

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA

Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales

Departamento de Ingeniería Química y Nuclear



**ESTUDIO DE LA RECUPERACIÓN DE CROMO HEXAVALENTE
MEDIANTE UN REACTOR ELECTROQUÍMICO DE
COMPARTIMENTOS SEPARADOS POR SEPARADORES
CERÁMICOS**

TESIS DOCTORAL

Henry Reyes Pineda

Valencia, 2007

AGRADECIMIENTO

A Dios vaya mi gratitud divina por levantarme y no dejarme sólo en estos años de aventura, en los cuales he ido conociendo grandes amigos y personas que han aportado muchísimo en mi enriquecimiento personal: Valentín, mi tutor, guía y director, gracias por su confianza, paciencia y toda su colaboración; Dioni y Marien, gracias por ser tan especiales y hacer de este laboratorio mi segunda casa; María, Rafa, Virginia, Anna, Montse, Emma, María José, Antón, José Luis, Edu... y tantos otros que no son anónimos y que han estado ahí para darme un empujón y mucho ánimo.

Gracias a mi madre que desde el paraíso me ha iluminado y dado fuerzas para seguir en esta constante lucha...

Un agradecimiento enorme a todos mis hermanos que se encuentran en España: Javier, Carlos, José, Dubán Alfonso y Gustavo, que desde aquí me han apoyado incondicionalmente y que día a día estuvieron conmigo compartiendo las alegrías y contradicciones que se cruzaron en el camino... A mi sobrina Jadna Sharith y a Andrés Felipe, por estar siempre ahí cuando los necesito... A María Eugenia, Olga, Aleyda, Liliana, Alejandro, Johana, y a toda mi familia en Colombia por la paciencia y tolerancia que me han sabido tener.

Un cotidiano gracias a la vida por brindarme la oportunidad de descubrir nuevos horizontes y experiencias para crecer interiormente un poquitín más.

Mi lista de agradecimientos es infinita: A Dios, al destino, a la suerte, a la vida por brindarme de este mundo lo mejor: CARITO, la mujer que siempre quise tener y con la que me interesa cultivar "ese amor" entrañable que me provoca todos los instantes y que ha logrado inisistentemente hacerme despertar todos los días muy feliz al alentarme con sus frases tiernas, dulces y especiales llenas de ánimo, amor, alegría y felicidad.

Eterna Gratitud" para tí ¡ANMAGIBU!, amiga incondicional, llena de cualidades y virtudes.

Especial agradecimiento a la Universidad Autónoma de Manizales y a la Fundación Bancaja por el apoyo económico que recibí al comienzo de esta etapa.

ÍNDICE

CAPÍTULO I: OBJETIVOS	1
CAPÍTULO II: METALIZADO DE PLÁSTICOS	7
1. METALIZADO POR DEPOSICIÓN QUÍMICA DE NÍQUEL	9
1.1. FUENTES DE NÍQUEL	10
1.2. AGENTES REDUCTORES	10
1.3. AGENTES COMPLEJANTES	11
1.4. AGENTES ESTABILIZADORES O INHIBIDORES	12
1.5. PREPARACIÓN DE LOS SUSTRATOS	12
1.6. APLICACIONES INDUSTRIALES	14
2. METALIZADO DE PLÁSTICOS POR DEPOSICIÓN QUÍMICA DE NÍQUEL	16
2.1. MOLDEADO	18
2.2. PREMETALIZADO	19
2.2.1 Limpieza	19
2.2.2 Mordentado	19
2.2.3 Neutralización	23
2.2.4 Preactivado	23
2.2.5 Activado	24
2.2.6 Aceleración	26
2.2.7 Metalizado	26
2.3 METALIZADO ELECTROLÍTICO	27
3. PROBLEMÁTICA MEDIO AMBIENTAL DE LOS BAÑOS DE MORDENTADO	28
4. MÉTODOS DE TRATAMIENTO Y DE RECUPERACIÓN DE CROMO	30
4.1 MÉTODOS DE TRATAMIENTO	30

4.2. MÉTODOS DE TRATAMIENTO Y RECUPERACIÓN	31
5. BIBLIOGRAFÍA	33
CAPÍTULO III: CARACTERÍSTICAS DE LOS SEPARADORES CERÁMICOS	37
1. OBJETIVOS	39
2. UTILIZACIÓN DE SEPARADORES CERÁMICOS EN REACTORES ELECTROQUÍMICOS	39
3. CARACTERÍSTICAS DE LOS SEPARADORES CERÁMICOS UTILIZADOS	41
4. TRANSPORTE DE MATERIA DEBIDO A LA MIGRACIÓN, CONVECCIÓN Y DIFUSIÓN	48
4.1. TRANSPORTE POR MIGRACIÓN	49
4.2. TRANSPORTE POR CONVECCIÓN	55
4.3. TRANSPORTE POR DIFUSIÓN	56
5. CONCLUSIONES	58
6. BIBLIOGRAFÍA	59
CAPÍTULO IV: ESTUDIO DEL REACTOR ELECTROQUÍMICO DE COMPARTIMENTOS SEPARADOS	61
1. OBJETIVOS	63
2. INTRODUCCIÓN	63
2.1 MÉTODOS DE OPERACIÓN EN REACTORES ELECTROQUÍMICOS	63
2.1.1 Operación a potencial de electrodo constante (Modo Potenciostático)	64
2.1.2 Operación a intensidad constante (Modo Galvanostático)	64
2.1.3 Operación a voltaje de celda constante ($U_c = Cte$)	64
3. DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA ELECTROQUÍMICA	66

4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	68
4.1 MONTAJE EXPERIMENTAL	68
4.2 REACTIVOS Y DISOLUCIONES	70
4.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	70
4.4 ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA	72
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	74
5.1 EFECTO DE LA PRESIÓN DE FABRICACIÓN SOBRE EL COMPORTAMIENTO DE LOS SEPARADORES CERÁMICOS	77
5.1.1 Operación a voltaje de celda constante	77
5.1.2 Operación a intensidad constante	83
5.1.3 Efecto de la presión sobre el comportamiento de los separadores a voltaje de celda constante	91
5.1.4 Efecto de la presión sobre el comportamiento de los separadores a intensidad constante	99
5.2. EFECTO DEL CONTENIDO DE ALMIDÓN SOBRE EL COMPORTAMIENTO DE LOS SEPARADORES CERÁMICOS	107
5.2.1 Operación a voltaje de celda constante	107
5.2.2 Operación a intensidad constante	114
5.2.3 Efecto del contenido de almidón sobre el comportamiento de los separadores a voltaje constante	122
5.2.4 Efecto del contenido de almidón sobre el comportamiento de los separadores a intensidad constante	129
6. CONCLUSIONES	138
7. BIBLIOGRAFÍA	140
CAPÍTULO V: ESTUDIO DEL REACTOR ELECTROQUÍMICO A ESCALA PILOTO	143

1. OBJETIVOS	145
2. INTRODUCCIÓN	145
3. DISTRIBUCIÓN DE TIEMPOS DE RESIDENCIA (DTR)	146
3.1 FUNCIÓN DE DISTRIBUCIÓN DEL TIEMPO DE RESIDENCIA	149
3.1.1 Respuesta a una entrada impulso. Curvas <i>C</i> y <i>E</i>	149
3.2 MODELOS PARA FLUJO NO IDEAL	153
3.3 CONDICIONES DE CONTORNO	155
3.3.1 Condiciones de contorno en recipientes cerrados	156
3.3.2 Condiciones de contorno en recipientes abiertos	159
3.4. APLICACIÓN A REACTORES ELECTROQUÍMICOS	164
4. CONDICIONES EXPERIMENTALES	167
4.1 MONTAJE EXPERIMENTAL	167
4.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	172
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	175
5.1 DETERMINACIÓN DE LA DTR	175
5.1.1 Efecto del caudal sobre la distribución de tiempos de residencia	186
5.1.2 Efecto de los promotores de turbulencia sobre la distribución de tiempos de residencia	191
5.1.3 Coeficiente de dispersión y tiempo medio de residencia	192
5.2. APLICACIÓN DEL REACTOR PILOTO A LA REGENERACIÓN DE LOS BAÑOS DE MORDENTADO AGOTADOS	197
5.2.1 Operación a voltaje de constante. Reactor de dos compartimentos	200
5.2.2 Operación a intensidad constante. Reactor de tres compartimentos	206
6. CONCLUSIONES	215
7. BIBLIOGRAFÍA	217

CAPÍTULO V: CONCLUSIONES 221

LISTA DE SÍMBOLOS 227

RESÚMENES 233

CAPÍTULO I: OBJETIVOS

1. OBJETIVOS

El objetivo de la presente Tesis Doctoral es el estudio del comportamiento de varios separadores cerámicos fabricados a diferente presión y con diferente composición, que se utilizarán en un reactor electroquímico aplicado a la recuperación de cromo hexavalente procedente de los baños de mordentado de las industrias de metalizado de plásticos.

Mediante la recuperación de este metal se pretende por una parte conseguir minimizar la contaminación causada por los baños generados en la etapa de mordentado utilizados en los procesos de metalizados de plásticos, y por otra parte conseguir un ahorro de materias primas, ya que una vez recuperado el cromo podría utilizarse nuevamente en la etapa de mordentado.

En la **Figura I.1** se plantea de forma esquemática el desarrollo de la Tesis Doctoral indicándose los distintos capítulos que la componen. Los objetivos específicos que se pretenden en cada uno de estos capítulos se citan a continuación:

En el Capítulo II, “*Metalizado de Plásticos*”, se realiza un análisis del proceso de metalizado de plásticos por deposición química del níquel, resaltando la etapa de mordentado, cuyos baños, con elevado contenido en cromo hexavalente son objeto de tratamiento en esta Tesis. En el mismo Capítulo se describen los problemas medioambientales causados por los baños generados durante el mordentado, y se describen diferentes alternativas tecnológicas de tratamiento de los mencionados baños.

En el Capítulo III, “*Caracterización de los separadores cerámicos*”, se presentan las características de los separadores cerámicos utilizados, como son la porosidad, el diámetro de poro medio y la distribución porosimétrica, en función de la presión de fabricación de los separadores y de su composición. Estas propiedades influyen en los fenómenos de transferencia de materia por difusión, migración y convección a través del separador y por tanto influirá en el rendimiento del reactor electroquímico.

En el Capítulo IV, “*Estudio del reactor electroquímico de compartimentos separados*”, se evalúa el comportamiento del reactor electroquímico, utilizando los diversos separadores cerámicos fabricados a diferente presión y diferente composición. Para cada uno de los separadores se determina el grado de conversión X , el rendimiento eléctrico ϕ , la productividad específica η , el consumo energético E_S y el tiempo teórico necesario para conseguir un grado de conversión del 100 %, suponiendo un rendimiento eléctrico del 100%, t_{100} operando tanto a intensidad constante como a diferencia de potencial constante.

Una vez determinadas las condiciones óptimas de operación para la recuperación del metal y una vez seleccionado el separador más adecuado, en el Capítulo V, “*Estudio del reactor electroquímico a escala piloto*”, se estudia la recuperación del cromo hexavalente en un reactor electroquímico de compartimentos separados a escala piloto. Previamente a la aplicación del reactor piloto a la recuperación de cromo hexavalente, se estudiará la distribución de tiempos de residencia en dicho reactor utilizando varios promotores de turbulencia con el fin de encontrar la configuración más adecuada que garantice una correcta distribución de corriente. Asimismo, se desarrolla un modelo matemático sobre el comportamiento del reactor.

En el Capítulo VI, “*Conclusiones*”, se resume el trabajo desarrollado en esta Tesis Doctoral mediante las aportaciones originales que ha generado en el estudio de la recuperación del cromo hexavalente mediante un reactor electroquímico de compartimentos separados por separadores cerámicos fabricados a diferente presión y a diferente composición.

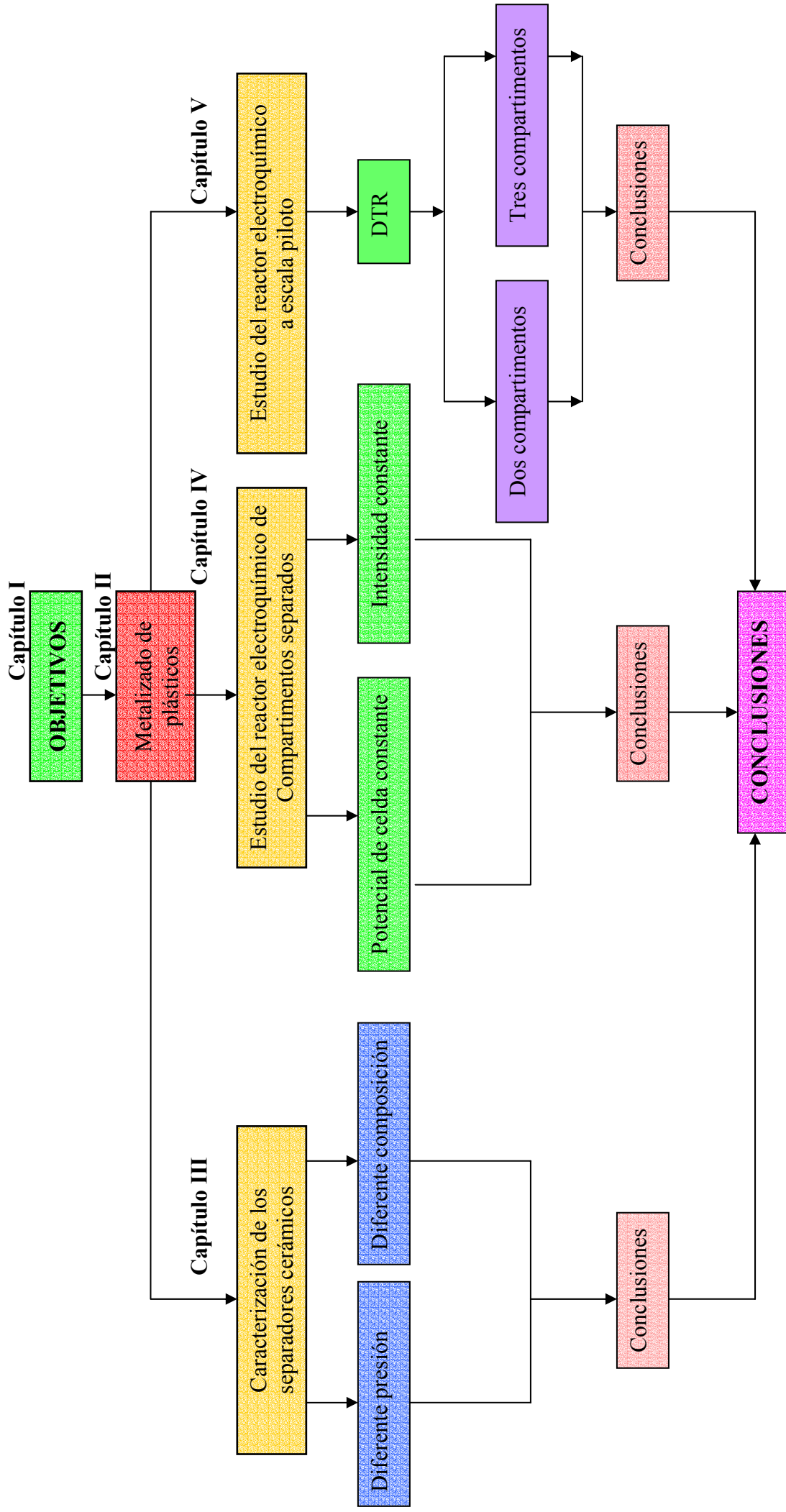


Figura I.1. Diagrama de flujo del desarrollo de la Tesis Doctoral.

CAPÍTULO II: METALIZADO DE PLÁSTICOS

CAPÍTULO II. METALIZADO DE PLÁSTICOS

1. METALIZADO POR DEPOSICIÓN QUÍMICA DE NÍQUEL

El término metalizado por deposición química fue empleado originariamente por Brenner y Ridell para describir un método de metalizado de metales con aleaciones de níquel o cobalto, sin el beneficio de una fuente de corriente eléctrica externa. Con el paso del tiempo, dicho término ha sido ampliado para describir cualquier proceso en el que se deposita continuamente un metal de una disolución acuosa.

En general, el metalizado por deposición química se caracteriza por una reducción selectiva de los iones metálicos sobre la superficie de un sustrato catalítico, que se encuentra sumergido en una disolución de dichos iones metálicos, mediante una deposición en continuo sobre dicho sustrato debido a la acción catalítica del mismo depósito. Puesto que es el mismo depósito el que cataliza la reacción de reducción, el término autocatalítico también es empleado para describir este proceso de metalizado [1].

La principal característica del metalizado autocatalítico del níquel es la dureza de los depósitos formados en comparación con los depósitos de níquel metalizado por imposición de corriente. Esta dureza se debe principalmente a la presencia del agente reductor, normalmente fósforo, en la estructura de los depósitos metálicos. Además para algunas aplicaciones, el metalizado autocatalítico es la única manera de recubrir con níquel ciertas partes de piezas, como el interior de los tubos, donde el metalizado electrolítico sería muy complicado de llevar a cabo.

El metalizado por deposición química de níquel requiere de un sustrato catalítico, por tanto, se da sólo sobre ciertas superficies específicas. La reacción de reducción empieza espontáneamente sobre ciertos metales, como son casi todos los metales del Grupo VIII de la tabla periódica (Fe, Co, Ni, Rh, Pd, Pt). El níquel, cobalto, paladio y el rodio son considerados catalíticamente activos.

La deposición química del níquel es actualmente el proceso catalítico de metalizado más importante. Las razones principales del uso generalizado del níquel

tanto en ámbitos industriales como comerciales se deben a las propiedades únicas de los depósitos formados. Las propiedades químicas y físicas de dichos depósitos dependen en gran medida de su composición, la cual es función de su formulación y de las condiciones de operación del baño. Normalmente, los baños de metalizado por deposición química de níquel contienen los siguientes integrantes:

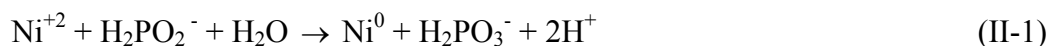
1.1. FUENTES DE NÍQUEL

La fuente idónea de cationes de níquel es el sulfato de níquel. Otras sales de dicho catión, como el cloruro de níquel o el acetato de níquel, se usan para aplicaciones muy limitadas. El anión cloruro puede actuar suprimiendo el metalizado del níquel cuando éste se emplea para recubrir el aluminio, o cuando el depósito de níquel formado se emplea como una capa protectora de aleaciones férricas en aplicaciones de corrosión. En lo que respecta al acetato de níquel, su coste es elevado en relación al sulfato de níquel, y además, su uso no representa ninguna ventaja respecto a este último.

1.2. AGENTES REDUCTORES

En la reducción química del níquel procedente de disoluciones acuosas se emplean principalmente cuatro agentes reductores: Hipofosfito sódico ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), Borohidruro sódico (NaBH_4), Borano dimetilamina ($(\text{CH}_3)_2\text{NHBH}_3$) e Hidrazina ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Todos son estructuralmente similares ya que contienen dos o más hidrógenos reactivos, y la reducción del níquel se basa en la deshidrogenación catalítica de ellos.

El depósito formado no sólo contiene níquel, sino que también está formado por cantidades de fósforo, boro o nitrógeno, dependiendo de cual sea el agente reductor empleado. Considerando al hipofosfito como el agente reductor empleado, la reacción global de deposición del níquel se puede expresar esquemáticamente de la siguiente forma:



Reacción Global:



Para que la reacción (II-2) se desarrolle, es necesaria la presencia del sustrato catalítico, que está formado por alguno de los metales del grupo (VIII), también conocidos como catalizadores de hidrogenación-deshidrogenación. Por tanto, la reducción de níquel está siempre acompañada por la evolución de hidrógeno gas.

La acumulación de cationes H^+ en el baño de metalizado, generados como producto de la reacción de metalizado (ecuación (II-3)), produce una disminución paulatina del pH, lo cual conlleva a una disminución de la velocidad de deposición del Ni^{+2} , así como una alteración de las propiedades y de la composición de los depósitos de Ni-P formados. Con el objeto de regular el pH de la disolución, se añaden agentes complejantes, que actúan como reguladores de pH, evitando que éste disminuya en la medida de lo posible. El rango de pH óptimo para el metalizado de un baño de ácido Ni-P debe estar comprendido entre 5 y 7.

1.3. AGENTES COMPLEJANTES

Los agentes complejantes usados en los procesos de metalizado por deposición química de níquel son principalmente los ácidos orgánicos o sus sales, entre ellos, y a modo de ejemplo, cabe citar el citrato, acetato, etilendiamina, etc. Las funciones de estos agentes complejantes son principalmente:

- Ejercer una acción de tampón que evita que la disminución del pH de la disolución sea demasiado rápida
- Dificultar la precipitación de las sales de níquel
- Reducir la concentración de iones de níquel libres en disolución

La presencia de los agentes complejantes en la disolución provoca una alteración de algunas de las propiedades elementales de los cationes de níquel, tales como el color, el potencial de reducción y la solubilidad.

La velocidad de deposición del níquel depende de la constante de estabilidad del complejo formado, de manera que cuanto mayor es dicha constante, menor es la velocidad de disociación del complejo, y consecuentemente, menor es la cantidad de níquel depositado. Agentes complejantes con constantes de estabilidad débiles producen mayores velocidades de deposición y depósitos de níquel con menor contenido en fósforo. Por tanto, la elección del agente complejante tiene un gran efecto sobre la reacción de metalizado.

1.4. AGENTES ESTABILIZADORES O INHIBIDORES

El baño para la deposición química de níquel puede operar en condiciones normales durante largos periodos de tiempo sin añadir estabilizadores, sin embargo puede descomponerse espontáneamente en cualquier momento. La descomposición del baño está normalmente precedida de burbujas de hidrógeno y la aparición de un precipitado negro finamente dividido en el seno de la disolución, que está formada por partículas de níquel así como de Ni-P o Ni-B, dependiendo de cual sea el agente reductor empleado.

Para evitar la descomposición del baño se utilizan agentes estabilizadores, que además también pueden desempeñar otras funciones como la de acelerar la velocidad de la reacción de deposición, o la de alterar el contenido en fósforo de los depósitos de níquel formados. Por tanto, antes de incorporar un agente estabilizador en la disolución de metalizado, es necesario determinar si éste afecta a la composición del depósito formado [1].

1.5. PREPARACIÓN DE LOS SUSTRATOS

El metalizado por deposición química se emplea sobre una gran variedad de sustratos, tanto metálicos como no metálicos, de características muy diferentes. Por tanto, no se puede establecer de manera general un protocolo de la preparación de la superficie a metalizar, sino que de acuerdo con el tipo de sustrato es necesario un tipo u otro de tratamiento.

Una característica importante de los sustratos metálicos es la fuerza de la unión que se produce entre el metal que se deposita y el propio sustrato metálico. Por lo tanto, para que la adhesión entre ambas partes sea elevada, es necesario una preparación de la superficie o sustrato antes del metalizado. Esta preparación consiste en la eliminación de los posibles contaminantes presentes en la superficie del sustrato metálico (polvo, suciedad, productos de corrosión, óxidos, etc.). Generalmente, la eliminación de estos contaminantes se lleva a cabo mediante la utilización de limpiadores alcalinos, cuya elección se realiza en base a los contaminantes a eliminar y al tipo de sustrato.

El metalizado por deposición química difiere de otro tipo de técnicas de metalizado, como el metalizado por imposición de corriente, en que es el propio sustrato el que inicia la reacción de reducción química. Muchos metales como el níquel, el acero y el aluminio se convierten en catalíticos en contacto con el baño de deposición química de níquel, mientras que otros metales, como el cobre son pasivos y requieren procesos de activado. Muchas superficies inicialmente activas pueden convertirse en pasivas por la presencia de contaminantes así como por la de capas de oxidación. Por este motivo, la preparación de la superficie metálica es tan importante en el metalizado por deposición química del níquel.

Otra razón que explica la necesidad de una cuidadosa selección del proceso de preparación del sustrato es que éste puede afectar significativamente a la porosidad del depósito metálico. Los residuos producidos por limpiadores alcalinos o antioxidantes pueden aumentar la porosidad del depósito de níquel, provocando la aparición de lugares pasivos sobre la superficie del sustrato en los que no se puede iniciar el proceso de metalizado por deposición química. En este sentido, se ha comprobado que los depósitos de níquel formados por deposición química son mucho más porosos que los depósitos de níquel formados mediante la imposición de corriente eléctrica.

Los sustratos de hierro y sus aleaciones, como el acero, son los más frecuentemente empleados en el metalizado por vía química. El níquel depositado químicamente imparte dureza, resistencia al desgaste, a la abrasión y a la corrosión, así como una mejor soldabilidad. Después del hierro, los sustratos de aluminio y sus

aleaciones, constituyen el grupo mayoritario de sustratos empleados en la deposición química del níquel.

Tal y como se ha mencionado anteriormente, el cobre y sus aleaciones, no son catalíticamente activos a la deposición del níquel por vía química. Para convertir estos sustratos de cobre en catalíticos se emplean diferentes métodos como son poner en contacto eléctrico el cobre y metales activos (acero o aluminio), o bien sumergir el sustrato de cobre en una disolución de cloruro de paladio.

Otros metales y aleaciones empleados con relativa frecuencia para su metalizado por deposición química de níquel son el magnesio, berilio, titanio y el zinc. Por lo que respecta a los sustratos no metálicos, la base para obtener una buena adhesión entre dichos sustratos y el níquel, es el desarrollo de una buena topografía en la superficie del depósito mediante tratamientos químicos y mecánicos.

1.6. APLICACIONES INDUSTRIALES

Las buenas características físicas de los depósitos de níquel formados por vía química, tales como la dureza, la resistencia al desgaste, uniformidad del depósito, resistencia a la corrosión, así como la capacidad del níquel para metalizar materiales no conductores, hacen que estos recubrimientos sean idóneos para muchas aplicaciones en ingeniería [1].

Consecuentemente, los recubrimientos de níquel depositado químicamente son usados como una barrera contra el desgaste, la abrasión y la corrosión, que actualmente es uno de los mayores problemas industriales. Además, su capacidad única para metalizar materiales no conductores como el vidrio, cerámica, plástico y grafito, ha hecho de este tipo de recubrimiento una alternativa eficaz para resolver problemas industriales compitiendo con aleaciones mucho más caras.

Los baños de metalizado por deposición química de níquel se emplean en las siguientes aplicaciones de ingeniería:

- industria automotriz [2]: para evitar problemas relacionados con la corrosión en los carburadores cuando se emplean combustibles con mezclas de alcohol y gasolina
- industria aeroespacial [3]: se emplea en el metalizado de piezas hechas fundamentalmente de aluminio que se encuentran formando parte de motores, turbinas y hélices de compresores, como protección contra el ambiente corrosivo al que están continuamente expuestas
- industria alimenticia: donde se emplean productos como el cloruro sódico o ácidos como el acético o el cítrico, junto a elevadas temperaturas y ambientes cargados de humedad. En estas condiciones, la corrosión, el desgaste o la abrasión, son fenómenos habituales en las piezas, en las que tradicionalmente se ha realizado un metalizado con cromo. En este contexto, el metalizado por deposición química de níquel es una alternativa relativamente barata y eficaz frente al metalizado con cromo debido a su mayor resistencia a la corrosión y a su habilidad para cubrir partes complejas.

Otras aplicaciones importantes son la industria química, en la producción de gasolina y aceites, en la minería, en aplicaciones militares, etc. En todos estos campos el metalizado por deposición química de níquel se emplea para evitar problemas relacionados con la corrosión.

Sin embargo su uso más generalizado se da en aplicaciones electrónicas [3-5] (radioelectrónica, microelectrónica, ingeniería informática) debido a las excelentes características que presentan los depósitos formados por lo que respecta a la soldabilidad, conductividad, protección contra la corrosión, receptividad a la soldadura con latón y también debido a que actúan retardando la migración de los metales preciosos. Las áreas típicas donde se emplea el metalizado de níquel por vía química son la fabricación de componentes electrónicos, de circuitos impresos [2], de circuitos híbridos cerámicos, de conectores metálicos y plásticos de los discos de memoria de los ordenadores, etc.

2. METALIZADO DE PLÁSTICOS POR DEPOSICIÓN QUÍMICA DE NÍQUEL

La principal diferencia entre los sustratos metálicos y los no metálicos para la deposición química del níquel reside en la naturaleza de la unión entre el sustrato y el recubrimiento metálico. La adhesión entre el metal a recubrir y el que se deposita, es de naturaleza atómica, mientras que cuando el sustrato no es metálico, dicha adhesión es solo mecánica. Por tanto, para obtener una buena unión metal-sustrato no metálico, será necesario someter la pieza a tratamientos químicos y mecánicos. Como las superficies no metálicas, orgánicas e inorgánicas, carecen de propiedades catalíticas, requieren de tratamientos de activado para convertirlas en catalíticas.

El principal objetivo de metalizado por deposición química de níquel es formar una capa conductora sobre el sustrato de plástico, cerámica o vidrio, con el fin de preparar la pieza para el posterior metalizado por vía electroquímica. Las partes de vidrio o cerámica metalizadas se emplean para aplicaciones en uniones y soldaduras. Sin embargo, el metalizado de níquel por vía química sobre piezas de cerámica, vidrio o silicio se emplea sobre todo en la industria electrónica.

El metalizado de plásticos y productos no conductores se realiza desde hace ya muchos años. En un principio se utilizaba para objetos de decoración, pero la adhesión de la capa metálica era pobre. A principios de los años sesenta, y gracias a los avances tecnológicos en las técnicas de procesos químicos, el metalizado de plásticos pasó a desarrollarse a escala industrial. Entre las aplicaciones más importantes de los plásticos metalizados cabe citar la industria automotriz, fontanería, maquinaria y electrónica [1].

Uno de los primeros plásticos en ser metalizado en gran escala fue el polipropileno, con una buena adhesión, pero tenía el inconveniente de que se volvía muy quebradizo. Actualmente, además de éste, entre los plásticos más frecuentemente empleados para su metalizado se encuentran: ABS, polisulfona, polietersulfona, polieterimida, teflón, poliarileter, policarbonato, poliacetal, urea, formaldehído, etc.

Algunas razones por las que las industrias se interesan en el metalizado de plásticos son:

- Bajo coste.
- No necesita procesos posteriores, como pueden ser abrillantado o pintado.
- Gran variedad de diseños, al poderse fabricar moldes de gran complejidad.
- Reducción de peso frente a los metales. Esta es la razón más importante en la industria del automóvil, para conseguir un ahorro en el consumo de combustible.

Algunos de los plásticos anteriores tienen una pobre adhesión y/o acabado inaceptable para poder ser metalizadas. Pero de todos ellos, el ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno) es el plástico que mejor aceptación tiene en la industria del metalizado. El ABS es un termoplástico con una matriz de acrilonitrilo-estireno, con el butadieno formando enlaces entre estas cadenas, tal como puede verse en la **Figura II.**

1. Algunas de las características que convierten al ABS en el polímero idóneo para su metalizado son:

- bajo coste
- bajo coeficiente de expansión térmica
- fácil de moldear
- buena adhesión metal-sustrato
- buen aspecto tras el metalizado

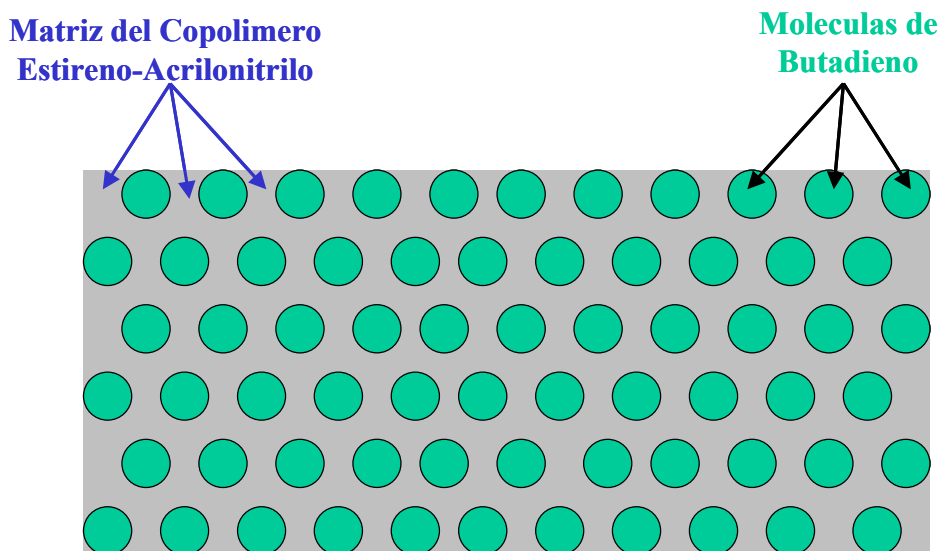


Figura II. 1. Estructura del ABS.

El butadieno puede ser atacado y eliminado fuera de la matriz, dejando agujeros microscópicos utilizados como enlaces para el metalizado electroquímico.

El proceso de metalizado electrolítico de plásticos viene caracterizado por las siguientes etapas: moldeado, premetalizado, limpieza, mordentado, neutralización, preactivado, activado, aceleración y metalizado.

2.1. MOLDEADO

Consiste en convertir los gránulos del plástico en la pieza deseada mediante la fabricación de un molde. Esta etapa es muy importante para asegurar que la futura pieza tenga la calidad necesaria para el metalizado. El diseño del molde así como los parámetros del moldeo son vitales para que la pieza a metalizar esté libre de tensiones y de imperfecciones.

Una vez moldeadas las partes, ya están preparadas para el metalizado por vía química (premetalizado), puesto que los plásticos no necesitan operaciones secundarias.

2.2. PREMETALIZADO

Se trata de metalizar por deposición química la pieza de plástico con el fin de convertirla en un material conductor. Las fases que componen esta etapa son: limpieza, mordentado, neutralización, preactivado, activado, aceleración, y metalizado por deposición química.

2.2.1. LIMPIEZA

Esta fase, consiste en eliminar las impurezas que puede contener la pieza, para ello se emplean limpiadores alcalinos. La limpieza se puede obviar cuando el material está razonablemente limpio.

2.2.2. MORDENTADO

En la etapa de mordentado se trata el ABS con una disolución mezcla de ácido sulfúrico y ácido crómico de elevada concentración. El baño de mordentado utilizado comúnmente en el caso del ABS contiene: Trióxido de cromo (CrO_3), donde el cromo está presente en su forma hexavalente, en concentraciones entre 375 y 450 g/l y ácido sulfúrico entre 335 y 360 g/l [6]. Los baños de mordentado son soluciones fuertemente oxidantes, que atacan la superficie del plástico en diferentes grados, consiguiéndose de esta forma dos objetivos:

1. Por un lado, se aumenta el área específica en gran medida, haciendo además que la superficie pase de ser hidrofóbica a hidrofílica [7].

2. Por otro lado, los agujeros microscópicos que dejan en la superficie del plástico son utilizados como puntos de anclaje para el metal que se va a depositar. Sin estos puntos de anclaje, la adhesión entre el plástico y la capa del metal sería muy pobre.

Cuando el ABS se expone a un baño de mordentado, el butadieno es eliminado selectivamente, gracias a lo cual aparecen los puntos de anclaje o de enlace, tal como se muestra en la **Figura II. 2**.

Además se recomienda añadir cromo trivalente en una concentración cercana a los 40 g/l para evitar un ataque excesivo sobre el ABS, que deteriora el acabado superficial obtenido. El baño de mordentado, para el caso concreto del ABS, actúa entre 4 y 10 minutos a una temperatura entre 60 y 70 °C. Otros plásticos requieren otros rangos de temperatura y tiempos. Por ejemplo, en los policarbonatos se aplica durante 10 minutos a 75 °C, mientras que en el nylon reformado-mineralizado (MRN) se aplica a 40 °C durante dos minutos.

El baño de mordentado es la etapa crítica en la obtención de un acabado superficial aceptable. Una parte del objeto poco atacada se traduce en una adhesión de la capa metálica muy pobre, que puede llevar en último extremo al desprendimiento de

la misma. Por otro lado, si se ataca demasiado una parte de la pieza, se puede degradar la superficie provocando también un descenso de la adhesión.

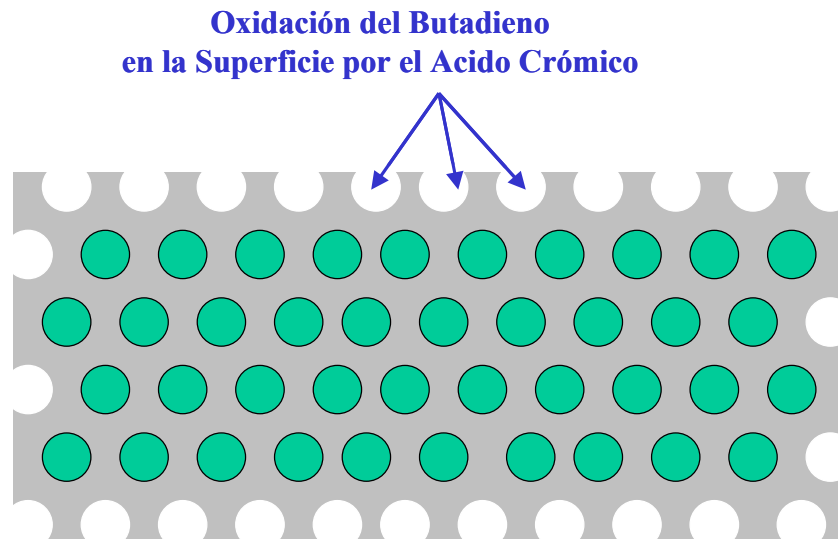


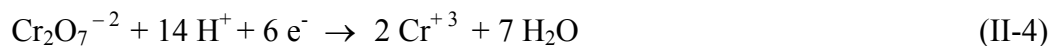
Figura II. 2. Acción del mordentado sobre el ABS.

