partial t} = a_{i} \frac{\partial^{2} T_{i}}{\partial x^{2}}$ $T_{i} (x o) = T_{i} (x, t)$ $\frac{\partial T_{i}}{\partial x} \Big _{L} = O$ $i) = T_{L} = T_{i} (y, t)$ | $\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$ $\frac{c(x o) = c_0}{\partial x}$ $\frac{\partial c}{\partial x} = 0$ |
| | $\frac{1}{9} \left(\lambda_{s} \frac{\partial s }{\partial x} \Big _{y} - \lambda_{1} \frac{\partial T_{1}}{\partial x} \Big _{y} \right) = -D \frac{\partial}{\partial x} \left(\ln c \right) \Big _{y}$ | | |

(APITULO 5 MODELO TEÓRICO PROPUESTO

Figura 34 Modelo físico de solidificación unidireccional de una solución acuosa binaria de extensión finita

(Levin 1981), presenta un análisis de congelación unidireccional de una solución acuosa con dominio finito. Concluye que cuando el soluto es totalmente rechazado por el avance del frente de hielo, la ecuación de difusión es inválida y que puede ajustarse una expresión de transporte obtenida únicamente de experimentación. Dichos análisis resultan en una ecuación diferencial no lineal parabólica de difusión parcial en el marco de laboratorio con una velocidad convectiva variable temporal y espacial, además de las variaciones de tiempo y espacio usuales. Se asume transferencia planar y equilibrio térmico durante la congelación. Los resultados indican que pueden existir perfiles de concentraciones irregulares en la región líquida que afectan significativamente los tiempos/temperatura en la misma región. También se concluye en que, con alta velocidades de enfriamiento, los procesos de solidificación pueden limitar la transferencia de masa.



CAPITULO 5 MODELO TEÓRICO PROPUESTO

Las temperaturas de equilibrio de congelación dependen de las composiciones instantáneas de la solución. Representadas matemáticamente por:

$$vc_s(T_f) \cong L_w = \frac{(T_{fw} - T_f)}{\hat{v}RT_{fw}^2}$$
(1)

Cs es la concentración del soluto, v es el número de especies, L_w es el calor molar latente de fusión del agua pura, T_{fw} es la temperatura de equilibrio de congelación-fusión de agua pura a 1 atm (273.15 K), y \hat{v} es el volumen parcial molar del agua.

Usando los valores típicos de Lw \approx 6000 J/mol, \hat{v} 18 cm3/mol y R=8.314 J/mol K. esta expresión de "equilibrio" concentración-temperatura puede representarse como:

$$vc_s(T_f) = \frac{-(T_f - T_{fw})}{1.86 v} \frac{mol/l}{K}$$
 (2)

Cuando T_i alcanza la T_f, se incia la solidificación. Si el hielo es agua pura, el número de moles del soluto en Ns permanece contante todo el tiempo, bajo condiciones de equilibrio y temperaturas T>T_{eut}

$$N_s = C_{sf} V_L = constantes$$
 (3)

O, de la ecuación 2,

$$\frac{V_L(T_f)}{V_i}\Big|_{EO} = \frac{c_{si}}{c_s(T_f)} = \frac{T_{fi} - T_{fs}}{T_f - T_{fw}}$$
(4)

Donde $VL(Tf)|_{EQ}$ es columen de equilibrio en la región líquida a la temperatura de la interfase sólido-líquido T_f.



CAPITULO 5 MODELO TEÓRICO PROPUESTO

La expresión 4 es válida solamente cuando la composición es uniforme, en ausencia de gradientes de concentración, pero el autor piensa que existen concentraciones no uniformes. Consecuentemente, para soluciones multicomponentes:

$$N_{s} = c_{si}V_{i} = \int_{V(t)} c_{s}(r,t)dr = constante$$
⁽⁵⁾

Donde la concentración c_s es ahora función de la posición y el tiempo. La expresión de transporte de calor y masa necesitan describirse conforme al comportamiento del sistema concentración-temperatura-tiempo.

Se modifica la escala de la longitud $y_{s'}$ con incrementos de y_s que contiene incrementos iguales de volumen de soluto por unidad de área.

$$dy_s = \phi_s dy \tag{6}$$

Donde $\phi_s(y, t)$ es la fracción del volumen del soluto en el marco de referencia de laboratorio, la concentración de agua y soluto deben expresarse, respectivamente como la cantidad de w y s por unidad básica de volumen de soluto:

$$c_w^s = \frac{c_w}{\phi_s}, c_s^s = \frac{c_s}{\phi_s} = \frac{1}{v_s} = constante$$
 (7)

Por definición,

$$\phi_w = \bar{v}_w c_w, \phi_s = \bar{v}_s c_s \tag{8}$$

Donde ϕ_w es la fracción de agua obtenida con datos experimentales y



CAPITULO 5 MODELO TEÓRICO PROPUESTO

$$\phi_w + \phi_s = 1 \tag{9}$$

De las ecuaciones 7 a 9, pueden quedar como:

$$\bar{v}_{w}dc_{w} + \bar{v}_{s}dc_{s} = 0$$
(10)
$$\phi_{w}^{s} = 1/\phi_{s} - 1$$
(11)
$$dc_{w}^{s} = \frac{1}{\phi_{s}^{2}}dc_{w}$$
(12)

Por lo tanto, la ecuación de continuidad en el marco del soluto-acoplado en la región líquida resulta:

Y

$$\frac{\partial c_s^s}{\partial t} = 0 \tag{13a}$$

$$\frac{\partial c_w^s}{\partial t} + \nabla_y J_w^s = 0 \tag{13b}$$

 J^s_w es el flujo molar del solvente. Ahora, (Crank 1977), ha mostrado que

$$J_w^s = \frac{1}{\phi_s} J_w \tag{14}$$

Donde J_wes el flujo del solvente acoplado en el laboratorio.

$$J_w = -D^V \frac{\partial c_w}{\partial y} \tag{15}$$

Y D^v es la difusividad efectiva acoplada en el marco del laboratorio.

$$D^{V} = \left(1 + \frac{\partial ln\gamma_{s}}{\partial lnx_{s}}\right) \frac{\eta_{w}}{\eta} D_{sw}(T)$$
(16)

BEATRIZ CASTILLO TÉLLEZ

CAPITULO 5 MODELO TEÓRICO PROPUESTO

De acuerdo con las ecuaciones 6, 12, 14 y 15, la ecuación de continuidad el solvente y empleando las ecuaciones de 7 a 9, se obtiene que:

$$v_{y} = -\frac{D^{V}}{c_{s}} \frac{\partial c_{s}}{\partial y}\Big|_{v}$$
(17)

Es la velocidad efectiva convectiva en el marco de laboratorio tal que

$$l(t) = l_i + \int_0^t v_{LSD} dt \tag{18}$$

Es el tamaño del sistema en cualquier tiempo t, l_i es el tamaño inicial del sistema y v_{LSI} es la velocidad efectiva convectiva en la interfase sólido-líquido, y=l(t), o más apropiadamente, el volumen de flujo del solvente inducido termodinámicamente fuera de la región del líquido y dentro de la región sólida.

Nos limitaremos a situaciones donde el sistema pueda sumir equilibrio térmico en este ambiente. Consecuentemente, los perfiles de temperatura son de la forma:

$$T_{L} = T_{0} + (T_{LSI} - T_{0} =)(\frac{y}{l})$$
(19a) para $0 \le y \le 1$
$$T_{S} = T_{LSI} + (T_{E} - T_{LSI})(y - l)/\ell$$
(19b) para $0 \le y \le 1$

Donde

$$\ell(t) = \frac{\rho_w}{\rho_s} (l_i - l(t)) \tag{20}$$

Es el espesor de la región sólida.

$$T_0 = T_i = constante \tag{21}$$

Es la temperatura en el límite y=0



(APITULO 5 MODELO TEÓRICO PROPUESTO

$$T_B = T_i + Bt \tag{22}$$

Es la temperatura del sistema en el límite y=i+ \mathscr{L} , B es la tasa de enfriamiento en el límite y=l+ \mathscr{L} y

$$T_{LSI} = \frac{\frac{k_s}{\ell}T_E + \frac{k_l}{l}T_0 - \rho_w L_w v_{LSI}}{\frac{k_s}{\ell} + \frac{k_l}{l}}$$
(23)

E la temperatura del sistema en la interfase y k_s y k_L son las conductividades térmicas de las regiones sólida y líquida.

$$-k_s \frac{\partial T_s}{\partial y} = -k_L \frac{\partial T_L}{\partial y} - \rho_w L_w v_{LSI}$$
(24)

Usando las ecuaciones de 8 a 12, la ecuación de analogía de transferencia de masa en el marco del soluto, queda como:

$$\frac{\partial c_w^s}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial y_s} \left(D^s \frac{\partial c_w^s}{\partial y_s} \right)$$
(25)

Donde

$$0 \le y_s \le l_s = l_s \phi_{si=} constante \tag{26}$$

Y Ds es la difusividad efectiva en el soluto de referencia.

$$D^2 = \phi_s^2 D^V \tag{27}$$

(V.G. Smith, W.A.Tiller 1955), realizaron el análisis matemático sin convección, en una sola fase, en estado estacionario como resultado del cambio en la velocidad de solidificación. Se consideran dos solutos presentes.



CAPITULO 5 MODELO TEÓRICO PROPUESTO



Direction of Interface Movement

Figura 35 Dirección de la solidificación con sección transversal uniforme

Se considera que el único factor que produce el movimiento es la difusión y, por eso, la ecuación aplicada es unidimensional.

$$D\frac{\partial^2 C_L}{\partial x^2} = \frac{\partial C_L}{\partial t} \tag{1}$$

Relacionando a la interfase en movimiento, se agrega:

$$D\frac{\partial^2 C_L}{\partial x^2} + R\frac{\partial C_L}{\partial t} = \frac{\partial C_L}{\partial t}$$
⁽²⁾

Donde R es la tasa de movimiento de la interface, asumida como constante, y x´ es la distancia de la interface al líquido. El rechazo ocurre en la interfase. La concentración en el líquido en la interface será C0/k. Como el tiempo ha sido eliminado como variable, la impureza en el líquido sería;

$$D\frac{\partial^2 C_L}{\partial x^2} + R\frac{\partial C_L}{\partial x'} = 0$$
⁽³⁾

Con las condiciones de frontera

$$C_L=C_0$$
 en x'= ∞

 $C_L=C_0/k$ en x⁻=0



(APITULO 5 MODELO TEÓRICO PROPUESTO

5.2 Modelo teórico propuesto

El presente trabajo, pretende explicar tanto los perfiles de temperatura como los de distribución de salinidades mediante el uso de los principios fundamentales de transporte de calor y masa, y revalidar dicho modelo con experimentación, pero buscando además proveer una herramienta que permita asegurar la difusión de la sal mediante el control de la temperatura, que aun cómo se menciona anteriormente, no es el único factor a considerar, es indudablemente fundamental para obtener una mejor separación.

El modelo que se presenta tiene por objetivo dar seguimiento a dicha situación, de tal manera que mediante el rastreo y control de las temperaturas lograr que el hielo formado permanezca con la menor cantidad de sales posibles y sea la parte acuosa quien contenga la salmuera.

La figura siguiente muestra la distribución de temperatura en una capa de hielo formándose de una superficie acuosa. La capa está expuesta a un aire a temperaturas menores al punto de congelación. La formación de hielo ocurre progresivamente en la interfase sólido-líquido como resultado de la transferencia de calor a través la pared del contenedor y del hielo al aire frio. El calor fluye por convección desde el agua a hielo y por conducción a través de hielo y la placa y por convección al disipador de calor. La capa de hielo es subenfriada excepto por la interfase en contacto con el líquido, el cual está al punto de congelación. Una porción del calor transferido al disipador es usada para enfriar el líquido en la interfase al punto de congelación y remover su calor latente de solidificación. La otra porción sirve para subenfriar el hielo. (Castillo & Pilatowsky 2013). Este estudio propone un modelo simple capaz de analizar el potencial termodinámico y controlar la difusión de sal durante el proceso F / M. Esto debe permitir obtener un proceso de alto rendimiento que conduzca a una fácil



(APITULO 5 MODELO TEÓRICO PROPUESTO

separación de salmuera de alta concentración y agua dulce. El modelo propuesto es simple, unidimensional, basado en la evolución de la congelación y la difusión de la sal frente al gradiente de temperatura. Dado que el objetivo prioritario es el control perfecto de la desalación del agua de mar, este modelo identifica el movimiento de la sal, con el fin de predecir si la sal será o no "atrapada dentro del hielo". Por lo tanto, el potencial térmico del recipiente de agua de mar se ajusta de manera que el agua dulce se congela sólo cuando la sal ha sido "empujada" y expulsada a la salmuera, lo cual es la principal ventaja del modelo comparado con otros presentados anteriormente. Para complementar el modelo teórico se ha realizado la experimentación con los parámetros que supone el modelo. Los resultados de este trabajo, permitirán diseñar y construir prototipos de plantas desaladoras con buen rendimiento, simples en su construcción, para coadyuvar al abasto hídrico de las regiones costeras del país más necesitadas, con un bajo consumo energético y viabilidad económica.



Figura 36 Modelo físico.


CAPITULO 5 MODELO TEÓRICO PROPUESTO

La Figura 36 Modelo muestra un recipiente que contiene el agua de mar, adiabático en toda la superficie cilíndrica y una cara plana no aislada, de tal manera que el flujo del calor se realiza unidimensionalmente en un sentido y dirección. La cara está expuesta al aire a temperaturas menores al punto de congelación del agua. La formación de hielo ocurre progresivamente en la interface sólido-líquido como resultado de la transferencia de calor a través la pared del contenedor y del hielo al aire frio, dependiendo de T_{air} y T_b. El calor fluye por convección desde el agua al hielo y por conducción a través de hielo y la placa y por convección a la fuente de enfriamiento. La capa de hielo se sub-enfría excepto por la interface en contacto con el líquido, la cual está al punto de congelación. Una porción del calor transferido a la fuente de enfriamiento se usa para enfriar el líquido en la interface al punto de congelación y remover su calor latente de solidificación. La otra porción sirve para sub-enfriar el hielo.

Cuando T_{air} está por debajo del nivel de congelación del agua y T_b más alta que la temperatura de la superficie de interfaz del hielo, la transferencia de calor debe realizarse desde la salmuera hacia el aire frío.

En la frontera entre el hielo ya producido y la salmuera, se produce el cambio de fase, si existe un equilibrio térmico, la interfase no se desplazará hacia ningún sitio, pero si el balance global de calor es negativo, se llegará a la formación de hielo, de lo contrario, se iniciará un proceso de descongelación del hielo formado.

Los valores de temperatura y gradiente deben ser definidos para: 1. Hacer la producción de hielo en la interfaz sólido-líquido, y 2. Administrar el flujo de enfriamiento con el fin de eliminar tanto la solidificación del calor latente del agua, el calor sensible para el subenfriamiento del hielo. Otro punto muy importante es la correlación entre la cinética de



CAPITULO 5 MODELO TEÓRICO PROPUESTO

formación de hielo y el tiempo de difusión. La formación de hielo se debe realizar tan progresivamente que permite que los iones de sal se transfieran a la solución de salmuera.

5.3 Descripción del modelo

La congelación no puede ser simulada como una simple ecuación general de conducción de calor, que sólo rige la fase sólida en la que no hay cambio de fase. Para la transferencia de calor sensible, el modelo se formula normalmente para la conducción térmica de una dimensión como:

$$\frac{\partial^2 \mathbf{T}}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha} \frac{dT}{dt}$$

Donde α es la difusividad térmica conductiva (m² s⁻¹).

En x=0, transferencia de calor por convección es realizada entre el aire frio y el disco colindante, con el flujo de enfriamiento φ_{air} :

$$\varphi_{air} = h_{air}(T_{x=0} - T_{air}) \qquad Ec.1$$

En el tiempo t, la interfaz de congelación se encuentra en $x=x_{fr}$ y la eq. 1 sólo es adecuada para for $0 \le x < x_{fr}$. At $x=x_{fr}$, la transferencia de calor por convección se realiza entre la solución de salmuera y la cara de hielo:

$$\varphi_b = h_b (T_b - T_o) \qquad Ec.2$$

La combinación entre las ecuaciones 1, 2 y 3 debería conducir a la solución de la evolución de la temperatura y del flujo de calor global en función de x y t. La evolución de la posición



CAPITULO 5 MODELO TEÓRICO PROPUESTO

de la interfase hielo-salmuera $x_o = x_i$ y el flujo de calor permite identificar la evolución de la cantidad de cristal de hielo en función del tiempo en xo = x_i:

$$\varphi_b - \varphi_{ice} = -\rho L_f \frac{dx_o}{dt_o} \qquad \qquad Ec.3$$

Donde $\frac{dx}{dt}$ es la tasa del volumen de hielo formándole por unidad de área en la superficie creciente de hielo (m³/ (s m²)) y ρL_f es el calor latente de fusión. Cuando la repartición de temperaturas permite el flujo de calor total generado un valor negativo, la tasa de hielo se incrementa y $\frac{dx_o}{dt_o}$ es positiva.

Una solución analítica adecuada de estas ecuaciones diferenciales parciales acopladas es muy difícil y puede obtenerse sólo para casos específicos. Además, las soluciones particulares deben revelar las condiciones límite físicamente reales. La repartición de la temperatura debe modificar las características físicas y térmicas dentro del hielo. Con el fin de simplificar la solución y adoptar valores prácticos, asumimos la homogeneidad de las características físicas de la fase sólida subenfriada (hielo), como la densidad (ρ_{ice}), la capacidad calorífica (c_{ice}), la conductividad (k_{ice}) y la difusividad (α). Se implementaron simplificaciones adicionales suponiendo que la temperatura del aire de enfriamiento T_{air} se mantiene constante, mientras que la temperatura T_b del líquido (salmuera) se mantiene ligeramente más alta que la temperatura de solidificación del agua ($T_o=T_{fr}\approx 0^\circ$ C) e inferior a la congelación de la salmuera.