En la **Tabla II. 1**, se muestran algunos problemas que pueden encontrarse en esta etapa de mordentado, en el caso especial de la electrodeposición del níquel.

Tabla II. 1. Problemas y posibles soluciones para el baño de mordentado en la electrodeposición del níquel.

Problema	Causa	Solución
Partes brillantes tras la electrodeposición de níquel	Ataque insuficiente	Aumentar el tiempo o la temperatura del baño
Adhesión pobre	Alto contenido en Cr ⁺³	Comprobar estequiometría
Partes grises o ennegrecidas tras la electrodeposición de níquel	Ataque excesivo	Disminuir el tiempo o la temperatura del baño
Adhesión pobre con una capa negra en el metal y el plástico	---	Comprobar la estequiometría
Ligera rugosidad en zonas	Trazas de dióxido de titanio	Instalar rociadores de lavado tras el mordentado
Estequiometría correcta, pero hay zonas en la que la adhesión es baja y la superficie queda brillante tras la electrodeposición de níquel	Moldeado incorrecto o mala separación de la pieza del molde	Comprobar las tensiones internas
Partes curvadas quedan fuera del mordentado	Temperatura o tensiones internas excesivas	Bajar la temperatura o comprobar las tensiones internas
La adición de óxido de cromo no se refleja en el análisis	Demasiada concentración en ácido sulfúrico o el óxido de cromo se pierde como sal	Comprobar la estequiometría y volver a balancear el baño
Adhesión pobre en la zona de entrada de material al molde	Tensiones internas en la zona	Comprobar con ácido acético glacial para confirmarlo. Reducir la temperatura y/o el tiempo del mordentado. Utilizar disolventes.

Como los baños de mordentado contienen cromo hexavalente, como consecuencia del ataque de la superficie del ABS, se produce la reacción de reducción siguiente :



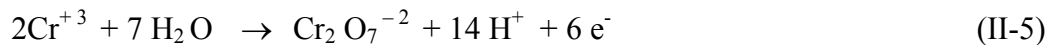
El cromo hexavalente de la disolución inicial se convierte en cromo trivalente. Tras un aumento en la concentración de Cr⁺³ por encima de los 40 g/l, el baño

comienza a perder su actividad para trabajar correctamente, es decir, comienza a agotarse. Con el paso del tiempo se llega a un punto en el que el baño no puede seguir siendo utilizado, es decir el baño se ha agotado, y debe ser tratado antes de su vertido. Si se añade más Cr(VI) al baño en forma de óxido de cromo, se consigue alargar un poco la vida útil del baño, aunque es preferible eliminar el exceso de cromo trivalente. Para solucionar este problema existen en la actualidad dos vías:

1. *Método Físico*: Decantar una parte del cromo hexavalente y regenerarlo, aunque este método conlleva un grave problema medioambiental si no se gestionan los residuos adecuadamente [8, 9].

2. *Método Electroquímico*: El exceso de cromo trivalente puede regenerarse electroquímicamente. Para ello se utilizan recipientes porosos que contienen un electrolito de entre un 10 y un 50% en volumen de ácido sulfúrico. Los cátodos utilizados son de cobre o de acero inoxidable, mientras que para los ánodos se utilizan tiras de plomo o el mismo tanque del baño, si está fabricado con plomo. El ratio más usual ánodo – cátodo es de 2:1. El voltaje utilizado se encuentra entre 9 y 12 V mientras que la temperatura se sitúa entre 38 y 68 °C. La corriente que atraviesa el montaje oscila entre 100 y 150 amperios (para un recipiente poroso de 15 cm de diámetro y 45 cm de alto). El rendimiento de esta operación es pobre, aunque se mejora cuando en la disolución se encuentran más de 20 g/l de cromo trivalente [8, 10, 11].

La reacción de oxidación que se produce en el ánodo es:



Si se utiliza este segundo método junto con un evaporador flash para concentrar la solución resultante, se logra un sistema con retroalimentación. El problema de éste método reside en que todas las impurezas del baño de mordentado, como pueden ser metales disueltos o dióxidos de titanio (del material de relleno), son recirculados de nuevo al baño. Esto causa un aumento de las impurezas que lleva a problemas como el denominado "stardusting", con el que aparecen ligeras rugosidades en partes de las piezas [8, 11,12].

Debido a este problema, surge la motivación para la presente Tesis Doctoral, en el que también se trata de regenerar el baño de mordentado mediante la oxidación del cromo trivalente a la forma hexavalente, pero evitando en lo posible la acumulación de impurezas, y así conseguir un método que aumente, en la medida de lo posible, el rendimiento de la operación. Para ello no se utilizará un recipiente poroso, sino que se trabajará con un reactor electroquímico continuo de compartimentos separados por separadores cerámicos microporosos, como se explicará más adelante en el Capítulo IV de esta Tesis Doctoral.

Esta Tesis Doctoral se centra únicamente en el estudio del tratamiento de los baños de mordentado, debido principalmente a la mayor peligrosidad del cromo, que hace necesario tratarlo antes de su vertido. En concreto se tratará de regenerar el baño de mordentado mediante la oxidación del Cr(III) a Cr(VI) de modo que se pueda alargar su vida útil y disminuir el impacto ambiental, además de conseguir un ahorro en materias primas [13,14].

2.2.3. NEUTRALIZACIÓN

Tras el mordentado la pieza es lavada y sometida a un neutralizado. En esta fase se emplean materiales reductores como bisulfito sódico, que elimina el exceso de cromo de la etapa anterior mediante su reducción química. La presencia del cromo hexavalente procedente de la etapa de mordentado anterior podría perjudicar la calidad del depósito de níquel formado.

2.2.4. PREATIVADO

Los preactivadores se utilizan para facilitar el activado posterior y actúan facilitando la absorción del metal activador de la etapa posterior. Para ello, los preactivadores actúan convirtiendo a las resinas no metalizables en metalizables bien mediante el acondicionamiento de su superficie, formando capas o películas, o bien modificando su carga superficial. Los parámetros usuales de trabajo de este baño son entre 21 y 49 °C y entre 1 y 3 minutos.

2.2.5. ACTIVADO

Los sustratos no metálicos carecen de propiedades catalíticas, por tanto requieren procesos de activado para convertirse en catalíticos. Los activadores, o catalizadores, como suelen llamarse en ocasiones, son sustancias que en la mayoría de los casos contienen metales preciosos como pueden ser el paladio, el platino o el oro. El objetivo principal de esta fase es proporcionar centros con actividad catalítica sobre la superficie del plástico. Las condiciones normales de operación del baño de activado son 27-29 °C durante un intervalo de tiempo entre dos y cinco minutos.

Una primera versión del baño de activado fue un proceso en dos etapas [15-18]. La primera de ellas es una disolución de cloruro de estaño (II) y ácido clorhídrico (10-100 g/l de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en la que el ión estañoso (Sn^{+2}) es adsorbido sobre la superficie. Entre esta etapa y la segunda se pasa la pieza por un aclarado. La segunda etapa es una disolución de cloruro de paladio y ácido clorhídrico mediante la cual, en las piezas sumergidas anteriormente en la disolución con estaño, se reduce el ión paladio (Pd^{+2}) a paladio metal (Pd^0) según la siguiente reacción:



Los enclaves de paladio así obtenidos forman la superficie catalítica necesaria para depositar el níquel. Actualmente, los catalizadores son esencialmente las dos etapas combinadas. Es decir, el cloruro de paladio, el cloruro de estaño y el ácido clorhídrico se encuentran en una misma disolución. Así se obtiene un hidrosol de paladio-estaño, una solución de iones complejos y partículas coloidales cuya actividad y estabilidad dependen de la concentración en iones Cl^- y Sn^{+2} . El envejecimiento de esta disolución se traduce en una oxidación del Sn(II) seguida de una aglomeración de partículas y posterior precipitación, haciendo inservible dicha disolución [14, 19].

El baño de activado típico de trabajo contiene los siguientes compuestos y concentraciones:

- Cloruro de estaño (II), en una concentración de 6 g/l
- Paladio (metal), entre 20 y 100 ppm

- Ión cloruro en una concentración entre 2.5 y 3.5 N (aportado con ácido clorhídrico o cloruro sódico).

En el proceso de metalizado de una pieza, el primer cambio se hace evidente tras el baño de activación, ya que la superficie toma un color marrón (a no ser que la pieza sea de color negro), indicio de que el baño de activación ha actuado. Si no se observa esta coloración, puede que la capa metálica posterior no se adhiera bien.

Este es el baño más caro de todo el proceso de premetalizado, por lo que se analiza regularmente para conocer exactamente su estequiometría. Además, si el baño no se utiliza durante algún tiempo, se debe analizar el estaño, porque se oxida con el tiempo a Sn^{+4} y si todo el estaño pasa a su estado de oxidación más alto, el baño se agota [14, 15, 20].

Tras el proceso de activado, el paladio queda depositado sobre los microporos formados en la etapa de mordentado. El paladio depositado se halla rodeado de Sn(II) que le confiere estabilidad, tal y como se muestra en la **Figura II. 3**

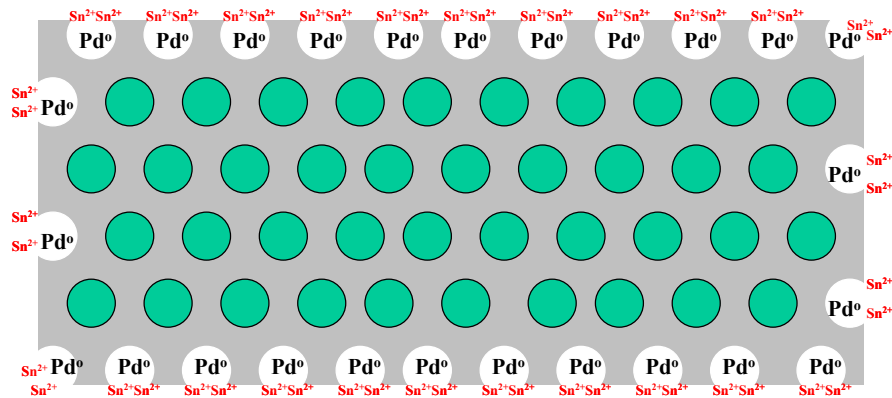


Figura II. 3. Proceso de activado del ABS.

2.2.6. ACELERACIÓN

Tras lavar la pieza después del proceso de activado, el paladio metálico se encuentra presente en la superficie de la misma rodeado por hidróxido de estaño (II) hidrolizado. Este debe ser eliminado de la superficie antes de que el paladio comience a desarrollar su actividad catalítica. Los aceleradores se encargan precisamente de esto, es decir, eliminan el exceso de estaño de la pieza dejando los sitios ocupados por el paladio preparados para el baño de deposición química. La presencia de estaño en la superficie inhibiría la acción de dicho baño y por tanto no sería posible el metalizado.

Los baños de aceleración están formados normalmente por ácidos orgánicos o minerales. El principal problema de estos baños es el efecto de la contaminación metálica, que en el caso del cromo, el hierro y otros metales, puede provocar que el acelerador se convierta en demasiado agresivo, y además del estaño elimine el paladio.

2.2.7. METALIZADO

Tras el lavado de la pieza polimérica, ésta es sometida al metalizado por deposición química de níquel, que se considera como la última etapa del proceso de premetalizado. El baño de deposición química tiene como objetivo depositar una capa fina y adherente de metal, normalmente níquel, aunque en ocasiones también se emplea el cobre, sobre la superficie del plástico mediante su reducción química. En este proceso interviene la sal del metal a depositar, un agente reductor, un agente complejante del metal, un agente estabilizador y un regulador de pH.

Para la mayoría de las aplicaciones, se prefiere el níquel al cobre, entre otras causas porque los baños de cobre son más difíciles de controlar. Sólo en aplicaciones específicas, como en la industria del automóvil en ocasiones se emplea el cobre. Los recubrimientos de níquel obtenidos tienen un espesor comprendido entre 0.2 y 0.3 μm , mientras que cuando se emplea cobre, los espesores de los recubrimientos varían entre 0.5 y 1.3 μm . En ambos casos se forma una capa uniforme de metal, como la que se muestra en la **Figura II.4**.

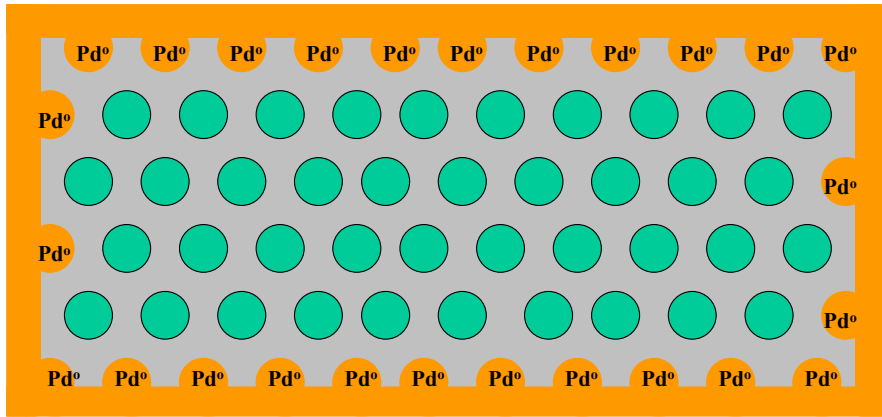


Figura II. 4. Metalizado del ABS por deposición química del níquel.

2.3. METALIZADO ELECTROLÍTICO

Tras el metalizado por deposición química, el sustrato plástico es sometido a un metalizado electrolítico de cobre o níquel, que se basa en proporcionar un grosor adicional al material mediante una corriente eléctrica impuesta. Dependiendo del uso posterior de la pieza, junto al cobre o al níquel se pueden emplear diferentes combinaciones de metales para el metalizado electrolítico, entre ellos cabe citar el latón, el oro, la plata, etc. Cuando se desea metalizar piezas que van a estar sometidas a ambientes muy corrosivos, el metalizado electrolítico de níquel puede ir seguido de un metalizado electrolítico de cromo.

Atendiendo a la aplicación que se le va a dar a la pieza de plástico, el metalizado electrolítico se puede clasificar en:

- Suave: Se da en piezas expuestas a ambientes interiores secos y cálidos, y que estén sometidas a mínima corrosión por desgaste y abrasión.
- Moderado: Cuando la pieza está sometida a ambientes interiores en los que puede darse condensación de la humedad. Este tipo de ambiente es típico en baños y cocinas
- Severo: Se da en ambientes de humedad elevada bien sea por lluvia o escarcha. Ejemplos de piezas sometidas a este tratamiento son los muebles destinados a exteriores, partes de bicicletas y muebles de hospital.

- Muy severo: Se da en piezas dañadas por ralladuras, abolladuras y corrosión por desgaste que además se encuentren en un ambiente corrosivo. Este tipo de metalizado es necesario en algunas partes de las embarcaciones y automóviles.

3. PROBLEMÁTICA MEDIOAMBIENTAL DE LOS BAÑOS DE MORDENTADO

El cromo es un metal de color blanco plateado, duro y quebradizo. Sin embargo, es relativamente suave y dúctil cuando no está tensionado o cuando está muy puro. Funde a 1857 °C y su punto de ebullición es de 2672 °C. Sus principales usos son la producción de aleaciones anticorrosivas de gran dureza y resistentes al calor y como recubrimiento para galvanizados. El cromo elemental no se encuentra en la naturaleza. Su mineral más importante por abundancia es la cromita. Es de interés geoquímico el hecho de que se encuentre 0.47% de Cr₂O₃ en el basalto de la luna.

Las mayores actividades humanas que incrementan las concentraciones de Cr(III) son el acero, las peleterías y las industrias textiles, pintura eléctrica y otras aplicaciones industriales del Cr(VI). A través de la combustión del carbón el cromo será también emitido al agua y eventualmente se disolverá, siendo el Cr(VI) el más peligroso, generando graves consecuencias tanto en el organismo, como en el medio ambiente [21].

Los valores límites establecidos para el cromo en el ambiente general son los siguientes:

- Aire urbano: 50 mg/m³
- Agua de ríos: 10 mg/m³
- Agua de océanos: 5 mg/m³
- Agua potable: 0.05 mg/l
- Suelo: 125 mg/kg. En promedio, aunque puede aumentar hasta 250 mg/kg (no existe un límite preciso)
- Alimentos: la ingesta diaria no debe exceder de 0.03-0.2 mg/día.

La ordenanza municipal de vertidos establece como límite máximo en la red municipal de alcantarillado una concentración de Cr(III) de 3 mg/l y de Cr(VI) de 0.5 mg/l y el cromo total no debe ser mayor a 3 mg/l.

En el caso de las industrias de metalizado de plásticos, como consecuencia de la etapa de mordentado se generan disoluciones con un elevado contenido en metales pesados, especialmente cromo hexavalente, que deben ser tratadas antes de su vertido [22].

La problemática de la contaminación producida como consecuencia del proceso de mordentado se presenta a dos niveles:

- *Baños agotados de mordentado:* de concentración elevada en metales, muy superior a los baños de enjuague, y que generan un vertido discontinuo. La composición típica de los baños agotados de mordentado son: Trióxido de cromo (CrO_3) en concentraciones entre 375 y 450 g/l y ácido sulfúrico entre 335 y 360 g/l.
- *Baños de enjuague:* son de menor concentración pero generan un vertido continuo. Estos baños se emplean para eliminar disoluciones residuales de las piezas acabadas. Pueden contener contaminantes metálicos así como otros constituyentes presente en los baños de mordentado.

La preocupación por el tratamiento de estos efluentes es antigua, y de aceptar como solución la dilución de los contaminantes hasta los límites permitidos por la ley, se ha pasado a considerar como solución prioritaria evitar la contaminación en la fuente donde se genera.

Con respecto a los baños concentrados, una vez agotados su contenido no se puede reutilizar, y es necesario tratarlos antes de su vertido. Dado que la concentración de metales en estos baños es muy elevada, cabe plantearse la posibilidad de recuperar los metales que contienen, y por tanto disminuir el impacto ambiental que generan además de conseguir un ahorro de materias primas [23].

Por tanto, los beneficios que se obtendrían con la recuperación de los metales presentes en los baños agotados concentrados son tanto de carácter económico como de carácter legal. Por una parte se conseguiría eliminar los tratamientos de descontaminación de las disoluciones generadas con el consiguiente ahorro económico que esto supondría, ya que con este tipo de tratamiento se eliminaría la producción de lodos o disoluciones contaminadas como consecuencia de los tratamientos convencionales. Por otra parte, los reactivos regenerados se podrían reutilizar de nuevo en el propio proceso de mordentado. Esto es una gran ventaja en el caso del cromo, puesto que se trata de un metal bastante caro [24].

4. MÉTODOS DE TRATAMIENTO Y DE RECUPERACIÓN DE CROMO

Tanto para los baños agotados de mordentado como para los baños de enjuague utilizados en la preparación de la superficie del ABS, existen dos tipos de métodos utilizados para su tratamiento y recuperación antes de su vertido, que son los métodos de tratamiento y los métodos de tratamiento y recuperación.

4.1. MÉTODOS DE TRATAMIENTO

Existen métodos de tratamiento que no permiten la reutilización del metal existente en el baño, y que suelen generar lodos o disoluciones fuertemente contaminadas, con los consiguientes problemas de almacenamiento, transporte y descarga. En este grupo de métodos se pueden encontrar [25, 26]:

A). Métodos químicos de tratamiento: en los que los metales se hacen precipitar en forma de hidróxido, y que en el caso del cromo se precede de una etapa en la que se reduce el Cr(VI) a Cr(III) [27, 28].

B). Resinas de intercambio iónico: que permiten eliminar los iones metálicos presentes en una disolución. Sólo es aplicable a disoluciones diluidas, como es el caso de los baños de enjuague, pero no permiten la reutilización del metal.

C). *Osmosis Inversa*: a partir de una disolución contaminada de metales pesados se puede obtener una disolución diluida libre de metales y otra más concentrada que no permite su reutilización y que debe ser tratada antes de su vertido. Entre los problemas de aplicación de esta técnica se encuentra la baja resistencia química de las membranas y los riesgos de colmatación debido a los fenómenos de polarización [29].

D). *Extracción líquido-líquido*: los metales pesados se extraen de la disolución contaminada mediante un disolvente orgánico, aunque sólo es aplicable a disoluciones diluidas de metal y no permite la reutilización posterior.

E). *Métodos electroquímicos*: se basan en la reducción de Cr(VI) a Cr(III) y la precipitación de éste en forma de hidróxido, ya sea por adición de un reactivo químico o en el propio reactor electroquímico [30 - 32].

4.2. MÉTODOS DE TRATAMIENTO Y RECUPERACIÓN.

Ante la ineficacia de los métodos de tratamiento comentados anteriormente, se han puesto en marcha una serie de técnicas que posibilitan el procesado de las disoluciones contaminadas y la reutilización del cromo de forma inmediata, ya sea en disoluciones concentradas así como en diluidas.

Existen métodos que utilizan electrólisis con compartimentos separados, permitiendo la oxidación selectiva del Cr(III) a Cr(VI) y el reciclaje de éste último [25, 28, 33, 34]. También es posible llevar a cabo una electrodiálisis [35], aunque esta técnica se aplica sobre todo en disoluciones con un menor contenido en metales pesados. En este sentido actualmente se han utilizado Membranas Nafion para la regeneración de cromo en celdas electrolíticas [29]. Estos sistemas fueron diseñados para no eliminar totalmente el baño de ácido crómico. La separación electrolítica se realiza con una celda de dos compartimentos divididos por un separador. Las membranas Nafion 117 son muy utilizadas para la recuperación de baños agotados de Cr(VI), ya que presentan una alta conductividad y son mecánica, térmica y químicamente estables [32, 33].

En otros estudios para la eliminación de Cr(VI) en medios acuosos se han utilizado Membranas de Inclusión Polimérica (PIM) [15], las cuales son inmovilizadas físicamente por una membrana de intercambio aniónica orgánica. También se han utilizado diversas configuraciones de membranas líquidas, entre ellas la Membrana de Volumen Líquida, Membrana de Emulsión Líquida y Membranas Líquidas Soportadas [19, 36]. Otro tipo de membranas utilizadas son las de llenado de poro (PFM), las cuales se preparan con cloruro de polivencil (PVBCl). La permeabilidad del Cr(VI) frente a estas membranas se ha estudiado entre un pH de 2 y 8. La concentración de Cr (VI) es del orden de 10^{-6} mol/l [37].

Otro de los métodos utilizados industrialmente para la regeneración de los baños procedentes de la industria del metalizado del cromo es el sistema “poroust-pot”, el cual contiene un separador cerámico [10, 11].

En esta Tesis doctoral se trabajará primero a nivel de laboratorio con un reactor electroquímico de compartimentos separados y posteriormente a nivel de escala piloto utilizando disoluciones reales de baños agotados de mordentado, determinando así los parámetros de funcionamiento del mismo.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Mallory, G. O. and Hajdu, J. B.; "*Electroless plating. Fundamentals and publications*". Ed. American Electroplaters and Surface Finishers Society, New York (1990)
- [2] Feldstein, N. and Weiner, J.; *Plating*, **60** (1973) pp. 611-616
- [3] Khoperia, T. N., Tabatadze, T. J., and Zedgenidze, T. I.; *Electrochimica Acta*, **42**(1997) pp. 3049-3055
- [4] Khoperia, T. N., Tabatadze, T. J., and Zedgenidze, T. I.; *Microelectronic Engineering* **69** (2003) pp. 391-398
- [5] Ting, C. H. and Paunovic, M.; *Journal of the Electrochemical Society*, **136** (1989) pp. 456-462
- [6] J. K. Dennis, T. E. Such.; "Nickel and Chromium Plating". Ed. Butterworths. London (1986)
- [7] W. H. Smith, T. Foreman.; *Separation Science Technology* (1997), **32**, pp. 669-679
- [8] Chaudhary, A. J., Dando, S. O. V., and Grimes, S. M.; *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **76** (2001) pp. 47-52
- [9] Sociedad Showa. Galvano- Organo; *Traitements of surface*, (1991), **621**, pp. 118-1120
- [10] Guddati, S. L., Holsen, T. M., Li, C. C., Selman, J. R., and Mandich, N. V.; *Journal of Applied Electrochemistry*, **29** (1999) pp. 1129-1132
- [11] Mandich, N. V., Li, C.C., Selman, J,R, *Plating and Surface Finishing*, **84**, (1997) pp. 82-90

- [12] Schlesinger, M. and Paunovic, M.; “Modern electroplating”. Ed. John Willey and Sons, New York (2000)
- [13] Charbonnier, M., Alami, M., and Romand, M.; *Journal of the Electrochemical Society*, **143** (1996) pp. 472-480
- [14] Przulski, J., Kasprzak, M., and Bielinsky, J.; *Surface and Coatings Technology*, **31** (1987) pp. 203-211
- [15] Baylis, B. K. W., Busuttill, A., Hedgecock, N. E., and Schlesinger, M.; *Journal of the Electrochemical Society*, **123** (1976) pp. 348-351
- [16] Chow, S. L., Schlesin, M., Rezek, J., and Hedgecoc, N. E.; *Journal of the Electrochemical Society*, **119** (1972) pp. 1013
- [17] Cohen, R. L., Damico, J. F., and West, K. W.; *Journal of the Electrochemical Society*, **118** (1971) pp. 2042
- [18] Meek, R. L.; *Journal of the Electrochemical Society*, **122** (1975) pp. 478- 481
- [19] Sard, R.; *Journal of the Electrochemical Society*, **117** (1970) pp. 864
- [20] Feldstein, N. and Weiner, J., and Schnable, G. L.: *Journal of the Electrochemical Society: Electrochemical Science and Technology*, **119** (1972) pp. 1486-1790
- [21] Ruotolo, L. A. M., Santos, D. S., Gubulin, J. C.; *Water Research* **40** (2006) pp. 1555-1560
- [22] A. Roig, P. Olcina y F. Vicente. *Anales de Química*, **87** pp. 396-399 (1990).
- [23] Su, C., and Ludwing, R. D.; *Environment Science Technology*. **39** (2005) pp 6208-6216

- [24] Lu, A., Zhong, S., Cheng, J., Shi, J., Tang, J., and Lu, X.: *Environment Science Technology*. **40** (2006) pp. 3064-3069.
- [25] Roberts and Hyu.; *Journal of Applied Electrochemistry* **32**, (2002) pp. 1091-1099
- [26] Qin, G., McGuire, M. J., Blute, N. K., Seidel, C., and Fong, L.; *Environment Science Technology* **39**. (2005) pp. 6321-6327
- [27] Huang, K. L., Holsen, T. M., and Selman, J. R.; *Journal of Membrane Science* **221** (2003) pp. 135-146
- [28] Vallejo, M. E., Persin, F., Innocent, C., Sitat, P., and Porcelly, G.; *Separation and Purification Technology* **21** (2000) pp. 61-69.
- [29] Lin. S. H., Kiang, C. D.; *Chemical Engineering Journal* **92** (2003) pp. 193-199
- [30] Scindia, Y. M., Pandey, A. K., Reddy, V. R.; *Journal of Membrane Science* **249** (2005) pp. 143- 152
- [31] Rodríguez-Valadez, F., Ortiz-Exiga, C., Ibañez, J. G., Alatorre-Ordaz, A., and Gutierrez-Granados, S.; *Environment Science Technology*. **39** (2005) pp 1875-1879
- [32] Huang, K. L., Holsen, T. M., and Selman, J. R.; *Journal of Membrane Science* **210** (2002) pp. 137-145
- [33] Kekesi, T., Torok, T. I., and Kabelik, G.; *Hydrometallurgy*, **55** (2000) pp. 213-222
- [34] Purdy, G., Zawodzinski, C., Smith, B., and Smith, W. H.; *Separation Science and Technology*, **30** (1995) pp. 1951-1960

- [35] Survila, A., Mockus, Z., Juskenas, R., and Jasulaitiene, V.; *Journal of Applied Electrochemistry*, **31** (2001) pp. 1109-1116
- [36] Kelsall, G. H. and Gudyanga, F. P.; *Dechema Monographs*, **123** (1991) pp. 167-185
- [37] Hunsom, M., Pruksathorn, K., Damronglerd, S., Vergnes, H., Duverneuil, P.; *Water Research* **39** (2005) pp. 610-616

**CAPÍTULO III: CARACTERIZACIÓN DE LOS
SEPARADORES CERÁMICOS**

CAPÍTULO III. CARACTERIZACIÓN DE LOS SEPARADORES CERÁMICOS

1. OBJETIVOS

Este capítulo de la Tesis Doctoral se centra en el estudio de las propiedades de los separadores cerámicos que se van a utilizar en el reactor electroquímico aplicado a la recuperación de los baños agotados de mordentado y de enjuague de las industrias de metalizado de polímeros.

2. UTILIZACIÓN DE SEPARADORES CERÁMICOS EN REACTORES ELECTROQUÍMICOS

Los reactivos y los productos de un proceso electroquímico pueden ser transportados hasta el contraelectrodo después de que la reacción haya tenido lugar en el electrodo de trabajo, produciéndose reacciones no deseadas. Esta situación puede provocar una disminución de la eficacia de corriente, así como en el rendimiento de los productos, lo que puede afectar la viabilidad económica del proceso [1 - 4].

El objetivo de los separadores en los reactores electroquímicos es impedir que los productos generados en los compartimentos anódico y catódico se mezclen entre ellos, pero a la vez deben permitir el paso de la corriente eléctrica con una resistencia mínima.

Para poder separar los compartimentos anódico y catódico de un reactor electroquímico, manteniendo en lo posible una elevada conductancia se pueden utilizar dos tipos de separadores:

- Separadores mecánicos
- Membranas de Intercambio Iónico

Los separadores mecánicos están constituidos por materiales no conductores, los cuales poseen un tamaño de poro característico y una distribución de tamaño de poro

definida. Actúan como barreras mecánicas a la difusión y a la convección de especies disueltas, tanto cargadas como no cargadas, y a la penetración de productos gaseosos. Mientras que por una parte la difusión a través de los poros debe ser lo menor posible, por otra su conductividad debe ser lo más elevada posible. Por tanto, estos separadores no deben constituir una barrera frente a la migración iónica.

Otros requerimientos adicionales son que los separadores posean una estructura homogénea y que garanticen una distribución de corriente uniforme. Finalmente, la estabilidad química, mecánica y térmica debe estar asegurada durante toda su operación. Por tanto la elección de los materiales apropiados para conformar el diafragma debe cumplir con el compromiso entre los requerimientos anteriores [4-5].

Las membranas de intercambio iónico separan los iones de un electrolito teniendo en cuenta su polaridad y su carga eléctrica. Existen algunas desventajas asociadas al uso de membranas poliméricas como separadores en reactores electroquímicos. El principal inconveniente es que la estabilidad química y térmica de las membranas poliméricas no es siempre la adecuada, especialmente en medios fuertemente ácidos o en presencia de sustancias oxidantes como el cromo hexavalente. Otro problema habitual que afecta a la durabilidad de las membranas de intercambio iónico es el "fouling". Este fenómeno se debe a la presencia de moléculas orgánicas voluminosas, como impurezas, que se introducen en la matriz del separador causando un aumento de su resistencia y una disminución en su permselectividad [6].

Los separadores cerámicos microporosos son materiales más estables y baratos que las resinas de intercambio iónico, las membranas de electrodiálisis o las membranas poliméricas semipermeables. Entre las propiedades más importantes a considerar a la hora de seleccionar un separador para su uso en un reactor electroquímico son una baja resistencia eléctrica, una alta resistencia mecánica y dimensional, y una alta resistencia química y térmica [7, 8].

La resistencia mecánica y dimensional, la resistencia química y la resistencia térmica, están garantizadas en el caso de separadores cerámicos, debido a su composición y estructura. Por otro lado, la permeabilidad y selectividad a determinados iones y especies, que son características propias de las membranas de intercambio

iónico, no son importantes en el caso de separadores cerámicos, debido a que no poseen especies cargadas en su estructura, y se utilizan únicamente como una barrera física entre los compartimentos de un reactor.

En el caso de la presente Tesis Doctoral, el separador cerámico debe ser capaz de mantener los productos generados en el compartimento anódico separados del compartimento catódico, en especial el Cr(VI), con el objetivo de evitar su reducción en el compartimento catódico y, de este modo, obtener rendimientos eléctricos aceptables.

El paso de una especie de un compartimento a otro del reactor a través de un separador cerámico poroso se debe a tres tipos de mecanismos de transporte:

- Difusión molecular a través de los poros
- Flujo convectivo a través de los poros
- Migración iónica debido al campo eléctrico

Estos mecanismos de transporte están relacionados con varios factores del sistema separador-electrolito, como son: el tamaño de los poros, la porosidad, la tortuosidad, la permeabilidad y la conductividad superficial.

Los separadores cerámicos microporosos, permiten el paso del electrolito, y por tanto de la corriente eléctrica gracias a que poseen una elevada permeabilidad hidráulica, pero actúan como barreras tanto para la difusión como para la convección del electrolito por su pequeño tamaño de poro, entre 0.1 y 50 μm [7, 9].

3. CARACTERÍSTICAS DE LOS SEPARADORES CERÁMICOS UTILIZADOS

Los separadores utilizados en la presente Tesis han sido fabricados en el Instituto de Tecnología Cerámica (ITC) de Castellón.

Un material adecuado para sintetizar los separadores cerámicos es la alúmina, debido a su resistencia química, pero dicho material requiere unas temperaturas de

procesado elevadas, que encarecen su fabricación. Por ello los separadores utilizados en este trabajo tienen una composición dentro del sistema sílice- alúmina, ya que se puede partir de materiales económicos (alúmina- caolín), y mediante un proceso similar al de los productos cerámicos tradicionales, se pueden obtener separadores cuyas fases (corindón, mullita y cuarzo) poseen una buena resistencia química en medio ácido [7].

Los separadores se sintetizan a partir de una mezcla de alúmina y caolín dosificados para obtener una composición de materias primas fácilmente procesable por prensado en seco unidireccional. En algunos casos, sobre la matriz de sílice-alúmina se ha añadido almidón para aumentar la porosidad y el tamaño de poro de los separadores.

Las materias primas se homogenizan por vía húmeda con acetona en un molino de bolas y se conforman probetas de 5 cm de diámetro y 0.8 cm de espesor, por prensado en seco unidireccional. Una vez caracterizados los separadores se determina su funcionalidad en el reactor electroquímico de compartimentos separados [10, 11].

Se ha estudiado el comportamiento de varias familias de separadores, cada una de ellas con una composición determinada dentro del sistema caolín- alúmina, compuestas por diferentes cantidades de almidón y conformadas a diferentes presiones de fabricación. En la **Tabla III. 1** se muestran las características de todos los separadores empleados, donde se observa como la composición, en términos de porcentaje de almidón, y la presión de fabricación influyen directamente en los valores de porosidad, ε , y diámetro medio de los poros, dp .

Los separadores se han nombrado de acuerdo al porcentaje de almidón que presenta y a su presión de fabricación; es así como el S-0-250, significa que contiene 0% de almidón y está fabricado a una presión de 250 kg/cm².

En la **Tabla III. 1** se muestran también otras propiedades de los separadores como son el espesor, e , y la densidad de los mismos, ρ , que ha sido determinada experimentalmente. Los separadores empleados tienen forma de disco, y su área se ha determinado como el área de dicho disco en contacto con el fluido, considerándose constante para todos los separadores empleados y cuyo valor es 11.10 cm².

Tabla III. 1. Características de los separadores porosos utilizados

Separador	Composición	P (kg/cm ²)	dp (μm)	ε	ρ (g/cm ³)	e (cm)
S-0-250	50.5% caolín 49.5% alúmina	250	0.37	0.500	1.60	0.67
S-0-500	50.5% caolín 49.5% alúmina	500	0.28	0.483	1.79	0.66
S-0-700	50.5% caolín 49.5% alúmina	700	0.27	0.456	1.86	0.64
S-0-900	50.5% caolín 49.5% alúmina	900	0.26	0.428	1.90	0.62
S-5-250	47.9% caolín, 47.1% alúmina 5% almidón	250	0.43	0.546	1.59	0.71
S-10-250	45.4% caolín 44.6% alúmina 10% almidón	250	0.46	0.584	1.51	0.71
S-15-250	42.9% caolín 42.1% alúmina 15% almidón	250	0.52	0.624	1.33	0.78
S-20-250	40.4% caolín 39.6% alúmina 20% almidón	250	0.68	0.632	1.23	0.79

La porosidad de los separadores y el diámetro medio de los poros se determinan mediante técnicas de intrusión de mercurio a partir del volumen de mercurio incluido en el separador por gramo de separador. En la **Figura III. 1** para los separadores sin almidón y en la **Figura III. 2** para los separadores con almidón, se representa el volumen de intrusión acumulado en función del tamaño de poro para los diferentes separadores. En estas figuras se observa que las curvas de distribución de tamaño de poro de todos los separadores presentan tres zonas bien diferenciadas, denominadas A, B y C.

En la zona A, el volumen de intrusión acumulado disminuye lentamente conforme aumenta el tamaño de poro, mientras que en la zona B esta disminución es mucho más brusca, llegando un momento en que el volumen de intrusión acumulado es prácticamente nulo y se mantiene constante con el aumento del tamaño de poro del separador, como en la zona C.

El diámetro medio de los poros, dp , se determina midiendo en el eje de las abscisas, el punto correspondiente al corte del volumen de intrusión medio con la zona B (ver **Figura III. 1**), mientras que la porosidad, ε , se establece prolongando la zona horizontal de cada una de las curvas, denominada como zona A, hasta que corte el eje de ordenadas, tal y como se muestra en la **Figura III. 1** para el separador S-0-250. La porosidad, en forma de volumen de poros por unidad de volumen de separador, se calcula a partir de la densidad aparente del separador. Los resultados obtenidos para cada separador estudiado son los mostrados en la **Tabla III. 1**.

De los separadores cuyo comportamiento en el reactor electroquímico sea similar, que hayan sido trabajados a diferentes presiones de fabricación y que a la vez no presentan problemas de fractura al acoplarlo al reactor se elegirá aquel que requiera una menor presión para su manufactura, puesto que conformar separadores a bajas presiones es más fácil.

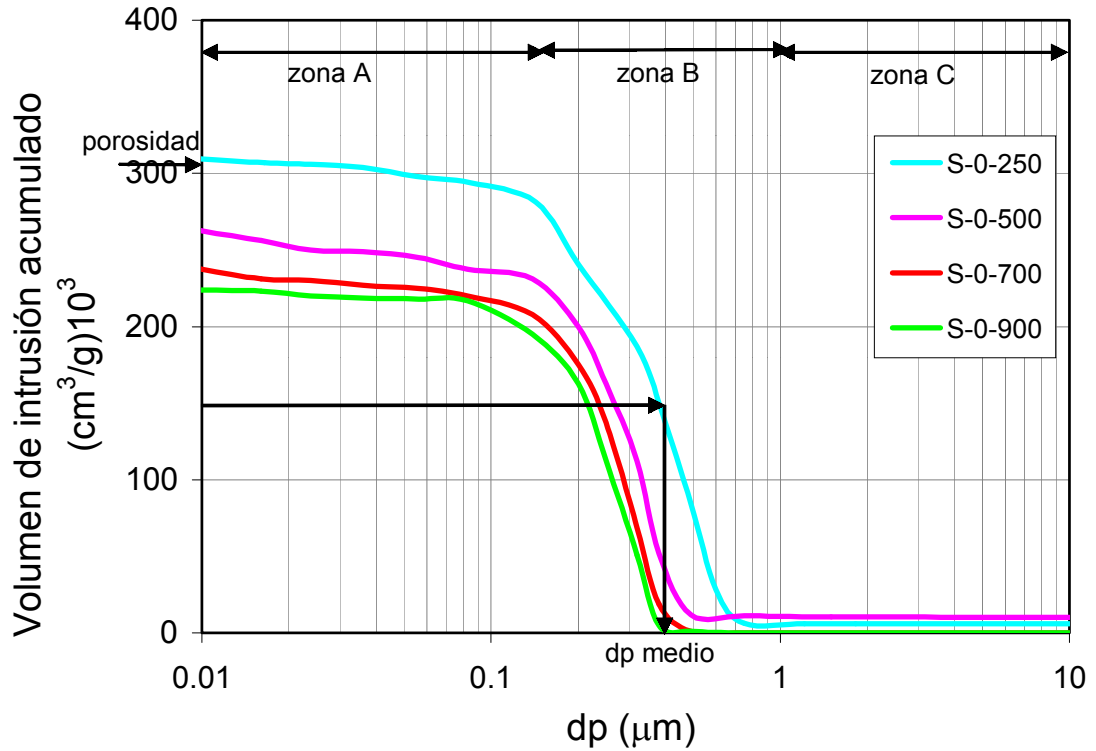


Figura III. 1. Obtención de la porosidad y el diámetro de poro medio de los separadores fabricados sin almidón.

En la **Figura III.1** se observa como para un contenido nulo en almidón, a medida que la presión de fabricación es mayor, disminuye la porosidad, ϵ , y el diámetro medio de poro, dp . La adición de almidón en el sistema caolín-alúmina actúa aumentando el diámetro medio de poro y la porosidad del separador, como se muestra en la **Figura III. 2**.

Cabe destacar que para una porosidad y un diámetro medio de poro determinados, la distribución de tamaño de poro, que es una medida de cómo la mayoría de los poros del separador se alejan del valor medio del diámetro de poro, dp , determinado por el gráfico, puede variar mucho [5].

Cuanto mayor es la pendiente de la zona B más uniforme es la distribución del tamaño de poro, y esto quiere decir que la mayor parte de los poros tienen un diámetro similar al diámetro medio de poro señalado en la curva. Si sucede lo contrario, la distribución del tamaño de poro es menos uniforme. Este último caso es más desfavorable desde el punto de vista de este trabajo, porque puede que el diámetro de

poro efectivo para el transporte de las especies a través del separador, sea mucho mayor o menor que el diámetro de poro medio [12].

Comparando la **Figura III. 1** con la **Figura III. 2** se puede observar que la adición de almidón provoca en líneas generales una disminución en la uniformidad de la distribución del tamaño de poro.

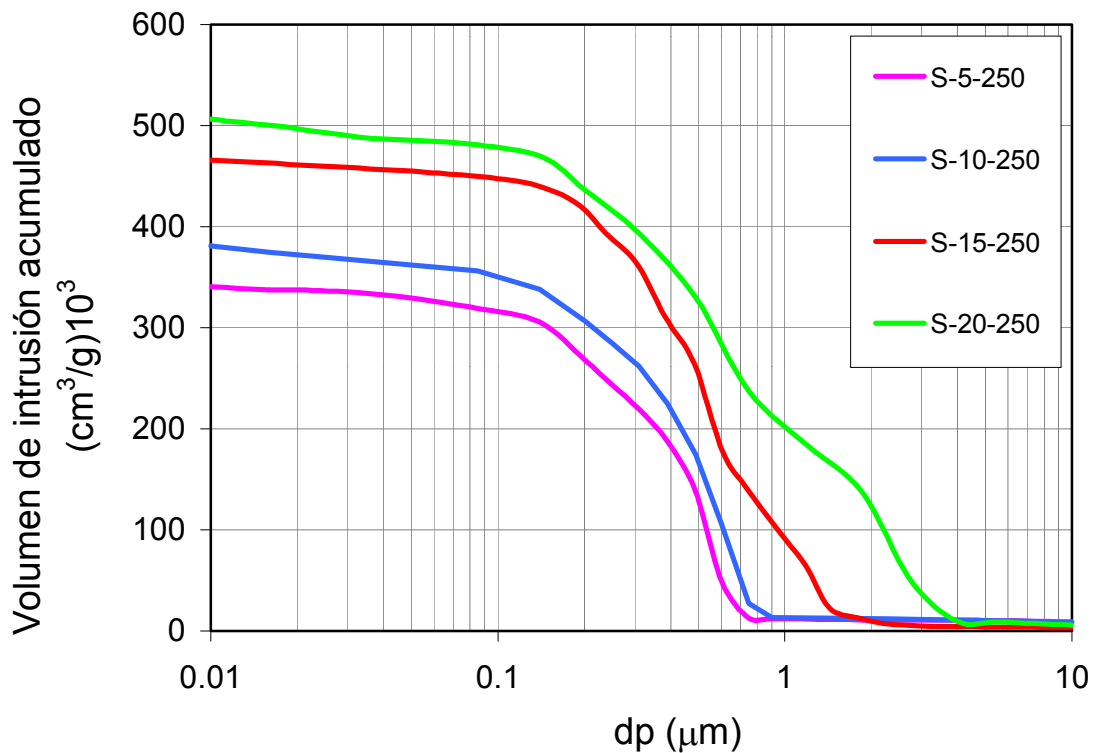


Figura III. 2. Obtención de la porosidad y el diámetro de poro medio de los separadores con diferente contenido de almidón.

La **Figura III.3** muestra la distribución de tamaño de poro para los diferentes separadores cerámicos fabricados a diferente presión y en ausencia de almidón. A medida que aumenta la presión de fabricación, la distribución de tamaño de poro se hace más estrecha. Este hecho sugiere que al aumentar la presión de fabricación, la estructura se hace más homogénea.

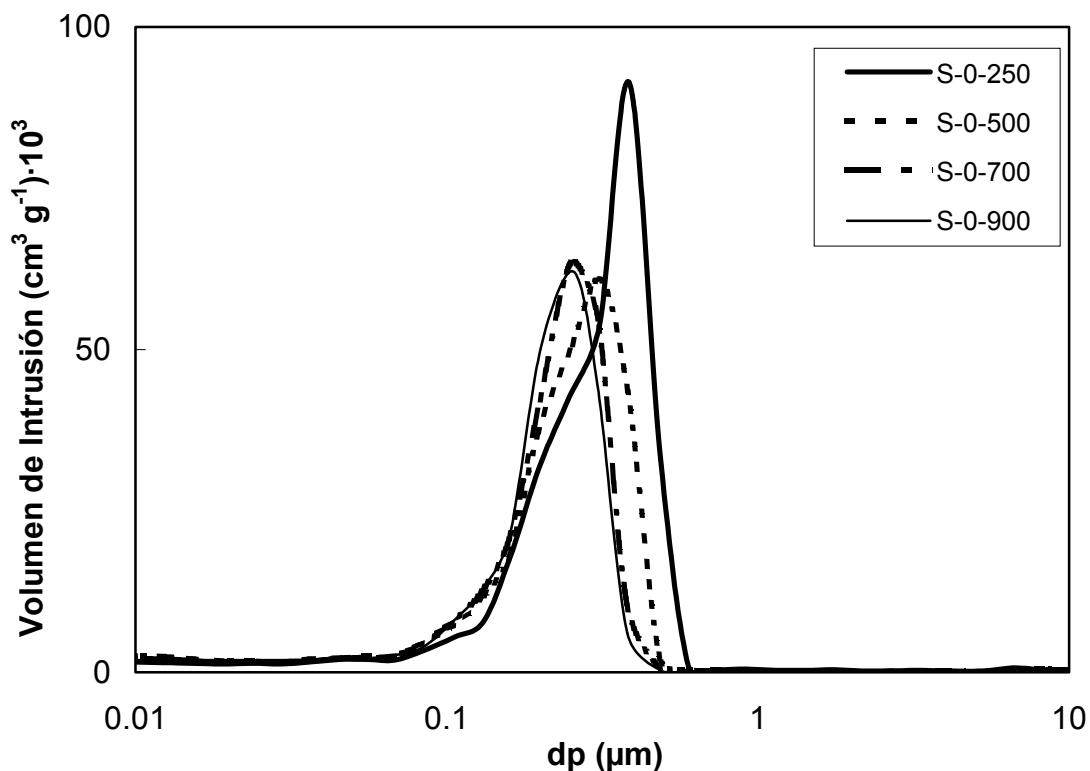


Figura III.3. Distribución de tamaño de poro para separadores cerámicos a diferente presión de fabricación.

La **Figura III.4** presenta la distribución de tamaño de poro para los separadores cerámicos fabricados a la misma presión de 250 kg/cm^2 con diferente contenido en almidón. La adición de almidón a la composición inicial de los separadores cerámicos produce una distribución de tamaño de poro bimodal, lo cual significa que estas muestras presentan dos diámetros de poro característicos, por lo que la adición de almidón a la matriz alúmina-caolín, hace que la distribución de tamaño de poro sea menos uniforme.

El efecto de la presión y el contenido de almidón sobre la estructura del separador puede influir en los diferentes mecanismos de transporte a través del separador, especialmente a la migración iónica. La aparición de varios tamaños de poro característicos con el contenido en almidón puede hacer que el separador se comporte de forma diferente a lo que cabría esperar de acuerdo con el tamaño de poro medio, además de que puede influir de forma negativa en la distribución de corriente del reactor.

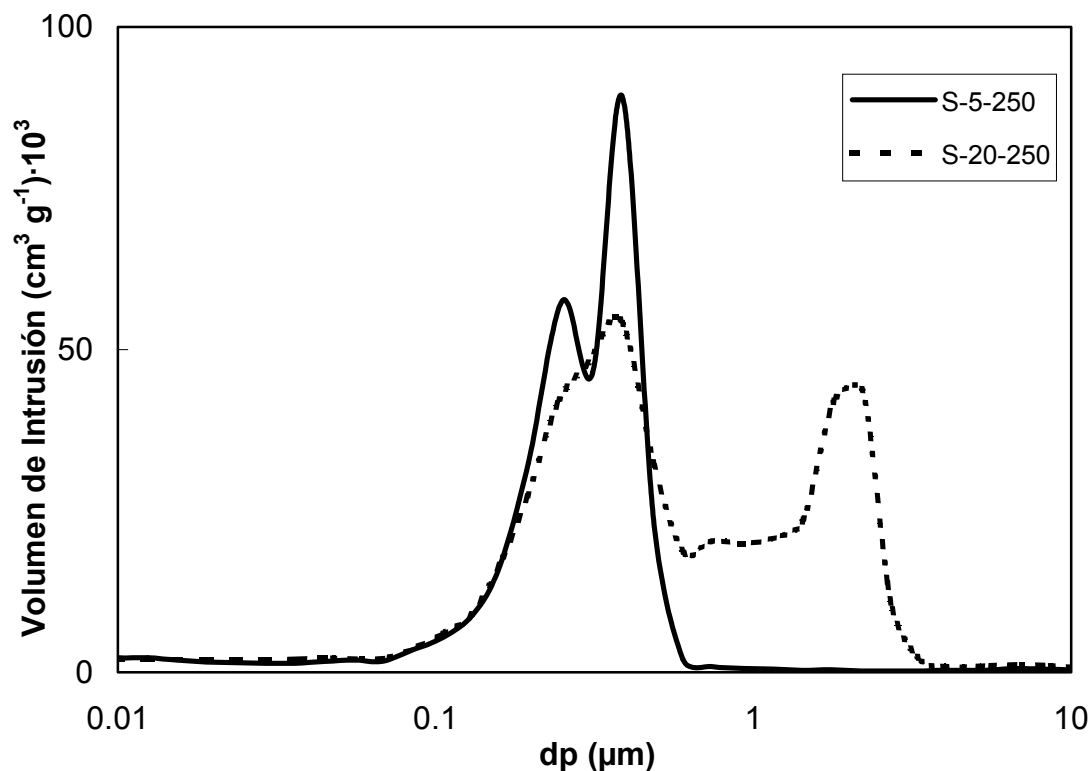


Figura III.4. Distribución de tamaño de poro para separadores cerámicos con diferente contenido de almidón.

4. TRANSPORTE DE MATERIA DEBIDO A LA MIGRACIÓN, CONVECCIÓN Y DIFUSIÓN

El transporte de materia a través de un separador poroso se debe a la difusión molecular a través de los poros, al flujo convectivo y a la migración iónica debido a la existencia de un campo eléctrico. La situación ideal es encontrar un separador que cumpla que el transporte debido a la migración iónica sea máximo, es decir, que la resistencia eléctrica del separador sea la menor posible, pero a la vez el flujo de especies debido a la difusión molecular y a la convección debe ser el mínimo posible, para evitar que, en nuestro caso el Cr(VI) presente en el compartimento anódico pase al catódico donde podría reducirse. Esto produciría una caída del rendimiento eléctrico del reactor.

4.1. TRANSPORTE POR MIGRACIÓN

El flujo molar de una especie, N_j , debido a la densidad de corriente, i , que fluye a través del electrolito y del separador cerámico como consecuencia de la aplicación de un campo eléctrico externo viene dado por la siguiente relación:

$$N_j = t_j \cdot \frac{i}{F} \quad (\text{III-1})$$

donde t_j representa el número de transporte de la especie j , que varía entre 0 y 1.

Los aniones son transportados hacia el ánodo y los cationes hacia el cátodo. Los números de transporte pueden ser calculados en función de la concentración de la especie, C_j , de su carga iónica, z_j , y de su movilidad, u_j :

$$t_j = \frac{z_j \cdot C_j \cdot u_j}{\sum z_j \cdot C_j \cdot u_j} \quad (\text{III-2})$$

donde la movilidad ($\text{cm}^2/\Omega\text{mol}$) se halla tabulada para determinados iones y es función de la temperatura.

Para evaluar el transporte a través del separador debido a la migración iónica se emplean como unidades fundamentales la resistencia del separador, la conductividad eléctrica efectiva y el factor de conductividad.

La caída de potencial, $E_{\text{separador}}$, debida al paso de una corriente eléctrica a través de un separador poroso de espesor e formado por una matriz no conductora llena de un electrolito de conductividad κ viene dado por [6]:

$$E_{\text{separador}} = \frac{e \cdot i}{\kappa_{ef}} \quad (\text{III-3})$$

siendo κ_{ef} la conductividad eléctrica efectiva del separador ($\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$), i la densidad de corriente (A/m^2) y e el espesor del separador en la dirección de la corriente eléctrica (m).

En un separador poroso la conductividad efectiva del mismo, κ_{ef} , depende del electrolito que se encuentra en el interior de los poros del separador, así como de la porosidad, ε y de la tortuosidad, β , del separador. En la práctica κ_{ef} se determina a partir de la medida de la caída de potencial a través del separador, provocada por una densidad de corriente, i , a partir de la expresión (III-3).

Además de la conductividad eléctrica efectiva de un separador, se suele utilizar la resistencia, R_s , del mismo, que se puede relacionar con el espesor, e , y con la conductividad eléctrica efectiva, κ_{ef} , de la siguiente forma:

$$R_s \cdot A = \frac{e}{\kappa_{ef}} \quad (\text{III-4})$$

siendo A el área del separador perpendicular a las líneas de corriente eléctrica.

La conductividad eléctrica efectiva, κ_{ef} , de un separador poroso lleno de un electrolito de conductividad, κ , se puede determinar a partir del valor de la resistencia del separador si se conoce su superficie efectiva, A , y su espesor, e , de acuerdo con la ecuación (III-4). Sin embargo, para obtener una magnitud independiente de la disolución, y que solo dependa de las características estructurales del separador, como son la porosidad, ε , y el diámetro medio de poro, dp , se trabaja con el factor de conductividad, f_c , válido para cualquier tipo de separador [6, 13], que se calcula de acuerdo con la ecuación:

$$f_c = \frac{\kappa_{ef}}{\kappa} \quad (\text{III-5})$$

siendo κ la conductividad del electrolito que llena los poros del separador ($\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$).

El factor de conductividad, f_c , de un separador saturado con el electrolito se puede predecir a partir del conocimiento de su permeabilidad hidrodinámica, p , y su radio hidráulico, m , a partir de la correlación de MacMullin [14]:

$$f_c = \frac{\kappa_{ef}}{\kappa} = \frac{p}{0.272 \cdot m^2} \quad (\text{III-6})$$

siendo m el radio hidráulico, que se define como la porosidad, ε , dividida por la superficie específica del separador.

La permeabilidad hidrodinámica, p , de un fluido a través de un separador poroso sigue la Ley de Poiseuille y viene definida por la Ley de Kozeny-Carman [15]:

$$p = \frac{\varepsilon^3}{K \cdot A^2 \cdot (1 - \varepsilon)} \quad (\text{III-7})$$

siendo K una constante.

Por tanto, combinando las ecuaciones (III-6) y (III-7), se puede relacionar el factor de conductividad del separador con la porosidad del mismo, a través de la siguiente expresión:

$$f_c = \frac{\kappa_{ef}}{\kappa} = \frac{\varepsilon}{0.272 \cdot K \cdot (1 - \varepsilon)} \quad (\text{III-8})$$

Otras expresiones que describen la relación entre el factor de conductividad y la porosidad son la relación de Rayleigh, ecuación (III-9), y la relación de Bruggeman, ecuación (III-10), [15]:

$$f_c = \frac{\kappa_{ef}}{\kappa} = \frac{2 \cdot \varepsilon}{3 - \varepsilon} \quad (\text{III-9})$$

$$f_c = \varepsilon^{3/2} \quad (\text{III-10})$$

En las expresiones anteriores se puede comprobar que el factor de conductividad depende de la porosidad.

Como la porosidad de los separadores que se estudia en la presente Tesis depende de la presión de fabricación del separador y del contenido en almidón, es de esperar que estas dos variables influyan en el factor de conductividad. Así la **Figura III. 5** muestra el efecto de la presión de fabricación sobre el factor de conductividad para los separadores que no contienen almidón. El factor de conductividad, y por lo tanto la conductividad eléctrica efectiva, disminuyen con el aumento de la presión de fabricación. Como puede observarse en la **Tabla III.1**, la porosidad de los separadores cerámicos disminuye con el aumento de la presión de la fabricación. Puesto que el κ_{ef} está relacionado con el fluido que penetra dentro de los poros, cuando la porosidad disminuye, el volumen de fluido que entra a la matriz de alúmina-caolín es más bajo, y por lo tanto, κ_{ef} y f_c disminuyen.

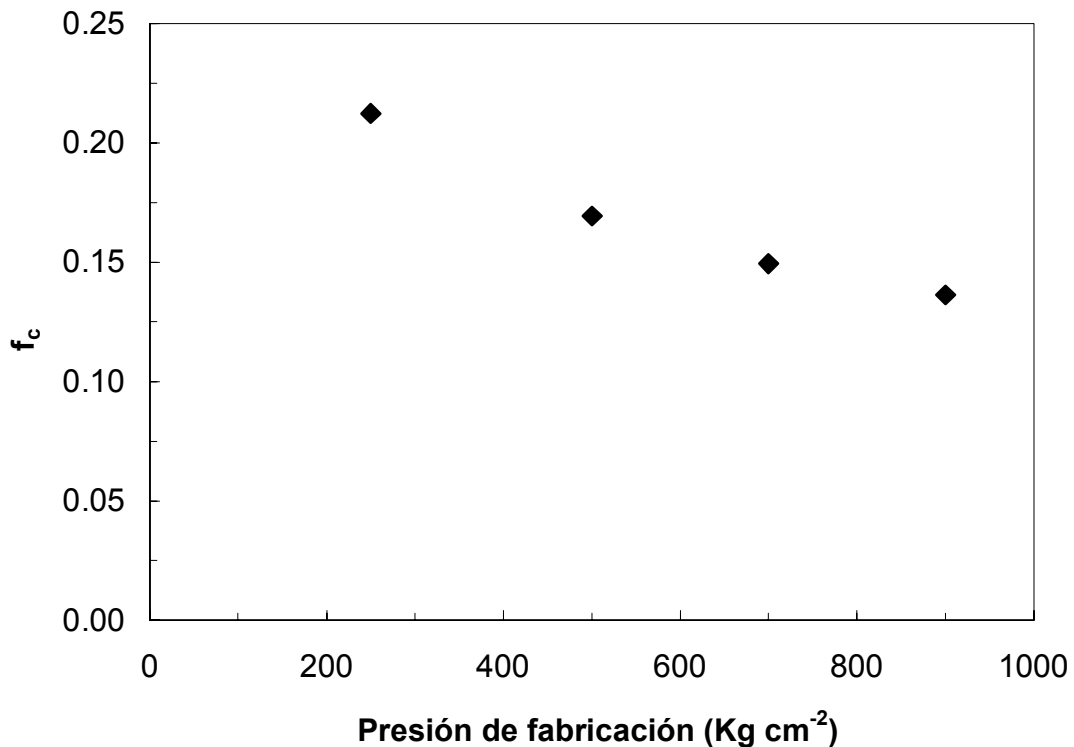


Figura III.5. Efecto de la presión de fabricación sobre el factor de conductividad para los separadores cerámicos que no contienen almidón.

La variación del factor de conductividad para los separadores fabricados con diferente contenido en almidón y a una presión de 250 kg/cm² se muestra en la **Figura III. 6**. En general, el efecto de contenido en almidón sobre el factor de conductividad es pequeño y para la presión de 250 kg/cm² alcanza un valor mínimo en el 10% de almidón.

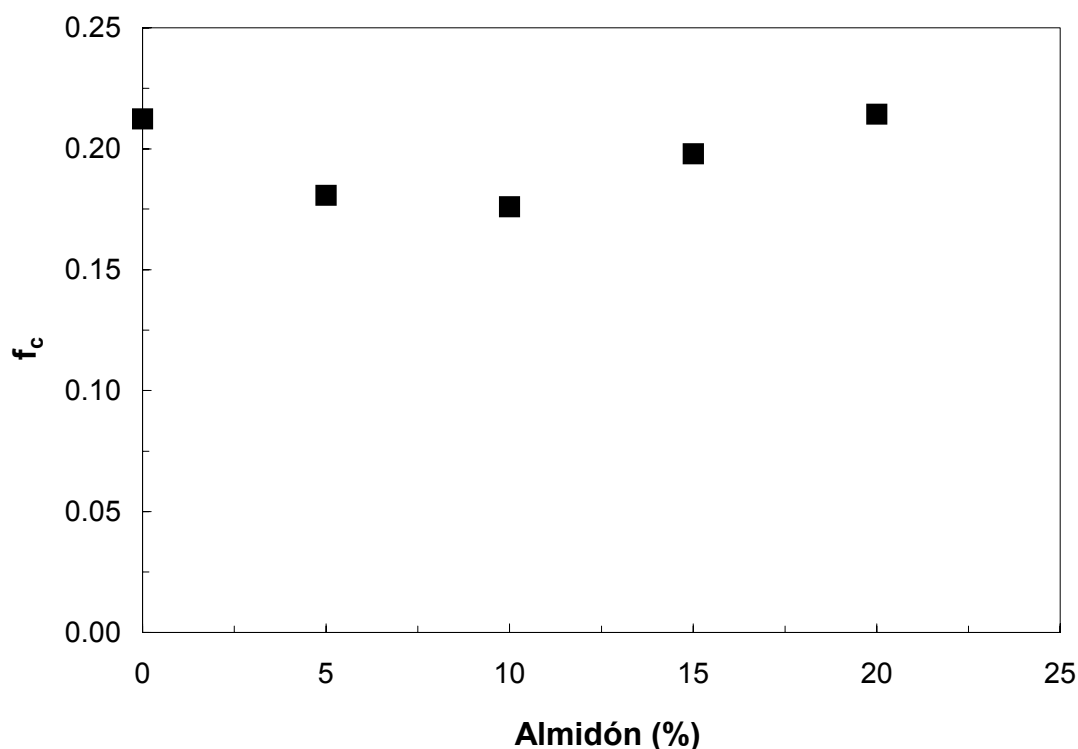


Figura III.6. Efecto del contenido en almidón sobre el factor de conductividad para el separador cerámico a 250 kg/cm².

Por lo tanto, en general se puede concluir que la adición de materia orgánica contribuye a un aumento en la porosidad, y en el factor de conductividad, ya que si hay más espacio para el electrolito en el separador, habrá más oportunidades para la conductancia, y un aumento del contenido en almidón debe conducir a un incremento del κ_{ef} y de f_c . Otros autores han encontrado resultados similares en sistemas granulares, donde el efecto de mezclar diversos tamaños de partícula reduce la porosidad de la mezcla en relación a un solo tamaño de sistema, y unas partículas con distribución de tamaño más amplia o bimodal causan una reducción en la conductividad efectiva, aunque el efecto de la distribución de tamaño de partícula en la conductividad efectiva encontrado suele ser pequeño [16 - 19].

El factor de conductividad es adimensional y no puede depender de ninguna escala de longitud. Así, el tamaño absoluto del poro no afecta el f_c , y únicamente se ve afectado por el ancho de la distribución de tamaño de poro. En el caso de los separadores cerámicos bajo estudio, las distribuciones de tamaño más amplias de poro se obtienen con la adición de almidón a la matriz de alúmina-caolín. En la bibliografía solo se contempla la dependencia del factor de conductividad con la porosidad, como se puede observar en las ecuaciones (III-8), (III-9) y (III-10).

Otra forma de correlacionar el factor de conductividad con la porosidad, es la ecuación empírica de Archie [20], la cual ha sido la base de muchas interpretaciones para las medidas de la conductividad en medios porosos complejos, como es el caso de estos separadores cerámicos:

$$f_c = \frac{\kappa_{ef}}{\kappa} = b \varepsilon^n \quad (\text{III-11})$$

donde b es un parámetro empírico usualmente cercano a la unidad, ε , es la porosidad y n es un exponente empírico que depende del índice de cementación del material.

Para obtener una ley empírica en la predicción del efecto de la porosidad, ε , con la conductividad efectiva, f_c , se han ajustado los datos experimentales a la ecuación de Archie, obteniéndose la siguiente expresión:

$$f_c = \frac{\kappa_{ef}}{\kappa} = 0.35 \varepsilon^{1.04} \quad (\text{III-12})$$

La **Figura III.7** representa la ecuación (III-12), junto con los datos experimentales, en donde la conductividad eléctrica efectiva está principalmente controlada por la fracción de volumen vacío de los separadores cerámicos.

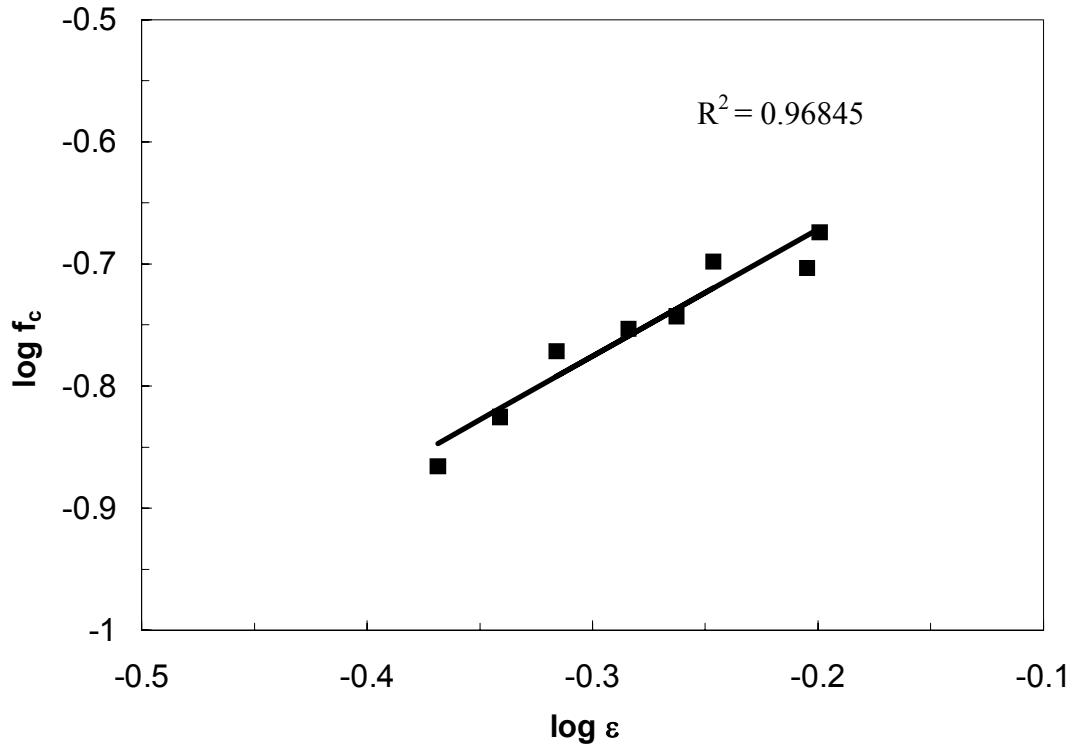


Figura III.7. Efecto de la porosidad con el factor de conductividad.

4.2. TRANSPORTE POR CONVECCIÓN

El transporte por *convección* puede ser forzado, por algún medio mecánico, o natural, debido a gradientes de temperatura, densidad o de presión. Para un separador poroso el flujo volumétrico de un electrolito es proporcional a la diferencia de presión hidrostática de acuerdo con la Ley de Darcy [6]:

$$N_V = p \cdot A \cdot \frac{P_1 - P_2}{\mu e} \quad (\text{III-13})$$

donde N_V es el flujo volumétrico (m^3/s), p es la permeabilidad hidrodinámica (m^2), P_1 y P_2 describen la diferencia de presiones (N/m^2), μ es la viscosidad hidrodinámica ($\text{N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$), A el área del separador (m^2) y e el espesor del mismo (m).

4.3. TRANSPORTE POR DIFUSIÓN

El transporte por *difusión* se debe a la diferencia de concentración de las disoluciones que hay en ambos lados del separador. En un separador poroso, el flujo difusional de un componente j que pasa a través de dicho separador de espesor e , viene dado por la Ley de Fick [6, 13]:

$$N_j = -D_{eff} \cdot \frac{\Delta C_j}{e} \quad (\text{III-14})$$

El coeficiente de difusión efectivo, D_{eff} , se debe determinar experimentalmente y depende de la porosidad del separador, ϵ , y de la tortuosidad de la estructura del poro, β , de acuerdo con la siguiente expresión:

$$D_{eff} = D \cdot \frac{\epsilon}{\beta^2} \quad (\text{III-15})$$

donde D es el coeficiente de difusión en el medio homogéneo (m^2/s).

El transporte por difusión y convección en estos separadores cerámicos es despreciable frente al transporte por migración, salvo en los separadores con elevado contenido en almidón [5].

De acuerdo con los resultados anteriores, los separadores que presentan el comportamiento idóneo desde el punto de vista de la máxima conductividad efectiva y del máximo factor de conductividad son el S-0-250 y el S-20-250. El hecho de añadir almidón a la matriz compuesta por alúmina y caolín no siempre mejora el factor de conductividad del separador, además de que conlleva una fragilización del separador, tanto mayor cuanto mayor es el contenido de almidón. Por tanto, el separador S-0-250 sería más conveniente que el S-20-250, puesto que se obtienen resultados similares de conductividad efectiva en ambos, siendo mucho mayor la resistencia mecánica del primero al no contener almidón.

Por otra parte ante dos separadores cuyos resultados sean similares, en términos de conductividad eléctrica efectiva y de factor de conductividad, y que hayan sido fabricados a diferentes presiones, se elegirá aquel que requiera una menor presión para su manufactura, puesto que conformar separadores a bajas presiones es más fácil.

En todo caso, en el Capítulo siguiente se evaluará el comportamiento de todos los separadores en un reactor electroquímico a escala de laboratorio aplicado a la regeneración de cromo hexavalente. Los resultados alcanzados sobre el rendimiento del reactor, junto con los resultados presentados en este Capítulo sobre el factor de conductividad, permitirán seleccionar el mejor separador para aplicarlo en un reactor a escala piloto.

5. CONCLUSIONES

- Con la finalidad de evaluar el efecto de los parámetros estructurales del separador (porosidad y diámetro medio de poro) sobre el transporte de especies a su través, se ha trabajado con separadores de composiciones y presiones de fabricación diferentes. Al aumentar la presión de fabricación de los separadores, se ve disminuida la porosidad y el diámetro medio de poro, mientras que un aumento del porcentaje de almidón en la composición de los separadores conlleva un aumento de ambos parámetros estructurales.
- A medida que aumenta la presión de fabricación, la distribución de tamaño de poro se hace más uniforme, mientras que la adición de almidón a la composición inicial de los separadores cerámicos produce una distribución de tamaño de poro bimodal, lo cual significa que estas muestras presentan dos diámetros de poro característicos.
- El factor de conductividad, y por lo tanto la conductividad eléctrica efectiva, disminuyen con el aumento de la presión de fabricación, ya que la porosidad de los separadores cerámicos disminuye con el aumento de la presión de la fabricación.
- El factor de conductividad varía poco con el contenido de almidón y para la presión de 250 kg/cm², alcanza un valor mínimo en el 10 % de almidón.
- El factor de conductividad aumenta con la porosidad independiente de que el aumento de porosidad se deba al efecto de la presión o al efecto del contenido en almidón, ya que si hay más espacio para el electrolito en el separador, habrá más oportunidades para la conductancia, y un aumento del contenido en almidón debe conducir a un incremento del κ_{ef} y de f_c .

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Guiñón, J.L., Arnal, J. M, and Soriano, E.: *Ingeniería Química* **267** (1991) pp. 252-255
- [2] Andrés, L. J., Riera, F. A., and Álvarez, R. ; *Ingeniería Química* **306** (1994) pp. 147-155
- [3] Calmon, C. and Gold, H.; *CRC Press.*, **1** (1979) pp.176
- [4] Linkov, V. M. and Belyakov, V. N.; *Separation and Purification Technology*. **25** (2001) pp. 57-63
- [5] García-Gabaldón, M., Pérez-Herranz, V., Sánchez, E., Mestre, E.; *Journal of Membrana Science* **280** (2006) pp. 536-544
- [6] Heitz, E. and Kreysa, G.; "Principles of Electrochemical Engineering". Ed. VCH, New York (1986)
- [7] Morrel, R.; " Handbook of Properties of Technical & Engineering Ceramics." Ed. Her Majesty's Stationary Office, London (1985)
- [8] Sánchez, E., Mestre, S., Pérez-Herranz, V., Reyes, H., Añó, E.; *Desalination*, **200** (2006) pp. 668-670
- [9] Golub, D., Oren, Y., and Soffer, A.; *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **260** (1989) pp. 383 -392
- [10] Sánchez, E., Mestre, S., Pérez-Herranz, V., and García-Gabaldón, M.; *Key Engineering Materials*, **264-268** (2004) pp. 2211-2214
- [11] Sánchez, E., Mestre, S., Pérez-Herranz, V., and García-Gabaldón, M.; *Congreso Nacional de Cerámica. Congreso de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. Manises (Valencia) (2003)

- [12] García-Gabaldón, M. Ph.D. Tesis, Universidad Politécnica de Valencia (2005)

- [13] Godridge, F. and Scout, K.; "Electrochemical Process Engineering. "A Guide to the Design of Electrolytic Plant". Ed. Plenum Press, New York and London (1995)

- [14] Hine, F.; "Electrode Processes and Electrochemical Engineering". Ed. Plenum Press, New York (1985)

- [15] Coeuret, F.; "Introducción a la Ingeniería Electroquímica". Ed. Reverté, Barcelona (1992)

- [16] Robinson, D. A., Friedman, S. P. *Water Resources Research*. **37** (2001), pp 33

- [17] Guyón, E., Oger, L., Plona, T. J. *Journal of Physics D: Applied Physics*. **20** (1987) pp. 1637

- [18] Lemaitre, J. P., Troadec, D., Bideau, A., Gervois, A., Bougault, E. *Journal of Physics D : Applied Physics*. **21** (1988) pp. 1589

- [19] Masch, F. D., Denny, K. J. *Water Resources Research*. **2** (1966) pp. 665

- [20] Archie, G. E. *American Institute Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers*. **146** (1942) pp. 54

**CAPÍTULO IV: ESTUDIO DEL REACTOR ELECTROQUÍMICO
DE COMPARTIMENTOS SEPARADOS**

CAPÍTULO IV. ESTUDIO DEL REACTOR ELECTROQUÍMICO DE COMPARTIMENTOS SEPARADOS.