Entonces, la tasa de flujo de calor usa el potencial de temperatura: $(T_i - T_{air}) = (T_b - T_i)$ actuando a través de la serie de resistencias térmicas del hielo, el plato y el aire:



CAPITULO 5 MODELO TEÓRICO PROPUESTO

$$\varphi_{ice} = \frac{T_i - T_{air}}{\frac{1}{h_{air}} + \frac{1}{\frac{k_c}{l_c}} + \frac{1}{\frac{k_{ice}}{x_o}}} \qquad Ec.4$$

Donde T_i es la temperatura de congelación, el cual se asume como la temperatura del hielo en la interfase con la salmuera. La tasa de flujo de calor realizada por la sección de la salmuera está dada por la Ec. 3. Combinando la ecuación para eliminar la tasa de flujo de calor, llegamos a:

$$\frac{T_i - T_{air}}{\frac{1}{h_{air}} + \frac{1}{\frac{k_c}{l_c}} + \frac{1}{\frac{k_{ice}}{x_o}}} - h_b(T_b - T_i) = \rho L_f \frac{dx_o}{dt_o} \qquad Ec.5$$

La ecuación 5 relaciona la profundidad del hielo x_o , con el tiempo de congelación t_o . Si el proceso empieza a t=0 y continua hasta el tiempo t_{fr} , el tiempo dt_{fr} es necesario para obtener un incremento en dx_o en la generación de hielo, obteniendo:

$$dt_{fr} = \frac{\rho L_f}{\frac{T_i - T_{air}}{\frac{1}{h_{air}} + \frac{1}{\frac{k_c}{e_c}} + \frac{1}{\frac{k_{ice}}{x}}} - h_b(T_b - T_i)} dx_o \qquad Ec.6$$

La ecuación 7 fue usada para identificar el tiempo t_{fr} necesario para congelar un grosor x_o de hielo. Es obvio que el incremento de espesor del hielo contra el tiempo implica que el coeficiente de d x_o debe ser positivo; Mientras mayor es el coeficiente, menor es el tiempo.

Ecuaciones complementarias

Para obtener las características térmicas, (Yunus Cengel 2011), utilizamos la siguiente relación:

$$Nu = \left\{ 0.825 + \frac{0.387 * Ra^{1/6}}{[1 + [0.492/Pr]^{9/16}]^{8/27}} \right\} \qquad Ec.7$$



CAPITULO 5 MODELO TEÓRICO PROPUESTO

Para lo cual necesitamos:

$$Ra_{air} = \frac{g\beta_{air}(T_c - T_{air})Diam_c^3}{v_{air}^2} Pr \qquad Ec.8$$
$$Ra_b = \frac{g\beta_w(T_b - T_i)Diam_c^3}{v_w^2} Pr \qquad Ec.9$$

Para obtener finalmente:

$$h_{air} = \frac{k_{air}}{Diam_c} N u_{air} \qquad Ec. 10$$
$$h_b = \frac{k_b}{Diam_c} N u_b \qquad Ec. 11$$

Para ambos lados, aire y salmuera respectivamente.

Cabe destacar que, durante la congelación del agua de mar, la sal contenida homogéneamente al inicio del proceso se desplaza hacia la sección no congelada, de manera que la concentración aumenta a medida que el hielo (ahora libre de sal) crece de tal manera que los factores que afectan a los fenómenos de transferencia de calor (descritos en las ecuaciones 1 a 7), dependen de las características de la solución cambiante.

Para simplificar el modelo y dar una aproximación precisa, se usó el cloruro de sodio (NaCl) para estimar el comportamiento de la salmuera como la evolución del agua de mar, el cloruro de sodio es el mayor componente del agua de mar y los valores de densidad, viscosidad dinámica y calor específico concuerdan con los valores encontrados en la literatura del agua de mar. (Melinder & Ignatowicz 2015).

Los valores para las propiedades termo físicas del agua de mar han sido obtenidas por (Sharqawy, Mostafa H., Lienhard V, John H. 2013; Weast 1972; Melinder & Ignatowicz 2015).



CAPITULO 5 MODELO TEÓRICO PROPUESTO

Las temperaturas de congelación son tomadas de la ecuación de (Fofonoff & R.C. 1983) descritas en el artículo publicado por la UNESCO de Marine Science.

$$T_i(^{\circ}C) = -5.75 \ 10^{-2}S + 1.710523 \ 10^{-3}S^{\left(\frac{3}{2}\right)} - 2.154996 \ 10^{-4}S^2 - 7.53 \ 10^{-4}$$
 Ec.12

Donde la salinidad (S, en g/kg) y p la presión en decibares y válida en un rango de 4-40 UPS a presión atmosférica.

En la tabla siguiente se puede apreciar otras propiedades del agua de mar a 20°C, como una función de la salinidad o la fracción de masa adicionada. La mayoría de los datos son tomados de (Weast 1972; Sharqawy, Mostafa H., Lienhard V, John H. 2013; Sharqawy 2013; Fofonoff & R.C. 1983; Melinder & Melinder 2007).

| S | CA | T _f | ρ | Cs | Cw | Tb | n | X | k |
|------|-------|----------------|-------------------|--------|-------------------|--------|--------|-------|-------|
| g/kg | Kg/Kg | °C | Kg/m ³ | Kg/m³ | Kg/m ³ | °C | - | | mS/cm |
| 0 | 0.000 | 0.000 | 998.2 | 0.00 | 998.20 | 100.00 | 1.3330 | 71.97 | 0.00 |
| 10 | 0.010 | -0.550 | 1,005.8 | 10.20 | 995.47 | 100.14 | 1.3348 | 72.26 | 15.35 |
| 20 | 0.020 | -1.090 | 1,013.3 | 20.40 | 992.67 | 100.29 | 1.3366 | 72.48 | 28.98 |
| 30 | 0.030 | -1.650 | 1,020.8 | 30.70 | 989.67 | 100.44 | 1.3384 | 72.67 | 41.74 |
| 35 | 0.035 | -1.930 | 1,024.5 | 35.85 | 988.08 | 100.52 | 1.3393 | 72.82 | 47.91 |
| 40 | 0.040 | -2.220 | 1,028.3 | 41.15 | 986.59 | 100.60 | 1.3402 | 72.96 | 53.97 |
| 50 | 0.050 | -2.820 | 1,035.9 | 51.91 | 983.27 | 100.77 | 1.3420 | 73.08 | |
| 60 | 0.060 | -3.440 | 1,043.5 | 62.61 | 979.87 | 100.95 | 1.3438 | 73.19 | |
| 80 | 0.080 | -4.760 | 1,058.6 | 84.71 | 972.87 | 101.34 | 1.3476 | 73.28 | |
| 100 | 0.100 | -6.200 | 1,073.8 | 107.53 | 965.53 | 101.75 | 1.3512 | 73.37 | |

Tabla 2 Algunas propiedades utilizadas que dependen la salinidad

Siendo S la salinidad, C_A la fracción de masa del aditivo, γ la tensión superficial, que es mayor que la del agua pura, lo cual es siempre un factor que provoca fugas, y la conductividad eléctrica es alta también, que sin duda contribuye a la corrosión. (Melinder & Ignatowicz 2015).



CAPITULO 5 MODELO TEÓRICO PROPUESTO

Es importante recordar que la curva de temperaturas de congelación para una solución diluida presenta una forma característica, en la cual dicha temperatura de congelación disminuye mientras se adiciona el soluto hasta llegar al punto eutéctico.

La temperatura del punto de congelación es aquella a la que los cristales de hielo comienzan a formarse en equilibrio si no hay sub-enfriamiento. La curva del punto de congelación es entonces la curva de solubilidad del hielo en la solución. Representa las temperaturas a las que el hielo y la solución están en equilibrio para diversas concentraciones de aditivos.



Figura 37 Temperaturas de congelación de soluciones acuosas como función de la concentración del soluto³

³ Fuente: (Melinder & Melinder 2007)



CAPITULO 5 MODELO TEÓRICO PROPUESTO

La Figura 37 proporciona las curvas de punto de congelación de soluciones acuosas en función de la concentración. La congelación total tiene lugar primero cuando la temperatura desciende hasta el punto eutéctico de la mezcla, (Granryd & Melinder 2005).

Obsérvese también en la Figura 37 que la temperatura a menudo aumenta bruscamente a concentraciones superiores a la eutéctica, como es el caso de los cloruros en los que la curva sobre-eutéctica es la curva de solubilidad del aditivo en la solución.

Las características de las soluciones diluidas dependen de la concentración salina. Por lo tanto, el punto de congelación decrece, la densidad se incrementa, así como el coeficiente de expansión volumétrico. Dado que la literatura no se han encontrado valores de estas propiedades cuando la salmuera se encuentra a temperaturas inferiores a 0°C, se han extrapolado con datos encontrados, principalmente basados en la temperatura de congelación para la salmuera con cloruro de sodio-agua y para el aire frio. Los datos de dichas propiedades fueron obtenidas (Melinder 2007; Cengel & Boles 2011; Frank Dreith, Raj M. Manglik 2011) principalmente. Algunas correlaciones se muestran en las figuras siguientes:





Figura 56 viscostada cinematica del dire y NaCi a bajas temperaturas

Las correlaciones encontradas para las viscosidades cinemáticas para el aire y NaCl son:

$$v_{air} = 0.0001T_{air}^2 + 0.227T_{air} - 1.6$$
 Ec.13

$$v_b = 1.607 \ 10^{-6} T_b^2 + 9.2 \ 10^{-4} T_b - 2.2 \ 10^{-3}$$
 Ec. 14

Viscosidad cinemática

La transferencia de calor por convección está íntimamente ligada a la mecánica de fluidos, que es la ciencia que trata del comportamiento de los fluidos en reposo o en movimiento y de su interacción con sólidos o con otros fluidos en las fronteras. Existe una amplia variedad de problemas de flujo de fluidos que se encuentran en la práctica, y suele ser conveniente clasificarlos con base en algunas características comunes para hacer factible su estudio en grupos.

Los fluidos que obedecen la relación lineal antes dada reciben el nombre de fluidos newtonianos, en honor de Sir Isaac Newton, quien la expresó por primera vez en 1687. Los



CAPITULO 5 MODELO TEÓRICO PROPUESTO

fluidos más comunes, como el agua, el aire, la gasolina y los aceites, son newtonianos. La sangre y los líquidos plásticos son ejemplos de fluidos no newtonianos.

En los estudios de flujo de fluidos y de transferencia de calor con frecuencia aparece la razón de la viscosidad dinámica con respecto a la densidad. Por conveniencia, a esta razón se le da el nombre de **viscosidad cinemática** v y se expresa como $v = \mu/\rho$. Dos unidades comunes de la viscosidad cinemática son el m²/s y el stoke (1 stoke = 1 cm²/s = 0.0001 m²/s).

La viscosidad de un fluido es una medida de su resistencia a la deformación y es una fuerte función de la temperatura. Las viscosidades de los líquidos decrecen con la temperatura, en tanto que las de los gases aumentan con ella.

El número de Pr para temperaturas bajas se obtiene de (Holman 1999), mediante la ecuación de la tendencia de los datos obtenida en tablas, al igual que la viscosidad cinemática y la conductividad térmica.





Figura 39 Obtención del número de Pr para bajas temperaturas

La ecuación obtenida es:

$$Pr_{air} = 3 \ 10^{-7} T_b^2 - 4 \ 10^{-4} T_b + 8.109$$
 Ec.15

Numero de Prandtl

La mejor manera de describir el espesor relativo de las capas límite de velocidad y térmica es por medio del parámetro número de Prandtl adimensional, definido como:

$$Pr = \frac{Difusividad \ molecular \ de \ la \ cantidad \ de \ movimiento}{Difusividad \ molecular \ del \ calor} = \frac{v}{\alpha} = \frac{\mu c_p}{k}$$

Llamado así en honor a Ludwig Prandtl, quien introdujo el concepto de capa límite en 1904 y realizó importantes contribuciones a la teoría de la capa límite. Los números de Prandtl de los fluidos van desde menos de 0.01 para los metales líquidos, hasta más de 100 000 para los aceites pesados. Nótese que el número de Prandtl es del orden de 10 para el agua. Los



CAPITULO 5 MODELO TEÓRICO PROPUESTO

números de Prandtl para los gases son de alrededor de 1, lo cual indica que tanto la cantidad de movimiento como el calor se disipan a través del fluido a más o menos la misma velocidad. El calor se difunde con mucha rapidez en los metales líquidos (Pr>1) y con mucha lentitud en los aceites (Pr<1) en relación con la cantidad de movimiento. Como consecuencia, la capa límite térmica es mucho más gruesa para los metales líquidos y mucho más delgada para los aceites, en relación con la capa límite de la velocidad.

| Fluido | Pr |
|---------------------------|---------------|
| Metales líquidos | 0.004-0.030 |
| Gases | 0.7-1-0 |
| Agua | 1.7-13.7 |
| Fluidos orgánicos ligeros | 5-50 |
| Aceites | 50-100 000 |
| Glicerina | 2 000-100 000 |

Tabla 3 Rangos típicos de los números de Prandtl para fluidos comunes

El número de Nusselt

Es práctica común quitar las dimensiones del coeficiente de transferencia de calor *h* con el número de Nusselt, que se define como:

$$Nu = \frac{hL_c}{k}$$

Donde k es la conductividad térmica del fluido y L_c es la longitud característica. Este número recibió el nombre en honor de Wilhelm Nusselt, se concibió como el coeficiente adimensional de transferencia de calor por convección. el número de Nusselt representa el mejoramiento



CAPITULO 5 MODELO TEÓRICO PROPUESTO

de la transferencia de calor a través de una capa de fluido como resultado de la convección en relación con la conducción a través de la misma capa. Entre mayor sea el número de Nusselt, más eficaz es la convección. Un número de Nusselt de Nu=1 para una capa de fluido representa transferencia de calor a través de ésta por conducción pura.

El Número de Rayleigh

Las correlaciones empíricas sencillas para el número promedio de Nusselt Nu en la convección natural son de la forma:

$$Nu = \frac{hL_c}{k} = C(Gr_L Pr)^n = CRa_L^n$$

en donde Ra_L es el número de Rayleigh, el cual es el producto de los números de Grashof y de Prandtl, que describe la relación entre flotabilidad y viscosidad dentro del fluido, y el número de Prandtl, que describe la relación entre la difusividad de la cantidad de movimiento y la difusividad térmica. Por lo tanto, el número de Rayleigh por sí mismo puede considerarse como la razón de las fuerzas de flotabilidad y (los productos de) las difusividades térmicas y de cantidad de movimiento.

$$Ra_{L} = Gr_{L}Pr = \frac{g\beta(T_{s} - T_{\infty})L_{c}^{3}}{v^{2}}Pr = \frac{g\beta(T_{s} - T_{\infty})L_{c}^{3}}{v\alpha}$$

Los valores de las constantes C y n dependen de la configuración geométrica de la superficie y del régimen de flujo, el cual se caracteriza por el rango del número de Rayleigh. El valor de n suele ser para el flujo laminar y para el turbulento. El valor de la constante C normalmente es menor que 1.



CAPITULO 5 MODELO TEÓRICO PROPUESTO

El coeficiente de expansión volumétrica

En los estudios de transferencia de calor la variable principal es la temperatura. Muchos fenómenos involucran y requieren que se exprese la diferencia de densidades en términos de diferencias de temperatura, lo cual requiere el conocimiento de una propiedad que represente la variación de la densidad de un fluido con la temperatura a presión constante. La propiedad que proporciona esa información es el coeficiente de expansión volumétrica β, definido como:

$$\beta = \frac{1}{\nu} \left(\frac{\partial \nu}{\partial T} \right)_P = 1/K$$

En los estudios de la convección natural la condición del fluido suficientemente lejos de la superficie caliente o fría se indica por el subíndice "infinito", para servir como un recordatorio de que es el valor a una distancia en donde no se siente la presencia de esa superficie. En esos casos el coeficiente de expansión volumétrica se puede expresar de manera aproximada reemplazando las cantidades diferenciales por diferencias como:

O bien,
$$\beta \approx -\frac{1}{\rho} \frac{\Delta \rho}{\Delta T} = -\frac{1}{\rho} \frac{\rho_{\infty-\rho}}{T_{\infty}-T}$$

en donde ρ es la densidad y T_{∞} es la temperatura del fluido en reposo lejos de la superficie.

La conductividad térmica.

Cuando se conoce el número de Nusselt la razón de la transferencia de calor a través del recinto cerrado se puede determinar por medio de:



(APITULO 5 MODELO TEÓRICO PROPUESTO

$$\dot{Q} = hA_s(T_1 - T_2) = kNuA_s \frac{T_1 - T_2}{L_c}$$
 Ec.16

ya que h = kNu/L. La razón de la conducción estacionaria de calor de uno a otro lado de una capa de espesor L_c , área A_s y conductividad térmica k se expresa como:

como:

$$\dot{Q} = kA_s \frac{T_1 - T_2}{L_c} \qquad \qquad Ec.17$$

en donde T₁ y T₂ son las temperaturas en los dos lados de la capa. Una comparación de esta relación con la ecuación 17, revela que la transferencia de calor por convección en un recinto cerrado es análoga a la conducción de calor de uno a otro lado de una capa de fluido en ese recinto, siempre que la conductividad térmica k que es una medida de la capacidad de un material para conducir calor se reemplace por kNu. Es decir, el fluido en un recinto cerrado se comporta como un fluido cuya conductividad térmica es kNu como resultado de las corrientes de convección. Por lo tanto, la cantidad kNu se llama conductividad térmica efectiva del recinto.