1. OBJETIVOS

El objetivo de este capítulo es estudiar el efecto de la estructura porosa de los diferentes separadores cerámicos microporosos sobre la recuperación de cromo hexavalente de los baños de mordentado procedentes de la industria de metalizado de plásticos, mediante un reactor electroquímico de compartimentos separados. Para ello se trabajará con distintos separadores cerámicos fabricados a diferentes presiones y diferentes composiciones de almidón, los cuales han sido considerados en el capítulo anterior de esta Tesis Doctoral, con el fin de cubrir un rango amplio en cuanto a sus propiedades estructurales, como son la porosidad y el tamaño de poro.

Para evaluar el comportamiento del reactor, para cada uno de los separadores se determinó el grado de conversión X , el rendimiento eléctrico ϕ , la productividad específica η , el consumo específico E_s y el tiempo teórico necesario para conseguir un grado de conversión del 100 % asumiendo un rendimiento eléctrico del 100 %, operando tanto a intensidad como a diferencia de potencial constante.

2. INTRODUCCIÓN

2.1. MÉTODOS DE OPERACIÓN EN REACTORES ELECTROQUÍMICOS

Los parámetros claves en el control de un reactor electroquímico en operación son el potencial de electrodo de trabajo y la distribución de corriente, los cuales dependen de muchos factores, entre los que cabe destacar: la transferencia de materia, las condiciones hidrodinámicas y el voltaje total de la celda, U_c . Sin embargo, muchas veces es imposible monitorizar estos parámetros principales y hay que recurrir a la medida de otros parámetros como: la intensidad total, (el potencial de electrodo) y el voltaje total de la celda. Así en el control de un reactor electroquímico (o la operación

de un reactor electroquímico) se puede llevar a cabo mediante el control de una de estas tres variables: *potencial de electrodo, voltaje total o intensidad total* [1-3].

2.1.1. Operación a potencial de electrodo constante (*modo potenciostático*)

El potencial del electrodo está relacionado con la selectividad de las reacciones electroquímicas, y es un parámetro complejo que depende de muchos factores tales como la distribución de corriente, las conductividades eléctricas del electrodo y del electrolito, así como de las concentraciones de los reactivos y de los productos.

El control potenciostático se consigue con el uso de un potenciostato que ajusta el potencial del electrodo de trabajo con respecto a un electrodo de referencia. Este método de trabajo se suele utilizar a escala de laboratorio, sin embargo es difícil de aplicar a escala piloto e industrial debido al coste excesivamente elevado de los potenciostatos de alta potencia y a la fiabilidad de los electrodos de referencia en medios muy oxidantes o cuando la intensidad de trabajo es muy elevada [4]. Por otro lado los electrodos de referencia plantean problemas de localización ya que normalmente se conectan mediante un capilar de Luggin y por tanto el potencial que se mide es el que corresponde a ese punto.

2.1.2. Operación a intensidad constante (*modo galvanostático*)

Trabajar a intensidad total constante en un proceso electroquímico equivale a fijar la velocidad total de reacción de proceso. Para muchos reactores electroquímicos a escala industrial esta es la forma de trabajo más útil tanto del punto de vista teórico como práctico. Dado que el potencial del electrodo de trabajo normalmente no se puede controlar, una alternativa consiste en controlar la intensidad de corriente aplicada y la transferencia de materia, que depende de la concentración y de las condiciones hidrodinámicas.

2.1.3. Operación a voltaje total de celda constante, ($U_c = Cte$)

Una alternativa de trabajo diferente a las anteriores, consiste en controlar el voltaje total del reactor electroquímico, U_c . Procesos típicos en los que se utiliza esta

forma de trabajo son las industrias de tratamiento de superficies, recuperación de metales pesados y algunos procesos de obtención de cloro.

Si se considera un reactor electroquímico de compartimentos separados como en el presente trabajo, el voltaje de la celda, U_c está formado por cuatro contribuciones.

$$U_c = E_{eq} + \eta_a + |\eta_c| + \sum IR \quad (IV-1)$$

El primer término E_{eq} es la diferencia de los potenciales de equilibrio del ánodo y del cátodo y viene determinada por la ecuación de Nerst. η_a y $|\eta_c|$ corresponden a las sobretensiones del ánodo y del cátodo respectivamente. *La sobretensión* se define como la diferencia entre el potencial de electrodo y el potencial de equilibrio y depende de una forma más o menos compleja de la densidad de corriente según las reacciones electroquímicas que tienen lugar. El último término, $\sum IR$, representa las caídas óhmicas de potencial:

$$\sum IR = IR_{circuito} + IR_{ánodo} + IR_{cátodo} + IR_{separador} \quad (IV-2)$$

y se debe a la resistencia del electrolito de cada uno de los compartimentos al paso de la corriente eléctrica, a la resistencia del separador, y a la resistencia de las conexiones entre la fuente de alimentación y los electrodos.

Por tanto, las tres variables que se pueden controlar en la operación de un reactor electroquímico están relacionadas entre ellas, tal como se deduce de la ecuación (IV-1).

En esta Tesis Doctoral se trabajará a voltaje total constante y a intensidad constante, debido a los problemas de los electrodos de referencia para el método potencioestático.

3. DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA ELECTROQUÍMICA

El metalizado por deposición química difiere de otro tipo de técnicas de metalizado, como el metalizado por imposición de corriente, en que es el propio sustrato el que inicia la reacción de reducción química. Muchos metales como el níquel, el acero y el aluminio se convierten en catalíticos en contacto con el baño de deposición química de níquel, mientras que otros metales, como el cobre son pasivos y requieren procesos de activado. Muchas superficies inicialmente activas pueden convertirse en pasivas por la presencia de contaminantes así como por la de capas de oxidación.

Para la recuperación del cromo hexavalente a partir de los baños agotados de mordentado de plásticos, se utilizará un reactor electroquímico de compartimentos separados, según el esquema que se muestra en la **Figura IV. 1**

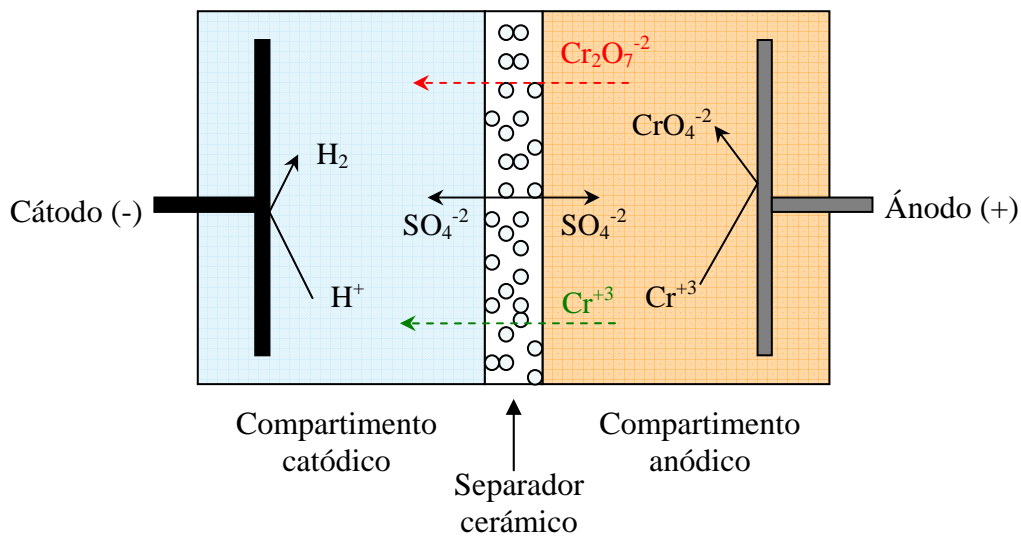
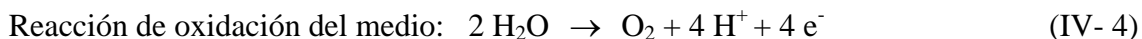
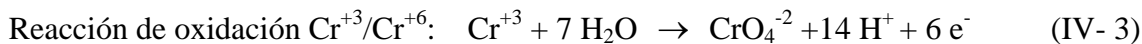


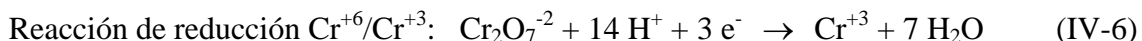
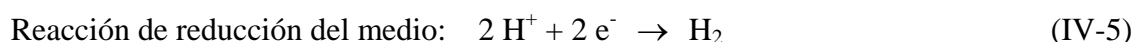
Figura IV. 1. Esquema del reactor electroquímico.

En el compartimento anódico se introduce la disolución del baño agotado de mordentado de plásticos, con alto contenido en Cr (III) y Cr (VI) y de carácter ácido. En el compartimento catódico se introduce una disolución de ácido sulfúrico.

En el ánodo de plomo y estaño se produce la reacción de oxidación del Cr^{+3} a CrO_4^{-2} , y en menor medida la oxidación del medio, por lo que es en este compartimento donde se regenera el baño de mordentado:



En el cátodo de grafito, se producirá la reducción del medio y en menor medida la del cromo hexavalente:



En el compartimento catódico se producirá un aumento del pH que podría provocar la precipitación del $\text{Cr}(\text{OH})_3$, lo que no es deseable. El Cr^{+3} necesario para formar este precipitado sería consecuencia de la reducción del cromo hexavalente, que puede pasar a través del separador por difusión o por el paso a través del separador de Cr^{+3} por migración iónica hacia el cátodo. Este proceso de precipitación se evita en gran medida al utilizar ácido sulfúrico como regulador del pH. Además, como los sulfatos también forman parte del baño de mordentado, no supone ningún problema su posible paso a través del separador.

El uso del separador entre los dos compartimentos es necesario para minimizar el paso del $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ obtenido en el compartimento anódico que se reducirá a Cr^{+3} sobre el cátodo, y para evitar el paso de Cr^{+3} al cátodo, lo que disminuiría el rendimiento del proceso. Pero aún así siempre existe, por pequeño que sea, un paso de iones cromo, tanto trivalentes como hexavalentes, a través del separador (líneas discontinuas en la **Figura IV. 1**). El mecanismo de transporte principal en el caso del $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ es la difusión, pero para el caso del Cr^{+3} el transporte será por difusión y migración.

4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.1. MONTAJE EXPERIMENTAL

Para cada uno de los separadores utilizados, se realiza el montaje experimental de la **Figura IV. 2**. El reactor consiste en dos cuerpos de vidrio transparente (1), cada uno de los cuales será un compartimento (anódico o catódico). El volumen de cada compartimento es de 250 ml. El Anódo (2) es un electrodo de Pb-Sn (5%), mientras que el cátodo (3) es un electrodo de grafito. Ambos electrodos se conectan a una fuente de alimentación de corriente continua (4). Las disoluciones de ambos compartimentos se agitan en todo momento mediante sendos agitadores magnéticos (5).

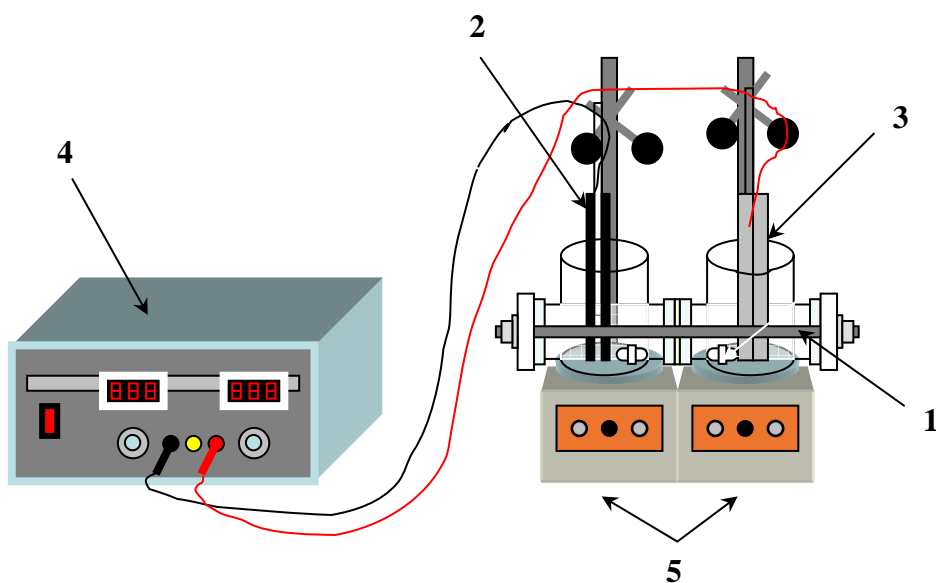


Figura IV. 2. Esquema del conjunto reactor electroquímico – fuente de tensión / intensidad.

1: Celda con separador cerámico poroso; 2: Cátodo de grafito; 3: Ánodo de plomo;
4: Fuente de alimentación / intensidad; 5: Agitadores magnéticos

En la **Figura IV.3** se muestra una fotografía del reactor electroquímico de compartimentos separados utilizado en esta parte de la Tesis Doctoral con todos sus componentes al inicio de cada experiencia. Mientras tanto, en la **Figura IV.4** se observa

el mismo reactor electroquímico una vez concluida la experiencia, observándose claramente el color que adquieren las disoluciones de trabajo, tanto al comienzo como al final de cada ensayo.



Figura IV.3 Reactor electroquímico de compartimentos separados.

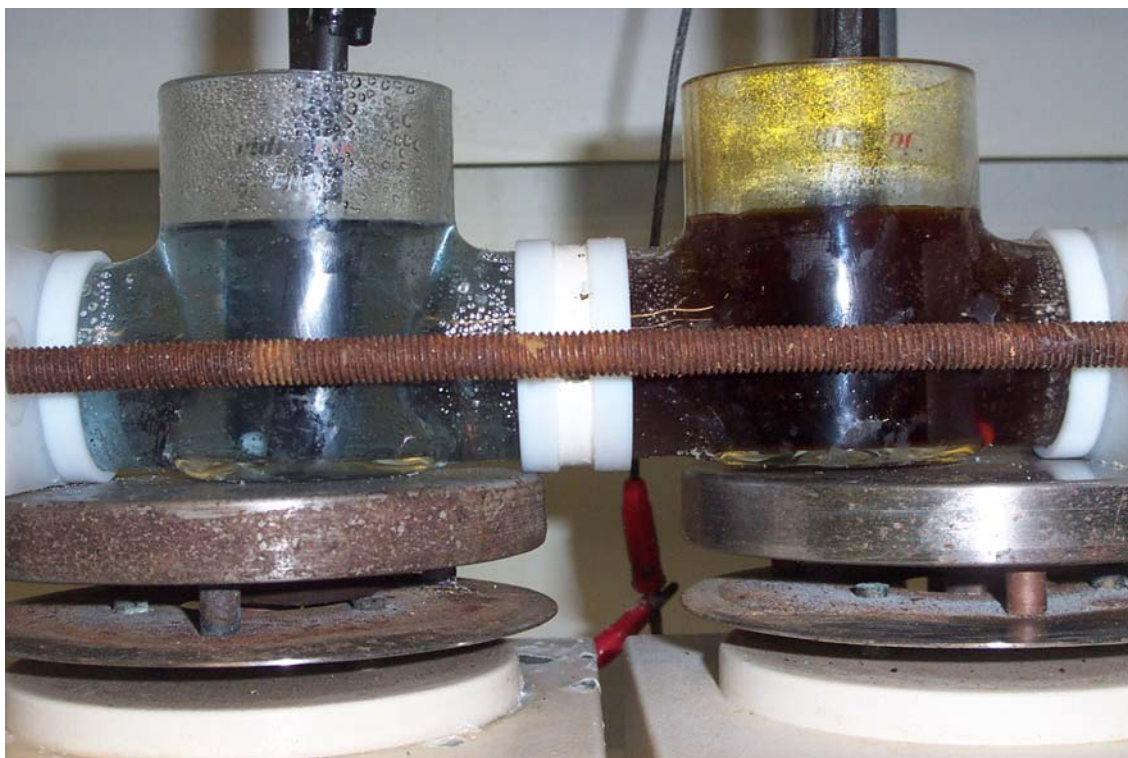


Figura IV.4 Reactor electroquímico de compartimentos separados.

4.2. REACTIVOS Y DISOLUCIONES

Se han preparado las siguientes disoluciones:

1. La disolución utilizada en el compartimento catódico del reactor electroquímico es H_2SO_4 0.5 M, mientras que la disolución utilizada en el compartimento anódico consiste en: H_2SO_4 0.5 M + CrO_3 0.1 M + $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 0.1 M.
2. *Determinación de Cr(VI)*: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.1 M, $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.1M, difenilamin sulfonato sódico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$) 0.2- 0.5%, H_2SO_4 1 M y $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.01 M para la determinación del Cr(VI) en el reactor electroquímico mediante valoración redox.

4.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

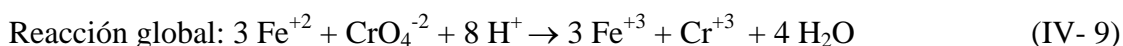
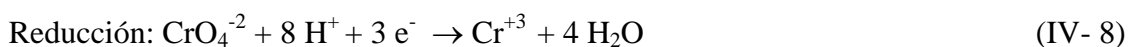
Antes de comenzar las experiencias en el reactor electroquímico, los ánodos de plomo se tratan con una disolución de H_2SO_4 1 M durante dos días con el fin de obtener una película de óxidos de plomo, fundamentalmente PbO_2 sobre la superficie del electrodo, que son buenos conductores de la corriente eléctrica y protegen al electrodo de la corrosión. Cuando el electrodo de plomo no se ha tratado bien se obtiene un precipitado amarillo de PbCrO_4 sobre su superficie y es necesario limpiar la superficie y volver a tratar con H_2SO_4 .

En el compartimento anódico se introduce la disolución a tratar, que consiste en un mezcla de H_2SO_4 0.5 M + CrO_3 0.1 M + $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 0.1 M, mientras que el compartimento catódico se llena con una disolución de H_2SO_4 0.5 M.

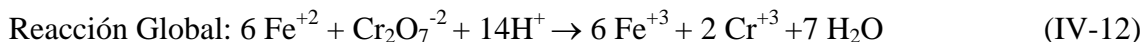
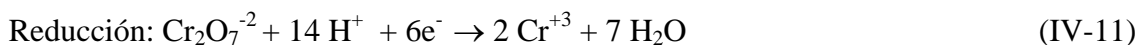
El ánodo de plomo tiene una longitud de 18 cm y un diámetro de 25 mm, mientras que el cátodo consiste de dos barras cilíndricas de grafito cuyas dimensiones son: longitud 18 cm y diámetro, 25 mm.

Los electrodos se conectan a una fuente de alimentación Grelco VD 310. Se llevan a cabo experiencias a diferencia de potencial constante de 10 y 15 V y a intensidad constante de 1.5 y 2.5 A. Cuando se trabaja a diferencia de potencial constante se sigue la evolución de la intensidad con el tiempo, utilizando un amperímetro, mientras que cuando se trabaja a intensidad constante se sigue la evolución de la diferencia de potencial con el tiempo, mediante un voltímetro.

Periódicamente se mide la concentración de Cr(VI) y de Cr total en los dos compartimentos. El Cr(VI) se determina con $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mediante valoración redox, según las reacciones:



El $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ previamente se normaliza con $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, según las reacciones:



4.4. ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

El Cr Total se determina mediante análisis por Espectrofotometría de Absorción Atómica [5].

La espectrofotometría de Absorción Atómica corresponde a un método instrumental en el que el parámetro correlacionable con la concentración de un analito en disolución es la relación entre la energía radiante con que se excita una muestra y la que absorbe ésta.

Se define entonces la *transmitancia*, T, como la relación entre las intensidades de la radiación de entrada y salida de la llama, de forma que:

$$T = \frac{I_R}{I_{R_0}} \quad (\text{IV-13})$$

El concepto de absorbancia, A, vendrá expresado mediante la siguiente ecuación:

$$A = -\log \frac{1}{T} \quad (\text{IV-14})$$

Beer demostró que la absorbancia sigue una relación lineal con la concentración de analito en la muestra, tal como se expresa en la siguiente ecuación:

$$A = a \cdot b \cdot C \quad (\text{IV-15})$$

Donde *a* es el coeficiente de absortividad (o absortividad molar, si la concentración se expresa en términos de moles de analito / litro de disolución) que es

una constante característica de la especie a una determinada longitud de onda; b , es el paso óptico, es decir la longitud que recorre la radiación en interacción con la muestra y C es la concentración del analito.

Esta ley sólo se cumple para disoluciones diluidas (<0.01 M) puesto que para valores de mayor concentración, la interacción entre las especies responsables de la absorción afecta a la absorbancia del conjunto.

La determinación del cromo total se realiza utilizando un espectrofotómetro de Absorción atómica, modelo *PERKIN ELMER AAnalyst 100* utilizando una lámpara de cátodo hueco de cromo a una longitud de onda de 428.9 nm, una anchura de rendija de 0.2 nm, una intensidad de operación de 7 mA con una estequiometría de llama reductora.

En la **Figura IV. 5** se halla representada una curva de calibrado donde los patrones de cromo se han preparado en medio H_2SO_4 5 M y a unas concentraciones de cromo comprendidas entre 0 y 100 ppm.

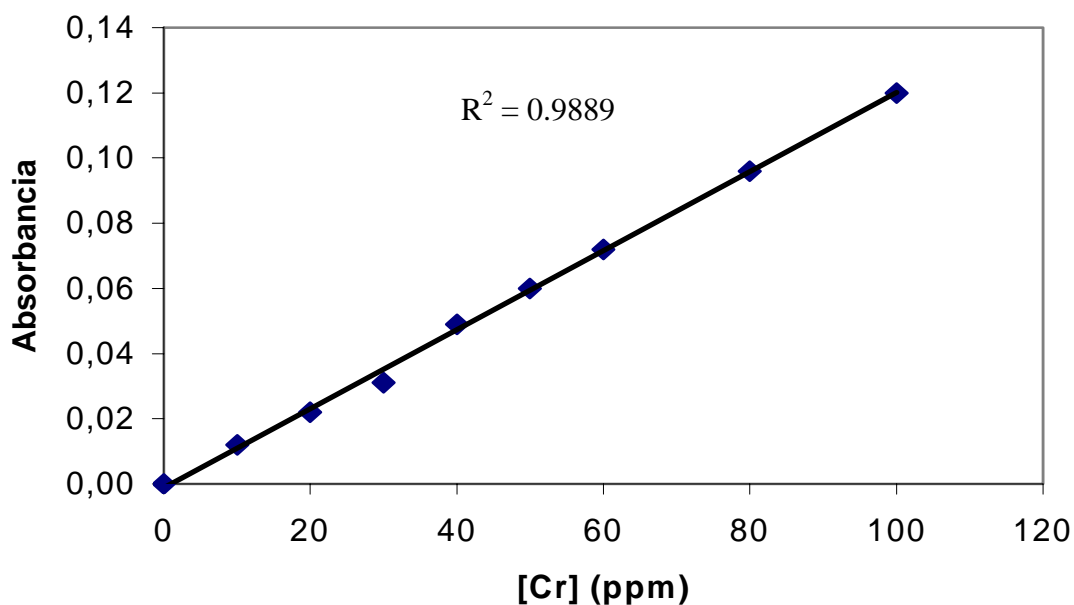


Figura IV .5. Curva de calibración para la determinación del cromo.

El Cr(III) se determina por diferencia entre el cromo total y el Cr(VI).

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El estudio del comportamiento del reactor electroquímico con distintos separadores y operando en diferentes condiciones se llevó a cabo analizando la evolución con el tiempo del *Grado de Conversión*, X , *el Rendimiento Eléctrico*, ϕ , *la productividad específica*, η , y *el Consumo Energético Específico*, E_s [3, 6, 7]. Estas figuras de mérito se utilizan normalmente para evaluar y comparar el funcionamiento de los reactores electroquímicos, y se definen de la siguiente forma:

GRADO DE CONVERSIÓN, X : Se define como el cociente entre los moles de reactivo reaccionados y los moles iniciales del mismo:

$$X(t) = \frac{C_0 - C(t)}{C_0} \quad (\text{IV-16})$$

donde C_0 es la concentración inicial de reactivo y $C(t)$ la concentración del mismo en un instante de tiempo determinado.

Para un reactor electroquímico discontinuo operando en condiciones de máxima velocidad de reacción, es decir a un potencial tal que la densidad de corriente sea igual o superior que la densidad de corriente límite, la conversión de la especie reaccionante aumenta de forma exponencial con el tiempo y depende del coeficiente de transferencia de materia, k , y de la superficie específica del electrodo, a_e , según la expresión:

$$X(t) = 1 - \exp(-k \cdot a_e \cdot t) \quad (\text{IV-17})$$

donde $k \cdot a_e$ es el coeficiente de transferencia de materia y a_e la superficie específica del electrodo. El producto $k \cdot a_e$ representa un parámetro de diseño fundamental en los reactores electroquímicos y debe ser lo mayor posible. El producto $k \cdot a_e$ se puede determinar de forma experimental a partir de la pendiente del tramo lineal correspondiente a la representación del $\ln(1-X)$ frente al tiempo.

RENDIMIENTO ELÉCTRICO O RENDIMIENTO FARÁDICO, ϕ : Representa el cociente entre la carga eléctrica teórica necesaria para que reaccione el compuesto de interés y la carga total realmente aplicada:

$$\phi(t) = \frac{nF[Co - C(t)] \cdot V}{\int_0^t I(t)dt} \cdot 100 \quad (\%) \quad (IV-18)$$

donde n es el número de electrones que intervienen en el proceso, V es el volumen de reacción y F es constante de Faraday.

PRODUCTIVIDAD ESPECÍFICA, η : Se define como la masa de producto obtenida por unidad de tiempo y por unidad de volumen. Este parámetro está relacionado con la inversión necesaria para conseguir una determinada producción:

$$\eta(t) = \frac{M[Co - C(t)]}{t} \quad (g \cdot l^{-1} \cdot h^{-1}) \quad (IV-19)$$

siendo M el peso molecular del producto de interés.

ENERGÍA ESPECÍFICA, E_s : Se define como la energía consumida necesaria para obtener un kilogramo de producto en la unidad de tiempo:

$$E_s = \frac{\int_0^t U_c(t) \cdot I(t)dt}{M \cdot V \cdot Co \cdot X(t)} \quad (kW \cdot h \cdot kg^{-1}) \quad (IV-20)$$

donde $U_c(t)$ es el voltaje de celda aplicado.

La productividad específica y la energía específica consumida son dos parámetros muy importantes que se pueden relacionar con la viabilidad del proceso, puesto que el primero está relacionado con los beneficios debidos al producto obtenido, y por tanto ha de ser lo mayor posible, y el segundo está relacionado con los costes de operación, que habrá que minimizar.

Una forma de evaluar el comportamiento de un reactor discontinuo operando a distintos potenciales o intensidades puede ser la comparación del valor de las diferentes "figuras de mérito" calculadas en un momento determinado o determinar el tiempo necesario para conseguir un grado de conversión del 100% si el rendimiento eléctrico fuera del 100%. El tiempo necesario para conseguir un grado de conversión del 100% con un rendimiento eléctrico del 100%, t_{100} , puede determinarse a partir de la siguiente ecuación:

$$\int_0^{t_{100}} I(t) dt = n \cdot F \cdot V \cdot C \quad (\text{IV-21})$$

donde :

$$C = Cr(VI)_{m\acute{a}ximo} - Cr(VI)_{inicial} \quad (\text{IV-22})$$

Por tanto, t_{100} se puede determinar a partir de los datos experimentales, resolviendo la ecuación anterior.

En el caso particular de que se trabaje a intensidad constante, el cálculo de t_{100} se simplifica, y vendrá dado por la siguiente expresión:

$$t_{100} = \frac{n \cdot F \cdot V \cdot C}{I} \quad (\text{IV-23})$$

en donde n , es el número de electrones transferidos, F , la constante de Faraday, V , el volumen del reactor y C la concentración inicial de Cromo. En esta Tesis Doctoral se calculará t_{100} para todos los separadores y condiciones de operación y se compararán los valores de las cuatro figuras de mérito en ese instante.

A continuación se presentan los resultados obtenidos con cada uno de los separadores. Primero se compararán las dos formas de operación, voltaje de celda constante e intensidad total aplicada constante para uno de los separadores y seguidamente se estudiará el efecto de la presión y del contenido en almidón sobre el comportamiento del reactor en los dos modos de operación.

5.1 EFECTO DE LA PRESIÓN DE FABRICACIÓN SOBRE EL COMPORTAMIENTO DE LOS SEPARADORES CERÁMICOS

5.1.1 Operación a voltaje de celda constante

Tal como se ha comentado en apartados anteriores, trabajar a voltaje total aplicado constante no permite fijar la reacción que tiene lugar, ni la velocidad de la reacción electroquímica. Sin embargo, esta forma de trabajo es habitual en procesos de tratamiento de superficies y revalorización de metales como el que nos ocupa.

La **Figura IV. 6** muestra la evolución de la intensidad con el tiempo para el separador S-0-250 y para los dos potenciales de trabajo de 10 y 15 V, mientras que en las **Figuras IV. 7, IV. 8, IV. 9 y IV. 10** se representa la evolución del Grado de Conversión, X , Rendimiento Eléctrico, ϕ , la Productividad Específica, η , y Consumo Energético Específico, E_S , para el mismo separador y los dos voltajes de trabajo.

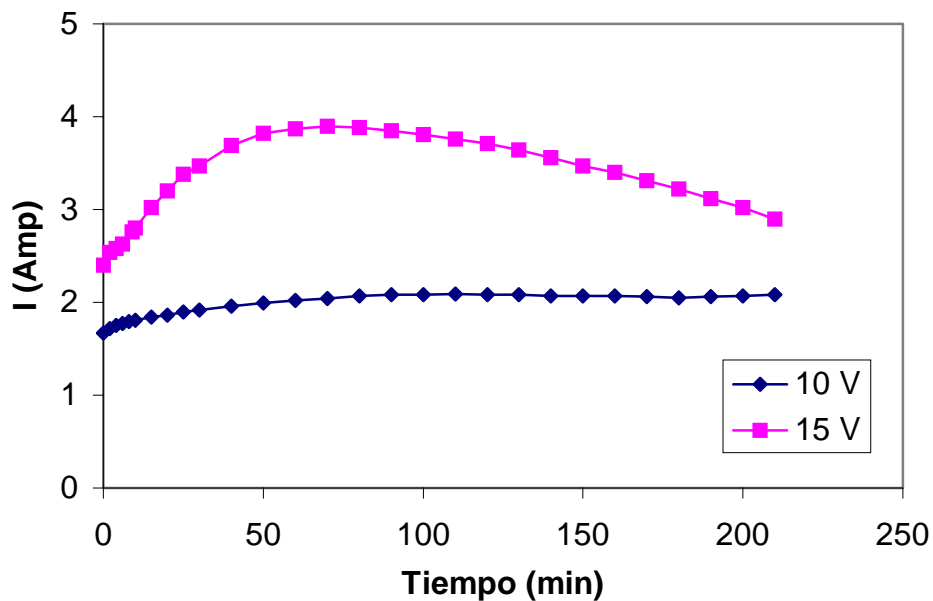


Figura IV. 6. Evolución de la intensidad con el tiempo para el separador S-0-250 a $U_c = Cte$.

Cuando se trabaja a voltaje de celda constante, la velocidad de reacción evolucionará con el tiempo en función de las reacciones que se producen, de las variaciones de concentración y de la resistencia de cada uno de los componentes del

reactor, tal como puede deducirse de la ecuación (IV-1). En la **Figura IV. 6** puede observarse que al menor voltaje de trabajo la intensidad aumenta inicialmente para luego estabilizarse en un valor prácticamente constante de 2 A aproximadamente, mientras que a un voltaje de operación de 15 V, la intensidad aumenta rápidamente al principio, alcanzando un valor máximo y luego disminuye lentamente. Además, tal como cabe esperar, la intensidad que se alcanza cuando se opera a 15 V es mayor en todo momento a la que se alcanza cuando se opera a 10 V.

El aumento inicial de la intensidad con el tiempo puede deberse a la activación de la superficie de los electrodos de Pb que están recubiertos de una capa de óxido conductor de la corriente eléctrica producto de la etapa de tratamiento [2, 8]. Una vez el electrodo se ha activado, cuando se opera a 10 V, la intensidad permanece prácticamente constante, debido a que para este voltaje de trabajo de 10 V, la oxidación del Cr(III) es más lenta que a 15 V. Además como el rendimiento eléctrico alcanzado en los dos casos es muy bajo las sobretensiones permanecerán prácticamente constantes y se deberán sobre todo a sobretensiones de activación. Sin embargo al mayor voltaje de trabajo de 15 V, puesto que el Cr(III) se oxida más rápidamente, pudiendo llegar a agotarse, puede hacer que aparezcan además sobretensiones de concentración que serían las responsables de la disminución de la intensidad con el tiempo observada a este voltaje de trabajo. En ambos casos cabe esperar que la resistencia de los distintos componentes del reactor permanezca constante debido a la elevada conductividad de la disolución como consecuencia del exceso de H₂SO₄ presente. Por tanto puede concluirse que las variaciones observadas en la intensidad son debidas fundamentalmente a las sobretensiones de los electrodos, y a la variación de la concentración con el tiempo.

La evolución del grado de conversión con el tiempo para los dos voltajes de trabajo presenta un comportamiento sigmoideal, tal como puede comprobarse en la **Figura IV. 7**

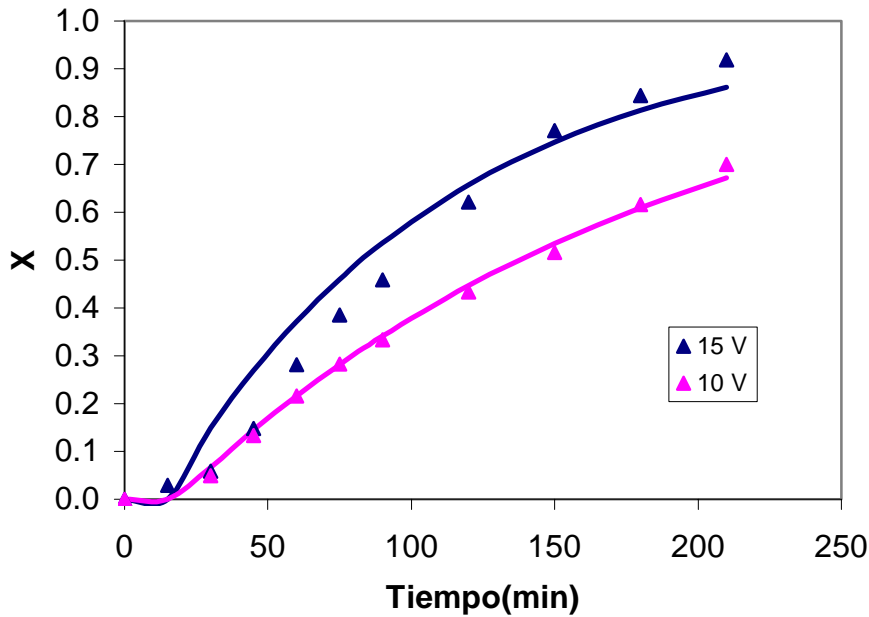


Figura IV. 7. Evolución del grado de conversión con el tiempo para el separador S-0-250 a $U_c = Cte$.

Puede comprobarse cómo en todo momento el grado de conversión alcanzado para el voltaje de trabajo de 15 V es mayor que el alcanzado para 10 V debido a que la intensidad total y por tanto la velocidad de reacción es mayor para el potencial de trabajo más elevado.

Inicialmente el grado de conversión apenas cambia con el tiempo debido a la activación del electrodo, para aumentar más rápidamente a partir de los 20 minutos y aproximarse de forma asintótica al grado de conversión final alcanzado tal como se corresponde a un reactor electroquímico discontinuo perfectamente agitado, para el cual el grado de conversión varía con el tiempo según la ecuación (IV-17).

De la representación del $\ln(1-X)$ frente al tiempo, se puede determinar el producto de $k \cdot a_e$, tal como se muestra en la **Figura IV. 8** para los dos voltajes de trabajo.

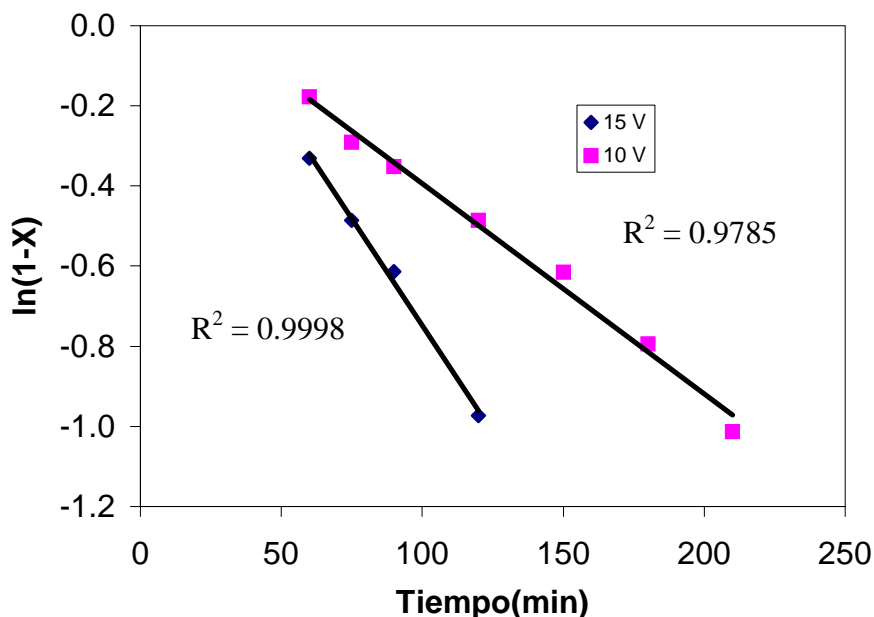


Figura IV. 8. Determinación del parámetro $k \cdot a_e$ para el separador S-0-250 a $U_c = Cte.$

Del ajuste de los datos experimentales al modelo de la ecuación (IV-19) se obtienen valores de $k \cdot a_e$ de 0.0058 min^{-1} y 0.0128 min^{-1} para los voltajes de 10 y 15 V respectivamente. Es decir, puesto que la superficie del electrodo es la misma en los dos casos, al aumentar el voltaje de trabajo prácticamente se duplica el valor del coeficiente de transferencia de materia. Este aumento del coeficiente de transferencia de materia coincide aproximadamente con el aumento de la intensidad que pasa por el circuito con el voltaje aplicado, y estaría relacionado con la mayor generación de burbujas de gases que facilitarían la transferencia de materia hasta la superficie del electrodo [6, 7].