La conductividad térmica del NaCl se obtuvo de literatura como (Melinder 2007; Melinder & Ignatowicz 2015; Sharqawy, Mostafa H., Lienhard V, John H. 2013).





Figura 40 Conductividad térmica del aire a bajas temperaturas



Figura 41 Conductividad térmica de la salumuera a bajas temperaturas

Las ecuaciones obtenidas fueron:

$$k_{air} = -3x10^{-8}T_{air}^2 + 8x10^{-5}T_{air} + 0.0236$$
 Ec. 18

$$k_{b} = -4.94 + .757xW_{\%} + \frac{5000}{T_{b}} - 4.26xW_{\%}^{2} - \frac{14.6x10^{5}}{T_{b}^{2}} - 199.73x\frac{W_{\%}}{T_{b}} - 0.8xW_{\%}^{3} + 13.9x10^{7}/T_{b}^{3}$$

- 13,705x $\frac{W_{\%}}{T_{b}^{2}} - 1,289.8\frac{W_{\%}^{2}}{T_{b}}$ Ec.19



(APITULO 5 MODELO TEÓRICO PROPUESTO

El mínimo coeficiente múltiple de determinación para las ecuaciones encontradas fue R^2 =0.9983.

Así, podríamos definir durante el proceso de congelación del agua de mar, varias características térmicas de los fluidos que tienen lugar cuando se congela la solución.

Para obtener finalmente $h_{air} = \frac{k}{Diam_c} Nu$.

Para obtener finalmente $h_{air} = \frac{k}{Diam_c} Nu$.

En la Figura 42 se puede observar de los resultados del modelo, la evolución creciente de la concentración y la disminución de la temperatura de congelación, el cual debería continuar hasta el punto eutéctico, correspondiente a una temperatura de -21°C y concentración salina de 23.4%, (Melinder & Melinder 2007), lo cual concuerda con las propiedades coligativas de las soluciones diluidas.



Figura 42 Disminución de la temperatura de congelación cuando aumenta la concentración salina



CAPITULO 5 MODELO TEÓRICO PROPUESTO

5.4 Análisis de difusión de sales

Para la migración de las sales durante la congelación podemos recurrir al modelo de (Allaf et al. 2011), utilizándola ley de Fick, (Allaf 1982).

$$\frac{\rho_s}{\rho_w}(\overrightarrow{v_s} - \overrightarrow{v_w}) = -D\vec{V}(\frac{\rho_s}{\rho_w}) \qquad Ec.20$$

Donde $\frac{\rho_s}{\rho_w}$ es la salinidad (concentración de sales en el agua, S). Subsecuentemente, asumimos que la velocidad en la salmuera es globalmente nula: $\vec{v_w} \approx 0$, y el movimiento de la sal debería ser uniaxial hacia la dirección x; Ec.20 resulta:

$$Sv_s = -D\frac{\partial S}{\partial x}$$
 Ec.21

Ya que la generación de hielo ayuda a alcanzar una nueva fase de equilibrio, (Fukui & Maeda 2002), el hielo generado es responsable de una parcial o total expulsión de sal hacia la más concentrada salmuera residual. Los requerimientos de una completa expulsión de moléculas de sal de la capa de hielo dx, (Xie et al. 2009; Anon n.d.; Gu et al. 2012), implica que $S_{(x+dx,t)}$ debería ser el doble de $S_{(x,t)}$, como lo muestra la Figura 43, entonces:





CAPITULO 5 MODELO TEÓRICO PROPUESTO

 $Sv_s = -\frac{D(S_{(x+dx,t)} - S_{(x,t)})}{dx} \qquad Ec.22$

Υ

$$Sv_s = -\frac{D(2S_{(x,t)} - S_{(x,t)})}{dx} \qquad Ec.23$$

Entonces, dado que el tiempo de difusión t_{dif} está correlacionado con la capa de hielo dx, tenemos:

$$S\frac{dx}{dt_{dif}} = -\frac{D(S_{(x,t)})}{dx} \qquad Ec.24$$

Y

$$\frac{dx}{dt_{dif}} = -\frac{D}{dx} \qquad \qquad Ec.25$$

Entonces, el tiempo dtfr necesario para que exista difusión en la sal fuera de la capa dx, debería ser:

$$dt_{dif} = \left| \frac{dx^2}{D} \right| \qquad \qquad Eq.26$$

De acuerdo con el estudio de transferencia de masa, se requiere la estimación de la difusividad D de la sal en agua salada (salmuera). Hay varios métodos experimentales muy precisos para su cálculo, por ejemplo, métodos ópticos (Krahn et al. 1983), métodos espectroscópicos, (Stejskal & Tanner 1965), el método de Taylor, (Ouano 1972; Atwood & Goldstein 1984). Sin embargo, el valor de D es frecuentemente estimado debido a problemas con la instrumentación.



CAPITULO 5 MODELO TEÓRICO PROPUESTO

Existen muchas correlaciones en la literatura para éste propósito (Miyabe 2011; Hayduk & Laudie 1974; Robert C. Reid, John M. Prausnitz 1987; Wilke & Chang 1955).

Difusión en soluciones electrolíticas.

Los coeficientes binarios de difusión de líquido se definen por la ecuación

$$J_{A}^{M} = -cD_{AB}\frac{dx_{A}}{dz} \qquad Ec.27$$
$$J_{B}^{M} = -cD_{BA}\frac{dx_{B}}{dz} \qquad Ec.28$$

Dado que las moléculas en los líquidos están densamente empaquetadas y fuertemente afectadas por los campos de fuerza de las moléculas vecinas, los valores de D_{AB} para los líquidos son mucho más pequeños que para los gases de baja presión. Esto no significa que las tasas de difusión sean *siempre* bajas, debido a que los gradientes de concentración *pueden ser grandes*.

Las teorías del estado líquido para calcular los coeficientes de difusión son bastante idealizadas, y ninguna es satisfactoria en proporcionar relaciones para calcular D_{AB}. En varios casos, sin embargo, la forma de una ecuación teórica ha proporcionado el marco para varios métodos de predicción útiles. (Robert C. Reid, John M. Prausnitz 1987). La teoría de la difusión de sales a bajas concentraciones está bien desarrollada. En concentraciones encontradas en la mayoría de los procesos industriales, se recurre normalmente a correcciones empíricas, con una pérdida análoga de exactitud. Las difusividades de las sustancias disueltas en el agua han



(APITULO 5 MODELO TEÓRICO PROPUESTO

sido correlacionadas por Wilke y Chang (1935), Scheibel (1954) (Hayduk & Laudie 1974)y Other y Thakar (1953). Estas correlaciones han demostrado ser bastante confiables dando resultados similares, pero no idénticos, pero son en general aplicables a soluciones acuosas no electrolíticas, (Hayduk & Laudie 1974).

Cuando una sal se disocia en solución, los iones, a diferencia de las moléculas, se difunden a diferentes velocidades. En ausencia de un potencial eléctrico, sin embargo, la difusión de una sola sal puede ser tratada como difusión molecular.

Utilizamos la ecuación de Nernst-Haskell, (para soluciones electrolíticas), (Robert C. Reid, John M. Prausnitz 1987):

$$D = \frac{RT[1/n_{+}] + [1/n_{-}]}{F^{2}[1/\lambda_{+}^{0}] + [1/\lambda_{-}^{0}]} \qquad Ec. 29$$

La conductancia iónica limitante en el agua a 298 K para el Cl⁻ es 76.3 y para el Na⁺ 50.1 $(A/cm^2)V/cm)(g-equiv/cm^3)$ (Harned & Benton B. 1943).

| Difusividad de sal en agua | Temperatura (°C) | Salinidad S |
|----------------------------|------------------|-------------|
| | • | PSU |
| 8.42X10 ⁻⁶ | 0.717 | 35.5 |
| 8.3517X10 ⁻⁶ | -1.497 | 52.04 |
| 8.2841X10 ⁻⁶ | -3.686 | 124.03 |
| 8.1921X10 ⁻⁶ | -9.347 | 198.34 |

Tabla 4 Algunos valores de difusividad de sale en agua D, a una temperatura y salinidad dada

Para garantizar una desalación apropiada utilizando la técnica de desalación por congelación/fusión, se deben respetar tres esenciales condiciones:



CAPITULO 5 MODELO TEÓRICO PROPUESTO

 Una evolución positiva de generación de hielo en el tiempo a través del espesor x en el tiempo:

$$dx_o = a \, dt_{fr} \qquad \qquad Ec.30$$

De la Ec.6, dado que el coeficiente debe ser positivo, proponemos que:

$$a = \frac{\frac{T_{i} - T_{air}}{\frac{1}{h_{air}} + \frac{1}{\frac{k_{c}}{e_{p}}} + \frac{1}{\frac{k_{i}}{x}}} - h_{b}(T_{b} - T_{i})}{\rho L_{f}} > 0$$
Ec.31

Lo que significa que:

$$\frac{T_i - T_{air}}{\frac{1}{h_{air}} + \frac{1}{\frac{k_c}{e_p}} + \frac{1}{\frac{k_i}{x}}} - h_b(T_b - T_i) > 0 \qquad Ec.32$$

Es decir, que la condición de las Ec.31 and Ec.32 dependen estrictamente de la estructura del equipo y la velocidad del aire, así mismo como de las temperaturas de enfriamiento del aire frío T_{air} y salmuera T_b.

- Requisitos de alto valor de difusividad D: Dado que el tiempo de difusión t_{dif} normalmente depende de la difusividad, que es una función de la salinidad (Eq.25 y la Tabla 4 de los valores D frente a T y S), vale la pena señalar que cuanto mayor es la salinidad, menor será el valor de D.
- 3. Requerimientos de tiempo de difusión menores que los tiempos de congelación para obtener hielo casi libre de sales.



(APITULO 5 MODELO TEÓRICO PROPUESTO

$$\frac{dt_{dif}}{dt_{fr}} < 1 \qquad \qquad Ec.33$$

4. Las condiciones de congelación deben llevarse a cabo para realizar la formación de hielo de forma progresiva que permite que los iones de sal "escapen" a la solución de salmuera antes de alcanzar la solidificación de una capa considerada dx. La Tabla 2 y la Tabla 3 presentan algunos resultados de estos parámetros interesantes. La diferencia excesiva de temperaturas resultará en el atrapamiento de sales sobre el hielo y, por el contrario, la difusión se produce cuando la velocidad de congelación es menor.

Tabla 5 Resultados del modelo

| Diam/long | To | T _{bo} | <i>l</i> i (m) | Viscosidad de la salmuera m ² /s | Concentración salina en salmuera (%) | Temperatura de congelación | а | Libre de sales? |
|-----------|-----|-----------------|-------------------|---|--------------------------------------|-------------------------------|----------|--------------------|
| 0.12/0.6 | -30 | 22 | 0.4 | 0.002721 | 10.65 | -6.68 | 0.002134 | SI |
| 0.06/0.6 | -15 | 22 | 0.2 | 0.002340 | 5.325 | -3.00 | 0.002363 | SI |
| 0.06/0.6 | -90 | 35 | 0.3 | 0.002452 | 7.1 | -4.14 | 66.76820 | NO |

Tabla 6 Algunos parámetros obtenidos del modelo

| Diam/long contenedor (m) | B _{air} | h _{air} | k _w | hw | ρw |
|-----------------------------|------------------|------------------|----------------|--------|----------|
| 0.12/0.6 | .00393 | 5.06 | .520 | 11.757 | 1092.058 |
| 0.06/0.6 | .00378 | 4.77 | .538 | 15.540 | 1044.893 |
| 0.06/0.6 | .00442 | 8.07 | .475 | 12.725 | 1060.279 |







CAPITULO 5 MODELO TEÓRICO PROPUESTO

Figura 44 Posición de la interfase x (m) vs tiempo t, a diferentes temperaturas de congelación

El modelo presentado es muy sencillo y provee una herramienta para conducir la difusión salina durante el proceso de C/F y obtener como resultado una salmuera de alta concentración, que puede ser fácilmente separada, obteniendo un alto rendimiento en la desalación de agua de mar. Se ha recogido información importante para lograr datos más cercanos a la realidad en un problema complejo. Los resultados de este modelo, permitirán diseñar y construir prototipos de plantas desaladoras con buen rendimiento, simples en su construcción para coadyuvar al abasto hídrico de las regiones costeras del país más necesitadas, con un bajo consumo energético y viabilidad económica.



CAPITULO 6 DISEÑO EXPERIMENTAL

CAPITULO 6. DISEÑO EXPERIMENTAL

"Ninguna búsqueda de la humanidad es digna de llamarse ciencia a menos que llegue a través de demostraciones matemáticas. Y si tú dices que las ciencias que empiezan y terminan en la mente poseen la verdad, esto no te será concedido, sino negado por muchas razones. Primeramente, porque en dichas discusiones mentales no entra la experimentación, sin lo cual nada por sí mismo alcanza la certidumbre"

Leonardo Da Vinci

Una vez que se realizó el análisis teórico del fenómeno de la congelación de agua de mar, así como de la difusión salina y se ha propuesto el modelo que podría proporcionarnos información acerca de la posibilidad de difusión salina durante la congelación de agua de mar, se procedió a diseñar la experimentación para corroborar la validez del modelo propuesto. Por lo tanto, aun cuando el principal objetivo de este trabajo doctoral es analizar el desplazamiento salino durante la congelación de agua de mar, otro propósito importante es emular en esta etapa el modelo teórico propuesto para su comprobación.

Aun cuando en la bibliografía se observan algunos esfuerzos tanto teóricos como experimentales referentes al desplazamiento salino, son, en general enfocados a determinar:

- Formas y dimensiones del contenedor que mejora la difusión salina
- o Método de congelación que para procurar la difusión



o Temperaturas que mejoran la calidad del hielo producido

Para lograr observar cómo la temperatura afecta la dirección de las sales durante la congelación, se diseñaron una serie de experimentos en los cuales se procura dirigir la pérdida de calor en varias direcciones, mediante el aislamiento térmico de un contenedor del agua marina. Así mismo se pretende determinar que tanto afecta la gravedad durante el proceso, por lo que el diseño de los contenedores se varió de tal manera de lograr minimizar y maximizar al máximo su influencia para poder observar dicho fenómeno.

Posteriormente se realizaron experimentos para poder validar el modelo teórico planteado en el capítulo anterior, por lo que se diseñaron y construyeron recipientes que permitieran el desplazamiento salino en una dirección, y aislando térmicamente algunas paredes del mismo.

Un primer experimento se realiza sin recubrimiento térmico, uno con recubrimiento térmico bloqueando la parte de debajo de los recipientes y un tercer experimento bloqueando la parte alta de los recipientes.

La geometría cilíndrica nos asegurará que la entrada del frío sea homogénea a todo lo largo del recipiente. El pequeño diámetro del recipiente cilíndrico, comparado por su longitud, permitirá que se analicen diferentes secciones del hielo producido y tener una mayor trayectoria para el desplazamiento de las sales.

En total se introducen 4 recipientes, dos en forma vertical y dos en forma horizontal. Uno vertical y uno horizontal fueron utilizados para cortar en secciones y analizar su



salinidad al final de la congelación, y los otros dos son utilizados para dar seguimiento a las curvas de temperatura durante la congelación.

La experimentación se dividió en seis partes:

- I. Congelación de diferentes tipos de agua (diferentes composiciones)
- II. Variación de las formas del recipiente utilizado
- III. Bloqueo térmico de diferentes paredes del contenedor
- IV. Variación de las temperaturas y velocidades de congelación.
- V. Validación del modelo propuesto en el capítulo anterior
- VI. Congelación de agua pura y agua de mar con refrigeración solar.

Posteriormente se realizó un análisis de la composición final de las diferentes secciones del cristal obtenido, para determinar hacia dónde migró la sal en relación con las direcciones en que se retiró el calor en el contenedor y con las velocidades de congelación.

Análisis estadístico

La experimentación se ha diseñado de tal manera que se vaya caracterizando y analizando tanto la confiabilidad de los resultados como las posibles implicaciones que tengan cada uno de los factores que afectan el proceso de difusión durante la congelación del agua de mar. Los experimentos iniciales son los más sencillos y se han ido diversificando y modificando y aún no han sido concluidos.



Sabiendo que el conjunto de datos obtenidos son solo una muestra estadística, debemos considerar que el experimento debe repetirse n número de veces, para tener la confianza de que son, con cierto grado de confianza, representativos de la realidad.

Los experimentos fueron repetidos de acuerdo a la uniformidad de los resultados hasta obtener un intervalo de confianza no menor del 95% de que los datos se encuentran tan cerca de la media como para considerarla "adecuada para el propósito), utilizando métodos de valores desviados, método por el cual los valores desviados son detectados mediante un riguroso procedimiento estadístico (la aplicación de pruebas de discordancia), luego son eliminados hasta que los datos restantes cumplan con la distribución esperada, para finalmente usarlos en el cálculo de los parámetro de tendencia central y de dispersión.

Dicho intervalo de confianza, así como las pruebas de los valores desviados fueron determinados utilizando el software UDASYS: Univariate Data Analysis SYStem, desarrollado por el Dr. Surendra P. Verma, el cuál utiliza el estadístico de t de student para la determinación de los intervalos de confianza, así como 16 diferentes pruebas para la determinación de valores desviados.