La evolución del rendimiento eléctrico con el tiempo se presenta en la **Figura IV. 9**, siendo el comportamiento similar para los dos voltajes de trabajo. Inicialmente aumenta con el tiempo hasta alcanzar un valor máximo a los 60 minutos de operación aproximadamente, para posteriormente disminuir lentamente con el tiempo. El comportamiento inicial se debe al período de activación que necesita el electrodo para que se produzca la reacción de oxidación del Cr(III) y cuyo efecto se vio reflejado en la evolución de la intensidad con el tiempo, tal como se ha comentado previamente.

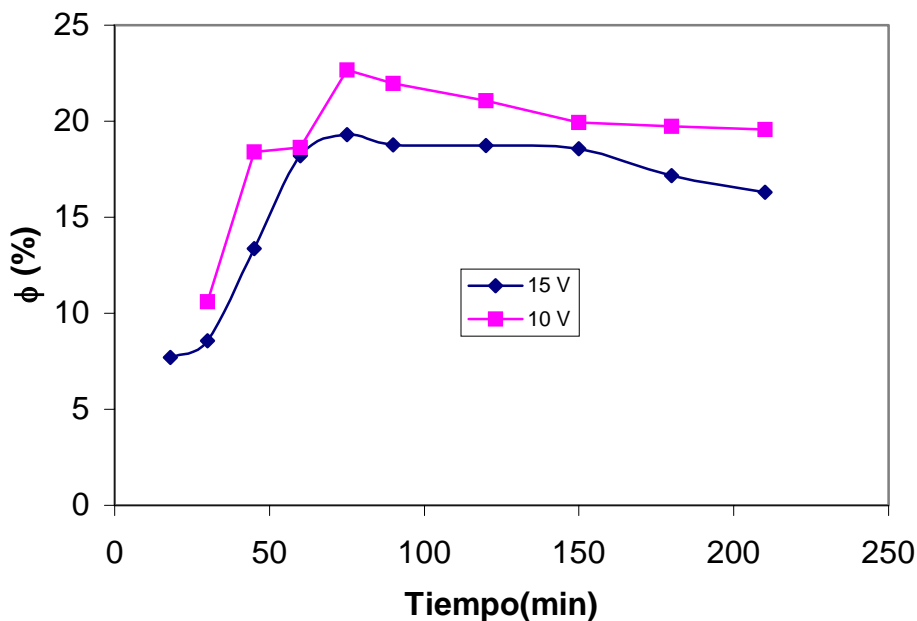


Figura IV. 9. Evolución del rendimiento con el tiempo para el separador S-0-250 a $U_c = Cte.$

El rendimiento eléctrico alcanzado es muy bajo para los dos voltajes de operación, del orden del 20 %, siendo estos valores los típicos para este proceso de oxidación / reducción del cromo [9, 10]. En todo momento el rendimiento eléctrico obtenido para el voltaje de 10 V es superior al que se alcanza con 15 V debido a que aunque la cantidad de Cr(VI) recuperada en este último caso es mayor, la intensidad que circula por el reactor casi duplica a la que se consigue con 10 V. Por tanto, las reacciones laterales que se producen junto con la oxidación del Cr(III) a Cr(VI) tienen mayor peso cuando se opera a 15 V.

La productividad específica aumenta inicialmente durante los primeros 60 minutos de operación y luego se mantiene prácticamente constante para los dos voltajes de operación, tal como puede comprobarse en la **Figura IV. 10**. El aumento inicial se debe a que al comienzo del proceso la velocidad de oxidación del Cr(III) a Cr(VI) es muy lenta. Además la productividad específica es mayor en todo momento cuanto mayor es el voltaje de trabajo como consecuencia de la mayor intensidad que pasa por el reactor que implica una mayor velocidad de recuperación de cromo aunque sea con un rendimiento eléctrico menor.

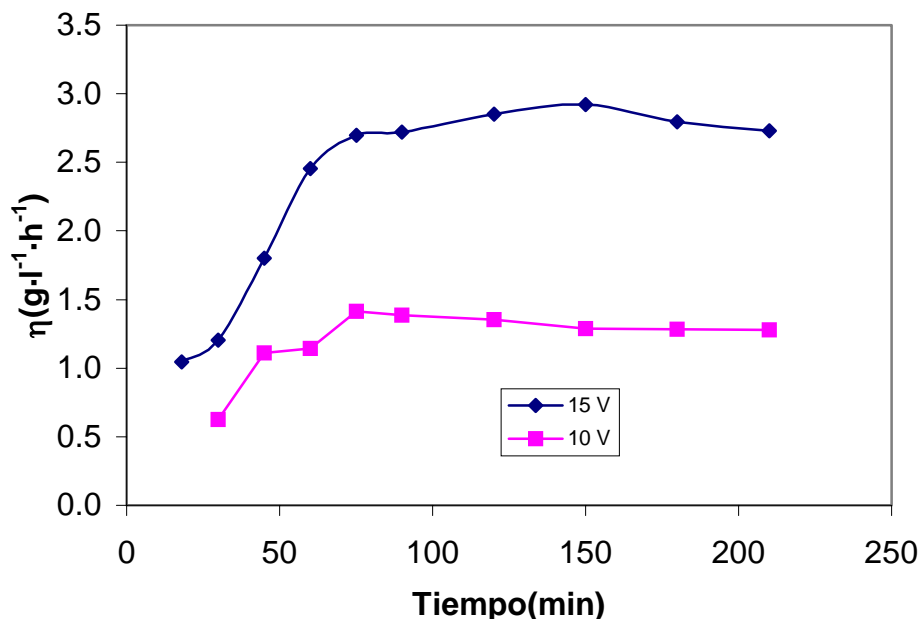


Figura IV. 10. Evolución de la productividad específica con el tiempo para el separador S-0-250 a $U_c = Cte$.

En la **Figura IV. 11** se representa la evolución de la energía específica consumida para los dos voltajes de trabajo. Cuando se opera a 10 V, la energía consumida disminuye durante la primera etapa del proceso y luego permanece constante debido a que la intensidad se mantiene constante y la velocidad de recuperación de cromo también. Sin embargo, cuando se trabaja a 15 V la energía específica consumida presenta un comportamiento similar al obtenido para 10 V durante la primera etapa de electrólisis, para aumentar ligeramente con el tiempo en la etapa final. Este aumento de la energía consumida cuando se trabaja a 15 V se debe a que en este caso casi se consigue la recuperación total del cromo y aumenta la proporción en la que tienen lugar las reacciones secundarias. Además la energía consumida es mayor en todo momento cuanto mayor es el voltaje aplicado, ya que aunque el cromo se recupera a mayor velocidad, el rendimiento eléctrico es menor, y el conjunto de los dos factores hace que la energía consumida sea mayor.

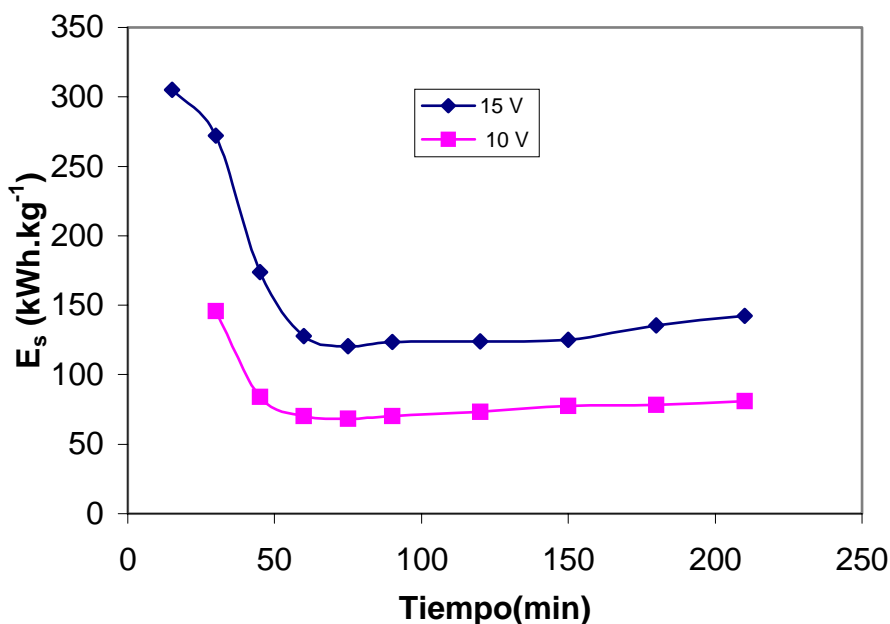


Figura IV. 11. Evolución de la energía específica consumida con el tiempo para el separador S-0-250 a $U_c = Cte$.

Los resultados obtenidos para este separador se pueden extrapolar para los demás separadores, operando a voltaje constante.

5.1.2 Operación a intensidad constante

En la **Figura IV. 12** se representa la evolución del voltaje total con el tiempo para el separador S-0-250 y las dos intensidades de trabajo de 1.5 y 2.5 A. El comportamiento de este parámetro es similar en los dos casos. Inicialmente el potencial es muy elevado, del orden de 20 V y disminuye rápidamente con el tiempo para estabilizarse en un valor constante de 9 V aproximadamente para la intensidad de 1.5 A y de 11.5 V para la intensidad de 2.5 A.

El voltaje tan alto que se alcanza inicialmente y la disminución hasta que se estabiliza en un valor constante se debe al proceso de activación del electrodo [2, 8]. Si se tiene en cuenta la relación entre el voltaje total y la intensidad dada por la ecuación IV-1, el valor tan elevado del voltaje que se obtiene al comienzo del proceso se debe a que inicialmente la velocidad de las reacciones electroquímicas es muy lenta y se requieren sobretensiones muy altas para mantener la intensidad en el valor fijado.

Seguidamente conforme se activa la superficie del electrodo las sobretensiones disminuyen, hasta que al final el voltaje U_c permanece prácticamente constante.

Si se analizan los 4 términos de la ecuación (IV-1), teniendo en cuenta que la resistencia óhmica es similar para las dos intensidades de trabajo, puede comprobarse cómo el voltaje total alcanzado no guarda la misma relación que la intensidad aplicada, por lo que los términos que más influyen en el voltaje total han de ser las sobretensiones que son muy elevadas para las reacciones que tienen lugar.

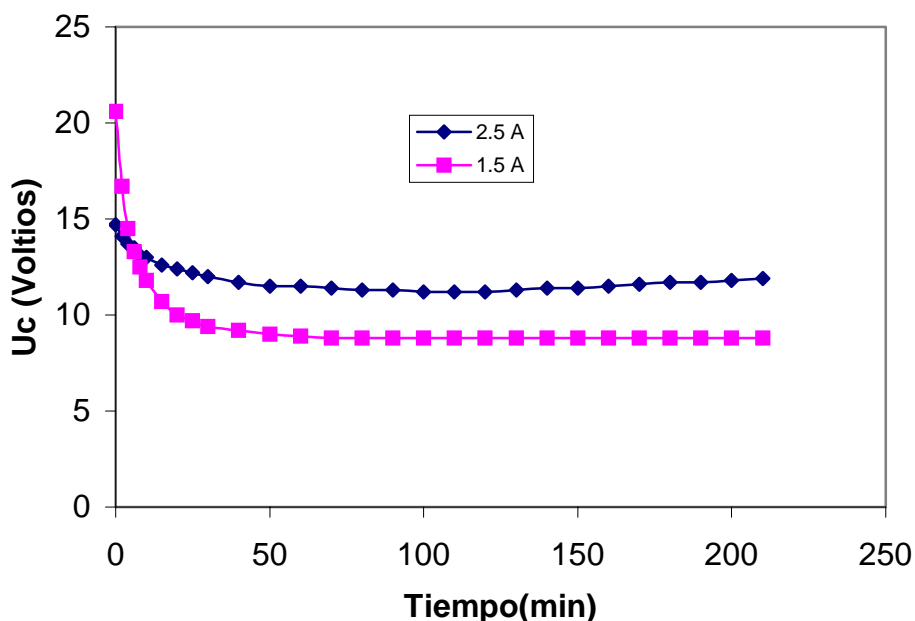


Figura IV. 12. Evolución del voltaje total con el tiempo para el separador S-0-250 a $I = Cte$.

La evolución del grado de conversión con el tiempo para las dos intensidades de trabajo se muestra en la **Figura IV. 13**. El grado de conversión aumenta de forma continua con el tiempo siendo mayor en todo momento el grado de conversión alcanzado para la intensidad de 2.5 A.

Si se compara la **Figura IV. 6** con la **Figura IV. 12** puede comprobarse que el grado de conversión alcanzado en cada caso depende de la intensidad que circula por el reactor. Así el mayor grado de conversión se consigue con el voltaje de 15 V, ya que en

estas condiciones la intensidad llega a alcanzar un valor de 4 A y el menor grado de conversión corresponde a la menor intensidad de 1.5 A.

En este modo de operación de intensidad constante, no se observa el comportamiento sigmoideal que se obtuvo a voltaje constante debido a que cuando se trabaja a intensidad constante se impone en todo momento la velocidad de reacción.

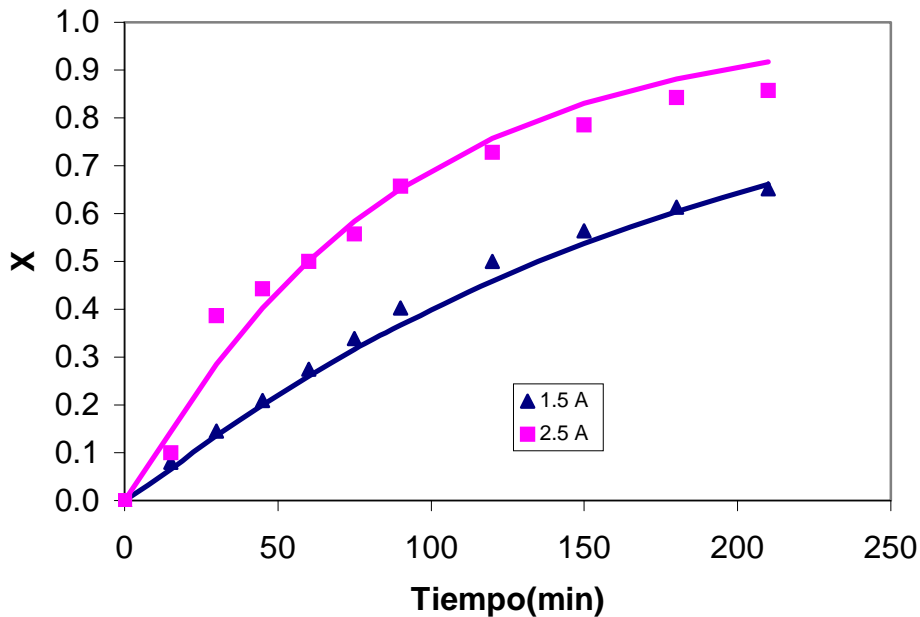


Figura IV. 13. Evolución del grado de conversión con el tiempo para el separador S-0-250 a $I = Cte$.

Ajustando los datos experimentales al modelo de la ecuación (IV-17) para las intensidades de 1.5 y 2.5 A, según se muestra en la **Figura IV. 14**, se obtienen valores de $k \cdot a_e$ de 0.0052 min^{-1} y 0.0096 min^{-1} respectivamente. Como se ha mencionado anteriormente, puesto que la superficie del electrodo es la misma en los dos casos, al aumentar la intensidad de trabajo, el valor del coeficiente de transferencia de materia aumenta. Este aumento del coeficiente de transferencia de materia coincide de forma aproximada con el aumento de la intensidad y se debe al efecto promotor de turbulencia de los gases que se forman [6, 7].

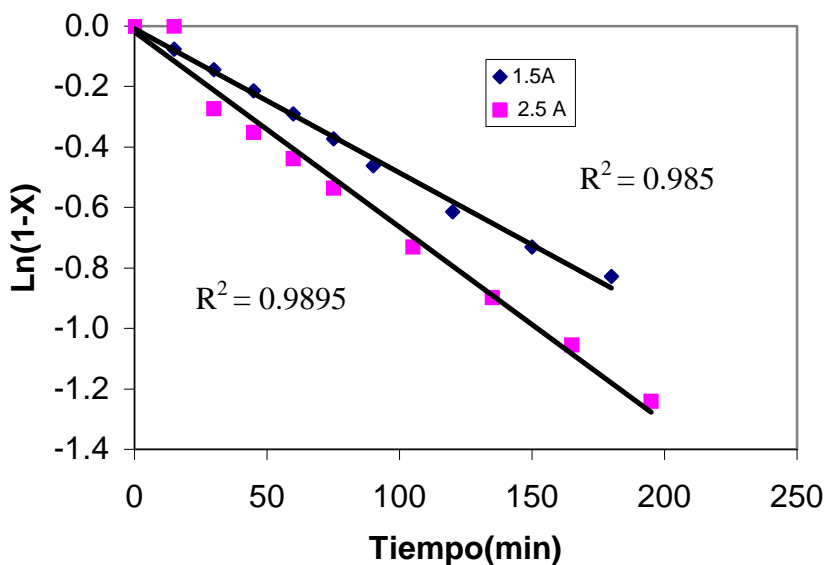


Figura IV. 14. Determinación del parámetro $k \cdot a_e$ para el separador S-0-250 a $I = Cte$.

La evolución del rendimiento eléctrico con el tiempo se presenta en la **Figura IV. 15**, observándose claramente como a una intensidad de 1.5 A se alcanza un valor máximo del 42% al cabo de aproximadamente 30 minutos de operación, mientras que para una intensidad mayor de 2.5 A, se obtiene un valor máximo de aproximadamente 70% cuando han transcurrido los mismos 30 minutos. Posteriormente este rendimiento eléctrico disminuye para los dos casos a medida que transcurre el tiempo.

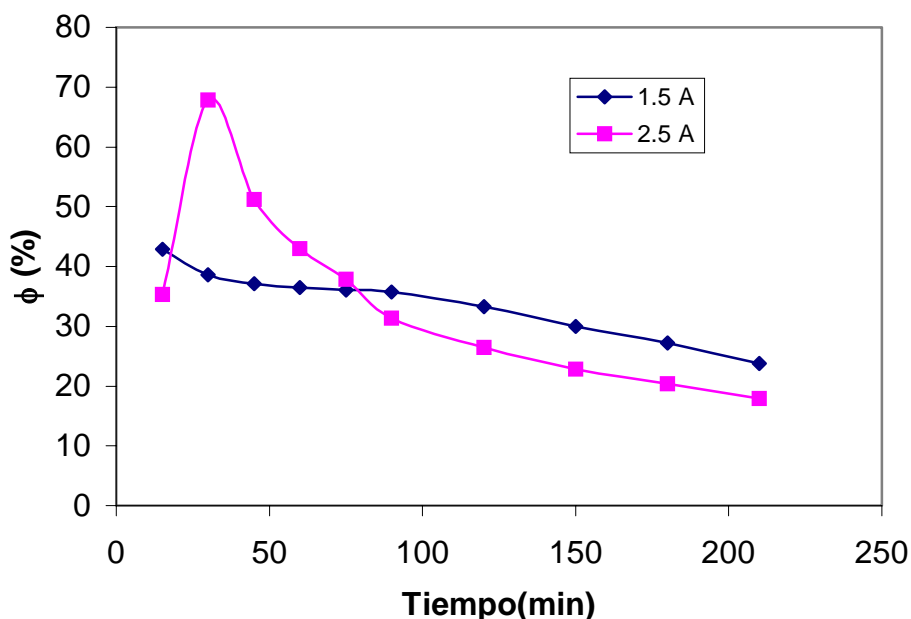


Figura IV. 15. Evolución del rendimiento eléctrico con el tiempo para el separador S-0-250 a $I = Cte$.

El rendimiento eléctrico que se alcanza en general es muy bajo para las dos intensidades de operación, del orden del 30 %, aunque este valor es mayor al que se consigue cuando se trabaja a voltaje constante, siendo estos valores representativos para este proceso de oxidación / reducción del cromo.

El rendimiento eléctrico cuando se trabaja a intensidad constante presenta un comportamiento diferente al obtenido a voltaje constante, tal como puede comprobarse comparando las **Figuras IV. 9 y IV. 15**. Cuando se trabaja a intensidad constante el rendimiento eléctrico presenta un valor máximo al comienzo del experimento y disminuye con el tiempo debido a que cada vez queda menos cromo por recuperar y tienen mayor peso las reacciones secundarias. Cuando se trabajaba a potencial total aplicado constante el rendimiento eléctrico inicial era muy bajo debido a que mediante esta forma de trabajo la activación del electrodo es más lenta.

La productividad específica disminuye en todo momento durante el transcurso de la operación, tal como se observa en la **Figura IV. 16** debido a que cada vez queda menos cromo por recuperar. Este comportamiento difiere del que se obtiene trabajando a potencial constante como puede comprobarse comparando las **Figuras IV. 10 y IV.**

16, debido a que cuando se trabaja a intensidad constante se impone la velocidad total de reacción, mientras que a potencial total constante la velocidad de reacción varía de acuerdo con la intensidad. Además la productividad específica es mayor en todo momento cuanto mayor es la intensidad de operación como consecuencia de que una mayor intensidad implica una mayor velocidad de recuperación de cromo, aunque con rendimiento eléctrico ligeramente más bajo.

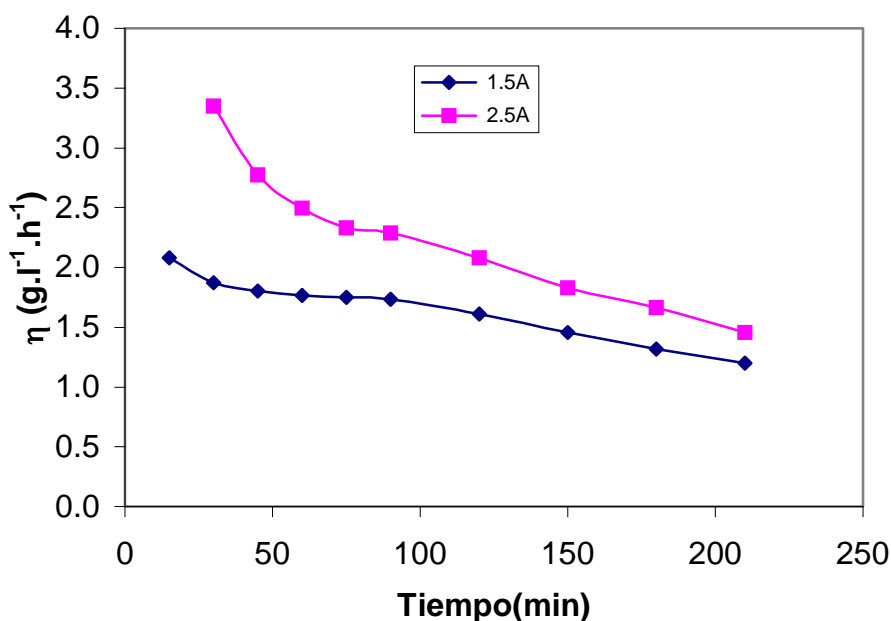


Figura IV. 16. Evolución de la productividad específica con el tiempo para el separador S-0-250 a $I = Cte$.

La evolución de la energía consumida con el tiempo se muestra en la **Figura IV.17**. Para la intensidad de 1.5 A la energía consumida inicialmente disminuye lentamente, alcanza un valor mínimo y luego aumenta lentamente, ya que en estas condiciones la cantidad de cromo recuperado es relativamente baja, y el efecto de las reacciones secundarias es prácticamente el mismo durante el tiempo de la electrólisis. En cambio a la intensidad de 2.5 A la energía consumida aumenta con el tiempo debido a que en este caso se elimina más cromo y el peso de las reacciones secundarias aumenta con el tiempo.

De la misma forma que ocurría con los otros parámetros, el comportamiento de la energía consumida observado cuando se trabaja a intensidad constante es diferente al

que se obtuvo a potencial constante, donde la energía consumida era máxima en la etapa inicial del proceso debido a la lentitud de la reacción de oxidación del Cr(III) a Cr(VI) en esas condiciones. Además la energía consumida cuando se trabaja a potencial constante es mayor que cuando se trabaja a intensidad constante.

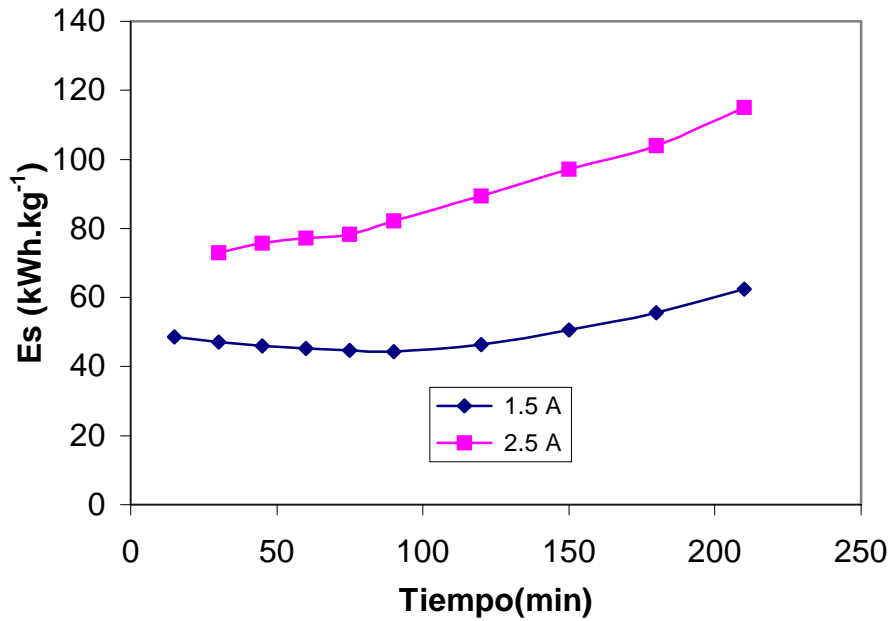


Figura IV. 17. Evolución de la energía específica consumida con el tiempo para el separador S-0-250 a $I = Cte$.

El efecto de la intensidad de trabajo de 1.5 y 2.5 A sobre los parámetros de operación obtenidos para los demás separadores es similar al comentado para el separador S-0-250.

Para el separador S-0-250 operando a los dos voltajes de trabajo y a las dos intensidades de trabajo se ha determinado el tiempo teórico, t_{100} , a partir de las ecuaciones (IV-21) y (IV-23), así como las distintas “**Figuras de mérito**” correspondientes a este tiempo. Los resultados obtenidos se recogen en la **Tabla IV. 1** junto con los valores de $k \cdot a_e$.

Tabla IV. 1 "Figuras de mérito" correspondientes al tiempo necesario para obtener una conversión total del Cr(III) suponiendo un rendimiento eléctrico del 100%

SEPARADOR	$t_{100}(\text{min})$	X(t)	ϕ (%)	$\eta(\text{g}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1})$	$E_s(\text{k}\cdot\text{W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1})$
S-0-250 10 V	60.88	0.219	21.21	1.35	70.17
S-0-250 15 V	59.17	0.273	16.68	2.42	130.22
S-0-250 1.5 A	47.86	0.390	36.59	1.74	45.19
S-0-250 2.5 A	45.54	0.408	34.77	2.76	75.78

Observando los resultados presentados en la **Tabla IV. 1**, puede comprobarse que el tiempo teórico, t_{100} , disminuye con el aumento del voltaje o de la intensidad aplicada, ya que cuanto mayor sea la corriente eléctrica menor debería ser el tiempo necesario para recuperar el cromo hexavalente.

Comparando los dos modos de operación se puede concluir que es mejor trabajar a intensidad constante ya que en estas condiciones para el tiempo teórico t_{100} , se alcanzan mayores grados de conversión con mayores rendimientos eléctricos, mayor productividad y el consumo de energía específica es menor que cuando se trabaja a voltaje constante.

Por otro lado, si se tiene en cuenta que para un voltaje de 10 V la intensidad que se obtiene era de aproximadamente 2 A, tal como se muestra en la **Figura IV. 6**, es decir, una intensidad intermedia a las dos aplicadas en el modo de operación galvanostático, puede comprobarse que el valor de t_{100} obtenido a 10 V es también intermedio al obtenido a las dos intensidades de 1.5 y 2.5 A. Sin embargo el grado de conversión, la productividad específica y el rendimiento eléctrico alcanzados para este voltaje son inferiores los de las dos intensidades, mientras que el consumo energético es similar al de la intensidad de 2.5 A.

Por tanto en cualquiera de los dos modos de operación conviene trabajar en las condiciones en las que la intensidad es menor, es decir, al menor voltaje o a la menor intensidad, ya que se obtienen mayores grados de conversión, con el mayor rendimiento

eléctrico, mayor productividad y menor consumo energético, aunque al trabajar en estas condiciones se tarde más tiempo en recuperar todo el cromo.

5.1.3 Efecto de la presión sobre el comportamiento de los separadores cerámicos a voltaje constante

Una presión de fabricación mayor de los separadores cerámicos, se traduce en un menor diámetro medio de poro y en una menor porosidad del separador, y por tanto, en una mayor resistencia eléctrica de los mismos que podría influir en la operación del reactor a voltaje constante y a intensidad constante.

La **Figura IV. 18** muestra la evolución de la intensidad con el tiempo para cuatro separadores cerámicos con la misma composición, pero distinta presión de fabricación operando a un potencial de 10 V.

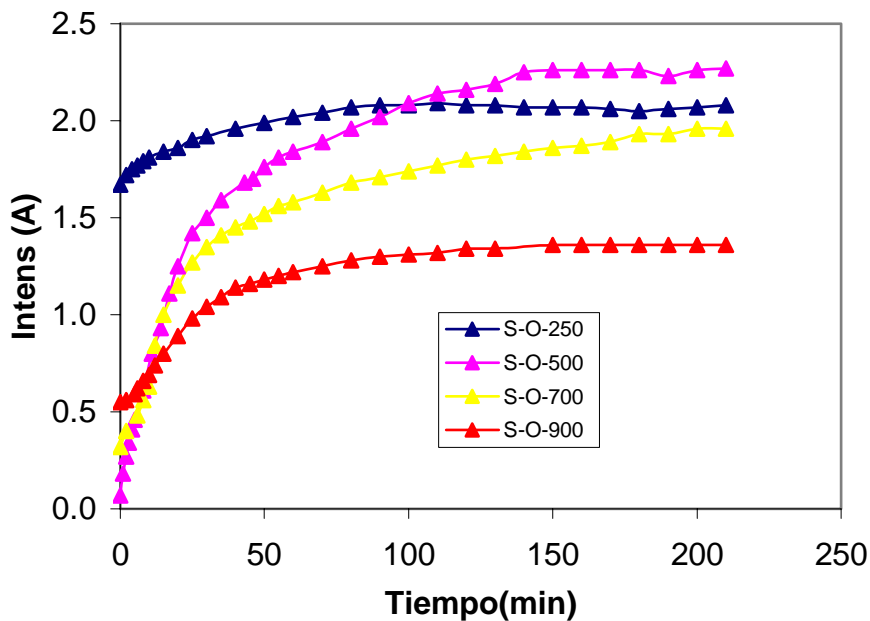


Figura IV. 18. Evolución de la intensidad con el tiempo para $U_c = 10$ V.

Para las cuatro presiones de fabricación se observa un comportamiento similar. Al inicio del proceso la intensidad es muy baja debido a la resistencia que presenta el electrodo para la oxidación del Cr(III) a Cr(VI). A continuación la intensidad aumenta

rápidamente como consecuencia de la activación del electrodo [2, 8] y el aumento de la velocidad de la reacción electroquímica. Finalmente, el valor de la intensidad se estabiliza y permanece prácticamente constante durante todo el proceso. Además, puede comprobarse que la intensidad disminuye conforme aumenta la presión de fabricación de los separadores cerámicos. Este comportamiento se debe a que al aumentar la presión de fabricación disminuyen la porosidad y el tamaño de poro de los separadores y por tanto aumenta la resistencia que presentan al paso de la corriente eléctrica. Según la ecuación (IV-1) si las sobretensiones se mantuvieran prácticamente constantes para un voltaje dado, el aumento de la resistencia del reactor implica una disminución de la intensidad.

Por otro lado, en la curva correspondiente a 250 kg/cm^2 se observa un comportamiento diferente. Inicialmente, la intensidad que se obtiene es mucho mayor que en los otros casos y permanece siendo mayor hasta los 100 minutos de operación. A partir de este tiempo, la intensidad alcanzada con el separador de 500 kg/cm^2 es mayor que la del separador de 250 kg/cm^2 . Esta situación puede deberse a que el separador de 250 kg/cm^2 al ser inicialmente la intensidad muy alta, la velocidad de reacción de oxidación del Cr(III) a Cr(VI) también lo es y por todo el reactivo se acaba antes, lo que limita el crecimiento posterior de la intensidad. El cruce de las curvas correspondientes a los separadores S-0-250 y S-0-500 que son los que menor resistencia eléctrica presentan a la mitad del proceso, podría deberse a la variación de las sobretensiones con el tiempo. Así en la experiencia realizada con el separador S-0-250, la resistencia inicial para que se produzca la reacción electroquímica es la más baja, ya que la intensidad inicial que se obtiene es la mayor de todos los casos. Esto implica que en la experiencia realizada con este separador el Cr(III) se oxida más rápidamente, se acaba antes y llega un momento en que las sobretensiones de concentración serán importantes, limitando el crecimiento de la intensidad.

En la experiencia realizada con el separador S-0-500, la intensidad inicial es la más baja de todas, el electrodo tarda más en activarse, las sobretensiones de activación son elevadas y por tanto la intensidad en las primeras etapas es muy baja. En este caso el Cr(III) se oxida más lentamente y tardará más tiempo en aparecer sobretensiones de concentración. Esto explicaría el aumento de la intensidad con el tiempo hasta casi el

final del proceso y llegando a superar a la intensidad que se obtenía al utilizar el separador S-0-250.

La Evolución del grado de conversión frente al tiempo y el ajuste de los datos experimentales al modelo de la ecuación (IV-17) para los separadores con diferente presión de fabricación operando a potencial de 10 V se muestra en la **Figura IV. 19**.

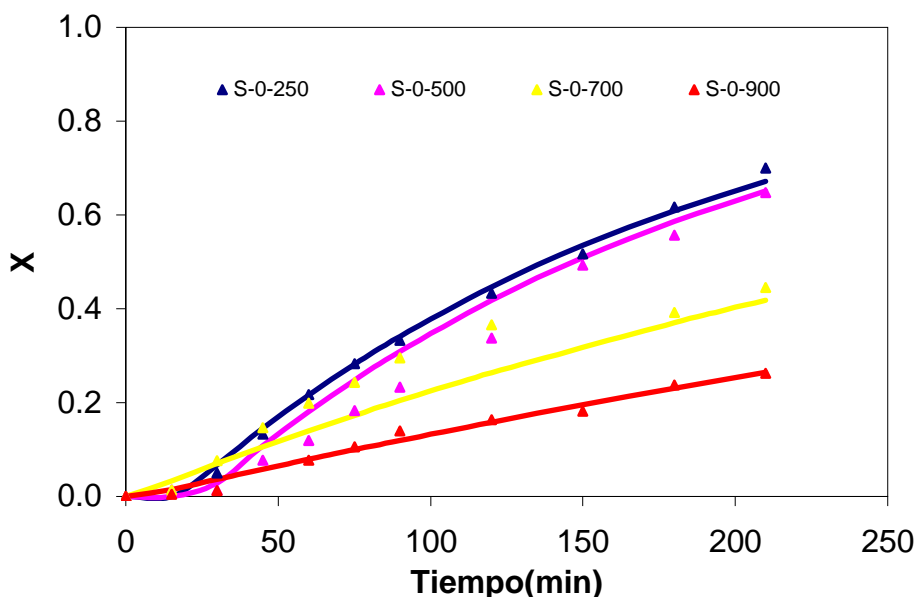


Figura IV. 19. Evolución del grado de conversión con el tiempo a diferente presión.

$$U_c = 10 \text{ V.}$$

Inicialmente el grado de conversión aumenta lentamente con el tiempo debido a la activación del electrodo, para aumentar más rápidamente después de la media hora de trabajo y aproximarse asintóticamente al grado de conversión final alcanzado tal como corresponde a un reactor electroquímico discontinuo perfectamente agitado.

El grado de conversión final alcanzado nunca llega al 80% y disminuye conforme aumenta la presión de fabricación de los separadores, debido a que conforme aumenta la presión de los separadores, aumenta la caída ohmica a través del separador y en consecuencia disminuye la intensidad tal como se puede comprobar en la **Figura IV. 19**. Puesto que la intensidad es proporcional a la velocidad de reacción, una disminución en la intensidad implica una disminución del grado de conversión.

La evolución del rendimiento eléctrico, ϕ , con el tiempo para los cuatro separadores fabricados a diferente presión y operando a potencial constante de 10 V se muestra en la **Figura IV. 20**.