Figura 45 Uso de UDASYS



Procedimiento general para la experimentación

Aun cuando cada experimento tenía un objetivo particular, por lo que se llevó a cabo con diferente metodología, existen algunos pasos que son repetitivos en todos ellos. Como se mencionó anteriormente, el tipo de congelación que utilizamos en este estudio fue la desalación progresiva, cuya metodología fue descrita también, por lo que los pasos generales también los utilizamos para esta fase.

Otro aspecto que cabe recalcar es que el agua salada con la cual experimentamos en la mayoría de los casos fue preparada en el laboratorio con cloruro de sodio (NaCl) o sal común. Como ya se explicó, se piensa que en general, el comportamiento la solución formada con ésta sal y agua, es muy parecida al agua de mar. (Melinder & Ignatowicz 2015).

Entonces, los pasos fundamentales para cada experimento son:

- 1. Preparación de la solución diluida a utilizar. Por lo general se preparó una mezcla con la concentración salina del agua de mar promedio, (35 g/l), pero utilizando solamente cloruro de sodio.
- 2. La solución se vacía al recipiente a utilizar, dependiendo del experimento en particular.
- 3. Se introducen los recipientes en el congelador.



4. Una vez congelada la porción deseada, se retira el contenedor del congelador y se procede al análisis del movimiento salino ocurrido en el hielo.



Figura 46 Cortes para análisis de salinidades en diferentes sentidos, vertical (Tipo A), horizontal, tipo (B), secciones específicas (Tipo C) o hacia el interior o exterior del recipiente (Tipo D).



Figura 47 Pasos generales de experimentación

Para lograr determinar hacia dónde se mueve la sal durante la congelación, al final del experimento, se realizaron diferentes cortes del mismo, con los dispositivos mostrados en la Figura 47, dependiendo del análisis que se pretendía hacer.



Para poder verificar si la sal se movió en sentido vertical, se realizó un corte como se muestra en la Figura 46, A, el análisis para movimiento horizontal se realizó el corte tipo B, para movimientos aleatorios de la sal, se realzaron cortes tipo C y para verificar si la sal se movió hacia el centro del recipiente o hacia las superficies, se verifico como lo muestra la misma figura en su inciso D.

Equipo, Materiales e Instrumentación

Para la realización de los experimentos se ha adquirido el equipo necesario, así como la instrumentación que nos proporcione los datos necesarios para lograr los objetivos mencionados:

1. Congelador.

Para retirar el calor del agua de mar se adquirió un congelador con control de temperatura con precisión de \pm 1°C. La temperatura más baja del congelador es '80oC y sus características se proporcionan en la Tabla 7



CAPITULO 6 DISEÑO EXPERIMENTAL



Figura 48 Congelador Scientemp CorpTabla 7 Características del congelador Scientemp CorpDimensiones externas37"X41"X24"

| Dimensiones internas | 14"X30"X13" |
|--------------------------|-------------------------------|
| Rangos de temperatura | -45°C |
| Capacidad | 3.1 pies cúbicos |
| Refrigeración | |
| Compresor- nivel alto | 1/3+hp |
| Compresor-nivel bajo | 1/3+hp |
| Refrigerante | R-134 ^a nivel alto |
| Voltaje | 115/60/1 |
| Control del refrigerante | Tubo capilar |
| Evaporador | Pared fría |

2. Recipientes.





Figura 49 Diferentes recipientes utilizados

Los recipientes manejados para las primeras pruebas (para determinar la como afecta la geometría y el tamaño en la difusión salina), se adquirieron una gran variedad de formas y tamaños, pero aquellos utilizados para emular el modelo teórico que proponemos, se han fabricado con las especificaciones especiales. Se eligió un material de acrílico transparente para poder visualizar el interior, así como la resistencia del mismo a bajas temperaturas. Se fabricaron en tres diferentes tamaños, una serie de 15.24 cm de diámetro y 54 cm de longitud, otros con longitud de 60 cm y diámetro de 8.89cm y la última con el mismo diámetro, pero con 30 cm de longitud.

- 3. Instrumentación
 - a. Termopares.

Para el registro de las temperaturas se optó por la utilización de los termopares tipo T con recubrimiento de teflón, diámetro 1/8, calibre 22, debido a los rangos los que pueden operar (-60°C a 100°C). Como estamos realizando procesos de congelación es necesario que sean capaces de medir en temperaturas negativas entre rangos de 30 a -30°C, siendo los 27°C la temperatura aproximada ambiente y lo -30° una temperatura muy baja para lograr una velocidad de congelación alta cuando así se



requiera. Los termopares han sido calibrados con el calibrador Jofran para disminuir el error en la lectura de temperaturas en los rangos en que se realizará el experimento.



Figura 50 Computadora, adquisidor y equipo calibrador de termopares

4. Adquisidor de datos.

Marca Keithley, modelo 2701, al cual se le pueden incorporar hasta dos tarjetas con 30 ranuras para lectura de datos cada una. El equipo se complementa con el software Kickstart en el cual se programa el tiempo, intervalo, tipo de termopar utilizado de



Figura 51 Equipo para medición de temperaturas



conectado y dirigido desde un equipo de cómputo, en donde también se almacenan los datos de temperatura recolectados.

5. Aislamiento térmico

Para aquellos experimentos donde se ha aislado térmicamente alguna parte del contenedor, se ha adquirido aislamiento térmico elastómero AP ARMAFLEX de la marca armacell. El material se ajustó de acuerdo a la medida requerida para el contenedor en cuestión.



Figura 52 Material aislante

6. Dispositivo para corte de hielo

Para analizar la salinidad en el hielo formado y determinar hacia dónde se desplazó la sal durante la congelación como efecto del potencial térmico, se utilizó un dispositivo que fue fabricado de acuerdo a las medidas de los recipientes y para lograr medir las concentraciones salinas en cualquier parte del hielo formado. Se ajustaron hilos de Kantal, (un material que tiene muy buena resistencia a choques térmicos) que sirvió como conductor de electricidad para que, al contacto con el hielo, éste pudiera cortarse.





Figura 53 Dispositivos para corte de hielo

7. Conductímetro y salinómetro

Para determinar la salinidad de las secciones de hielo cortadas, se adquirieron dos equipos: El Conductímetro. Orion Star™ A212 Conductivity Benchtop Meter y el salinómetro de bolsillo marca Atago, los cuales fueron calibrados previamente.



Figura 54 Equipo para medición de salinidad


8. Recipientes para la separación de hielo producido



Figura 55 Recipientes para los segmentos obtenidos

9. Recipiente aislado para validación del modelo



Figura 56 Cilindro aislado



CAPITULO 6 DISEÑO EXPERIMENTAL

RESULTADOS EXPERIMENTALES

6.1 Tipos de agua

a) Congelación de aguas con diferentes salinidades para observar los puntos de congelación de acuerdo a las propiedades coligativas de las soluciones diluidas, los resultados se muestran en la siguiente gráfica.



Figura 57 Evolución de la temperatura de varios líquidos

6.2 Experimentación con diferentes formas y tamaños de recipientes a varias temperaturas

Este experimento nos permitirá verificar si existe alguna relación del tamaño y forma del contenedor que nos permita obtener un hielo más puro. Sabemos que las velocidades altas de temperatura provocan un atrapamiento de la sal en el agua congelada, pero es importante buscar alguna correlación con la geometría y tiempo



de exposición, ya que obviamente a un mayor volumen de agua contiene más calor a remover, por lo que el proceso de congelación será más tardado.

El experimento con recipiente rectangular

Se utilizaron recipientes como puede observarse en la Figura 58 Recipiente rectangular utilizado, en los cuales se vertieron 1500 ml de solución previamente preparada.

En uno de los recipientes fueron colocados los termopares, para dar seguimiento a la evolución de la temperatura en varios sectores.

Se colocaron sobre una parrilla para evitar el contacto directo con el congelador y procurar que el calor se retirara en todas las direcciones del recipiente.

Éste experimento se realizó a -10°C, -20 y a -30°C y se repitió tres veces cada una, obteniéndose los siguientes resultados.



Figura 58 Recipiente rectangular utilizado



Después de 15 horas se retiraron los recipientes del congelador, y se procedió a retirar los sensores del hielo. La gráfica que muestra la Figura 59 como se fue enfriando más rápido la parte inferior del recipiente (dado que el sensor 1 corresponde a la parte más elevada del recipiente y hacia la izquierda y el 25 inferior, a la derecha).



Figura 59 Evolución de la temperatura para experimento 1

El sensor 13 como puede verse es el que presentó durante la congelación las menores temperaturas e incluso el agua no llegó a congelarse por completo.

Posteriormente se procedió a realizar el *corte horizontal, tipo A*, obteniéndose la concentración de NaCl para cada región. Los datos se encuentran en las tablas siguientes:



CAPITULO 6 DISEÑO EXPERIMENTAL

| Muestra | Resultado 1 | Resultado 2 | Resultado 3 g/l |
|--------------|-------------|-------------|-----------------|
| | g/l | g/l | |
| Sin congelar | 53.6 | 62.4 | 59 |
| Α | 25.2 | 47 | 36.2 |
| В | 19.9 | 22 | 21.1 |
| С | 17.6 | 12.3 | 13.95 |

Tabla 8 Resultados de salinidad para el tipo de corte de A del contenedor rectangular no aislado

Análisis de varianza de un factor

| Grupos | Exp. realizados | Suma | Promedio | Varianza |
|--------------|-----------------|-------|------------|------------|
| Sin congelar | 3 | 179 | 59.6666667 | 6.09333333 |
| A | 3 | 90.5 | 30.1666667 | 3.80333333 |
| В | 3 | 63 | 21 | 1.11 |
| С | 3 | 41.85 | 13.95 | 2.7225 |
| | | | | |





Figura 60 Salinidad encontrada en las regiones. Contenedor rectangular no aislado

Como puede analizarse en la gráfica anterior, el agua congelada, encontrada en la parte superior del contenedor, es la que presenta la mayor cantidad de sales, pero puede observarse una tendencia clara a que las sales suban hacia la superficie del cilindro al momento de congelarse.

| Nivel | Resultado 1 | Resultado 2 | Resultado 3 | |
|--------------|-------------|-------------|-------------|--|
| | g/I | g/I | g/I | |
| Sin congelar | 53.61 | 61.2 | 59.7 | |
| Α | 25.22 | 17.4 | 22.3 | |
| В | 29.94 | 29.9 | 34.9 | |
| С | 17.58 | 22.1 | 24.4 | |

Para los *cortes tipo B*, se obtuvieron

Y el análisis de varianza de los tres experimentos realizados:

Análisis de varianza de un factor



| Grupos | Exp. realizados | Promedio | Varianza |
|--------------|--------------------|----------|----------|
| Sin congelar | 3 | 58.17 | 16.1577 |
| Α | 3 | 21.64 | 15.6148 |
| В | 3 | 31.58 | 8.2672 |
| С | 3 | 21.36 | 12.0388 |



Figura 61 Salinidades encontradas en corte horizontal o tipo B

Analizando esta Figura 61, la sal se concentra un poco hacia las orillas y por supuesto el agua líquida (que no ha logrado congelarse, dada su alta concentración), en la que presenta el menor porcentaje de sales.



Figura 62 Análisis en capas concéntricas del hielo obtenido



Para verificar si el hielo sigue una trayectoria hacia el interior o hacia el exterior del contenedor al momento de congelarse, se utilizó el análisis como lo muestra la Figura 61 Salinidades encontradas en corte horizontal o tipo BC. Este hielo se dejó descongelar y cada 30 minutos se retiró el agua que se descongelaba, repitiendo el procedimiento hasta descongelar el hielo totalmente. Se tomaron datos de las 6 muestras de agua obtenida y los datos fueron los siguientes.

| Región de toma de muestra | Resultado 1 (g/l) | Resultado 2 (g/l) | Resultado 3 (g/l) |
|------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Sin congelar | 127 | 125.86 | 123.46 |
| A | 43 | 42.38 | 41.56 |
| В | 12 | 15.47 | 18.28 |
| С | 8 | 3.65 | 5.46 |

Tabla 9 Salinidades corte tipo C, rectángulo sin aislar

Análisis de varianza de un factor

| Grupos | Exp. | Promedio | Varianza |
|--------|------------|----------|----------|
| | realizados | | |
| A | 3 | 51.043 | 2.374 |
| В | 3 | 45.186 | 5.281 |
| С | 3 | 30.01 | 0.221 |
| D | 3 | 16.446 | 2.407 |
| Ε | 3 | 5.177 | 1.893 |
| F | 3 | 1.542 | 0.054 |



ANÁLISIS TEÓRICO Y EXPERIMENTAL DE LOS FENÓMENOS DE TRANSPORTE ASOCIADOS A LA DIFUSIÓN SALINA DURANTE LA CONGELACIÓN De agua de mar, para su potabilización, utilizando energía solar capitulo 6 diseño experimental



Figura 63 Salinidades obtenidas de afuera hacia adentro del contenedor

El último tipo de corte (tipo D) mostrado en la Figura 54 D, se realizó igual por triplicado y se obtuvieron los resultados siguientes:

| Nivel | | PSU | |
|----------------|-------|-------|-------|
| As | 20.33 | 22.4 | 24.78 |
| A _I | 32.98 | 33.5 | 35.2 |
| Bs | 20.75 | 23.48 | 25.98 |
| Bı | 32.94 | 36.94 | 39.87 |
| Cs | 20.05 | 19.15 | 17.56 |
| Cı | 33.59 | 30.67 | 27.47 |
| Ds | 20.51 | 22.36 | 24.62 |
| Dı | 33.12 | 30.21 | 26.13 |
| Es | 20.77 | 24.89 | 27.34 |





CAPITULO 6 DISEÑO EXPERIMENTAL

| Nivel | | PSU | |
|----------------|-------|-------|-------|
| E ₁ | 33.21 | 37.9 | 39.28 |
| Fs | 20.33 | 18.49 | 16.49 |
| F, | 32.48 | 29.67 | 26.53 |

| | Tabla 10 Análisis de varianza | | | arianza |
|---|-------------------------------|--------------------|----------|----------|
| • | Grupos | Exp. realizados | Promedio | Varianza |
| - | AS | 3 | 22.50 | 4.96 |
| | AI | 3 | 33.89 | 1.35 |
| | BS | 3 | 23.40 | 6.84 |
| | BI | 3 | 36.58 | 12.10 |
| | CS | 3 | 18.92 | 1.59 |
| | CI | 3 | 30.58 | 9.37 |
| | DS | 3 | 22.50 | 4.24 |
| | DI | 3 | 29.82 | 12.33 |
| | ES | 3 | 24.33 | 11.02 |
| | EI | 3 | 36.80 | 10.12 |
| | FS | 3 | 18.44 | 3.69 |
| | FI | 3 | 88.68 | 8.8 |





Figura 64 Salinidades encontradas en

Como se aprecia en la figura anterior, las zonas con mayor salinidad están en la parte superior del hielo y las de menor salinidad en la parte inferior del hielo.



Figura 65 Aspecto de los contenedores con sal en la superficie

De los resultados obtenidos es fácil observar que las capas exteriores tienen mayor concentración salina, mientras que las capas interiores tienen concentraciones menores, hacia las paredes del recipiente y hacia arriba. Para verificar estos resultados, se aislaron todas las paredes del contenedor, excepto la base del mismo,



para provocar que el calor se retire en ese sentido y acentuar más el movimiento de las sales hacia arriba, si es que el movimiento se debe al potencial térmico.

Recipiente aislado térmicamente

Se utilizó unicel excepto la parte inferior de mismo, se colocaron los termopares y se introdujo al congelador a las temperaturas programadas (-10, -20 y -30°C).



Figura 66 Aislamiento excepto inferior del contenedor

Después de 18 horas, con una temperatura de -10°C, se retiró el recipiente del congelador, como puede verse, la parte superior no se solidificó, por lo que se disminuyó la temperatura a -20°C y se procedió al análisis realizando todos los tipos de cortes para analizar las secciones.

Los análisis de salinidad obtenidos para el corte tipo A en los experimentos fueron:

| Ā | |
|---|--|
| В | |
| С | |

| Región de toma | Resultado | Resultado | Resultado |
|----------------|-----------|-----------|-----------|
| de muestra | 1 (g/l) | 2 (g/l) | 3 (g/l) |
| Sin congelar | 127 | 125.86 | 123.46 |
| A | 43 | 42.38 | 41.56 |
| В | 12 | 15.47 | 18.28 |
| С | 8 | 3.65 | 5.46 |

Se obtuvo para un nivel de confianza de los datos del 95%:



| Región de toma | Resultado | Resultado | Resultado |
|----------------|-----------|-----------|-----------|
| de muestra | 1 (g/l) | 2 (g/l) | 3 (g/l) |
| Sin congelar | 127 | 125.86 | 123.46 |
| A | 43 | 42.38 | 41.56 |
| В | 12 | 15.47 | 18.28 |
| С | 8 | 3.65 | 5.46 |

CAPITULO 6 DISEÑO EXPERIMENTAL



Figura 67 Salinidad en las regiones analizadas, recipiente rectangular, corte tipo A

Para las concentraciones en las regiones cuando se realizaron los cortes tipo B, podemos claramente analizar que ahora tienden hacia el centro del recipiente.



| Región de toma | Resultado | Resultado | Resultado |
|----------------|-----------|-----------|-----------|
| de muestra | 1 (g/l) | 2 (g/l) | 3 (g/l) |
| Sin congelar | 127 | 125.86 | 123.46 |
| A | 43 | 42.38 | 41.56 |
| В | 12 | 15.47 | 18.28 |
| С | 8 | 3.65 | 5.46 |



CAPITULO 6 DISEÑO EXPERIMENTAL

| Región de toma de muestra | Resultado 1 (g/l) | Resultado 2 (g/l) | Resultado 3 (g/l) |
|------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Sin congelar | 127 | 125.86 | 123.46 |
| A | 43 | 42.38 | 41.56 |
| В | 12 | 15.47 | 18.28 |
| С | 8 | 3.65 | 5.46 |

La Figura 68 se puede observar que la sal se desplaza en gran parte hacia el centro del contenedor, y como se ha visto anteriormente, la concentración en el agua sin congelar es muy alta, llegando casi a 160 g/l, que representa casi el 16% de sales en peso.