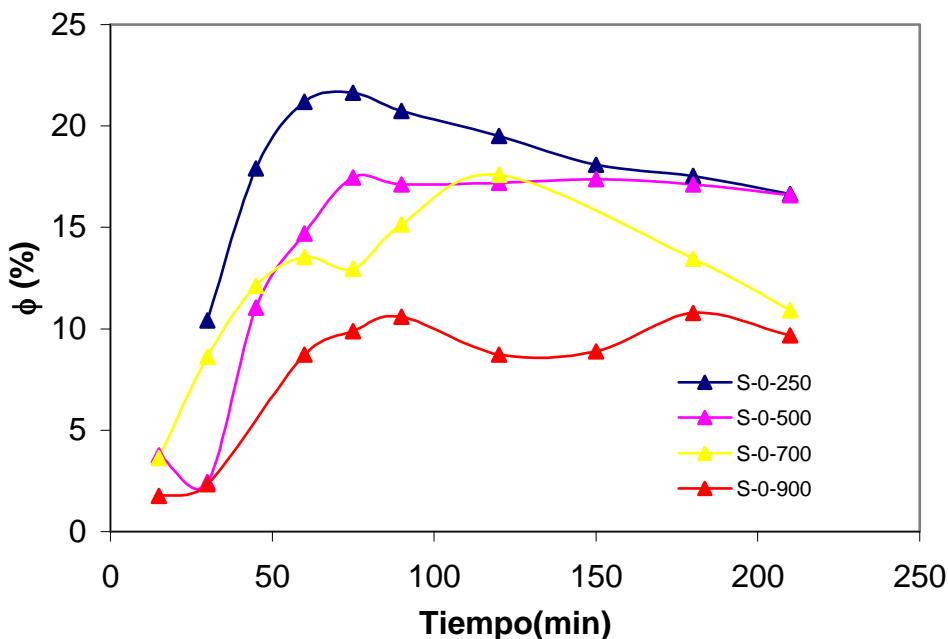


Figura IV. 20. Evolución del rendimiento eléctrico con el tiempo a $U_c = 10 V$.

El rendimiento eléctrico aumenta durante la primera hora de trabajo debido a la activación del electrodo necesaria para que se produzca la reacción electroquímica. Después de esta primera hora de trabajo el rendimiento eléctrico permanece prácticamente constante o disminuye ligeramente. En todos los casos el rendimiento eléctrico final alcanzado es inferior al 20% que es un valor típico de los procesos de recuperación de metales pesados y de la oxidación de Cr (III) a Cr (VI) en particular.

El rendimiento eléctrico disminuye conforme aumenta la presión de fabricación del separador. Este comportamiento puede deberse al efecto que tienen los separadores, y más concretamente la resistencia eléctrica de los mismos sobre las sobretensiones y por tanto sobre las reacciones que se producen sobre los electrodos. Como se ha comentado en otros apartados, al aumentar la presión de fabricación aumenta la resistencia eléctrica de los separadores y esto se traduce en una disminución de la intensidad tal como se ha determinado experimentalmente y tal como se muestra en la

Figura IV. 20. Pero además, el aumento de la resistencia también puede hacer que disminuyan las sobretensiones para mantener el voltaje total constante según la ecuación (IV-2). Esta disminución de las sobretensiones afectaría fundamentalmente a la reacción de oxidación del Cr(III) a Cr(VI) y en menor medida a las reacciones de formación de oxígeno y de hidrógeno, lo que haría disminuir el rendimiento eléctrico y explicaría el comportamiento observado.

Continuando con el análisis de las distintas figuras de mérito del reactor, en la **Figura IV. 21** se representa la evolución de la productividad específica con el tiempo para los separadores fabricados a diferentes presiones.

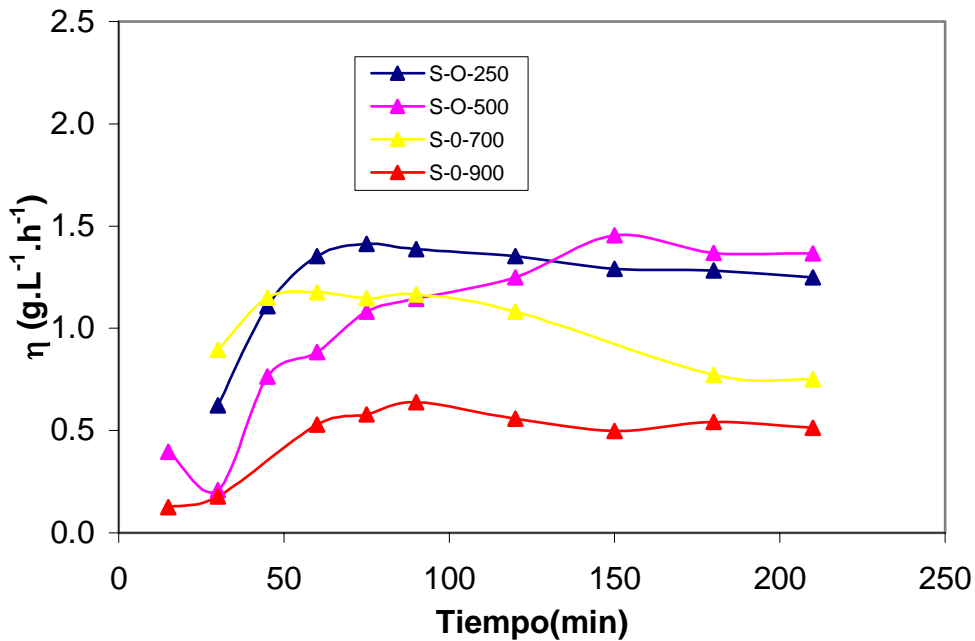


Figura IV. 21. Evolución de la productividad específica con el tiempo a $U_c = 10 V$.

La productividad específica aumenta inicialmente con el tiempo durante la primera hora de operación y a continuación permanece prácticamente constante. Una vez se ha estabilizado en este valor constante, la productividad disminuye conforme aumenta la presión de fabricación, salvo en el separador fabricado a 500 kg/cm² en el que la productividad final es mayor que la alcanzada con el separador fabricado a 250 kg/cm².

El comportamiento observado para los separadores fabricados a 250 y 500 kg/cm² se puede explicar teniendo en cuenta la evolución de la intensidad con el tiempo para estos separadores que se muestra en la **Figura IV. 18**. Como la velocidad de reacción es proporcional a la intensidad, las diferencias observadas en cuanto a la productividad alcanzada son similares a las de la intensidad, de ahí que inicialmente sea mayor la productividad obtenida con el separador fabricado a 250 kg/cm² mientras que para tiempos grandes es mayor la productividad del separador fabricado a 500 kg/cm².

Finalmente, en la **Figura IV. 22** se puede observar la evolución del consumo específico de energía, E_s , en función del tiempo para un voltaje de trabajo de 10 V y los cuatro separadores fabricados a distintas presiones.

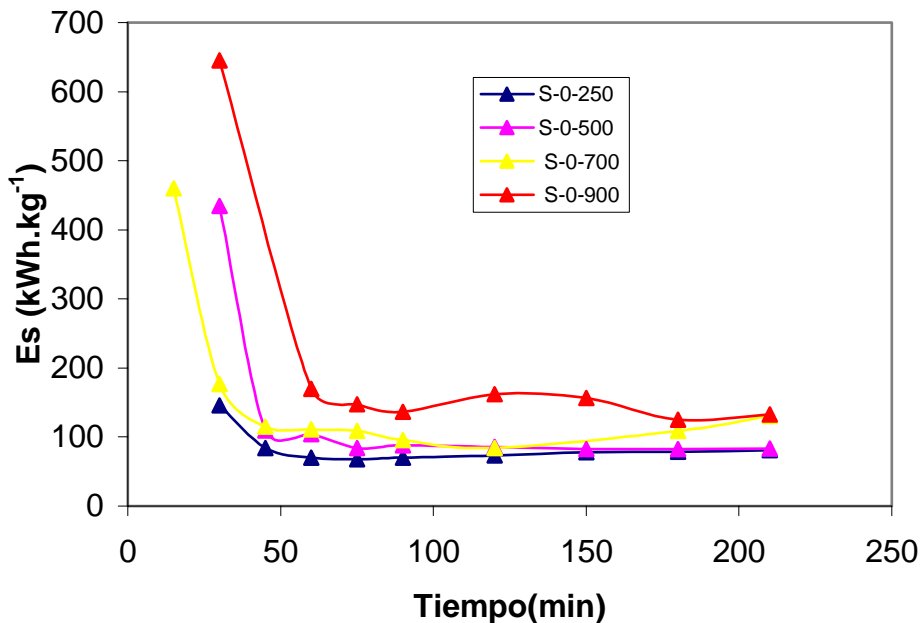


Figura IV. 22. Evolución de la energía específica consumida con el tiempo a $U_c = 10 V$.

La energía consumida por kg de cromo recuperado es muy alta al comienzo de los experimentos, debido a la activación del electrodo. Esta activación hace que el rendimiento eléctrico sea muy bajo al comienzo del proceso, el peso de las reacciones secundarias es mayor en esta etapa y el consumo energético es mayor. Una vez se estabiliza el proceso de oxidación de Cr(III) a Cr(VI), lo que ocurre aproximadamente a

la hora de funcionamiento del reactor, el consumo energético permanece prácticamente constante con el tiempo.

Por otro lado, la energía específica consumida aumenta conforme aumenta la presión de fabricación de los separadores debido al aumento de la resistencia eléctrica que presentan con el aumento de la presión de fabricación y a la disminución del rendimiento eléctrico.

Cuando se opera a 15 Voltios, el efecto de la presión de fabricación sobre la evolución con el tiempo de las diferentes figuras de mérito es similar al comentado para 10 V, pero teniendo en cuenta el efecto del voltaje sobre el comportamiento del reactor que se estudió para el separador fabricado a 250 kg/cm² de presión.

Como se ha comentado en apartados anteriores, el comportamiento de un reactor electroquímico discontinuo operando a distintas condiciones de potencial e intensidad, o el comportamiento de reactores con diferente configuración pero operando en las mismas condiciones de potencial o intensidad, se puede comparar evaluando las distintas "**Figuras de mérito**" calculadas en un momento determinado, o determinado el tiempo necesario para conseguir un grado de conversión del 100% si el rendimiento eléctrico fuera del 100% y comparando el valor de estas "figuras de mérito" para este tiempo.

Procediendo de esta última forma, en la **Tabla IV. 2** se presentan los valores de t_{100} y de las diferentes "figuras de mérito" obtenidas para los separadores fabricados a diferente presión, y operando a voltaje constante de 10 y 15 V respectivamente, donde además se incluyen los valores de $k \cdot a_e$.

Tabla IV. 2. "Figuras de mérito" correspondientes al tiempo necesario para obtener una conversión total del Cr(VI) suponiendo un rendimiento eléctrico del 100% a $U_c = Cte$

SEPARADOR	$t_{100}(\text{min})$	X	$\phi(\%)$	$\eta(\text{g}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1})$	$E_s(\text{kW}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1})$	$k\cdot a_e (\text{min}^{-1})$
S-0-250 10 V	60.88	0.219	21.21	1.35	70.17	0.0058
S-0-500 10 V	71.18	0.151	16.07	0.92	94.24	0.0057
S-0-700 10 V	37.5	0.1105	10.36	1.02	145.67	0.0026
S-0-900 10 V	67.5	0.0913	9.30	0.55	158.38	0.0015
S-0-250 15 V	59.17	0.273	16.68	2.42	130.22	0.0128
S-0-500 15 V	26.53	0.212	20.90	4.55	108.88	0.0067
S-0-700 15 V	22.5	0.051	10.79	0.95	235.95	0.0037
S-0-900 15 V	19.91	0.055	5.40	0.94	453.18	0.0031

Comparando los resultados presentados en la **Tabla IV. 2**, puede observarse que el tiempo teórico, t_{100} , disminuye con el aumento del voltaje aplicado, ya que cuanto mayor sea la corriente eléctrica menor debería ser el tiempo necesario para recuperar el cromo hexavalente. De la misma forma t_{100} disminuye con el aumento de la presión de fabricación de los separadores, especialmente al mayor voltaje de operación debido a que un aumento de la presión de fabricación de los separadores implica un aumento de la resistencia global del reactor y una disminución de la intensidad.

Para el tiempo teórico t_{100} el grado de conversión, el rendimiento eléctrico y la productividad específica disminuyen con el aumento de la presión de fabricación del separador, mientras que el consumo energético aumenta.

Desde el punto de vista del funcionamiento del reactor electroquímico interesa recuperar la mayor cantidad de cromo hexavalente con un rendimiento eléctrico elevado y con el menor consumo energético posible. Por tanto teniendo en cuenta todos los valores presentados en la **Tabla IV. 2** puede comprobarse que para el separador S- 0-250 operando a 10 V para el tiempo teórico, t_{100} , se consigue un grado de conversión del 22% que es el segundo mayor, pero con el mejor rendimiento eléctrico y el menor consumo energético.

A medida que aumenta el potencial de trabajo, aumenta el producto $k \cdot a_e$, debido al aumento de k con el potencial del electrodo. Si se comparan los valores de $k \cdot a_e$ se observa que el separador S-0-250 operando a 15 V es quien presenta el valor mayor de este parámetro. Por otro lado, el valor de $k \cdot a_e$ disminuye al aumentar la presión de fabricación. Esta disminución se debe a la disminución de la intensidad que se produce como consecuencia del aumento de la resistencia eléctrica del separador al aumentar la presión de fabricación. Esta disminución de intensidad trae consigo una disminución en la formación de gases en los electrodos que son los responsables de mejorar la transferencia de materia [6, 7].

Por tanto puede concluirse que la disminución de la porosidad y del tamaño del poro de los separadores con el aumento de la presión de fabricación influye negativamente en el comportamiento del reactor electroquímico operando a voltaje constante. El efecto beneficioso que puede tener la disminución de la porosidad y del tamaño de poro sobre la difusión de iones a través del separador no se compensa con el aumento de la resistencia eléctrica asociada a la disminución de la porosidad y del tamaño del poro.

5.1.4 Efecto de la presión sobre el comportamiento de los separadores cerámicos a intensidad constante

En la **Figura IV. 23** se representa la evolución de la diferencia de potencial entre ánodo y cátodo frente al tiempo cuando se utilizan los separadores fabricados a diferentes presiones y operando a una intensidad constante de 1.5 A. Como puede comprobarse, el voltaje alcanzado es similar cuando se trabaja con los separadores fabricados a 250, 500 y 700 kg/cm², y es del orden de 10 V, mientras que cuando se trabaja con el separador fabricado a 900 kg/cm² el voltaje es mayor, del orden de 15 V.

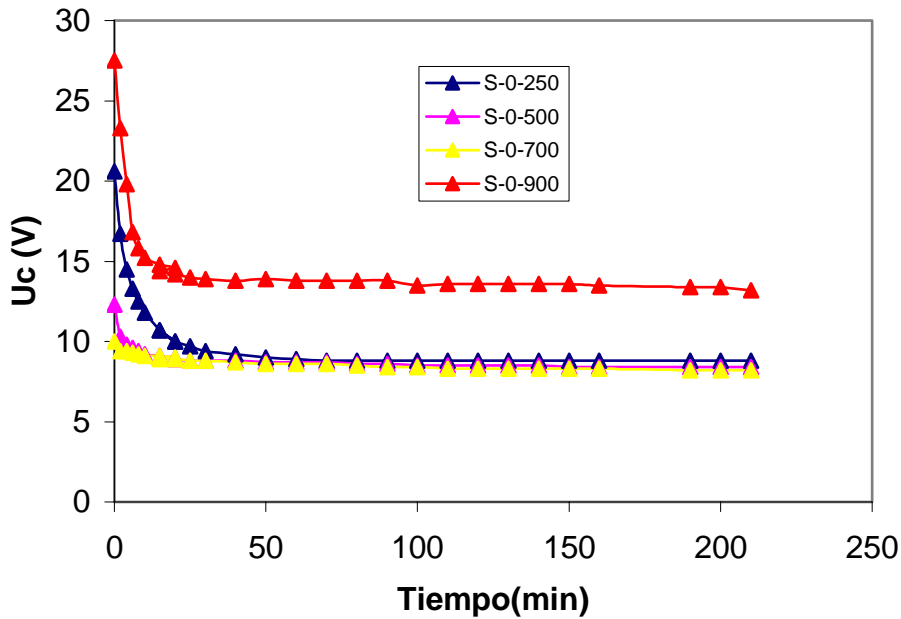


Figura IV. 23. Evolución del voltaje con el tiempo para $I = 1.5 A$.

Teniendo en cuenta las características de los separadores y el efecto de la presión de fabricación sobre la estructura de los mismos, cabría esperar un aumento progresivo del voltaje total conforme aumenta la presión de fabricación, ya que la resistencia eléctrica de los separadores aumenta con la presión de fabricación.

El comportamiento obtenido podría explicarse a partir de los valores de las sobretensiones necesarias para que se produzcan las reacciones en cada caso. Como puede observarse en la **Figura IV. 23** el voltaje inicialmente es muy elevado en todos los casos, disminuye bruscamente durante los 30 primeros minutos y al final se alcanza un valor que permanece prácticamente constante con el tiempo. El valor tan elevado del voltaje que se obtiene inicialmente y la brusca disminución observada en la primera etapa del proceso se debe a la activación del electrodo necesaria para que se produzca las reacciones y está directamente relacionada con las sobretensiones de activación. Así, el mayor voltaje inicial y la caída más brusca se obtiene para el separador fabricado a 900 kg/cm^2 , a continuación para el de 250 kg/cm^2 , después el de 500 kg/cm^2 y finalmente para el de 700 kg/cm^2 . Por tanto aunque el separador fabricado a 250 kg/cm^2 presente menor resistencia eléctrica que los de 500 y 700 kg/cm^2 , la sobretensión de los electrodos es mayor en este caso y el voltaje final alcanzado es similar al que se obtiene

con los separadores de 500 y 700 kg/cm². Por otro lado, el separador fabricado a 900 kg/cm² presenta la mayor resistencia ya que para este separador la porosidad y el tamaño medio de poro son los menores, y además las sobretensiones de los electrodos son también mayores, por lo que con este separador se obtienen los mayores voltajes de operación.

Este comportamiento anómalo podría deberse al proceso de preparación de los electrodos de Pb que inicialmente se tratan con una disolución de H₂SO₄ para formar una capa de PbO₂ sobre la superficie del electrodo. Aunque el proceso de preparación es siempre el mismo, la cantidad y distribución de PbO₂ sobre la superficie puede ser diferente en cada caso, por lo que la superficie de reacción será diferente y esto afectará a las sobretensiones. Si la superficie de los electrodos fuera siempre la misma, e inalterable, las sobretensiones de activación serían siempre las mismas y solo dependerían de la intensidad de trabajo. En estas condiciones el voltaje final alcanzado con los distintos separadores solo dependería de la resistencia eléctrica e iría aumentando con la presión de fabricación.

En las **Figuras IV. 24 a IV. 27** se representa la evolución de X , ϕ , η y E_s con el tiempo para los distintos separadores y para una intensidad de trabajo de 1.5 A.

El grado de conversión, X , aumenta de forma continua con el tiempo y es mayor cuanto menor es la presión de fabricación de los separadores, tal como se puede comprobar en la **Figura IV. 24**.

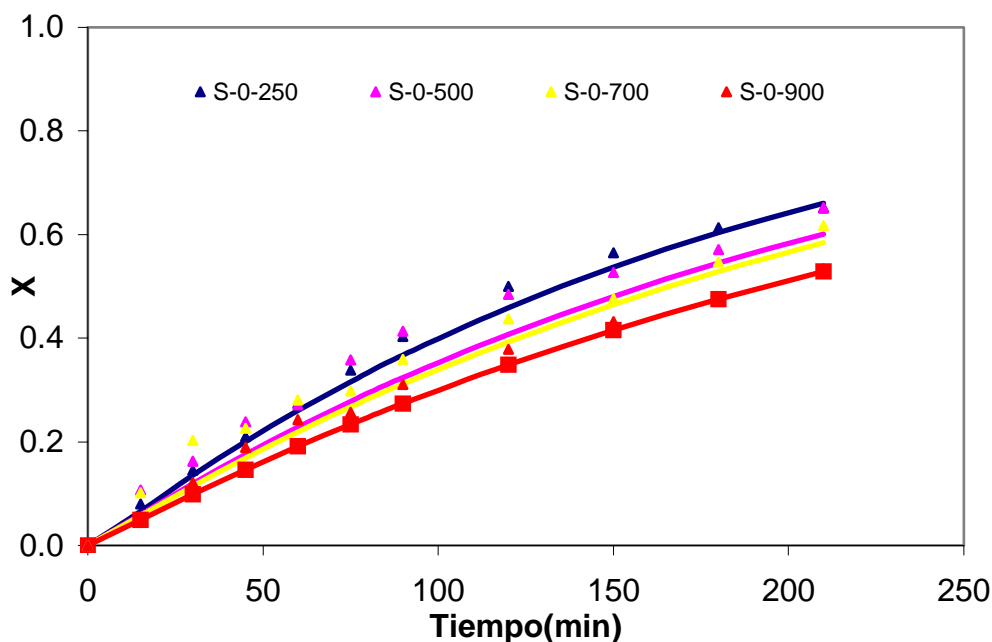


Figura IV. 24. Evolución del grado de conversión con el tiempo a $I = 1.5 A$.

Inicialmente el grado de conversión aumenta de forma similar para todos los separadores como debería suceder teniendo en cuenta que la intensidad de trabajo es la misma en todos los casos. Sin embargo, para tiempos grandes, el grado de conversión disminuye conforme aumenta la presión de fabricación de los separadores, de forma similar a como sucedía cuando se trabajaba a voltaje constante. Esta disminución del grado de conversión para tiempos elevados se debe al aumento de las reacciones secundarias como consecuencia de las mayores sobretensiones alcanzadas en los electrodos.

Por otro lado, a diferencia de lo que ocurre cuando se trabaja a voltaje constante (**Figura IV. 19**), aquí no se observa un comportamiento sigmoideal en la evolución del grado de conversión, ya que al fijar la intensidad de trabajo a un valor constante, se impone la velocidad de reacción.

La evolución del rendimiento eléctrico con el tiempo se muestra en la **Figura IV. 25**.

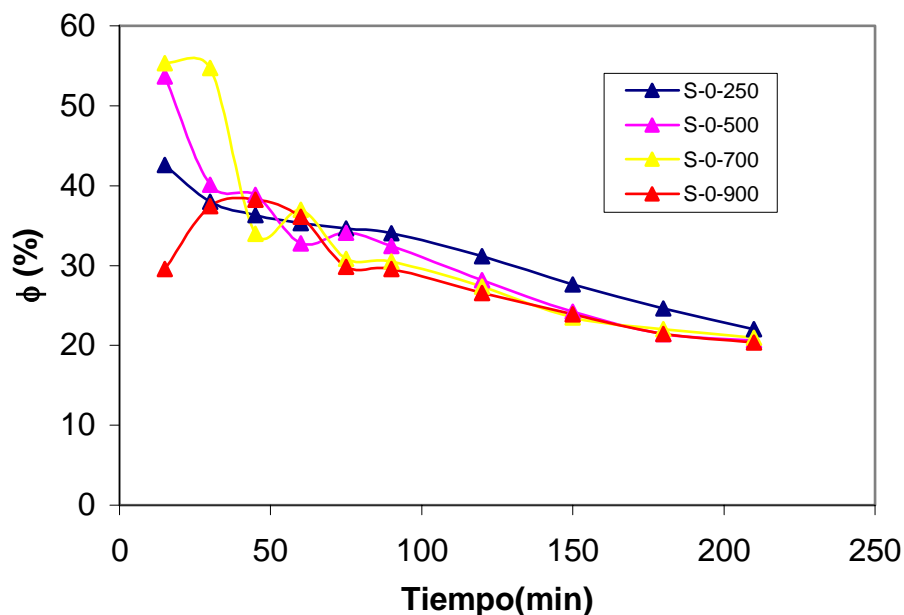


Figura IV. 25. Evolución del rendimiento eléctrico con el tiempo a $I = 1.5 A$.

Inicialmente el rendimiento eléctrico, ϕ , es del orden del 50% en todos los casos y disminuye lentamente con el tiempo hasta alcanzar valores del orden del 25%. El valor inicial alcanzado es muy superior al que se obtiene operando a voltaje constante, debido a que al imponer la intensidad la activación del electrodo es más rápida que cuando se trabaja a voltaje constante. Por otro lado, el rendimiento eléctrico disminuye al aumentar la presión de fabricación de los separadores. Este comportamiento se puede explicar con los resultados obtenidos sobre el grado de conversión. Puesto que la intensidad aplicada es la misma con todos los separadores; el separador con el cual se consigue mayores grados de conversión permite alcanzar un menor rendimiento eléctrico.

La evolución de la productividad específica con el tiempo se muestra en la **Figura IV. 26.**

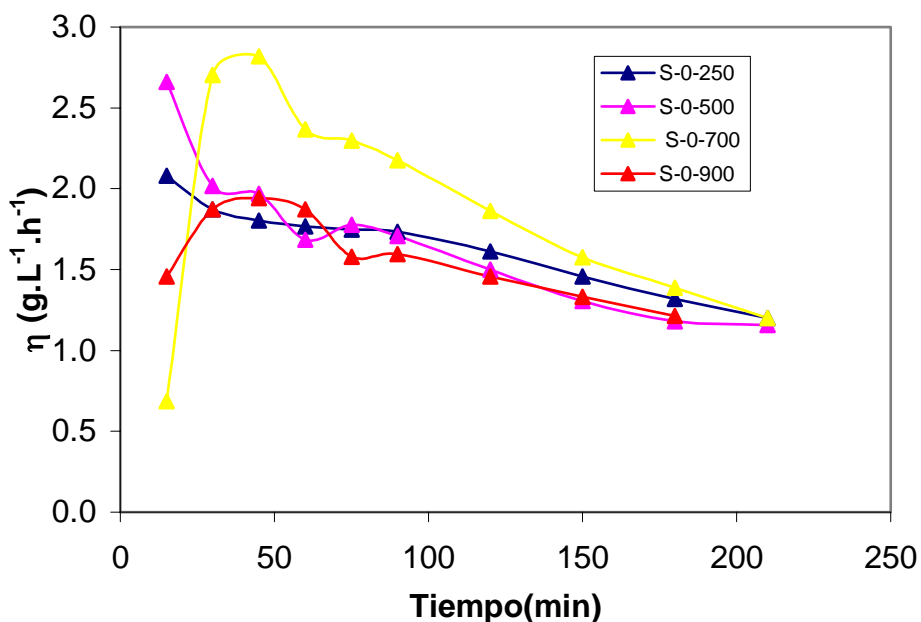


Figura IV. 26. Evolución de la productividad específica con el tiempo a $I = 1.5 \text{ A}$.

La productividad disminuye lentamente y de forma prácticamente lineal en todos los casos, excepto cuando en el reactor electroquímico se utiliza el separador fabricado a 700 kg/cm^2 en el que la productividad inicial es muy baja, aumenta hasta alcanzar un valor máximo en la primera hora aproximadamente y luego disminuye de forma similar a cuando se utilizan los otros separadores en el reactor electroquímico. Esta disminución continua de la productividad se debe a que al operar a régimen galvanostático, la cantidad de cromo recuperado por unidad de tiempo es constante. Además, como cada vez queda menos cromo por recuperar, la productividad disminuye con el tiempo. Las pequeñas diferencias observadas en la operación con los distintos separadores se deben a las diferencias en la velocidad de recuperación de cromo y en el rendimiento eléctrico, tal como se ha comentado previamente.

Finalmente en la **Figura IV. 27** se representa la evolución de la energía específica consumida en función del tiempo.

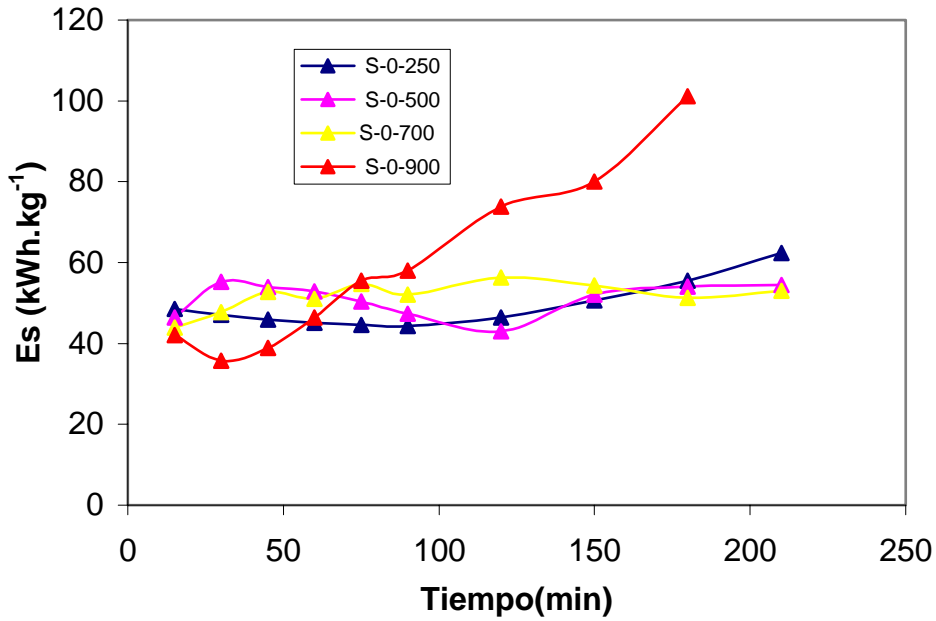


Figura IV. 27. Evolución de la energía específica consumida con el tiempo a $I = 1.5 \text{ A}$.

Este parámetro es similar para los separadores fabricados a 250, 500 y 700 kg/cm^2 y permanece prácticamente constante con el tiempo, mientras que aumenta de forma progresiva con el tiempo para el separador a 900 kg/cm^2 , debido a que en este caso la cantidad de cromo recuperada es menor que en los otros casos y el voltaje alcanzado es mucho mayor.

Finalmente en la **Tabla IV. 3** se recogen los valores del tiempo teórico, t_{100} , los valores de X , ϕ , η y E_s que se alcanzan para el tiempo teórico t_{100} , para las dos intensidades de trabajo de 1.5 y 2.5 A, y los separadores fabricados a las presiones de 250, 500, 700 y 900 kg/cm^2 , así como los valores de $k \cdot a_e$.

Tabla IV. 3. "Figuras de mérito" correspondientes al tiempo necesario para obtener una conversión total del Cr(VI) suponiendo un rendimiento eléctrico del 100% a $I = Cte$

SEPARADOR	$t_{100}(\text{min})$	X	$\phi(\%)$	$\eta(\text{g}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1})$	$E_s(\text{kW}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1})$	$k\cdot a_e(\text{min}^{-1})$
S-0-250 1.5 A	47.86	0.390	36.59	1.74	45.19	0.0052
S-0-500 1.5 A	46.01	0.255	35.79	1.82	53.41	0.0044
S-0-700 1.5 A	82.34	0.328	30.66	1.58	53.36	0.0042
S-0-900 1.5 A	95.21	0.344	28.09	1.52	65.94	0.0036
S-0-250 2.5 A	45.54	0.408	34.77	2.76	75.78	0.0096
S-0-500 2.5 A	55.12	0.398	39.34	3.41	80.16	0.0051
S-0-700 2.5 A	50.64	0.300	27.93	2.59	92.24	0.0049
S-0-900 2.5 A	57.74	0.222	23.33	1.97	76.30	0.0043

El tiempo teórico necesario para obtener un grado de conversión del 100% suponiendo un rendimiento eléctrico del 100%, t_{100} , disminuye conforme aumenta la intensidad aplicada, debido a una mayor velocidad de reacción que se consigue al aumentar la intensidad.

El tiempo teórico t_{100} varía poco con la presión de fabricación de los separadores. La variación observada se debe a las diferencias en la concentración inicial de cromo, ya que si la concentración inicial de cromo fuera la misma en todas las experiencias, para una misma intensidad de trabajo el tiempo teórico sería el mismo e independiente del separador.

Las variaciones observadas en el grado de conversión, el rendimiento eléctrico, la productividad específica y la energía específica consumida con la presión de fabricación para el tiempo t_{100} son menores cuando se trabaja a intensidad constante que las obtenidas a voltaje constante. Además, puede concluirse que el grado de conversión, el rendimiento eléctrico y la productividad alcanzados para el tiempo t_{100} disminuyen al aumentar la presión de fabricación de los separadores, mientras que el consumo energético aumenta.

Comparando todos los resultados de la **Tabla IV. 3** puede concluirse que el separador que mejor comportamiento presenta es el fabricado a 250 kg/cm^2 y operando a una intensidad de 1.5 A, pues en estas condiciones el grado de conversión alcanzado es de los más altos conseguidos, el rendimiento eléctrico es el mayor y el consumo energético es el menor de todos.

El valor del producto $k \cdot a_e$ aumenta al aumentar la intensidad de trabajo y para una intensidad constante disminuye al aumentar la presión de fabricación de los separadores. El aumento de $k \cdot a_e$ con la intensidad de trabajo se debe al aumento de la formación de gases con la intensidad que ejerce un efecto promotor de la turbulencia [11], mientras que la disminución de $k \cdot a_e$ con la presión de fabricación de los separadores puede deberse al aumento de las reacciones secundarias como consecuencia del aumento de la resistencia de los separadores con la presión de fabricación, tal como se ha comentado en apartados anteriores.

5.2 EFECTO DEL CONTENIDO DE ALMIDÓN SOBRE EL COMPORTAMIENTO DE LOS SEPARADORES CERÁMICOS

A continuación se presentan los resultados obtenidos con cada uno de los separadores fabricados con diferente contenido de almidón. Primero se compararán las dos formas de operación, voltaje de celda constante e intensidad constante para uno de los separadores y posteriormente se compararán los resultados obtenidos con los diferentes separadores en los dos modos de trabajo.

5.2.1 Operación a voltaje de celda constante

La **Figura IV. 28** muestra la evolución de la intensidad con el tiempo para el separador S-15-250 y para los dos potenciales de trabajo de 10 y 15 V, mientras que en las **Figuras IV. 29, IV. 30, IV. 31 y IV. 32** se representan la evolución del Grado de Conversión, X, Rendimiento Eléctrico, ϕ , la Productividad Específica, η , y Consumo Energético Específico, E_s , para un separador con un contenido de almidón del 15% y una presión de 250 kg/cm^2 y los dos voltaje de trabajo.

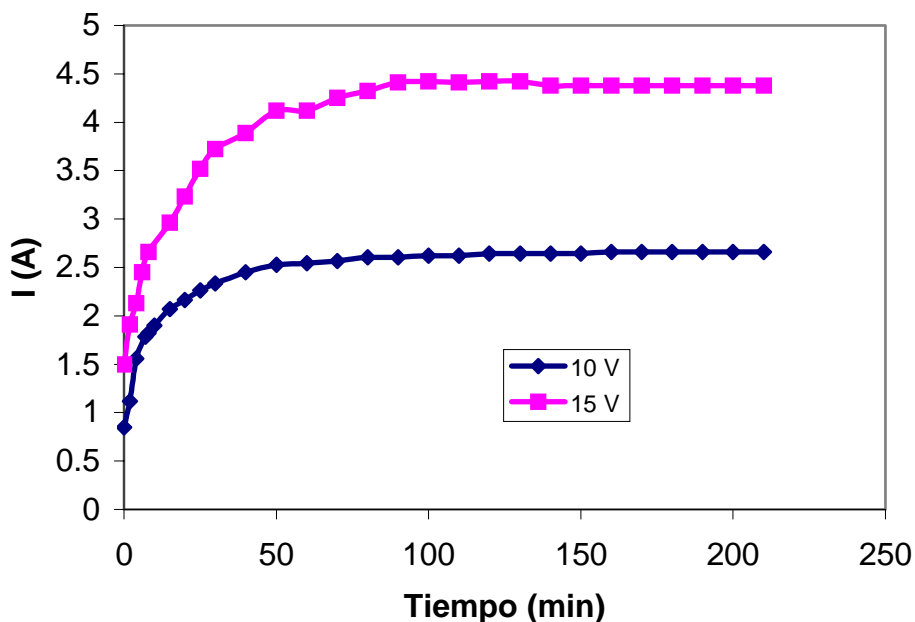


Figura IV. 28. Evolución de la intensidad con el tiempo para el separador S-15-250 a $U_c = Cte$.

En la **Figura IV. 28** puede observarse que al menor voltaje de trabajo la intensidad aumenta inicialmente para luego estabilizarse en un valor prácticamente constante de 1.5 A aproximadamente, mientras que a un voltaje de operación de 15 V, la intensidad aumenta rápidamente al principio, alcanzando un valor máximo y luego se estabiliza con el tiempo. Además, tal como cabe esperar, la intensidad que se alcanza cuando se opera a 15 V es mayor en todo momento a la que se alcanza cuando se opera a 10 V.

El aumento inicial de la intensidad con el tiempo puede deberse a la activación de la superficie de los electrodos de Pb que están recubiertos de una capa de óxido conductor de la corriente eléctrica producto de la etapa de tratamiento, tal como se indicó en apartados anteriores [2, 8], cuando se opera a 10 V, la intensidad permanece prácticamente constante, debido a que para este voltaje de trabajo de 10 V, la oxidación del Cr(III) es más lenta que a 15 V. Para los dos casos, como el rendimiento eléctrico alcanzado es muy bajo las sobretensiones permanecerán prácticamente constantes y se deberán sobre todo a sobretensiones de activación. Para el mayor voltaje de trabajo de 15 V, puesto que el Cr(III) se oxida más rápidamente, pudiendo llegar a agotarse, puede que aparezcan además sobretensiones de concentración que serían las responsables de la

disminución de la intensidad con el tiempo observada a este voltaje de trabajo. En ambos casos cabe esperar que la resistencia de los distintos componentes del reactor permanezca constante debido a la elevada conductividad de la disolución como consecuencia del exceso de H_2SO_4 presente. Por tanto puede concluirse que las variaciones observadas en la intensidad son debidas fundamentalmente a las sobretensiones de los electrodos, y a la variación de la concentración con el tiempo.

Comparando las **Figuras IV. 6 y IV. 28**, puede observarse un comportamiento similar para los dos potenciales de operación, siendo mayor en los dos casos cuando se trabaja a 15 V, independiente del contenido en almidón.

La evolución del grado de conversión con el tiempo para los dos voltajes de trabajo, al igual que cuando se trabajaba con los separadores fabricados a diferente presión, presenta un comportamiento sigmoïdal, tal como puede comprobarse en la **Figura IV. 29**.

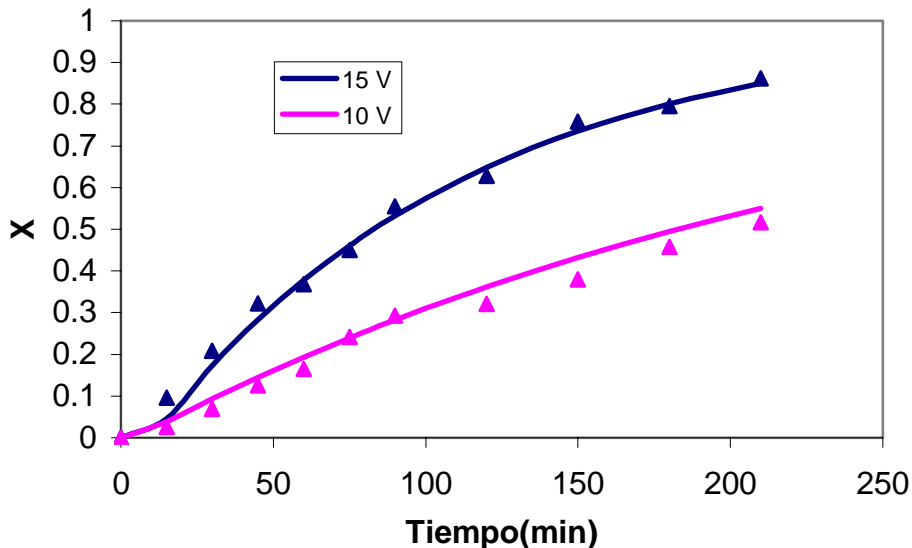


Figura IV. 29. Evolución del grado de conversión con el tiempo para el separador S-15-250 a $U_c = Cte$.

Puede comprobarse cómo en todo momento el grado de conversión alcanzado es mayor para 15 V debido a que la intensidad total y por tanto la velocidad de reacción es mayor para el potencial de trabajo más elevado.

Al comienzo de la operación, el grado de conversión apenas cambia con el tiempo debido a la activación del electrodo y a la baja intensidad de operación durante los 30 primeros minutos. Posteriormente, el grado de conversión aumenta rápidamente, aproximándose de forma asintótica al grado de conversión final alcanzado tal como corresponde a este tipo de reactor electroquímico discontinuo perfectamente agitado, para el cual el grado de conversión varía con el tiempo según la ecuación (IV- 19).

De la representación del $\ln(1-X)$ frente al tiempo, puede obtenerse el producto $k \cdot a_e$, que representa el coeficiente de transferencia de materia y el área específica del electrodo, tal como se muestra en la **Figura IV.30** para los dos voltajes de trabajo.

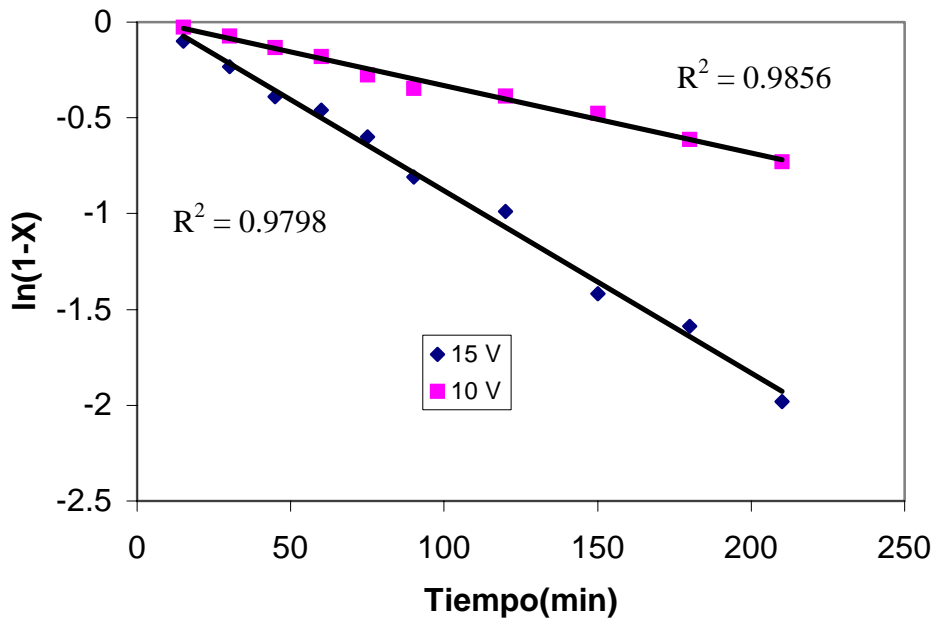


Figura IV. 30. Determinación del parámetro $k \cdot a_e$ para el separador S-15-250 a $U_c = Cte$.

Mediante el ajuste de los datos experimentales al modelo de la ecuación (IV-19) se obtienen valores de $k \cdot a_e$ de 0.0034 min.^{-1} y 0.0095 min.^{-1} para los voltajes de 10 y 15 V respectivamente. Ya que la superficie del electrodo es la misma en los dos casos, al aumentar el voltaje de trabajo, también aumenta el valor del coeficiente de transferencia de materia. El aumento del coeficiente de transferencia de materia coincide aproximadamente con el aumento de la intensidad que pasa por el circuito con el voltaje aplicado, tal como sucede con los separadores fabricados a diferente presión, y estaría

relacionado con la mayor generación de burbujas de gases que facilitarán el transporte de materia hasta la superficie del electrodo [6, 7].

La evolución del rendimiento eléctrico con el tiempo para los dos voltajes de operación, se presenta en la **Figura IV.31**.

Cuando se opera a 10 V el rendimiento eléctrico aumenta con el tiempo durante los primeros 80 minutos de operación, alcanza un valor máximo y luego disminuye con el tiempo, mientras que para el voltaje de operación de 15 V el rendimiento eléctrico alcanza un máximo a los 40 minutos y posteriormente disminuye siempre con el tiempo. A partir de los 60 minutos de operación el comportamiento de esta variable es similar para los dos voltajes de operación y siguen una disminución paralela.

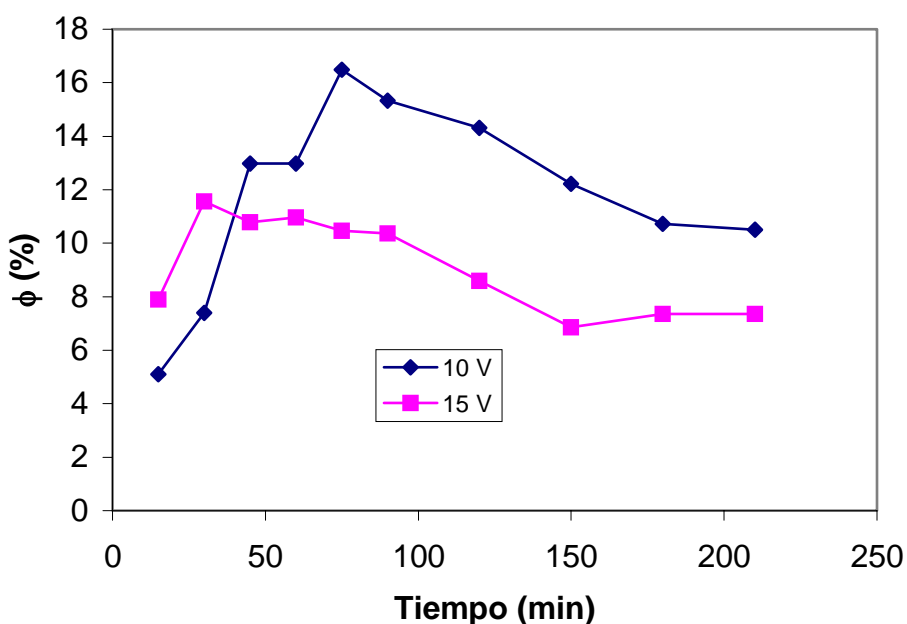


Figura IV. 31. Evolución del rendimiento eléctrico con el tiempo para el separador S-15-250 a $U_c = Cte$.

El rendimiento eléctrico alcanzado es muy bajo para los dos voltajes de trabajo, del orden del 15 % para el voltaje de 10 V y de aproximadamente el 12 % para 15 V, siendo estos valores representativos para este tipo de proceso electroquímico de oxidación / reducción del Cromo [10, 12], y a la vez son menores que para el separador S-0-250 a las mismas condiciones de operación. A partir de los 60 minutos de operación

el rendimiento eléctrico obtenido para el voltaje de 10 V es ligeramente superior al que se alcanza con 15 V debido a que aunque la cantidad de Cr(VI) recuperada en este último caso es mayor, la intensidad que circula por el reactor casi duplica a la que se consigue con 10 V. Por tanto, las reacciones laterales que se producen junto con la oxidación del Cr(III) a Cr(VI) tienen mayor peso cuando se trabaja a 15 V.

La productividad específica aumenta inicialmente para los dos voltajes de operación, alcanza un máximo y posteriormente disminuye con el tiempo, tal como puede comprobarse en la **Figura IV. 32**. Además, la productividad específica es mayor en todo momento cuanto mayor es el voltaje de trabajo como consecuencia de la mayor intensidad que pasa por el reactor que implica una mayor velocidad de recuperación de Cromo aunque sea con un rendimiento eléctrico menor.

Comparando las **Figuras IV. 10 y IV. 32**, se observa que para el separador S-15-250, la productividad inicialmente aumenta con el tiempo, para posteriormente disminuir con el mismo, mientras que para el separador S-0-250, esta aumenta y luego permanece prácticamente constante durante todo el proceso. Para los dos casos la productividad específica es mayor cuanto más grande es el voltaje de operación.

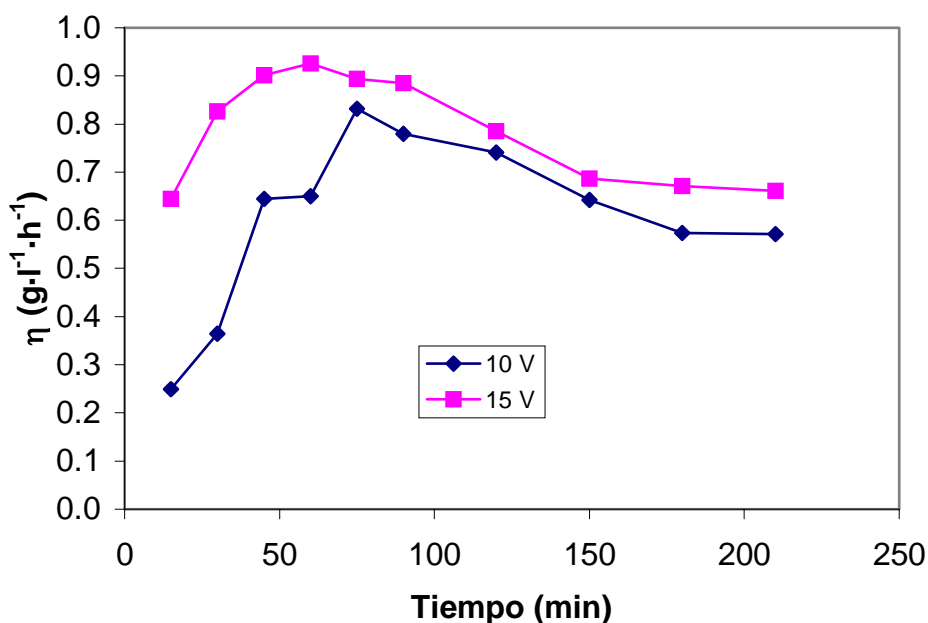


Figura IV. 32. Evolución de la productividad específica con el tiempo para el separador S-15-250 a $U_c = Cte$.

En la **Figura IV. 33** se representa la evolución de la energía específica consumida para los dos voltajes de trabajo. Cuando se opera a 10 V la energía consumida es máxima al inicio del proceso y posteriormente disminuye durante la primera etapa del proceso para luego aumentar lentamente debido a que la intensidad se mantiene prácticamente constante y la velocidad de recuperación del Cromo también. Cuando se trabaja a 15 V la energía específica consumida presenta un comportamiento similar al obtenido para 10 V, ya que alcanza un valor máximo al inicio y posteriormente disminuye. Además la energía consumida es mayor cuanto más elevado es el voltaje aplicado, ya que aunque el Cromo se recupera a mayor velocidad, el rendimiento eléctrico es menor, y el conjunto de los dos factores hace que la energía consumida sea mayor.

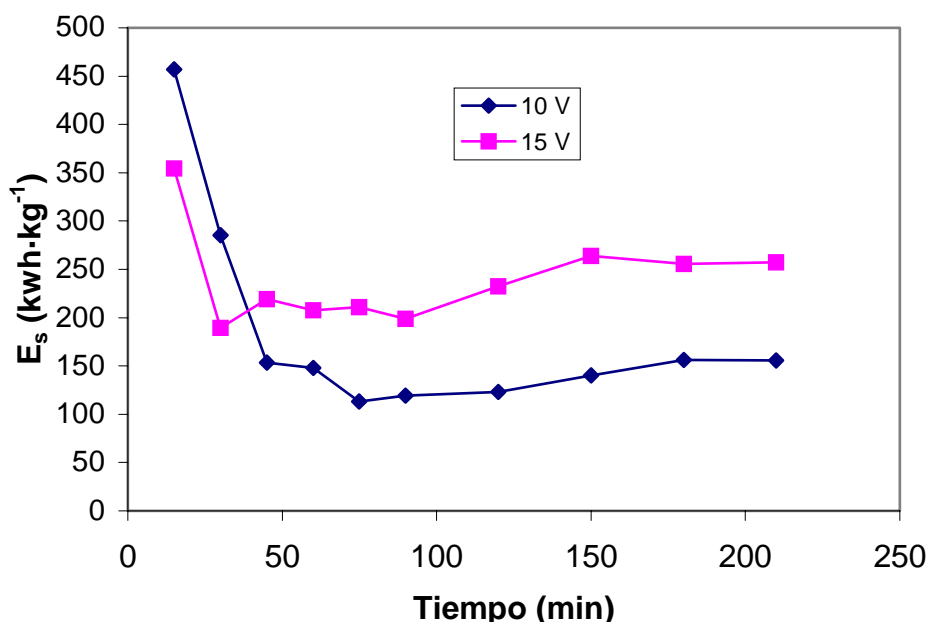


Figura IV. 33. Evolución de la energía específica consumida con el tiempo para el separador S-15-250 a $U_c = Cte$.

Los resultados obtenidos para este separador se pueden extrapolar para los demás separadores que contienen almidón, operando a voltaje constante.

5.2.2 Operación a intensidad constante

De igual forma, se ha trabajado con todos los separadores fabricados con diferente contenido de almidón a una intensidad constante de 1.5 y 2.5 A. Aquí se presentan los resultados obtenidos para el separador S-15-250.

En la **Figura IV. 34** se representa la evolución del voltaje total con el tiempo para el separador S-15-250 y las dos intensidades de trabajo de 1.5 y 2.5 A. El comportamiento de este parámetro es similar en los dos casos. Inicialmente el potencial es muy elevado, del orden de 22 V y disminuye rápidamente con el tiempo para estabilizarse en un valor constante de 8 V aproximadamente para la intensidad de 1.5 A y de 10 V para la intensidad de 2.5 A.

Igual que sucede con el separador S-0-250 (**Figura IV.12**) operando a las mismas condiciones de trabajo el voltaje tan alto que se alcanza inicialmente y la disminución hasta que se estabiliza en un valor constante se debe al proceso de activación del electrodo [2, 8]. Si se tiene en cuenta la relación entre el voltaje total y la intensidad aplicada dada por la ecuación (IV-1), el valor tan elevado del voltaje que se obtiene al comienzo del proceso se debe a que inicialmente la velocidad de las reacciones electroquímicas es muy lenta y se requieren sobretensiones muy altas para mantener la intensidad en el valor deseado.

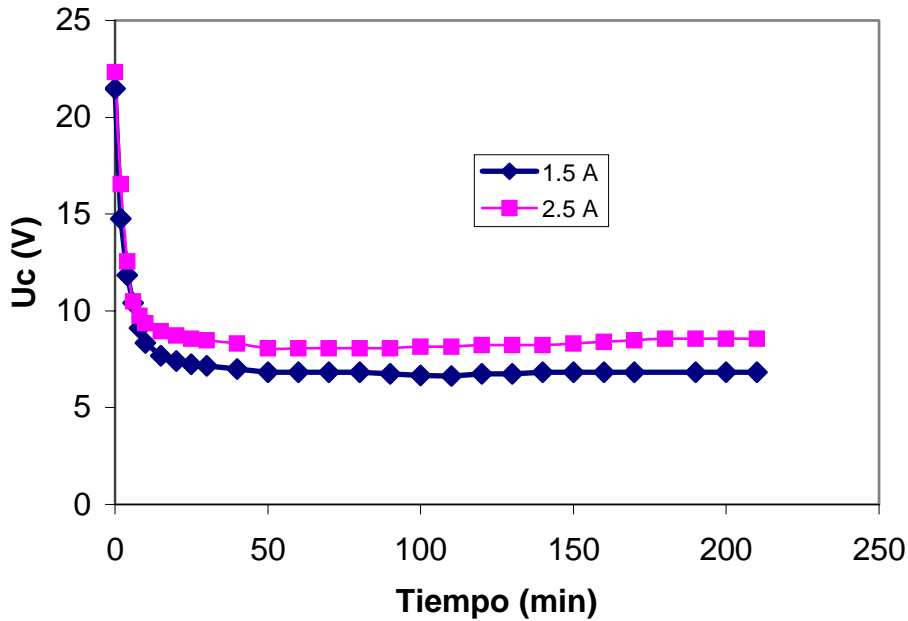


Figura IV. 34. Evolución del potencial de celda con el tiempo para el separador S-15-250 a $I = Cte$.

La evolución del grado de conversión con el tiempo para las dos intensidades de trabajo se muestra en la **Figura IV.35**. El grado de conversión aumenta de forma continua con el tiempo siendo mayor en todo momento el grado de conversión alcanzado para la mayor intensidad de trabajo.

Si se compara esta figura con la **Figura IV. 29** puede comprobarse que el grado de conversión alcanzado en cada caso depende de la intensidad que circula por el reactor. Así el mayor grado de conversión se consigue con el voltaje de 15 V, ya que en estas condiciones la intensidad llega a alcanzar un valor de 2.8 A y el menor grado de conversión corresponde a la menor intensidad de 1.5 A.

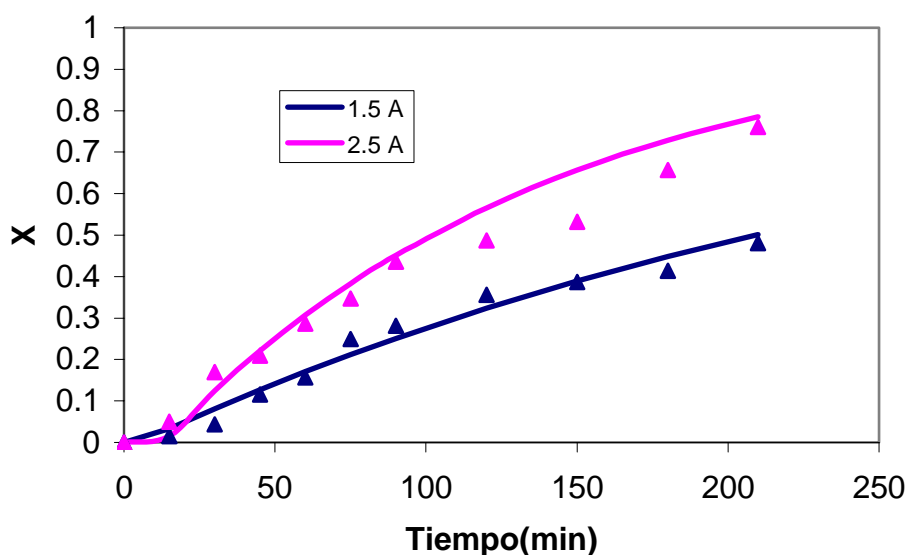


Figura IV. 35. Evolución del grado de conversión con el tiempo para el separador S-15-250 a $I = Cte$.

Los datos experimentales correspondientes al grado de conversión se pueden ajustar al modelo de la ecuación (IV-19) para las intensidades de 1.5 y 2.5 A, según se muestra en la **Figura IV.36**. A partir de dicho ajuste se obtienen valores de $k \cdot a_e$ de 0.0034 min^{-1} y 0.0056 min^{-1} para las intensidades de 1.5 y 2.5 A respectivamente. Como se ha mencionado anteriormente, al operar a voltaje total constante, dado que la superficie del electrodo es la misma en los dos casos, al aumentar la intensidad de trabajo, el valor del coeficiente de transferencia de materia aumenta. Este aumento del coeficiente de transferencia de materia coincide de forma aproximada con el aumento de la intensidad y se debe al efecto promotor de turbulencia de los gases que se forman sobre la superficie del electrodo como consecuencia de las reacciones secundarias. Este efecto será mayor cuanto mayor sea la intensidad aplicada [6, 7].

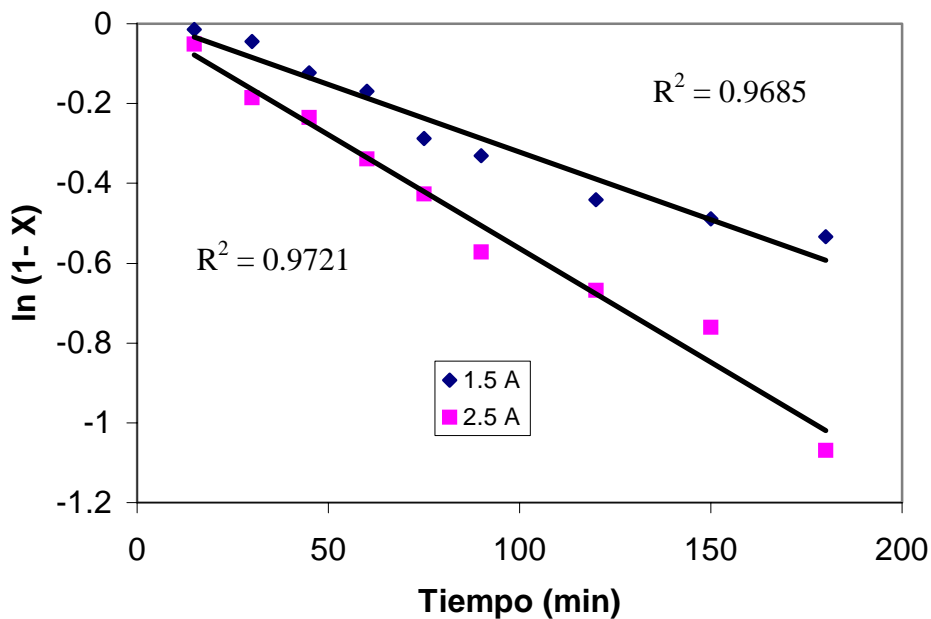


Figura IV. 36. Determinación del parámetro $k \cdot a_e$ para el separador S-15-250 a $I = Cte.$

La evolución del rendimiento eléctrico con el tiempo se presenta en la **Figura IV. 37**, observándose cómo a una intensidad de 1.5 A es mínima al comienzo del proceso, y posteriormente aumenta, para luego permanecer prácticamente constante con el tiempo, mientras que para una intensidad mayor de 2.5 A se obtiene un valor máximo del 50 % cuando han transcurrido 60 minutos y posteriormente disminuye con el tiempo. El rendimiento alcanzado es mayor para la menor intensidad de trabajo. La disminución del rendimiento eléctrico, es debido a que cada vez queda menos cromo por recuperar y tienen mayor peso las reacciones secundarias. El rendimiento eléctrico alcanzado es mayor que el que se obtiene operando a potencial constante.

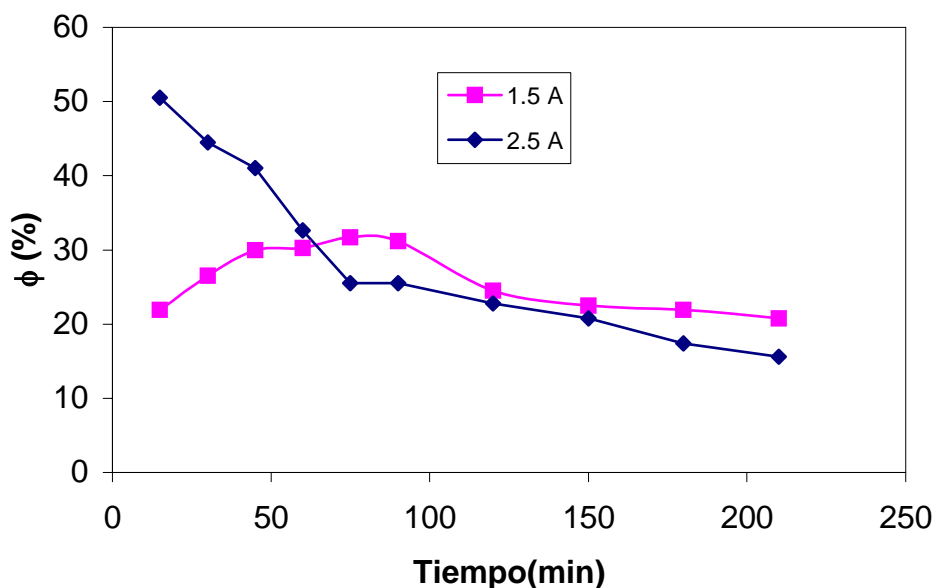


Figura IV. 37. Evolución del rendimiento eléctrico con el tiempo para el separador S-15-250 a $I = Cte$.

El rendimiento eléctrico que se alcanza en general es aceptable para las dos intensidades de operación, siendo mayor al que al que se consigue cuando se trabaja a voltaje constante, tal como puede comprobarse al comparar las **Figuras V. 31** y **V. 37**. Además, cuando se trabaja a intensidad constante el rendimiento eléctrico presenta un valor máximo al comienzo del experimento y disminuye con el tiempo debido a que cada vez queda menos Cromo por recuperar y tienen mayor peso las reacciones secundarias.

La productividad específica aumenta inicialmente con el tiempo, alcanza un valor máximo y luego disminuye en todo momento durante el transcurso de la operación, tal como se observa en la **Figura IV. 38**. Este comportamiento se debe a que cada vez queda menos Cromo por recuperar. Este comportamiento difiere al que se obtiene trabajando a potencial constante como puede comprobarse comparando las **Figuras IV. 32** y **IV. 38**, debido a que cuando se trabaja a intensidad constante se impone la velocidad total de reacción, mientras que a potencial constante la velocidad de reacción varía de acuerdo con la intensidad. Además la productividad específica es mayor en todo momento cuanto mayor es la intensidad de operación como consecuencia

de que una mayor intensidad implica una mayor velocidad de recuperación de Cromo, aunque con rendimiento eléctrico ligeramente más bajo.

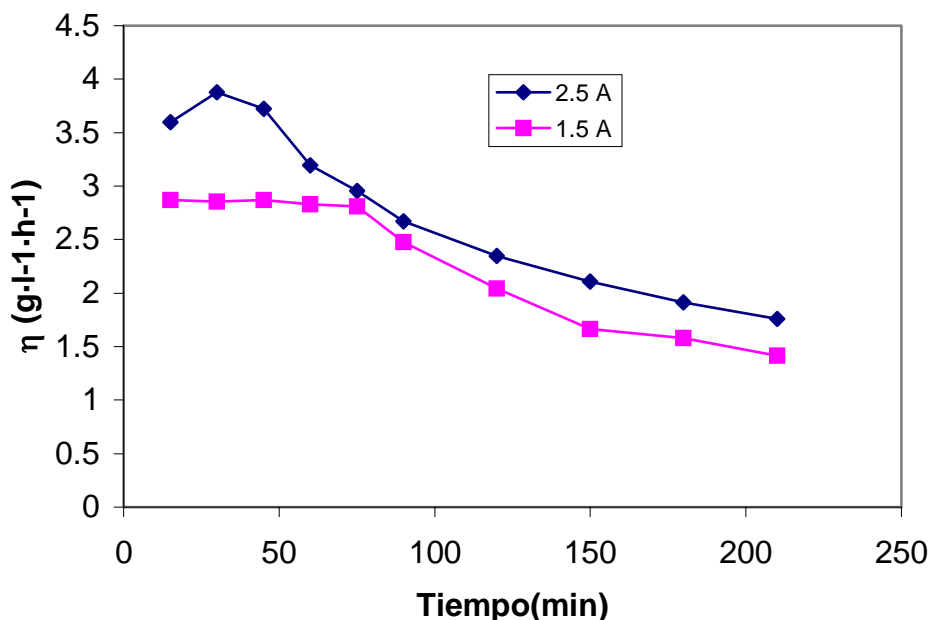


Figura IV. 38. Evolución de la productividad específica con el tiempo para el separador S-15-250 a $I = Cte$.

La evolución de la energía consumida con el tiempo se muestra en la **Figura IV.39**. Para 2.5 A aumenta de forma continua durante todo el proceso, mientras tanto para la intensidad de 1.5 A parte de un valor máximo, disminuyendo levemente durante aproximadamente la primera hora, para luego aumentar y permanecer prácticamente constante con el tiempo. Además la energía específica consumida es mayor cuanto mayor es la intensidad aplicada, pues aunque mayor es la intensidad aplicada se elimina más cromo, el peso de las reacciones secundarias también es mayor y el rendimiento eléctrico es menor a la mayor intensidad de trabajo.

De la misma forma que ocurría con los otros parámetros, el comportamiento de la energía específica consumida observado cuando se trabaja a intensidad constante es diferente al que se obtuvo a potencial constante. A intensidad aplicada constante, la energía específica consumida es mínima en la etapa inicial del proceso debido a la lentitud de la reacción de oxidación del Cr(III) a Cr(VI) en esas condiciones. Además la

energía específica consumida cuando se trabaja a potencial constante es mayor que cuando se trabaja a intensidad constante.

Sin embargo, cuando se trabaja a voltaje total aplicado constante (**Figura IV. 33**), la energía específica consumida es máxima al comienzo del proceso para los dos potenciales de operación y disminuye para luego permanecer prácticamente constante con el tiempo debido a que en estas condiciones de operación, al comienzo del proceso de recuperación de cromo hexavalente la intensidad es muy baja tal como se observa en la **Figura IV. 28**, mientras que la cantidad de Cromo recuperado es cada vez menor. La combinación de estos dos factores hace que aumente el consumo específico de energía.

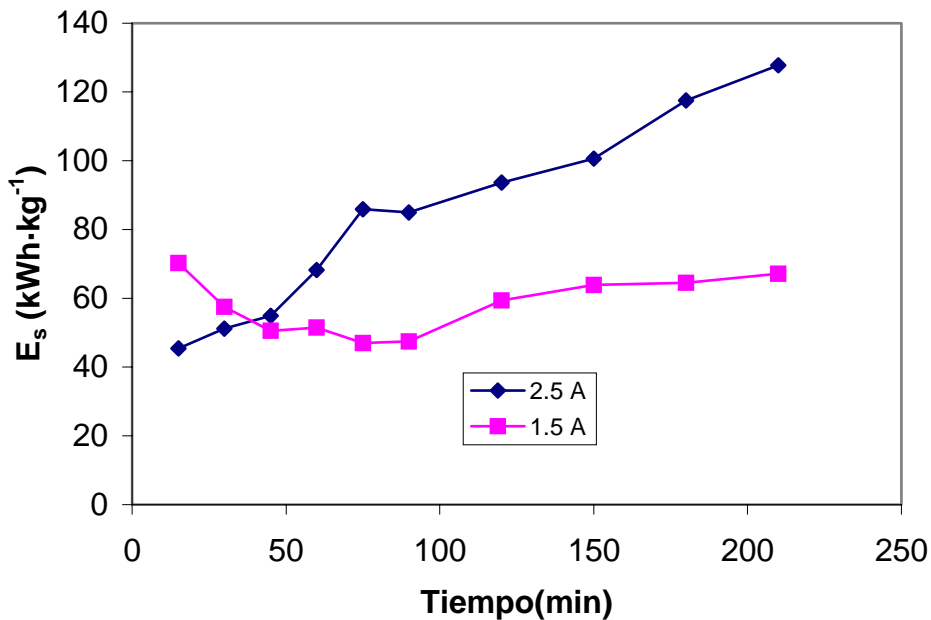


Figura IV. 39. Evolución de la energía específica consumida con el tiempo para el separador S-15-250 a $I = Cte$.

El efecto de la intensidad de trabajo de 1.5 y 2.5 A sobre los parámetros de operación obtenidos para los demás separadores es similar al comentado para el separador S-15-250.

Para el separador S-15-250 operando a los dos voltajes de trabajo y a las dos intensidades de trabajo se ha determinado el tiempo teórico necesario, t_{100} , a partir de la ecuación (IV-25), así como las distintas "Figuras de mérito" correspondientes a este

tiempo. Los resultados obtenidos se recogen en la **Tabla IV. 4** junto con los valores de $k \cdot a_e$.

Tabla IV. 4 “Figuras de mérito” correspondientes al tiempo necesario para obtener una conversión total del Cr(III) suponiendo un rendimiento eléctrico del 100%

SEPARADOR	$t_{100}(\text{min})$	X	$\phi(\%)$	$\eta(\text{g} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$	$E_s(\text{kW} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1})$	$k \cdot a_e (\text{min}^{-1})$
S-15-250 10 V	93.76	0.183	11.06	1.209	125.55	0.0034
S-15-250 15 V	56.21	0.198	10.74	2.105	194.87	0.0095
S-15-250 1.5 A	109.36	0.297	14.66	1.326	72.75	0.0032
S-15-250 2.5 A	72.56	0.371	10.48	2.005	112.66	0.0056

De los resultados presentados en la **Tabla IV. 4**, puede comprobarse que el tiempo teórico, t_{100} , disminuye con el aumento del voltaje o de la intensidad aplicada, ya que cuanto mayor sea la corriente eléctrica menor debería ser el tiempo necesario para recuperar el cromo hexavalente.

Si se comparan los dos métodos de operación puede concluirse que es mejor trabajar a intensidad constante ya que en estas condiciones para el tiempo teórico t_{100} , se alcanzan aceptables grados de conversión con rendimientos eléctricos típicos de estos procesos, buena productividad específica, con un consumo de energía específica relativamente bajo.

Para un voltaje de 15 V y una intensidad de operación de 2.5 A, el tiempo teórico necesario es menor que para las otras dos condiciones de trabajo, trayendo como consecuencia para el caso de 2.5 A mayor rendimiento eléctrico, mayor productividad y mayor consumo específico de energía.

Por otro lado, en cualquiera de los dos modos de operación conviene trabajar en las condiciones en las que tanto el potencial como la intensidad son mayores, ya que se obtienen grados de conversión aceptables, con un buen rendimiento eléctrico, aceptable productividad, aunque con elevado consumo específico de energía.

A medida que aumenta el potencial de trabajo o la intensidad de trabajo, aumenta el producto $k \cdot a_e$, debido al aumento de k con el potencial del electrodo. Si se comparan los valores de $k \cdot a_e$ se observa que operando a 15 V presenta el valor más grande.

5.2.3 Efecto del contenido de almidón sobre el comportamiento de los separadores cerámicos a voltaje constante

La **Figura IV. 40** muestra la evolución de la intensidad con el tiempo para el reactor con separadores de distinto contenido de almidón, cuando se opera a un voltaje constante de 10 V. Para las cuatro composiciones de fabricación se observa un comportamiento similar. Al inicio del proceso la intensidad es muy baja debido a la resistencia que presenta el electrodo para la oxidación del Cr(III) a Cr(VI). A continuación la intensidad aumenta rápidamente como consecuencia de la activación del electrodo y el aumento de la velocidad de la reacción electroquímica. Finalmente el valor de la intensidad se estabiliza y permanece prácticamente constante durante todo el proceso. Además, puede comprobarse que en general la intensidad aumenta conforme aumenta el contenido de almidón de los separadores cerámicos. Este comportamiento se debe a que al aumentar el contenido de almidón aumentan la porosidad y el tamaño de poro de los separadores y por tanto disminuye la resistencia que presentan al paso de la corriente eléctrica.

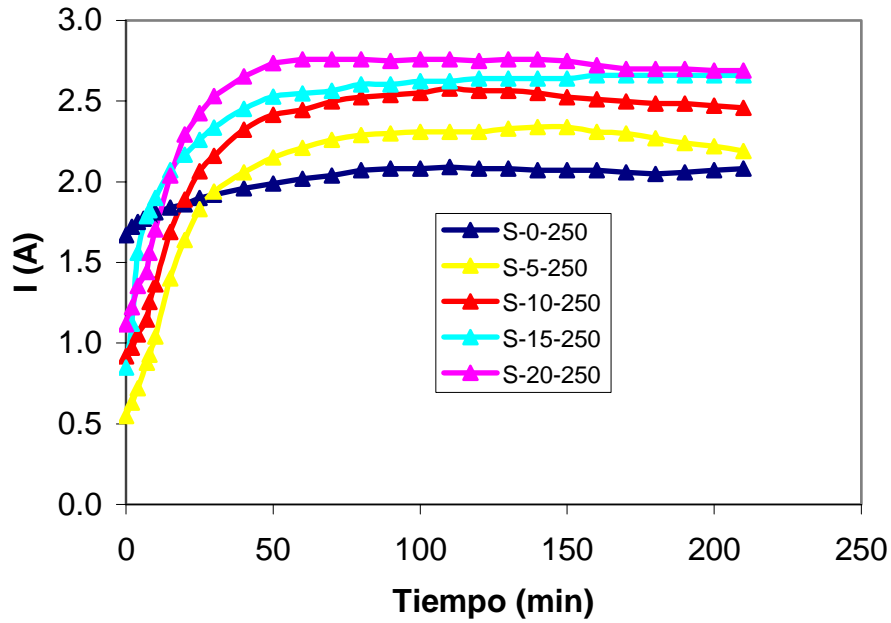


Figura IV. 40. Evolución de la intensidad con el tiempo para los separadores con diferente contenido en almidón a $U_c = 10 V$.