Figura 68 Distribución de sales cortes B, rectángulo aislado, -20°C.

Para el tipo de corte C, en donde se divide en 12 secciones el hielo formado, se obtuvo:

| | PARTE INFFRIOR | SUPERFICIE |
|---|-------------------|------------|
| Α | 14.32 | 82.5 |
| В | 19.25 | 95.43 |



| | PARTE | SUPERFICIE |
|---|----------|------------|
| | INFERIOR | |
| С | 12.35 | 108.92 |
| D | 13.63 | 82.46 |
| E | 10.25 | 84.37 |
| F | 13.35 | 88.67 |

CAPITULO 6 DISEÑO EXPERIMENTAL



Figura 69 Distribución de sales cortes C, recipiente rectangular aislado -20°C

Es notorio que la separación de las sales es mayor, la cual se encuentra en todos los casos, como se observa en la Figura 69 Distribución de sales cortes C, recipiente rectangular aislado -20oC, en la parte superior del contenedor.

El seccionamiento en forma concéntrica del recipiente, nos arrojó los siguientes



resultados en cuanto a salinidades:

| Región analizada | Resultado 1 (g/l) | Resultado 2 (g/l) | Resultado 3 (g/l) |
|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| A | 59.29 | 62.78 | 61.734 |
| В | 47.74 | 45.87 | 42.48 |
| С | 30.47 | 29.58 | 30.25 |
| D | 12.76 | 13.87 | 14.45 |
| Ε | 12.84 | 14.38 | 14.93 |



| RESUMEN | | | |
|---------|------------|----------|----------|
| | Exp. | | |
| Grupos | realizados | Promedio | Varianza |
| А | 3 | 61.27 | 3.20 |
| В | 3 | 45.363 | 7.10 |
| С | 3 | 30.1 | 0.21 |
| D | 3 | 13.69 | 0.73 |
| E | 3 | 14.05 | 1.17 |
| F | 3 | 9.84 | 2.23 |



Figura 70 Salinidades corte tipo D para rectángulo aislado

Una vez concluido el análisis de cada tipo de corte con esta configuración aislando el contenedor promoviendo un potencial de temperaturas ascendente, se procedió a verificar como afecta a los resultados la velocidad de congelación, por lo que se procedió a repetir los experimentos, disminuyendo la temperatura a -30°C. Aquí los resultados obtenidos:



CAPITULO 6 DISEÑO EXPERIMENTAL

Para el corte tipo A:

| Región de toma de muestra | Resultado 1 (g/l) | Resultado 2 (g/l) | Resultado 3 (g/l) |
|------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Sin congelar | 127 | 125.86 | 123.46 |
| A | 43 | 42.38 | 41.56 |
| В | 12 | 15.47 | 18.28 |
| С | 8 | 3.65 | 5.46 |

| Grupos | Exp. realizados | Promedio | Varianza |
|--------------|-----------------|----------|----------|
| Sin congelar | 3 | 68.57 | 13.35 |
| А | 3 | 20.5 | 2.08 |
| В | 3 | 15.13 | 14.46 |
| С | 3 | 8.30 | 1.24 |



La grafica anterior muestra los promedios de los resultados de los tres experimentos con un corte horizontal, y la linea que muestra mayor salinidad es la del agua sin congelar que se encotró en el recipiente. La gráfica de abajo nos presenta es el promedio de los experimentos:







Como puede observarse, los resultados son muy similares a los obtenidos a -20°C, aunque no se logró el mismo grado de puresa. Resultados parecidos se presentaron para todos los cortes realizados.



Figura 71 Salinidades para el corte tipo B a -30°C





PARTE INFERIOR
SUPERFICIE





Figura 73 Gráfico para análisis de salinidades corte tipo D a -30°C





Figura 74 Cortes A y B para recipiente rectangular aislado

Recipiente cilíndrico

La variación de temperaturas durante la congelación del agua de mar realizada en recipientes rectangulares, así como los tipos de corte realizados una vez terminado el proceso, se repitió con los recipientes cilíndricos mostrados en la Figura 75.



Figura 75 Recipientes cilíndricos



Se procedió después a repetir los dos tipos de pruebas, es decir, primero sin recubrimiento, a dos diferentes temperaturas, realizando los cortes del mismo tipo que los mencionados en la Figura 76 en recipientes cilíndricos. Una vez realizada toda esta serie y repeticiones del experimento, se pasó a la prueba con recubrimiento de los contenedores, de la misma manera se procedió a realizar los cortes y analizar los resultados de salinidades, obteniéndose los resultados siguientes:



Figura 76 Salinidades para cortes tipo B y C a -30°C



Figura 77 Salinidades con cortes tipo D a -30°C



acuerdo al análisis de los resultados, es evidente que tanto las formas y los tamaños de los reactores afectan a la difusión. Mientras más grande sea el recipiente, se han obtenido mayores migraciones de las sales al parecer hacia la parte que es enfriada más tardíamente. Por otro lado, también se han obtenido áreas más puras cuando los recipientes son de forma cuadrada o rectangular.

Dado el último experimento es probable que a menores temperaturas puedan encontrarse más focalizadas las sales en ciertos puntos de la misma, al parecer, en la superficie del recipiente.

Se observa que la sal se mueve de abajo hacia arriba y de adentro hacia afuera para cualquier tipo de recipiente.

Al parecer, aun bloqueando las paredes excepto la inferior, sucede lo mismo, ya que no ha sido posible congelar el total de agua dada la falta de potencia del congelador, pero se ha encontrado que el agua no congelada contiene la mayoría de las sales.

Por la experimentación anterior en las cuales se observan la difusión hacia puntos no determinados cuando se disminuye la cinética de congelación, se hace evidentemente necesaria la creación de un potencial termodinámico, que permita una difusión hacia puntos concretos. Se observó que la migración salina, es en parte función de la velocidad a la cual se llevaba a cabo la congelación.





Figura 78 Fotografía a las 23 hr de congelación

6.3 Validación del modelo

A partir del modelo teórico propuesto de ha diseñado el experimento para comprobar la validéz del mismo, se adaptó un cilindro de forma horizontal, aislado de tal manera que sólo se permita la liberación de calor de un lado del cilindro, ya que el modelo dentro del cual se adaptaron los termopares y electrodos para dar seguimiento continuo a la temperatura y la salinidad durante la congelación.







φ

Figura 79 Cilindro aislado

Los resultados obtenidos hasta el momento son muy alentadores, ya que se ha conseguido observar el avance de la interfase sólido-liquido como se predice en el modelo, así mismo la obtención de hielo practicamente sin sales y una salmuera alta en concentración salina. I recipiente cilíndrico ha sido aislado con un material de aproximadamente 1.5 cm de grosor, dado que en los primeros resultados se verificó que el aislamiento no era suficiente, se recurrió a duplicar el grosor.





Figura 80 Distribución de termopares



6.4 Experimentos con aislamiento térmico

En el primer experimento realizado se congeló ³/₄ partes de la capacidad de los 4 recipientes mencionadas en la sección de equipo y materiales. Se adicionaron aproximadamente, 7.5 litros de agua y se fijó el congelador una temperatura de - 30°C, con una concentración de 25g/L. Desgraciadamente los recipientes permanecieron en el congelador durante 6 días y el agua no llegó a congelarse en su totalidad, especialmente el reactor vertical. Se anexan las curvas de temperatura y la salinidad obtenida en el reactor horizontal



Figura 81 Aislamiento térmico en el cilindro





Figura 82 Curva de temperaturas aislamiento reactor horizontal.



Figura 83 Salinidades en reactor horizontal con aislamiento total (gr/L)



Las salinidades pertenecen a los cortes realizados de izquierda a derecha del reactor horizontal, es decir, la salinidad de 10.42 g/L, se encontró del lado derecho del cilindro



6.5 Resultados del experimento sin aislamiento térmico.

Como se mencionó anteriormente, dado que no fue posible por la potencia del congelador llevar al cambio de fase toda el agua de los recipientes, se decidió disminuir la cantidad de agua en cada reactor. El resto de los experimentos contienen también aproximadamente 4 litros de agua con todos con 35 g/l de cloruro de sodio.



Figura 84 Curvas de temperatura reactor horizontal no aislado a -30 grados.

12,62 20,5 24,92 27,31 33,57 37,71 33,66 28,75 23,88 12,49 18,73 Chn 101 102 103 118 105 106 107 120 108 109 110 **GRAMOS SAL/LITRO** 4 5 6 7 8 9 10 11 2 3 18,73 12,62 20,5 24,92 27,31 33,57 37,71 33,66 28,75 23,88 12,49 Series1 FRAGMENTO ANALIZADO

Tabla 11 Sensores y la salinidad obtenida al final en esa área



Figura 85 Salinidades reactor horizontal, 30°c no aislado. (g/L)





Figura 86 Curva de temperaturas, sin aislamiento en recipiente vertical a -30°C.



Figura 87 Salinidades en recipiente vertical sin aislamiento térmico a -30°C.



Figura 88 Aspecto hielo congelado, experimento sin recubrimiento a -30°C

⁵ 12.22 es la salinidad de la parte baja del cilindro



 $^{^4\,}$ Se grafica tiempo vs. Temperatura en °C



Figura 90 Curvas de temperaturas a 19°C reactor horizontal



Figura 89 Sensores y la salinidad obtenida al final en esa área 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 Distribución de sensores







Figura 92 Curvas de temperatura del reactor vertical sin aislamiento a 19°C. Se grafica tiempo vs. Temperatura



Figura 91 Salinidades del experimento vertical, 19°C, sin aislamiento





Figura 93 Curvas de temperatura el reactor horizontal sin aislamiento con 9°C

| 21,19 | 25,96 | 30,18 | 29,71 | 33,63 | 38,49 | 37,77 | 34,49 | 26,69 | 26,01 | 27,53 | 21,16 | 15,69 |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Ch1 | Ch2 | Ch3 | Ch4 | Ch20 | Ch5 | Ch17 | Ch6 | Ch7 | Ch8 | Ch9 | Ch10 | Ch19 |



Figura 94 Salinidades de recipiente horizontal, 9°C sin recubrimiento







Figura 95 Curvas de temperatura reactor vertical, sin aislamiento a 9°C





Figura 96 Salinidades recipiente vertical a 9°C sin aislamiento

| 11,34 | 17,61 | 14,72 | 22,05 | 19,81 | 35,38 |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Ch11 | Ch12 | Ch13 | Ch14 | Ch15 | Ch16 |





6.6 Experimento con aislamiento térmico inferior







Figura 98 Salinidades obtenidas. Recipiente horizontal, aislamiento inferior, -30°C





Figura 99 Aislamientos a diferentes paredes







Figura 100 Curvas de temperaturas del reactor vertical a -30°C con aislamiento térmico inferior



Figura 101 Salinidades del recipiente vertical, aislamiento inferior a -30°C

| 17,61 | 14,72 | 22,05 | 19,81 | 25,35 | 35,38 |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Ch11 | Ch12 | Ch13 | Ch14 | Ch15 | Ch16 |




Figura 102 Curvas de temperatura a -19°C en recipiente aislado inferior, horizontal

| 27,71 | 33,59 | 37,7 | 40,33 | 39,97 | 40,01 | 37,87 | 37,83 | 38,26 | 43,47 | 38,95 | 33,21 | 26,64 |
|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Ch 1 | Ch 2 | Ch 3 | Ch 4 | Ch 5 | Ch 17 | Ch 6 | Ch 18 | Ch 7 | Ch 8 | Ch 19 | Ch 9 | Ch 10 |





Figura 103 Salinidades en recipiente horizontal a 19°C aislante en parte inferior





Figura 104 Curvas de temperatura reactor vertical a -19°C recubrimiento inferior.

| 12,76 | 11,56 | 16,03 | 25,45 | 22,53 | 26,86 |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Ch 11 | Ch 12 | Ch 13 | Ch 14 | Ch 15 | Ch 16 |



Figura 105 Salinidades recipiente vertical, aislante inferior, -19°C





| 21,63 | 25,81 | 31,08 | 30,38 | 32,27 | 30,87 | 31,11 | 32,51 | 27,54 | 21,97 | 15,01 |
|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Chn 101 | Chn 102 | Chn 103 | Chn 120 | Chn 105 | Chn 117 | Chn 106 | Chn 107 | Chn 108 | Chn 109 | Chn 110 |
| | | | | | | | | | | |







| 15,83 | 10,68 | 21,54 | 18,9 | 16,08 | 14,26 | 14,28 |
|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Chn 111 | Chn 112 | Chn 113 | Chn 114 | Chn 115 | Chn 116 | Chn 119 |



Figura 108 Salinidades del cilindro vertical a 9°C con aislante térmico inferior





Chn 101 — Chn 102 — Chn 103 — Chn 120 — Chn 105 — Chn 106 Chn 117 — Chn 107 — Chn 108 — Chn 109 — Chn 118 — Chn 110

Figura 109 Curvas de temperaturas con recubrimiento superior en cilindro horizontal a -30°C

| 14,96 | 22,28 | 26,3 | 32,03 | 31,43 | 51,56 | 40,29 | 28,73 | 27,48 | 29,74 | 25,13 | 18,28 |
|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Chn | Chn | Chn | Chn | Chn | Chn | Chn | Chn | Chn | Chn | Chn | Chn |
| 101 | 102 | 103 | 120 | 105 | 106 | 117 | 107 | 108 | 109 | 118 | 110 |



Figura 110 Salinidades de cilindro horizontal con aislamiento superior a -30°C







Figura 112 Salinidaes en cilindro vertical con recubrimiento superior a -30°C



CAPITULO 6 DISEÑO EXPERIMENTAL

Se observa que cuando el sistema es afectado térmicamente en todos los sentidos, es decir cuando no se ha colocado ningún aislante térmico, la salinidad tiende a moverse hacia las partes centrales del sistema, excepto cuando la temperatura es menor, a 9 °C, la sal es expulsada hacia la superficie del recipiente vertical, esto indica que se ha permitido una separación mayor de las sales. También se observa que existe una mayor diferencia de concentraciones de sal en la superficie con respecto a las capas inferiores.

Al parecer cuando el frío entra en de la parte superior, la sal se dirige a las partes de arriba de los recipientes verticales pero los recipientes horizontales son afectados de tal manera que no se permite una difusión efectiva, pues las salinidades son más homogéneas.

El frio que entra en sentido contrario (de abajo hacia arriba) produce un efecto en el cuál se aprecia, aunque no tan definido como en el primer caso, una tendencia a mover hacia el centro del recipiente la mayoría de las sales.

En cuanto a la tasa de agua dulce producida está correlacionada con temperatura de congelación; La concentración de la solución y el área de superficie del recipiente de congelación parecen no afectan a la misma. La temperatura inicial de la solución no parece tener ningún efecto sobre la calidad de hielo.

Los resultados más relevantes se ilustran en las figuras y tabla siguiente: Cuando el sistema se aisló de manera que se igualaran las condiciones que requiere el modelo teórico propuesto, se obtuvieron aproximaciones tanto en tiempo, en avance de la



CAPITULO 6 DISEÑO EXPERIMENTAL

interfase, así como de difusión de las sales hacia la salmuera, específicamente cuando se congeló con una temperatura de -9°C.

En la Figura 114, puede observarse el avance de la interfase. En la tercera fotografía se puede apreciar que el calor empezó a escapar por el extremo opuesto a la cara no aislada, puesto que el aislante es de difícil colocación. Por otro lado, como se observa en la Tabla 12, se logró eliminar prácticamente el 75% de las sales en el hielo congelado, las cuales se desplazaron hacia la salmuera muy concentrada (314 g/l de sal), la cual no pudo congelarse.



Figura 113 Salinidad en el experimento empezando del lado más frio



CAPITULO 6 DISEÑO EXPERIMENTAL



Figura 114 Avance de la interfase

| Segmento analizado | Salinidad (g/l) | Gramos de sal | % de sal eliminado |
|--------------------|-----------------|---------------|--------------------|
| 1 | 8.35 | 3.9 | 88.8 |
| 2 | 8.9 | 4.2 | 88.0 |
| 3 | 9.27 | 4.4 | 87.5 |
| 4 | 9.98 | 4.7 | 86.6 |
| 5 | 10.86 | 5.1 | 85.4 |

Tabla 12 Sales expulsadas en el agua congelada



| Segmento analizado | Salinidad (g/l) | Gramos de sal | % de sal eliminado |
|--------------------|-----------------|---------------------------|--------------------|
| 6 | 11.17 | 5.3 | 85.0 |
| 7 | 12.28 | 5.8 | 83.5 |
| 8 | 14.79 | 7.0 | 80.1 |
| 9 | 17.17 | 8.1 | 76.9 |
| 10 | 22.5 | 10.6 | 69.7 |
| 11 | 33.05 | 15.6 | 55.6 |
| 12 | 29.45 | 13.9 | 60.4 |
| 13 | 26.14 | 12.3 | 64.9 |
| 14 | 28.14 | 13.2 | 62.2 |
| 15 | 27.97 | 13.2 | 62.4 |
| 16 | 28.42 | 13.4 | 61.8 |
| 17 | 314 | 147.8 | -322.2 |
| | | Total de sales expulsadas | 74.90% |

CAPITULO 6 DISEÑO EXPERIMENTAL

6.8 Refrigeración solar

En cuanto a la integración de refrigeración solar avanzado en el análisis de las diferentes tecnologías disponibles, específicamente las tecnologías térmicas solares, de absorción, y adsorción, en cuanto a eficiencias y costos. Aun cuando estas tecnologías difieren en estado de madurez técnica y comercial, cada una tiene sus aspectos positivos y negativos.

Aun así, es evidente que los sistemas eléctricos y termo mecánicos solares son más caros que los sistemas térmicos solares. La tecnología de absorción y adsorción son comparables en términos de rendimiento, pero en la actualidad un enfriador por adsorción es más caro que una máquina de absorción. Las celdas solares de los paneles fotovoltaicos varían en eficiencia y costo ampliamente, dependiendo del material y los métodos de manufactura usados en su fabricación. Su eficiencia es aproximadamente 15% a mitad de un día soleado y se han reportado eficiencias hasta de 10.3%, (Fanney et al. 2001) y los precios varían enormemente. La refrigeración solar térmica utiliza la radiación solar y el tipo más utilizado usa



CAPITULO 6 DISEÑO EXPERIMENTAL

colectores solares de platos planos, los colectores evacuados tienen menor perdida de calor y mejor funcionamiento a altas temperaturas. Los refrigerantes por absorción son los más frecuentemente adoptados para refrigeración solar. Requiere muy poca o nula energía eléctrica, son más pequeñas y con las mismas capacidades que las de adsorción. Además, la fluidez de los absorbentes da mayor flexibilidad para realizar más pequeñas y eficientes máquinas. (Kim & Infante Ferreira 2008), por lo que creemos que estos sistemas son los ideales para nuestros propósitos.

Por otro lado, se ha iniciado la experimentación con energía solar. Se ha optado por utilizar el equipo que ha desarrollado el Doctor Wilfrido Rivera Gómez Franco del Instituto de Energías Renovables de la Universidad Nacional Autónoma de México, utilizando nitrato de litio-amoniaco con concentrador solar cilíndrico parabólico compuesto.

Descripción del equipo

El sistema experimental es un refrigerador solar intermitente (RSI). Se localiza en la plataforma solar ubicada en el IER de la UNAM, en el municipio de Temixco, en el estado de Morelos. Este sistema opera bajo un ciclo de refrigeración por absorción intermitente; funciona con energía solar y utiliza como mezcla de trabajo NH₃-LiNO₃ (NH₃ como refrigerante y LiNO₃ como absorbente).



CAPITULO 6 DISEÑO EXPERIMENTAL



Figura 115 Sistema de refrigeración solar (Moreno Quintanar & Rivera Gómez Franco 2010)

Los componentes principales que integran al refrigerador solar intermitente son:

- Concentrador Parabólico Compuesto (CPC)
- Tubo receptor Generador /Absorbedor (GEN/ABS)
- Condensador (CO)
- Tanque de almacenamiento para el refrigerante líquido (TA)
- Válvula de expansión (VE)
- Evaporador (EV)



CAPITULO 6 DISEÑO EXPERIMENTAL



La congelación de agua de mar en este sistema sería ideal para lograr aislar la salmuera en el centro de los cilindros, por las temperaturas alcanzadas por el sistema. Lo que pretendemos en congelar la mayor parte del volumen para la fácil separación.

Consiste en un concentrador del tipo parabólico compuesto (CPC) que concentra y refleja los rayos solares incidentes sobre su superficie reflectora hacia el foco, donde se localiza el tubo receptor que contiene la mezcla.

El generador puede desempeñar dos funciones, *Generador*, si se encuentra en la etapa de generación/condensación, cuando recibe la energía concentrada por el CPC y la transfiere a la mezcla, que aumenta su presión y temperatura hasta saturarse, iniciándose la ebullición del refrigerante.



CAPITULO 6 DISEÑO EXPERIMENTAL

También puede funcionar como *absorbedor*, cuando se encuentra en la etapa de evaporación/absorción, cuando la temperatura y la presión son bajas en su interior (cercanas a 1 bar), favoreciendo la absorción del refrigerante proveniente del evaporador, en la mezcla.



Figura 116 CPC y tubo receptor

El condensador es un serpentín sumergido en agua, que funciona como intercambiador de calor con cambio de fase. El refrigerante ingresa en el extremo superior durante la etapa de generación/absorción, cediendo calor al agua, por lo que empieza a condensarse, descendiendo hasta el inferior de un tanque de almacenamiento, donde se mantiene hasta ser utilizado en la siente etapa de evaporación, donde el refrigerante es extraído utilizando una válvula de expansión, que prácticamente separa las zonas de baja y alta presión, provocando el fenómeno de refrigeración.



CAPITULO 6 DISEÑO EXPERIMENTAL

Por la parte inferior del evaporador ingresa refrigerante liquido-vapor a una temperatura menor que la del fluido que se encuentra dentro de los tubos, absorbiendo el calor ocasionando una disminución en la temperatura de dicha sustancia.



Figura 117 Condensador dentro del tanque para enfriamiento y válvula de expansión



CAPITULO 6 DISEÑO EXPERIMENTAL



Figura 118 Evaporador

Experimentación.

La primera experiencia que se realizó se congeló agua del dulce, el 16 y 17 de junio del 2016 a las 9:36 am para la generación del refrigerante (NH₃), obteniéndose aproximadamente 5.5 litros de amoniaco. La gráfica mostrada en



Figura 119 Gráfico Temperaturas e irradiancia durante la generación de amoniaco





El día 18 de junio se por la noche (9:55 pm) se inició el proceso de evaporación. En la gráfica siguiente se observa e algunas presiones y temperaturas se observan en la Figura 121. Como se puede analizar, las presiones en la entrada al tanque de



Figura 121 Evolución de la presión y temperatura experimento agua dulce condensación y a la salida del evaporador, en el tanque se logró congelar



CAPITULO 6 DISEÑO EXPERIMENTAL

aproximadamente el 50% del total del volumen depositado. En la segunda prueba se congelo el 100% del agua.

El segundo experimento realizado se llevó a cabo tres cilindros con agua al 3.5% de concentración salina además del resto con agua dulce. Como puede observarse en Figura 122, aun cuando las temperaturas a la entrada del evaporador fueron de hasta -10°C en gran parte de la prueba, dada la disminución del punto de congelación de la solución, dada la concentración de la misma no permitió la congelación del agua salada.



Figura 122 Evolución de presión y temperatura en experimento con agua de mar Creemos que, si disminuimos la carga de agua en el interior de la cámara, utilizando toda la potencia generada, se podría llegar a la congelación.



CAPITULO 6 DISEÑO EXPERIMENTAL



Figura 123 Hielo obtenido en las pruebas



RECOMENDACIONES

RECOMENDACIONES

Poligeneración

La Figura 124, presenta un diagrama en donde se incorpora el calentamiento solar a un ciclo de sorción para la congelación de agua de mar para obtener su desalinización, en donde se muestra una propuesta de utilización del agua congelada, tanto para aire acondicionado como para enfriamiento de alimentos.



Figura 124 Sistema de congelación/fusión de agua de mar para su desalinización utilizando energía solar térmica

En el "*desorbedor/absorbedor*", se aloja el cloruro de bario que "absorbe" a una temperatura T_A (25-35°C) los vapores de refrigerante producidos en el "*evaporador*" una vez realizada la evaporación endotérmica del líquido a la temperatura T_E (-5 a - 10 °C). El refrigerante es calentado desde T_E hasta T_A en donde se absorbe y se produce calor resultado de la síntesis exotérmica entre el absorbente y el gas. Luego



RECOMENDACIONES

sigue un proceso de generación en el cual el sólido es llevado desde la temperatura T_A hasta una temperatura de generación T_G (55-80°C), (recirculando agua calentada con un sistema de colectores solares) en el *"desorbedor/absorbedor"* a la cual ocurre la desorción endotérmica del refrigerante, seguido de un enfriamiento del refrigerante en el *"condensador"* desde la temperatura de generación T_G hasta la temperatura T_C, (25-30°C) donde tiene lugar la condensación exotérmica del vapor. El refrigerante en estado líquido se expande por medio de una válvula desde la presión de condensación P_C (10 a 12 bar) hasta la de evaporación P_E, (2-4 bar), enfriándose sensiblemente desde T_C hasta T_E, condición a la cual es evaporado, produciéndose en ese punto el efecto de enfriamiento que se utilizará para la congelación del agua de mar alojada en el *"cristalizador"*. Con respecto al sólido, después de desorber al vapor, se enfría desde T_G hasta T_A, disminuyendo su presión desde P_C hasta P_E = P_A, (presión de absorsión), punto donde se inicia de nuevo el ciclo.

Para la recuperación del agua potable que se encuentran forma de hielo, se propone un sistema de utilización que permite la recuperación de la energía en sus diferentes niveles durante el proceso de fusión, como para su aplicación en la conservación de alimentos y en la climatización de espacios.

Conservación de alimentos

En una primera etapa, se propone un sistema de recuperación del calor de fusión, tomando el calor necesario del contenido en los alimentos como frutas o legumbres, en las cuales se logrará su enfriamiento en un dominio de temperaturas entre 0 y 4°C. En este proceso el hielo se pone en contacto indirecto con los alimentos para



RECOMENDACIONES

aprovechar su calor y fundir y obtener el agua líquida en un dominio de temperaturas entre 7 y 10°C.

Climatización de espacios

Posteriormente, se propone utilizar el al agua fría producto de la fusión, en un circuito de enfriamiento para la climatización de espacios. El agua fría se hace circular al interior de un intercambiador del tipo radiador y se hace circular aire impulsado por un ventilador a través de este intercambiador provocando su enfriamiento a temperaturas cercanas entre 20 y 22°C, el cual se introduce al espacio a acondicionar.

Recuperación del agua potable

Al final de esta serie de procesos se obtendrá el agua pura, requiriéndose de un sistema de purificación para evitar cualquier tipo de contaminación. Todos los materiales y dispositivos que intervienen en este sistema de recuperación deberán de ser antioxidantes para grado de la industria alimentaria.

Como se puede observar, con un mismo costo unitario en energía para congelar el agua de mar, se podrá conservar alimentos y mantener espacios confortables. La potencia requerida para cada una de estas aplicaciones dependerá del contenido energético del calor de fusión y de los calores sensibles del agua fría.

Breve análisis económico de la propuesta

Las plantas de desalación de agua de mar, han sido en etapas de experimentación, particularmente en los años 70´s, escasamente reportaron costos de inversión y de



RECOMENDACIONES

producto terminado, en San Diego, CA., USA, (Henning 2011), un estudio preliminar menciona costos de \$0.45/m³ de agua desalada,

En 1982, una planta de desalación por congelación fue instalada en Arabia Saudita. (Khoshaim 1985). Consistía en 43,800 m² de colectores solares. Operaba con un ciclo de compresión de vapor con amoniaco, con absorción utilizando bromuro de litio para congelar. La capacidad del sistema era entre 48-178 m³/d con un consumo de energía de 108 kWh/m³. La planta cerró en 1989, al parecer porque no fue económicamente rentable.

En cuanto a la economía de estos sistemas combinados con la tecnología termo solar propuesta, no se cuenta con información sobra los costos de la operación, mantenimiento y reemplazos de refrigeradores solares para la producción de hielo. El mayor desarrollo del enfriamiento solar se ha orientado hacia la climatización de espacios, los cuales han llegado a un gran nivel de comercialización.

Los sistemas de enfriamiento solar han probado ser capaces de ahorrar energía en comparación con las soluciones estándar. La cantidad de ahorro depende fuertemente del diseño del sistema y operación.

El costo inicial es significativamente mayor que los sistemas convencionales, entre dos y cinco veces mayor, dependiendo de las condiciones locales, requerimientos de construcción, tamaño del sistema y por supuesto la solución técnica seleccionada.

En estudios recientes, el costo inicial total del sistema está en los rangos de 2000 € por kW_{cold} a 5000 € por kW_{cold} o aún mayor en casos particulares.



RECOMENDACIONES

El costo ahorrado durante la operación depende mucho de las condiciones locales:

- Altas cantidades de radiación solar conducen a altas ganancias del sistema solar
- Un periodo largo de enfriamiento conduce a un gran número horas de uso del sistema
- Otras cargas de calor como agua caliente sanitaria y/o calefacción del edificio aumentan la utilidad del sistema
- Altos precios de energía convencional hacen más competitiva la tecnología solar

Sin embargo, el costo inicial del sistema puede ser amortizado incluso en diez años o menos. Sin embargo, las empresas comerciales a menudo esperan un tiempo de amortización de cinco años o menos con el fin de justificar una inversión. Tales valores bajos sólo se realizan bajo condiciones muy especiales. (Henning 2011).

Sistemas híbridos

Otra propuesta interesante es la exploración de la utilización de la tecnología de manera híbrida, tanto combinada con otras tecnologías comerciales, como la ósmosis inversa, para reducir el gasto energético y, por otra parte, asegurar la pureza del agua.

La otra parte que se puede combinar es el uso de energías renovables junto con energía convencional. Por ejemplo, se puede bajar la temperatura hasta donde sea posible (como se logró en nuestra experimentación, a -20°C) y a partir de esa



RECOMENDACIONES

temperatura utilizar un congelador convencional, para llegar a la temperatura deseada (entre -10 y -15°C) hasta llegar a la congelación y concentración deseada.



CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

El presente trabajo ha sido el resultado de un continuo y extenso análisis bibliográfico sobre el estado del arte del método de desalación de agua de mar por medio de su congelación y de los fenómenos de transporte de calor y masa asociados a este proceso, que permitan mejorar la eficiencia de la separación de sales y demostrar su viabilidad técnica. Hasta el momento se ha demostrado la existencia de un número muy limitado de estudios teóricos y experimentales capaces de ofrecer una herramienta que permita el entendimiento del fenómeno y el posible control de las variables del proceso y obtener un mejor rendimiento de la extracción salina.

Con base a lo anterior en este estudio se propuso un modelo teórico simple unidimensional capaz de analizar el potencial termodinámico que permita el control de la difusión de sal durante el proceso de congelación/fusión, permitiendo con ello obtener un proceso de alto rendimiento que conduzca a una facilitar separación de salmuera de alta concentración y aumentar la producción de aguadulce.

Dado que el objetivo prioritario es el alto grado requerido sobre el control del proceso de la desalación del agua de mar, este modelo identifica el movimiento de la sal, con el fin de predecir si esta será o no "atrapada dentro del hielo". Por lo tanto, quedo demostrado que el potencial térmico aplicado al agua de agua de mar se ajusta de tal manera que el agua dulce se congela sólo cuando la sal ha sido "empujada" y expulsada a la salmuera formada al final de la migración. Esta es la principal ventaja que el modelo compara con otros presentados en la literatura. El



CONCLUSIONES

modelo propuesto permite evaluar una gran diversidad de propiedades de los elementos que intervienen en los intercambios de calor y masa, como propiedades del aire, a bajas temperaturas, tales como: la conductividad térmica, coeficiente de expansión volumétrica, viscosidad y coeficientes de transferencia de calor a convección natural a partir de los números adimensionales de Nusselt, Raleigh y Prandt. También en el caso de la solución, volumen desalado, molaridad, salinidad, densidad, viscosidad, conductividad térmica, difusividad sal-agua, coeficiente de expansión volumétrica y muy importante Tiempo de congelación para cada dx o volumen.

Se ha buscado que el modelo no sea muy complicado y no requiera de mucho tiempo para resolverse pero que refleje las características esenciales del problema físico de la congelación del agua de mar. Los resultados obtenidos a partir del análisis son adecuadamente compatibles, dadas las suposiciones que se han establecido para la simplificación del problema que nos planteamos. Se concluye en que la solución es bastante coherente con la naturaleza observada durante la experimentación y que el modelo teórico es suficientemente exacto para los fines prácticos.

A partir del modelo se han establecido tres requisitos para que la difusión de las sales sea apropiada:

1. Una evolución positiva de generación de hielo en el tiempo a través del espesor x en el tiempo, 2. Requisitos de alto valor de difusividad D y 3. Requerimientos de tiempo de difusión menores que los tiempos de congelación para obtener hielo casi libre de sales.



CONCLUSIONES

En cuanto al estudio experimental, cabe destacar la validación del modelo en el caso de un cilindro aislado térmicamente en todo el cuerpo a excepción de una sola cara a una temperatura de –9 °C, logrando separar un promedio del 74.9% de sales, concentrándose la sal en 0.47 litros de agua que no pudieron congelarse debido a la concentración de sales (314 g/L). En general, la sal se difunde hacia la superficie y hacia las paredes de cualquier recipiente, sin importar su forma, cuando no existe un aislamiento térmico. La difusión de sales es mejor cuando se utiliza una temperatura mayor durante el proceso de congelación y un recipiente de mayor tamaño, favoreciendo la difusión de sales, lo cual concuerda con datos publicados en la literatura.

Dentro de los objetivos de este trabajo doctoral se planteó la posibilidad de utilizar fuentes renovables de energía para el proceso de congelación, utilizándose para este fin, un refrigerador solar intermitente que opera con una solución amoniacal de nitrato de litio, desarrollado en el IER de la UNAM el cual aún no logró proporcionar la potencia necesaria para congelar la totalidad el agua, logrando congelar sólo aproximadamente el 10% del volumen total, dado el requerimiento de muy bajas temperaturas para lograr la congelación de ésta solución con la concentración de sal que presenta el agua de mar, por lo que se

propone continuar con la experimentación, realizando algunos ajustes.



BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

- Al-Karaghouli, A. & Kazmerski, L.L., 2013. Energy consumption and water production cost of conventional and renewable-energy-powered desalination processes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 24, pp.343–356.
- Alavian, V. et al., 2009. Water and Climate Change : Understanding the risks and making Climate-smart investment deCisions. *DC World Bank*, 2(November), p.174.
- Alexandratos, N. & Bruinsma, J., 2003. World agriculture: towards 2015/2030: an FAO perspective. *Land Use Policy*, 20(4), p.375.
- Ali, M.T., Fath, H.E.S. & Armstrong, P.R., 2011. A comprehensive techno-economical review of indirect solar desalination. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(8), pp.4187–4199. Available at: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032111002152 [Accessed September 4, 2014].
- Alkhudhiri, A., Darwish, N. & Hilal, N., 2012. Membrane distillation: A comprehensive review. *Desalination*, 287, pp.2–18. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2011.08.027.
- Allaf, K. et al., 2011. Drying diffusing model. In 6th International CIGR Technical Symposium Towards a Sustainable Food Chain: Food Process, Bioprocessing and Food Quality Management 2011,. Nantes, France: Elsevier B.V., p. 89672.
- Allaf, K., 1982. *Transfer phenomena and industrial applications* First., Lebano: Lebanese University, Faculty of Science.
- Almashabi, D., 2014. Saudis Start Production at World's Biggest Desalination Plant Bloomberg. Bloomberg. Available at: https://www.bloomberg.com/news/articles/2014-04-23/saudis-startproduction-at-world-s-biggest-desalination-plant [Accessed March 23, 2017].
- Anon, Salt Rejection by Sea Ice during Growth. Available at: http://wsbsmsu.ru/res/DictionaryAttachment/778/DOC_FILENAME/Lake Lewis 1970 brinicles.pdf [Accessed November 21, 2014].
- Anon, 1985. The international system of units (SI) in historical perspective, Paris, France.
- Atwood, J.G. & Goldstein, J., 1984. Measurements of Diffusion Coefficients in Liquids at Atmospheric and Elevated Pressure by the Chromatographic Broadening Technique. *J. Phys. Chem.*, 88(2),



BIBLIOGRAFÍA

pp.1875–1885.

- Baker, R.W., 2012. Membrane Technology and Applications,
- Blank, J.E., Tusel, G.F. & Nisanc, S., 2007. The real cost of desalted water and how to reduce it further.Desalination,205(1–3),pp.298–311.Availableat:http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916406013853 [Accessed September 24,2014].
- Braddock, R.J. & Marcy, J.E., 1987. Quality of Freeze Concentrated Orange Juice. *Journal of Food Science*, 52(1), pp.159–162.
- Buros, O.K., 2000. The ABCs of Desalting By., p.30.
- Carpenter, J.H. & Manella, M.E., 1973. Magnesium to chlorinity ratios in seawater. *Journal of Geophysical Research*, 78(18), p.3621.
- Castillo, B. & Pilatowsky, I., 2013. *Análisis técnico y económico del potencial de la aplicación de la tecnología de congelación para la desalación de agua de mar.* Universidad Nacional Autónoma de México.
- Cengel, Y. a. & Boles, M.E., 2011. Termodinamica Cengel 7th. *Termodinamica*, p.1456. Available at: http://www.mediafire.com/download/7a3idxrs2gxjbpu/Termodinamica+-+Cengel+7th.pdf.
- Chabarov, A. & Aider, M., 2014. Mathematical modeling and experimental validation of the mass transfer during unidirectional progressive cryoconcentration of skim milk. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 21, pp.151–159. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.ifset.2013.08.001.
- Chen, P., Chen, X.D. & Free, K.W., 1998. Experimental study on the spatial uniformity of solute inclusion in ice formed from falling film flows on a sub-cooled surface. *Journal of Food Engineering*, 39, pp.101–105.
- Cole, D.M. & Shapiro, L.H., 1998. Observations of brine drainage networks and microstructure of firstyear sea ice. *Journal of Geophysical Research*, 103(C10), p.21739.
- Cox, R.A., Culkin, F. & Riley, J.P., 1967. The electrical conductivity/chlorinity relationship in natural sea water. *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts*, 14(2), pp.203–220. Available at: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/001174716790006X.



Bahar, R., 2010. *Conversion of saline water to fresh water using air gap membrane distillation*. National University of Singapore.

BIBLIOGRAFÍA

Crank, J., 1977. The mathematics of diffusion. *Brunel University Uxbridge*, 4, pp.205–206.

- Curran, H.M., 1970. Water desalination by indirect freezing. *Desalination*, 7(3), pp.273–284. Available at: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916400802015 [Accessed September 24, 2014].
- El-Dessouky, H.T.H.T. & Ettouney, H.M.H.M., 2002. *Fundamentals of Salt Water Desalination*, Available at: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444508102500087.

Emery, K.O., 1990. Seawater: Its composition, properties and behaviour. *Marine Geology*, 95(2), p.156.

- Evans, R.H., 1969. Operation of sea water distillation plants. *American Water Works Association*, 61(12), pp.663–666. Available at: http://www.jstor.org/stable/41266062?seq=1#page_scan_tab_contents.
- Fabuss, B.M. & Korosi, A., 1967. Thermodynamic properties of sea water and its concentrates.Desalination,2(3),pp.271–278.Availableat:http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916400801113 [Accessed September 24, 2014].
- Fane, A.G., Schofield, R.W. & Fell, C.J.D., 1987. The efficient use of energy in membrane distillation.Desalination,64,pp.231–243.Availableat:http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0011916487900993.
- Fanney, a. H., Dougherty, B.P. & Davis, M.W., 2001. Measured Performance of Building Integrated Photovoltaic Panels. *Journal of Solar Energy Engineering*, 123(3), p.187.
- Fernández-Torquemada, Y., 2012. *Efectos de las variaciones de salinidad sobre angiospermas marinas y su aplicación a los vertidos de plantas desalinizadoras*. Universidad de Alicante. Available at: www.eltallerdigital.com.

Fischetti, M., 2007. Fresh from the sea. Scientific American, 297, pp.118–119.

- Fofonoff, N.P. & R.C., M.J., 1983. Algorithms for computation of fundamental properties of seawater. *Unesco technical papers in marine science*.
- Fournier, J., Grange, J.L. & Vergara, S., 1974. Water desalination by natural freezing. *Desalination*, 15(2), pp.167–175. Available at: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916400820809 [Accessed September 24, 2014].
- Frank Dreith, Raj M. Manglik, M.S., 2011. *Principles of Heat Transfer* seventh., United States: Cengagle Learning, Inc.



BIBLIOGRAFÍA

- Fujioka, R. et al., 2013. Application of progressive freeze-concentration for desalination. Desalination,319,pp.33–37.Availableat:http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916413001720 [Accessed September 24,2014].
- Fukui, K. & Maeda, K., 2002. Effects of crystal growth rate and heat and mass transfer on solute distribution. *Chemical Engineering Science*, 57(15), pp.3133–3140.
- Gao, W. & Shao, Y., 2009. Freeze concentration for removal of pharmaceutically active compounds in water. *Desalination*, 249(1), pp.398–402. Available at: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001191640900931X [Accessed September 8, 2014].
- Ghaffour, N., Missimer, T.M. & Amy, G.L., 2013. Technical review and evaluation of the economics of water desalination: Current and future challenges for better water supply sustainability. *Desalination*, 309, pp.197–207. Available at: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916412005723 [Accessed September 24, 2014].
- Gibson, W. et al., 1974. Spray freezer and pressurized counterwasher for freeze desalination. *Desalination*, 14(3), pp.249–262. Available at: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916400802581 [Accessed September 24, 2014].
- Gleeson, T. et al., 2012. Water balance of global aquifers revealed by groundwater footprint. *Nature*, 488(7410), pp.197–200.
- Grange, B.W., Viskanta, R. & Stevenson, W.H., 1976. Diffusion of heat and solutescraped surface freezer during freezing of salt solutions. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 19, pp.373–384.
- Granryd, E. & Melinder, A., 2005. Using property values of aqueous solutions and ice to estimate ice concentrations and enthalpies of ice slurries. *International Journal of Refrigeration*, 28(1), pp.13–19.
- Gu, W. et al., 2012. Sea ice desalination under the force of gravity in low temperature environments.Desalination,295,pp.11–15.Availableat:http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916412001737 [Accessed September 24,



BIBLIOGRAFÍA

2014].

Guevara, A. & Stabridis, O., 2008. Desalación mediante el uso de energías renovables: Una reflexión desde la perspectiva económica. In R. Márquez, ed. *Biblioteca Jurídica Virtual del Instituto de Investigaciones Jurídicas de la UNAM*. México, D.F., pp. 1–18.

GWI, 2008. IDA Worldwide Desalting Plant Inventory, Oxford, UK: Media Analytics LTD.

- Hahn, W.J., 1986. Chapter 2.5 Measurements and control in freeze—desalination plants. Desalination,59,pp.321–341.Availableat:http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0011916486900354 [Accessed September 24,2014].
- Halde, R., 1980. Concentration of impurities by progressive freezing. *Water Research*, 14(6), pp.575–580.
- Harned, H.S. & Benton B., O., 1943. *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions* First. A. C. S.Monograph, ed., New Haven, Connecticut: Reingold Publishing Corporation.
- Hayduk, W. & Laudie, H., 1974. Prediction of diffusion coefficients for nonelectrolytes in dilute aqueous solutions. *AIChE Journal*, 20(3), pp.611–615.
- Heist, J.A., 1981. No Title. , pp.97-105.
- Henning, H., 2011. Solar Air -Conditioning and Refr iger ation Solar Cooling Position Paper. , (October), pp.1–20.
- Holman, J.P., 1999. *Transferencia de calor.* Octava (pr. C. Fernández, ed., Madrid, España: McGRAW-HILL/INTERAMERICANA.
- Hutton, G., 2013. Global costs and benefits of reaching universal coverage of sanitation and drinkingwater supply. *Journal of Water and Health*, 11(1), pp.1–12.
- IDA Desalination, 2017. IDA Desalination Yearbook 2016-2017 Manual / Resource Page 7 1st ed., Oxford, UK: Media Analytics Ltd. Available at: https://www.paperturn.com/flipbook/id/globalwater-intelligence/ida-desalination-yearbook-2016-2017?pid=NzU7549#/7 [Accessed March 23, 2017].
- IEA, 2011. The IEA Model of Short-term Energy Security (MOSES) Primary Energy Sources and Secondary Fuels. , p.48.
- Johnson, D.W. et al., 1976. The exchange crystallization freeze desalination process. *Desalination*, 18(3), pp.231–240. Available at: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916400841156



BIBLIOGRAFÍA

[Accessed September 24, 2014].

- Johnson, W.E., 1979. Indirect freezing. *Desalination*, 31(1–3), pp.417–425. Available at: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916400885458 [Accessed September 24, 2014].
- Johnson, W.E., 1976. State of the art of freezing processes, their potential and future. *Desalination*, 19, pp.349–358.
- Julen, C.G., 2015. PROCESO DE DESALACION DE AGUA DE MAR MEDIANTE UN SISTEMA DE OSMOSIS INVERSA DE MUY ALTA CONVERSION EN TRES ETAPAS CON RECIRCULACION DE PERMEADO Y DOBLE SISTEMA DE RECUPERACION DE ENERGIA. Universidad del País Vasco.

Jungwirth, P., 2005. Brine Rejection from Freezing Salt Solutions : A Molecular Dynamics Study. , (111).

- Jungwirth, P., Vrbka, L. & Jungwirth, P., 2005. Brine rejection from freezing salt solutions: A molecular dynamics study. *Physical Review Letters*, 95(September), pp.1–4.
- Jusoh, M., Yunus, R.M. & Abu Hassan, M. a., 2009. Performance investigation on a new design for Progressive Freeze Concentration system. *Journal of Applied Sciences*, 9, pp.3171–3175.
- K. S. Spiegler, 1966. *Principles of desalination*, New York and London: Academic Press, Inc.
- Kalogirou, S., 2005. Seawater desalination using renewable energy sources. Progress in Energy andCombustionScience,31(3),pp.242–281.Availableat:http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360128505000146 [Accessed July 17, 2014].
- Kapembwa, M., Rodríguez-Pascual, M. & Lewis, A.E., 2014. Heat and Mass Transfer Effects on Ice Growth Mechanisms in Pure Water and Aqueous Solutions. *Crystal Growth & Design*, 14, pp.389–395. Available at: http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84891685277&partnerID=tZOtx3y1.
- Khoshaim, B.H., 1985. 200 M3/Day Solar Sea Water Desalination Pilot Plant. *Solar and Wind Technology*, 2(3–4), pp.173–182.
- Kim, D.S. & Infante Ferreira, C. a., 2008. Solar refrigeration options a state-of-the-art review. *International Journal of Refrigeration*, 31(1), pp.3–15.
- Kimura, S., Nakao, S.-I. & Shimatani, S.-I., 1987. Transport phenomena in membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, 33(3), pp.285–298.
- Koelzer, V., 1972. Desalting. Available at: http://www.osti.gov/geothermal/biblio/5217735 [Accessed March 22, 2017].



BIBLIOGRAFÍA

- Körber, C., Scheiwe, M.W. & Wollhöver, K., 1983. Solute polarization during planar freezing of aqueous salt solutions. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 26(8), pp.1241–1253.
- Krahn, W., Schwelger, G. & Lucas, K., 1983. Light scattering measurements of mutual diffusion coefficients in binary liquid mixtures. *J. Phys Chem*, (2), pp.4515–4519.

Kucera, J., 2014. Water from water First. S. Publishing, ed., Beverly, MA.

- Lawson, K.W. & Lloyd, D.R., 1997. Membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, 124(1), pp.1– 25. Available at: http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Reproduced+with+permissi on+of+the+copyright+owner.+Further+reproduction+prohibited+without+permission.#2%5 Cnhttp://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738896002360.
- Lee, K.P., Arnot, T.C. & Mattia, D., 2011. A review of reverse osmosis membrane materials for desalination Development to date and future potential. *Journal of Membrane Science*, 370(1–2), pp.1–22. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2010.12.036.
- Levin, R.L., 1981. The freezing of finite domain aqueous solutions: Solute redistribution. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 24(9), pp.1443–1455.
- Lorain, O. et al., 2001. Potential of freezing in wastewater treatment: Soluble pollutant applications. *Water Research*, 35, pp.541–547.
- Luo, C., Chen, W. & Han, W., 2010. Experimental study on factors affecting the quality of ice crystal during the freezing concentration for the brackish water. *Desalination*, 260(1–3), pp.231–238.
 Available at: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916410002304 [Accessed September 24, 2014].
- M.S. Rahman, M. Ahmed, X.D.C., 2007. Freezing-Melting Process in Liquid Food Concentration. In *Handbook of Food Preservation*. New York, NY 10016: CRC Press, pp. 667–690.
- Mandri, Y. et al., 2011. Parametric study of the sweating step in the seawater desalination process by indirect freezing. *Desalination*, 269(1–3), pp.142–147. Available at: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001191641000768X [Accessed September 24, 2014].
- Marshall, R.T., Goff, H.D. & Hartel, R.W., 1967. *The Freezing Process for desalting Saline Waters*, Washington, DC. 20402: U.S. Government Printing Office.
- Melinder, Å., 2007. Thermophysical Properties of Aqueous Solutions Used as Secondary Working



BIBLIOGRAFÍA

Fluids.

- Melinder, A. & Ignatowicz, M., 2015. Properties of seawater with ice slurry use in focus. *International Journal of Refrigeration*, 52, pp.51–58. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2014.12.022.
- Melinder, A. & Melinder, Å., 2007. *Thermophysical Properties of Aqueous Solutions Used as Secondary Working Fluids*. Royal Institute of Technology, KTH, Stockholm, Sweden.
- Miller, J.E., 2003. Review of water resources and desalination techniques. *Sand report*, (March), pp.1– 54. Available at: http://prod.sandia.gov/techlib/access-control.cgi/2003/030800.pdf.
- Millero, F.J. et al., 2008. The composition of Standard Seawater and the definition of the Reference-Composition Salinity Scale. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 55(1), pp.50–72.
- Millero, F.J., 1976. Thermodynamics of Seawater as a Multicomponent Electrolyte Solution, Part1. *Marine Science*, 3(4), p.496.
- Miyabe, K., 2011. Estimation of molecular diffusivity in aqueous solution of acetonitrile by the Wilke-Chang equation. *Journal of Separation Science*, 34(19), pp.2674–2679.
- Morris, A.W. & Riley, J.P., 1966. The bromide/chlorinity and sulphate/chlorinity ratio in sea water. *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts*, 13(4), pp.699–705. Available at: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0011747166906012.
- Müller-Krumbhaar, H., 1975. Diffusion theory for crystal growth at arbitrary solute concentration. *The Journal of Chemical Physics*, 63(1975), p.5131. Available at: http://link.aip.org/link/JCPSA6/v63/i12/p5131/s1&Agg=doi.
- Nebbia, G. & Nebbia, G., 1968. Early experiments on water desalination by freezing. , 5(I 968), pp.49– 54.
- OECD, 2012. ECD Environmental Outlook to 2050. The Consequences of Inaction, Paris, France.
- Ophir, A. & Gendel, A., 2007. Steam driven large multi effect MVC (SD MVC) desalination process for lower energy consumption and desalination costs. *Desalination*, 205(1–3), pp.224–230.

Orcutt, J.C., 1969. Nucleation and growth of ice crystals in secondary refrigerant freezing. *Desalination*, 7(1), pp.75–96. Available at: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916400802751 [Accessed September 24, 2014].



212
BIBLIOGRAFÍA

- Ouano, a C., 1972. Diffusion in Liquid Systems. I. A Simple and Fast Method of Measuring Diffusion Constants. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 11(2), pp.268–271. Available at: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/i160042a019.
- Pankratz, T., 2004. Desalination Technology Trends. , pp.1–6. Available at: https://www.twdb.texas.gov/publications/reports/numbered_reports/doc/R363/C2.pdf%5Cnhtt p://www.twdb.texas.gov/publications/reports/numbered_reports/doc/R363/main.pdf.
- Peñate, B. & García-Rodríguez, L., 2012. Current trends and future prospects in the design of seawater reverse osmosis desalination technology. *Desalination*, 284, pp.1–8. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2011.09.010.
- Postel, S.L., 2014. Entering an Era of Water Scarcity : The Challenges Ahead ENTERING AN ERA OF WATER SCARCITY : THE CHALLENGES AHEAD. , 10(August), pp.941–948.
- Qiblawey, H.M. & Banat, F., 2008. Solar thermal desalination technologies. *Desalination*, 220(1–3), pp.633–644.
- Qtaishat, M. et al., 2008. Heat and mass transfer analysis in direct contact membrane distillation. *Desalination*, 219(1–3), pp.272–292.
- RAE., 2017. Diccionario de la lengua español- Edición del Tricentenario. Available at: http://dle.rae.es/? [Accessed March 7, 2017].
- Rahman, M.S., Ahmed, M. & Chen, X.D., 2006. Freezing-Melting Process and Desalination: I. Review of the State-of-the-Art. *Separation & Purification Reviews*, 35(September 2005), pp.59–96.
- Rahman, M.S., Ahmed, M. & Chen, X.D., 2007. Freezing melting process and desalination: review of present status and future prospects. *International Journal of Nuclear Desalination*, 2(3), p.253. Available at: http://www.inderscience.com/link.php?id=13549.
- Reddy, S.T. et al., 2009. Investigating Factors That Affect Separation in a Eutectic Freeze Crystallisation Process. *Africa*, pp.649–655.
- Rice, W. & Chau, D.S.C., 1997. Freeze desalination using hydraulic refrigerant compressors. *Desalination*, 109(2), pp.157–164. Available at: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0011916497000611 [Accessed September 24, 2014].
- Riley, J.P. & Tongudai, M., 1967. The major cation/chlorinity ratios in sea water. *Chemical Geology*, 2, pp.263–269.

Robert C. Reid, John M. Prausnitz, B.E.P., 1987. The properties of gases and liquids Fourth. McGraw-



BIBLIOGRAFÍA

Hill, ed., New York, NY: McGraw-Hill.

Rodríguez, M. et al., 2000. A comparative study of reverse osmosis and freeze concentration for the removal of valeric acid from wastewaters. *Desalination*, 127, pp.1–11.

Rogers, G.F.C. & Mayhew, Y.R., 1995. Thermodynamic and Transport Properties of Fluids. , pp.1–28.

- Salamanca, M. & Schneider, W., 2004. Salinidad en los océanos. In Consejo Nacional del Libro y la Lectura, ed. *Biología Marina y Oceanografía. Conceptos y Procesos*. Chile, p. 149157.
- Sánchez, J. et al., 2011. Review: freeze concentration technology applied to dairy products. *Food science and technology international = Ciencia y tecnología de los alimentos internacional*, 17, pp.5–13.
- Savović, S. & Caldwell, J., 2003. Finite difference solution of one-dimensional Stefan problem with periodic boundary conditions. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 46, pp.2911–2916.
- Semiat, R. & City, T., 2000. Desalination : Present and Future. , 25(1), pp.54-65.
- Shapiro, J., 1961. Freezing-Out, a safe technique for concentration of dilute solutions. *Science*, 133, pp.2063–2064.
- Sharqawy, Mostafa H., Lienhard V, John H., Z.S.M., 2013. The thermophysical properties of seawater : A review of existing correlations and data.
- Sharqawy, M.H., 2013. New correlations for seawater and pure water thermal conductivity at different temperatures and salinities. *Desalination*, 313(2013), pp.97–104. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2012.12.010.
- Sharqawy, M.H., Lienhard V, J.H. & Zubair, S.M., 2011. Erratum to Thermophysical properties of seawater: A review of existing correlations and data. *Desalination and Water Treatment*, 29(1–3), pp.355–355.
- Shirai, Y. et al., 1998. Effect of seed ice on formation of tube ice with high purity for a freeze wastewater treatment system with a bubble-flow circulator. *Water Research*, 33, pp.1325–1329.
- Shone, R.D.C., 1987. The freeze desalination of mine waters *. J. S. At,. Inst. Min. Metal/, 87(4), pp.107– 112.
- Simon, P., 1998. *Tapped Out: The Coming World Crisis in Water and What We Can Do About It.*, Benford, MA: Welcome Rain Publishers.
- Snyder, A.E., 1962. Desalting water by freezing. *Scientific American*, 207(December), pp.41–47.



BIBLIOGRAFÍA

Spiegler, K.S. & El-Sayed, Y.M., 1994. A Desalination Primer, Balaban: Desalination Publications.

- Stejskal, E.O. & Tanner, J.E., 1965. Spin diffusion measurements: spin echoes in the presence of a timedependant field gradient. *The Journal of chemical physics*, 42(1), pp.288–292. Available at: papers://3a44b00c-3356-4f71-8e28-59fa753ece5f/Paper/p1878.
- Strathmann, H., 2004. *Ion-exchange membrane separation processes* First. Elsevier, ed., Amsterdam, The Netherlands ELSEVIER.

Stumm, W. & Morgan, J.J., 1995. Aquatic Chemistry. , p.1006.

- Taylor, P. et al., 2012. Desalination and Water Treatment Long term experience in the operation of nanofiltration pretreatment unit for seawater desalination at SWCC SWRO plant. *Desalination* and Water Treatment, (January 2015), pp.37–41. Available at: http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2012.718135.
- Terwilliger, J.P. & Dizio, S.F., 1970. Salt rejection phenomena in the freezing of saline solutions. *Chemical Engineering Science*, 25, pp.1331–1349.
- The National Research Council, 2004. *Review of the Desalination and Water Purification Technology Roadmap*,

Thompson, T.G. & Nelson, K.H., 1954. Desalting sea water by freezing, Washington, DC.

Thu, K. et al., 2009. Adsorption desalination: Theory & Experiments. Available at: http://scholarbank.nus.edu.sg/handle/10635/17729%5Cnhttp://www.scopus.com/inward/recor d.url?eid=2-s2.0-

59049101677&partnerID=40&md5=6fd24ab336a38513272dd46667320c33%5Cnhttp://www.s copus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-59049101677&partnerID=40&md5=db10b163e56dd.

- Tiwari, G.N., Singh, H.N. & Tripathi, R., 2003. Present status of solar distillation. *Solar Energy*, 75(5), pp.367–373.
- Uppström, L.R., 1974. The boron/chlorinity ratio of deep-sea water from the Pacific Ocean. *Deep-Sea Research and Oceanographic Abstracts*, 21(2), pp.161–162.

V.G. Smith, W.A.Tiller, and J.W.R., 1955. a Mathematical Analysis O F Solute Redistribution.

Valero, F. & Arbós, R., 2010. Desalination of brackish river water using Electrodialysis Reversal (EDR).
 Control of the THMs formation in the Barcelona (NE Spain) area. *Desalination*, 253(1–3), pp.170–174. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2009.11.011.

Vichnevetsky, R., 1968. A new stable computing method for the serial hybrid computer integration of



BIBLIOGRAFÍA

partial differential equations. AFIPS, Spring Joi(143).

- Voller, V. & Cross, M., 1981. Accurate solutions of moving boundary problems using the enthalpy method. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 24, pp.545–556.
- W. F. Weeks & Lofgren, G., 1967. The Effective Solute Distribution Coefficient During the Freezing of NaCl Solutions. U.S. Army Cold Regions Research and Engineering Laboratory, Hanover, N. H., U.S.A., p.20.
- Warner, T.B., 1971. Normal fluoride content of seawater. *Deep-Sea Research and Oceanographic Abstracts*, 18(12), pp.1255–1263.
- Weast, R.C., 1972. *CRC handbook of chemistry and physics*, Available at: http://wiki.phy.queensu.ca/PHYS106/images/8/82/CRC.pdf%5Cnpapers://df790107-00bb-4d1a-a7c1-3a1abd474f6d/Paper/p9499.

WHO, 2011. WHO guidelines for drinking-water quality. WHO chronicle, 38(3), pp.104–108.

- Widehem, P. & Cochet, N., 2003. Pseudomonas syringae as an ice nucleator Application to freezeconcentration. *Process Biochemistry*, 39(4), pp.405–410.
- Wiegandt, H. & Berg, R. Von, 1980. Myths about freeze desalting. *Desalination*, 33(July 1979), pp.287–297. Available at: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916400885719
 [Accessed October 13, 2014].
- Wilke, C.R. & Chang, P., 1955. Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. *AIChE Journal*, 1(2), pp.264–270.

Wollhöver, K. et al., 1985. Unidirectional freezing of binary aqueous solutions: an analysis of transient diffusion of heat and mass. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 28(4), pp.761–769.

- WWAP, 2012. *A primer on energy efficiency for municipal water and wastewater utilities*, Washington, DC.
- WWAP, 2003. Agua para todos, agua para la vida, Paris, France.
- WWAP, 2014. *Water: A shared responsibility.*, Paris, France. Available at: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25087522.
- WWAP,2009.WaterinaChangingWorld,Availableat:http://www.esajournals.org/doi/abs/10.1890/1051-0761(2001)011[1027:WIACW]2.0.CO;2.
- X. Gu, T. Suzuki, and O.M., 2005. Limiting Partition Coefficient in Progressive Freeze-concentration. *Food Engineering and Physical Properties Limiting*, 69(9), pp.478–487.



BIBLIOGRAFÍA

- Xie, L. et al., 2009. Study on sea ice desalination technology. *Desalination*, 245(1–3), pp.146–154.
 Available at: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916409003336 [Accessed
 September 24, 2014].
- Yao, L.S. & Prusia, J., 1989. *Advances in heat transfer: Melting and freezing*, United States: Academic Press, Inc.

Yousef, R.M. & Sakr, M.L., 2007. Desalination Technology Roadmap 2030. , (January), pp.0-60.

Yunus Cengel, A.G., 2011. Transferencia de Calor y Masa 4ta ed., Mc Graw Hill.

Zhang, Z. & Hartel, R.W., 1996. A multilayer freezer for freeze concentration of liquid milk. *Journal of Food Engineering*, 29, pp.23–38.



ANEXOS

ANEXOS

| | Nomenciatura | | |
|--------------------|---|--|--|
| x | Longitud específica (x axis) | т | |
| L_{f} | Calor latente de congelación | J/ kg | |
| Т | Temperatura | К | |
| h | Coeficiente de transferencia calor | W/ m K | |
| n | convectivo | | |
| arphi | Flujo de calor | W/ m ² | |
| k | Conductividad térmica | érmica W/ m K | |
| $ec{v}$ | Velocidad de difusión | m/ s | |
| D | Difusividad sal-agua | <i>m</i> ²/s | |
| l | Longitud | т | |
| v | Viscosidad cinemática | <i>m</i> ²/s | |
| S | Salinidad | Kg/m ³ | |
| Pr | Número de Prandtl Sin dimensión | | |
| Ra | Número de Raleigh Sin dimensión | | |
| Μ | Peso molecular g/mol | | |
| V _{wNaCl} | Volúmen molar m ³ mol | | |
| t | Tiempo s | | |
| Greek | | | |
| α | Difusividad térmica | nica m²/s | |
| ρ | Densidad | Kg/ m ³ | |
| β | Coeficiente volumétrico de expansión | Sin dimensión | |
| λ | Conductancia ionica, concentration cero | (A/cm ²))V/cm)(g-equiv/cm ³) | |
| n | Valencias del catión o anión | | |
| R | Constante de gas, 8.314 J/mol K | | |





| F | Faraday, 96,500 C/g-equiv | | |
|-------------|---------------------------|--|--|
| Sub-índices | | | |
| i | Interface sólido-líquido | | |
| S | Sal | | |
| b | Salmuera | | |
| fr | Congelación | | |
| œ | Infinito | | |
| w | Agua | | |
| с | Contenedor | | |
| air | Aire | | |
| ice | hielo | | |
| +,- | Anión, catión | | |
| cold | Sección hielo-aire | | |
| 0 | Condiciones Iniciales | | |

ANEXOS

El agua de mar: Propiedades y comportamiento

Los fenómenos involucrados durante el proceso de desalación por congelación son realmente muy diversos, dada la complejidad de su composición.

Ya de por sí las propiedades del agua son anómalas dada su estructura molecular, el efecto de las sales disueltas en diferentes proporciones según su procedencia las hace aún más.

Aun cuando desde 1820 Alexander Macet sugirió que la composición química del agua de mar varía de acuerdo al océano donde se tome la muestra, el "agua estándar"



ANEXOS

(Millero et al. 2008), (tomada de una región específica en el Norte del Atlántico), está compuesta por:

| SOLUTO | r | REFERENCIA |
|--------------------------|-----------|---|
| Mg ²⁺ | 0.06626 | (Carpenter & Manella 1973) |
| - | 0.06692 | (Cox et al. 1967) |
| | 0.06667 | (Riley & Tongudai 1967) |
| Ca ² | 0.02126 | (Cox et al. 1967) |
| | 0.02128 | (Riley & Tongudai 1967) |
| K⁺ | 0.0206 | (Cox et al. 1967) |
| | 0.0206 | (Riley & Tongudai 1967) |
| Sr ²⁺ | 0.00040 | (Cox et al. 1967) |
| | 0.00042 | (Riley & Tongudai 1967) |
| CI⁻ | 0.9989041 | Computada por la definición de clorinidad. (1/0.3285) |
| SO ²⁻⁴ | 0.1400 | (Morris & Riley 1966) |
| Br⁻ | 0.003473 | (Morris & Riley 1966) |
| F- | 0.000067 | (Warner 1971) |
| В | 0.000232 | (Uppström 1974) |

Tabla 13 Composición estándar del agua de mar.

Siendo r la masa del valor medido relacionado con la clorinidad, Cl. El valor de rCl [1/ (0,3285234 A_{Ag})-r_{Br}/A_{Br}]xA_{Cl}. El valor comúnmente encontrado de 0,99891 (por ejemplo, (Millero 1976) refleja el uso de un peso atómico más antiguo para la plata.

Es evidente que un análisis del proceso de la congelación es necesario conocer las propiedades fisicoquímicas del agua de mar, determinadas por su composición. Éstas propiedades han sido ampliamente divulgadas en la literatura, (Melinder & Ignatowicz 2015; Fabuss & Korosi 1967; Fofonoff & R.C. 1983; Sharqawy et al. 2011).

Hasta hace pocos años, la unidad para medir la salinidad en cualquier agua, era las unidades prácticas de salinidad (PSU), definida en 1978, la cual se encuentra a partir del conocimiento de la temperatura in situ de una muestra de agua de mar, la presión y la conductividad eléctrica, pero dicha medida no es exactamente igual a la



ANEXOS

fracción en masa de material disuelto en agua de mar, dado que algunos nutrientes, por ejemplo, el ácido sílico, no son buenos conductores de la electricidad, por lo que se cree ahora más conveniente para evaluar la densidad y otras propiedades termodinámicas del agua de mar, la salinidad absoluta (S_A), definid como la proporción de masa de material disuelto en agua de mar con respecto a la masa total de agua de mar, (Anon 1985).

Cualquier sustancia disuelta en un líquido tiene el efecto de incrementar la densidad del líquido. Mientras mayor sea la cantidad disuelta, mayor será el efecto. Otro importante efecto de las sustancias disueltas es la disminución del punto de congelación del líquido, porque la sal disuelta inhibe la tendencia de las moléculas del agua a formar grupos ordenados, así que la densidad es controlada por el efecto de la expansión térmica. La densidad del agua de mar incrementa con la caída de la temperatura al punto de congelación. Esto es una diferencia importante entre el agua de mar y el agua dulce y tiene un profundo efecto en la formación del hielo marino y en los procesos de corrientes oceánicas.





----- Temperatura de congelación ----- Temperatura de máxima densidad

Figura 125 Temperaturas de congelación y fusión y máxima densidad del agua líquida como función de la concentración de sales disueltas

A nivel mundial la salinidad del agua de mar puede presentar algunas variaciones según la latitud o la profundidad. (Emery 1990; Salamanca & Schneider 2004). En aguas profundas, la salinidad es mucho más estable y depende de la salinidad existente cuando se formó dicha masa de agua a diferencia de la salinidad en aguas superficiales, que en general depende del balance hídrico evaporación-precipitación. En aguas abiertas oscila poco, pero en zonas cerradas o áreas costeras con circulación restringida, pueden dominar las entradas de agua dulce (Ej.: Mar Báltico, Mar Negro, estuarios, etc.) o la evaporación (Ej.: Shark Bay en Australia, Mar Rojo, Mar Muerto, Mar Menor, etc.). Así, por ejemplo, en la zona occidental del Mar Mediterráneo se ha observado que la salinidad oscila generalmente entre 36 y 38 UPS, mientras que la cuenca oriental del Mediterráneo es más salina, alcanzando valores de entre 39.5 y 41 UPS. En mares más cerrados, como el Mar Rojo la salinidad puede llegar a ser de 40-41 UPS, mientras que en el Mar Menor actualmente oscila entre 42 y 47 UPS. Además, existen casos excepcionales, como el Mar Muerto, en el



ANEXOS

que se alcanzan salinidades de 340 g/L y en el que sólo sobreviven algunos microorganismos halófilos. (Fernández-Torquemada 2012).



Figura 126 Salinidad media superficial según Suckow et al, 1995)