La evolución del grado de conversión con el tiempo para el reactor electroquímico operando a 10 V y los separadores fabricados con diferente contenido de almidón, se muestra en la **Figura IV. 41**.

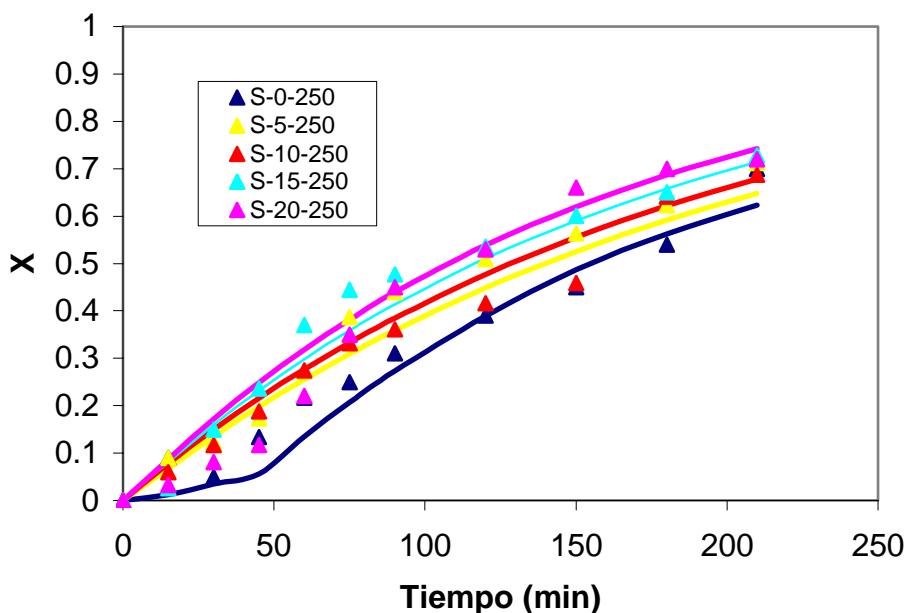


Figura IV. 41. Evolución del grado de conversión con el tiempo para los separadores con diferente contenido en almidón a $U_c = 10\text{ V}$.

El grado de conversión aumenta de forma continua con el tiempo para todos los casos, observándose que a medida que aumenta el contenido de almidón de los separadores, el grado de conversión aumenta. Este aumento es debido a que conforme aumenta el contenido de almidón la intensidad alcanzada y por tanto la velocidad de reacción son mayores, tal como se observa en la **Figura IV. 40**. Las diferencias observadas entre el separador S-0-250 que no contiene almidón y los restantes podría deberse a que al aumentar el contenido en almidón y por tanto la porosidad de los separadores el transporte por difusión a través de los separadores aumenta, parte del Cr(VI) obtenido en el compartimento anódico pasa al compartimento catódico y no es analizado, por lo que el grado de conversión alcanzado en estos casos podría ser mayor.

La evolución del rendimiento eléctrico con el tiempo para los cuatro separadores con diferente contenido en almidón, así como para el separador con 0% de almidón y operando a 10 V se muestra en la **Figura IV. 42**. Al inicio de la reacción, el rendimiento eléctrico es muy bajo y aumenta hasta alcanzar un valor máximo en la primera hora del proceso aproximadamente, debido a la mejora en la velocidad de reacción en esta etapa, causada por la activación del electrodo. Finalmente el rendimiento eléctrico disminuye lentamente con el tiempo para todos los separadores.

Además el rendimiento eléctrico obtenido disminuye conforme aumenta el contenido en almidón de los separadores y los valores alcanzados son menores que los obtenidos al estudiar el efecto de la presión en ausencia de almidón. Este comportamiento del rendimiento eléctrico, se debe al efecto que tiene el contenido en almidón sobre la porosidad de los separadores.

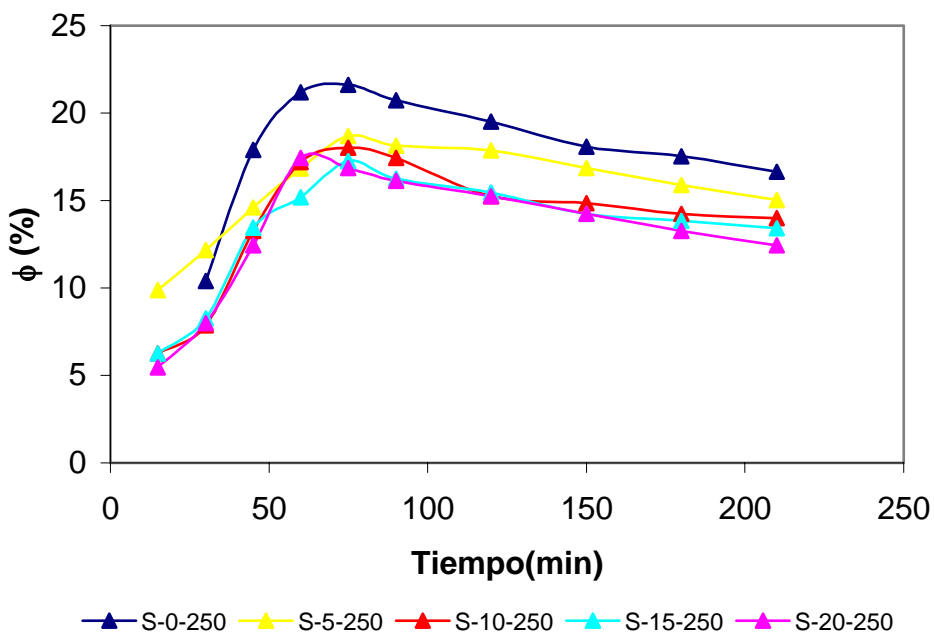


Figura IV. 42. Evolución del rendimiento eléctrico con el tiempo para los separadores con diferente contenido en almidón a $U_c = 10 V$.

La evolución de la productividad específica con el tiempo para los separadores con distinto contenido en almidón y operando a 10 V se muestra en la **Figura IV. 43**.

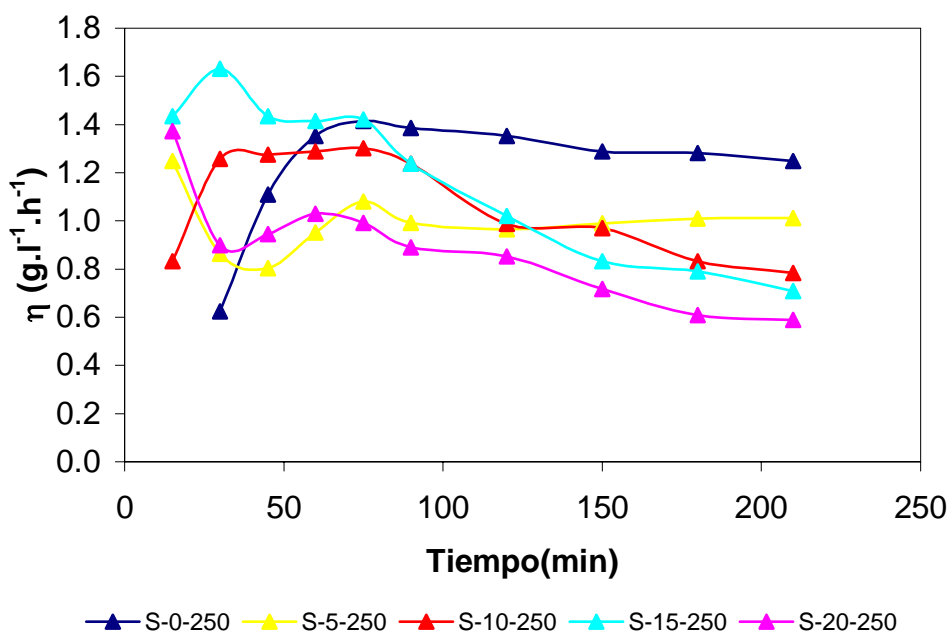


Figura IV. 43. Evolución de la productividad específica con el tiempo para los separadores con diferente contenido en almidón a $U_c = 10 V$.

Los separadores con un contenido de almidón del 15 y 20% presentan al inicio del proceso una elevada productividad, ya que cuanto mayor es el contenido de almidón mayor es la porosidad del separador y el diámetro medio de poro, que trae como consecuencia una mayor recuperación de Cr(VI). Luego se observa que después de aproximadamente una hora descienden, permaneciendo prácticamente constante. Esto es debido a que la reducción del Cr(VI) a Cr(III) tiene lugar a la máxima velocidad, llega un momento en que la concentración de Cr(VI) en la disolución disminuye considerablemente, y por tanto la cantidad recuperada del mismo será cada vez menor. Esto conduce a la disminución de la productividad específica observada para todas las curvas, a medida que aumenta el contenido en almidón para todos los separadores.

La evolución de la energía específica consumida para los separadores con contenido en almidón, así como en el de ausencia en almidón, y operando a 10 V se muestra en la **Figura IV. 44.**

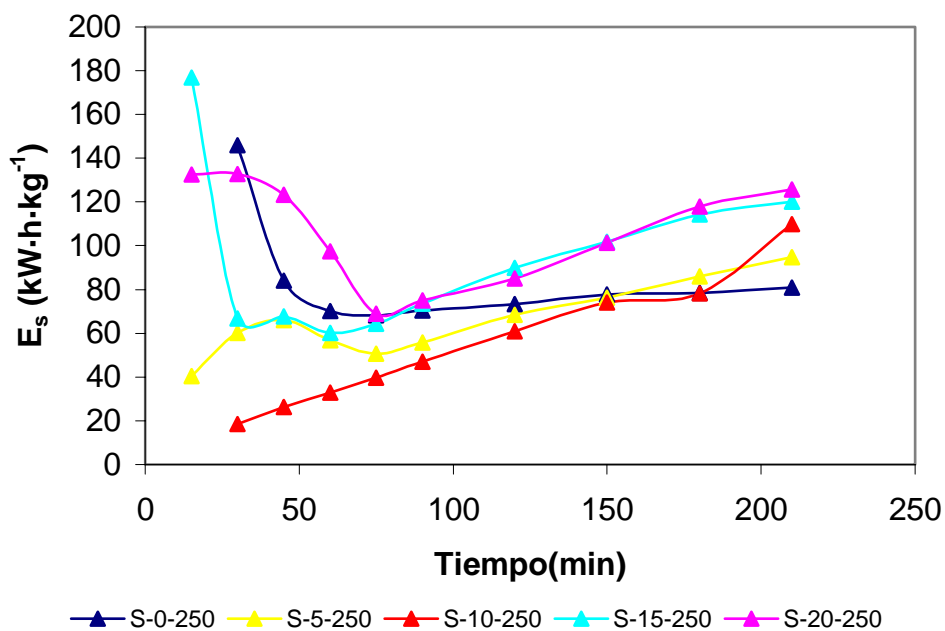


Figura IV. 44. Evolución de la energía específica consumida con el tiempo para los separadores con diferente contenido en almidón a $U_c = 10 V$.

Se observa que el consumo de energía específica es máxima para la mayoría de los separadores, disminuyen con el tiempo y posteriormente aumentan. Para los separadores con 5 y 10 % de almidón, este consumo es mínimo al inicio del proceso y aumenta continuamente durante todo el proceso. La energía específica consumida es mayor cuanto mayor contenido de almidón tengan los separadores, y a la vez son los que menor cantidad de cromo recuperan con un rendimiento eléctrico muy bajo. Por lo tanto, éste es un parámetro de importancia en el momento de elegir un separador. Puede observarse como el separador con ausencia de almidón, al comienzo del proceso presenta un alto consumo de energía, pero luego desciende, permaneciendo prácticamente constante a lo largo de todo el proceso.

Igual que sucede con los separadores fabricados a diferente presión, se ha obtenido el tiempo teórico, t_{100} y las diferentes "Figuras de mérito" así como el parámetro $k \cdot a_e$ para los separadores fabricados a 250 kg/cm^2 y diferente composición en almidón, tal como se muestra en la **Tabla IV. 5**.

Tabla IV. 5. "Figuras de mérito" correspondientes al tiempo necesario para obtener una conversión total del Cr(VI) suponiendo un rendimiento eléctrico del 100% a $U_c = cte$

SEPARADOR	$t_{100}(\text{min})$	X	$\phi(\%)$	$\eta(\text{g}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1})$	$E_s(\text{kW}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1})$	$k\cdot a_e (\text{min}^{-1})$
S-0-250 10 V	60.88	0.219	21.21	1.350	70.17	0.0058
S-5-250 10 V	90.27	0.202	19.21	1.219	75.93	0.0050
S-10-250 10 V	104.4	0.198	18.78	1.117	83.56	0.0046
S-15-250 10 V	93.76	0.183	11.06	1.209	125.55	0.0034
S-20-250 10 V	72.96	0.181	8.18	0.996	102.71	0.0031
S-0-250 15 V	59.17	0.273	16.68	2.420	130.22	0.0128
S-5-250 15 V	51.35	0.225	16.08	2.326	139.18	0.0111
S-10-250 15 V	55.26	0.208	14.24	2.180	183.98	0.0098
S-15-250 15 V	56.21	0.198	10.74	2.105	194.87	0.0095
S-20-250 15 V	44.05	0.185	8.76	1.393	206.85	0.0067

A medida que el potencial aumenta, el tiempo teórico necesario disminuye y varía poco con el contenido de almidón de los separadores. Si el tiempo teórico es grande se obtienen aceptables grados de conversión, de rendimiento eléctrico y de productividad específica, pero con elevados consumos específicos de energía.

La energía específica consumida aumenta a medida que aumenta el potencial de trabajo. Mientras tanto, el rendimiento eléctrico alcanzado disminuye a medida que aumenta el contenido en almidón. Por otra parte, la tendencia observada para la productividad específica es que a mayores potenciales, esta es mayor, pero el consumo específico de energía también lo es.

La tendencia observada para el producto $k\cdot a_e$ en los separadores con diferente contenido de almidón a potencial constante, es muy similar para el caso de los experimentos realizados a diferente presión de fabricación. A medida que aumenta el potencial de trabajo, aumenta el producto $k\cdot a_e$ y a medida que aumenta el contenido de almidón, disminuye el producto $k\cdot a_e$, este comportamiento puede deberse a la disminución de k . El separador con ausencia de almidón es quien presenta un mayor

producto $k \cdot a_e$. Los separadores con elevado contenido en almidón y que operan a 15 V presentan un valor más grande del producto $k \cdot a_e$. Además, para potenciales elevados se produce un aumento del coeficiente de transferencia de materia debido a la acción promotora de turbulencia del hidrógeno que se forma [6, 8].

5.2.4 Efecto del contenido de almidón sobre el comportamiento de los separadores cerámicos a intensidad constante

En la **Figura IV. 45** se representa la evolución del voltaje total con el tiempo para la intensidad de trabajo de 1.5 A con todos los separadores que contienen almidón. Inicialmente el potencial es muy elevado, del orden de 22 V, luego disminuye rápidamente para estabilizarse en aproximadamente 6 V. Este comportamiento es el mismo que cuando se opera con los separadores a diferente presión de fabricación, observándose como a medida que aumenta el contenido en almidón, el potencial disminuye, debido a que al aumentar el contenido en almidón, aumenta la porosidad y el tamaño medio de poro.

El voltaje tan alto que se alcanza al inicio para todos los separadores y su disminución hasta permanecer prácticamente constante, se debe a la activación del electrodo.

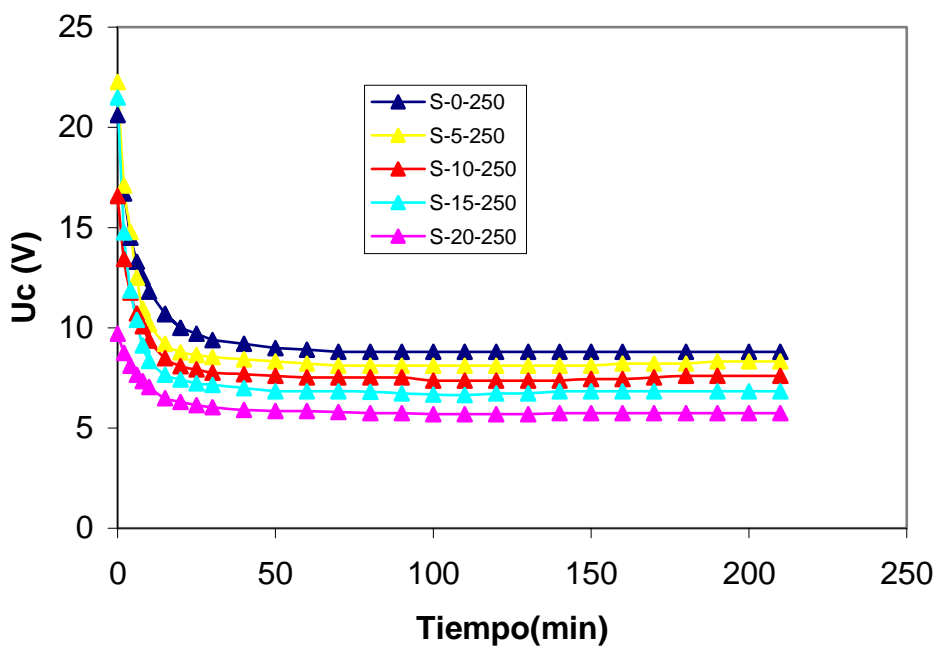


Figura IV. 45. Evolución del potencial con el tiempo para los separadores con diferente contenido en almidón a $I = 1.5 A$.

En la **Figura IV. 46** se representa la evolución del grado de conversión del cromo con el tiempo para los cuatro separadores con diferente contenido en almidón y para el de ausencia del mismo operando a 1.5 A. En todos los casos el grado de conversión aumenta con el tiempo y lo hace de forma más rápida cuanto menor es el contenido de almidón, aproximándose de forma asintótica al grado de conversión final, los cuales se encuentran entre el 40 y 60%. No hay muchas diferencias, debido a que la intensidad es constante.

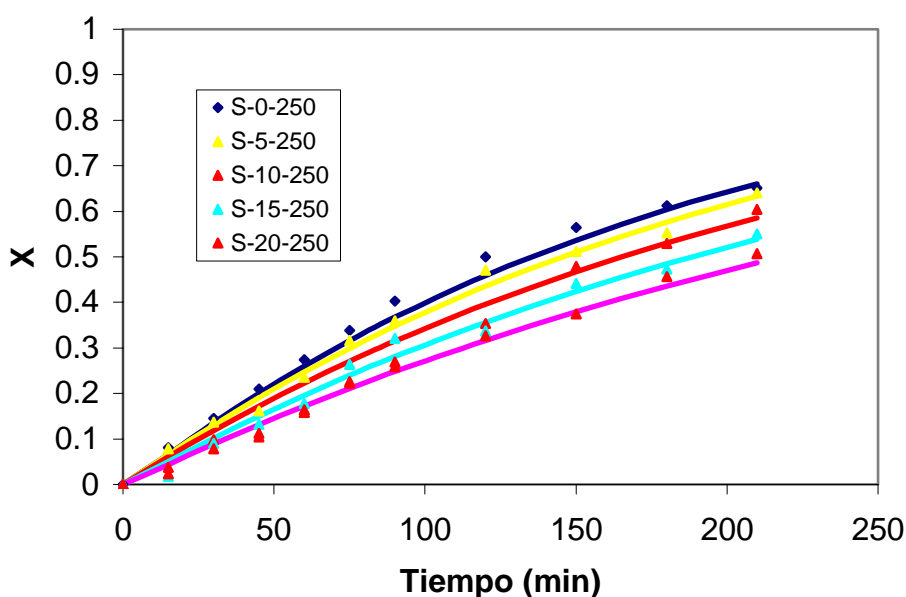


Figura IV. 46. Evolución del grado de conversión con el tiempo para los separadores con diferente contenido en almidón a $I = 1.5 A$.

La evolución del rendimiento eléctrico con el tiempo para los cuatro separadores con contenido en almidón, así como para el que no contiene, operando a 1.5 A se muestra en la **Figura IV. 47**. Al igual que en el caso de los separadores con diferente presión de fabricación, el rendimiento eléctrico a intensidad constante presenta un comportamiento diferente al obtenido a voltaje constante.

Cuando se trabaja a intensidad constante, el rendimiento eléctrico presenta un valor máximo al comienzo del experimento y disminuye con el tiempo debido a que cada vez hay menos Cromo por recuperar.

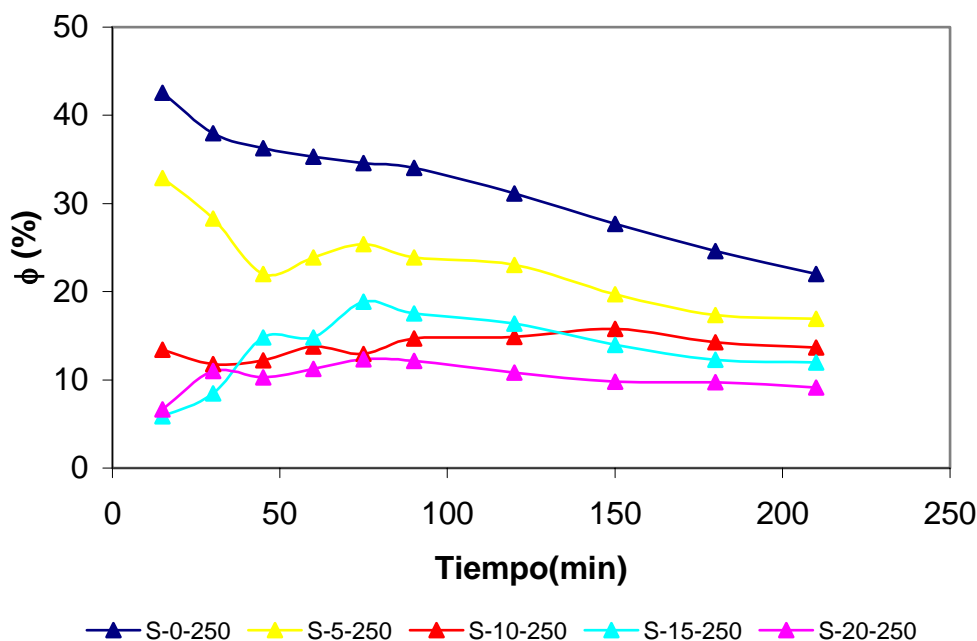


Figura IV. 47. Evolución del rendimiento eléctrico con el tiempo para los separadores con diferente contenido en almidón a $I = 1.5 A$.

El rendimiento eléctrico disminuye con el contenido en almidón, ya que al aumentar el contenido en almidón, aumenta la porosidad de los separadores, que trae consigo un aumento en el transporte por difusión a través de los separadores, haciendo que parte del Cr(VI) obtenido en el comportamiento anódico pase al comportamiento catódico.

Cuando se opera a intensidad constante de 1.5 A con los separadores con contenido en almidón, así como para el que no contiene, se observa que la productividad específica disminuye en todo momento a medida que transcurre el tiempo, debido a que cada vez queda menos cromo por recuperar, tal como se muestra en la **Figura IV. 48**.

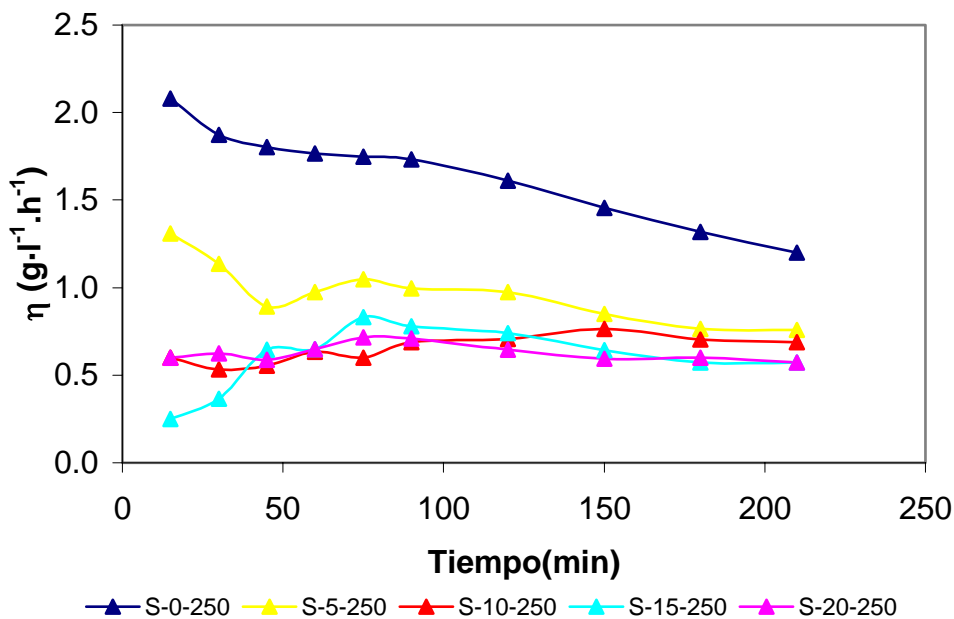


Figura IV. 48. Evolución de la productividad específica con el tiempo para los separadores con diferente contenido en almidón a $I = 1.5$ A.

La evolución de la energía específica consumida con el tiempo para los separadores con contenido en almidón, así como para el que no contiene, operando a 1.5 A se muestra en la **Figura IV. 49**.

Inicialmente, la energía específica consumida para los separadores con elevado contenido en almidón, es máxima al comienzo para el separador S-15-250 y el S-20-250 y luego disminuye, para posteriormente seguir aumentando lentamente con el tiempo. Mientras tanto, para los separadores con bajo contenido en almidón, aumentan desde el inicio del proceso en una forma lenta y constante.

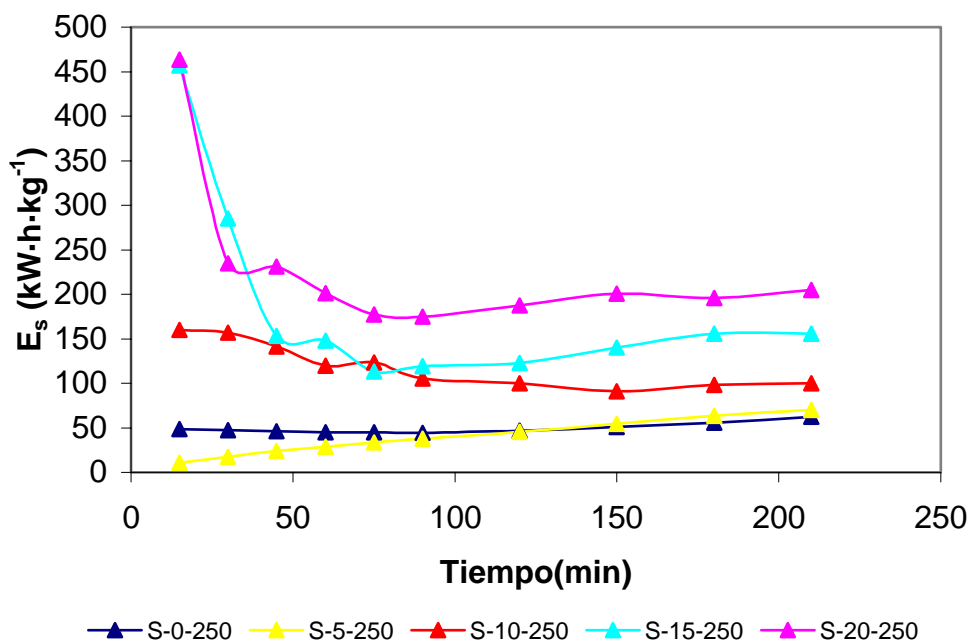


Figura IV. 49. Evolución de la energía específica con el tiempo para los separadores con diferente contenido en almidón a $I = 1.5 A$.

Puede observarse que en todo momento la energía específica consumida aumenta a medida que aumenta el contenido en almidón, debido a que en estos casos la cantidad de cromo recuperada es menor y el voltaje alcanzado es similar para todos. El separador que no contiene almidón, así como el que contiene un 5%, presentan el consumo de energía más bajo.

De la misma forma que en el modo de operación a voltaje constante, en la Tabla **IV. 6**, se determina el tiempo teórico, t_{100} y las diferentes "figuras de mérito" para las intensidades de trabajo, así como el parámetro $k \cdot a_e$.

Tabla IV. 6. "Figuras de mérito" correspondientes al tiempo necesario para obtener una conversión total del Cr(VI) suponiendo un rendimiento eléctrico del 100% a $I = Cte$

SEPARADOR	$t_{100}(\text{min})$	X	$\phi(\%)$	$\eta(\text{g}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1})$	$E_s(\text{kW}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1})$	$k\cdot a_e (\text{min}^{-1})$
S-0-250 1.5 A	47.86	0.390	36.59	1.740	45.19	0.0052
S-5-250 1.5 A	123.52	0.315	22.50	1.525	48.61	0.0046
S-10-250 1.5 A	145.39	0.309	15.63	1.415	72.61	0.0045
S-15-250 1.5 A	109.36	0.297	14.66	1.326	132.75	0.0032
S-20-250 1.5 A	105.5	0.26	10.11	1.125	181.35	0.0029
S-0-250 2.5 A	45.54	0.408	34.77	2.760	75.78	0.0096
S-5-250 2.5 A	74.88	0.432	21.58	2.571	111.73	0.0066
S-10-250 2.5 A	59.44	0.401	13.40	2.125	142.70	0.0065
S-15-250 2.5 A	72.56	0.371	10.48	2.005	212.66	0.0056
S-20-250 2.5 A	65.62	0.315	9.11	1.989	323.75	0.0054

En general, el tiempo teórico necesario para obtener una conversión total del Cr(III) a Cr(VI) suponiendo un rendimiento eléctrico del 100% disminuye conforme aumenta la intensidad aplicada e independiente del contenido de almidón, debido a una mayor velocidad de reacción impuesta.

A intensidades de trabajo altas puede observarse que para el tiempo teórico, t_{100} , el grado de conversión alcanzado es mayor que para intensidades bajas, mientras que el rendimiento eléctrico es mayor para intensidades bajas. La productividad específica disminuye a medida que aumenta el contenido de almidón, siendo mas notorio a intensidades bajas, ya que al aumentar éste, aumenta la porosidad de los separadores, y por tanto aumenta el transporte por difusión a través de los separadores. Mientras tanto, el consumo específico energético aumenta a medida que aumenta el contenido de almidón de los separadores, llegando a ser superior a una mayor intensidad de trabajo. A la menor intensidad de trabajo y a menor contenido de almidón, y para el tiempo teórico necesario, el grado de conversión alcanzado, el rendimiento eléctrico y la productividad específica aumentan considerablemente, mientras que el consumo energético es bajo.

Cabe destacar el comportamiento inverso que presenta el rendimiento eléctrico y la productividad específica con la energía específica consumida, ya que mientras los dos primeros parámetros disminuyen con el contenido de almidón, el tercero aumenta.

La productividad específica y la energía específica consumida son dos parámetros muy importantes que se pueden relacionar con la viabilidad del proceso, puesto que el primero está relacionado con los beneficios debidos al producto obtenido, y por tanto ha de ser lo mayor posible, y el segundo está relacionado con los costes de operación, que habrá que minimizar. Así, en el caso de la recuperación y reciclaje del cromo se puede concluir que el proceso presenta aspectos beneficiosos y perjudiciales. A medida que la intensidad de operación aumenta, la energía específica consumida también aumenta, pero también lo hace la productividad específica del compuesto de interés, por tanto, la elección de la intensidad de trabajo dependerá del compromiso entre los costes de inversión y los costes energéticos. Se hace más recomendable trabajar a intensidad constante, ya que aquí se está fijando la velocidad de la reacción y se obtienen parámetros más viables.

Tal como puede observarse el valor del producto $k \cdot a_e$, disminuye a medida que aumenta el contenido de almidón y se hace más grande a una intensidad mayor. En un sistema determinado es posible mejorar el valor de este producto aumentando el valor de k , que se puede lograr disminuyendo el espesor de la capa límite mediante una mayor agitación [12], utilizando promotores de turbulencia [13], electrodos rotatorios [14] es decir, trabajando a un régimen hidrodinámico más turbulento; también se podría mejorar este producto mediante la utilización de electrodos con una gran relación entre su superficie y su volumen, como electrodos tridimensionales, electrodos de lecho fluidizado y lechos fluidizados de esferas inertes [13, 16].

En general el grado de conversión alcanzado para todos los separadores operando tanto a potencial de celda constante, como a intensidad constante, no supera el 50%, el rendimiento eléctrico es mayor cuando el separador se encuentra operando en ausencia de almidón, y, la productividad específica es aceptable, con bajos consumos de energía específica, siendo el S-0-250 operando a 1.5 A, el que presenta mejores resultados.

El rendimiento eléctrico alcanzado se encuentra entre los valores típicos de estos procesos de óxido-reducción, observándose un mejor comportamiento con los

separadores que no contienen almidón. Los separadores con contenido en almidón presentan un rendimiento eléctrico bajo y elevados consumos específicos de energía.

Otro aspecto a considerar para decidir sobre la utilización de un tipo de separador u otro (dentro de este grupo), sería la fragilidad del separador. Como se ha comentado anteriormente, al aumentar el porcentaje de almidón, el separador puede volverse más frágil, con lo que las posibilidades de que aparezcan problemas a la hora de colocarlos en reactores a escala industrial serían elevadas, además de necesitar un mayor mantenimiento.

En cuanto a la porosidad y tamaño de poro, la adición de almidón aumenta estos valores. Por esta razón, el separador S-0-250, al no contener almidón, no deja pasar tantos iones CrO_4^{-2} , lo que puede evidenciar que sea la que más porcentaje de Cr (VI) recupera. Los separadores que contienen mayor porosidad y tamaño de poro, podrían dejar más paso de iones, y daría lugar a un menor porcentaje de Cr (III) oxidado de lo que en realidad sería.

6. CONCLUSIONES

- Para cualquiera de los separadores, el grado de conversión y la productividad aumentan con el voltaje aplicado y con la intensidad, pero el rendimiento eléctrico disminuye y la energía específica consumida aumenta de forma considerable. Además se obtienen mejores valores cuando se trabaja a intensidad constante debido a que al operar de esta forma se impone la velocidad global de las reacciones electroquímicas y la activación del electrodo es más rápida que cuando se trabaja a voltaje constante.
- El tiempo teórico necesario para conseguir un grado de conversión del 100% con un rendimiento eléctrico del 100% disminuye al aumentar el voltaje de trabajo o la intensidad. Para este tiempo se consiguen mejores valores de rendimiento eléctrico y consumo energético cuanto menor es el voltaje y la intensidad de trabajo, mientras que el grado de conversión y la productividad son similares.
- El producto $k \cdot a_e$ aumenta con el voltaje aplicado y con la intensidad debido a la mejora del coeficiente de transferencia de materia como consecuencia de los gases formados sobre la superficie de los electrodos. De igual forma, el producto $k \cdot a_e$ disminuye a medida que aumenta la presión de fabricación de los separadores, tanto a potencial como a intensidad constante
- El grado de conversión, el rendimiento eléctrico y la productividad específica disminuyen con la presión de fabricación de los electrodos, mientras que la energía consumida aumenta con la presión tanto cuando se trabaja a voltaje constante como a intensidad constante, debido fundamentalmente al aumento de la resistencia eléctrica de los separadores con la presión de fabricación. La disminución de la difusión a través de los separadores debido a la disminución de la porosidad y el tamaño de poro conforme aumenta la presión de fabricación, que repercutiría en un mejor rendimiento general del proceso no compensa el aspecto negativo que supone el aumento de la resistencia eléctrica con la presión de fabricación.
- La energía específica consumida evoluciona inversamente al rendimiento eléctrico, ya que en general para todos los separadores, cuanto mayor es el rendimiento

eléctrico mayor es la proporción de energía que se invierte en la reacción de interés y por tanto la energía específica consumida es mínima.

- Cuanto mayor es el contenido de almidón, los separadores se vuelven más frágiles. A mayor contenido de almidón el rendimiento eléctrico es menor y el consumo específico de energía es mayor. Esto se debe a la diferencia de espesor y porosidad entre los separadores. El contenido en almidón disminuye la cantidad de cromo hexavalente recuperado.
- Por tanto, puede concluirse que para el proceso de regeneración de los baños de mordentado conviene utilizar separadores fabricados a una presión de 250 kg/cm^2 , se debe operar a intensidad constante mejor que a voltaje constante, y es mejor trabajar a densidades de corriente moderadas o bajas, ya que aunque la recuperación del cromo hexavalente sea más lenta, el rendimiento eléctrico es mayor y el consumo específico de energía es considerablemente menor.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Pérez-Herranz, V., Guiñón, J. L. and García-Antón, J.; "*Ingeniería Electroquímica*". Ed. Servicio de Publicaciones de la Universidad Politécnica de Valencia, Valencia (1997)
- [2] Pierna, A. R., Sistiaga, M., Navascues, C., Altube, A., Lorenzo, A., Marzo, F. F.; *Electrochimica Acta*, **46** (2000) pp. 315-322
- [3] Godridge, F. and Scout, K.; "Electrochemical Process Engineering. "A Guide to the Design of Electrolytic Plant". Ed. Plenum Press, New York and London (1995)
- [4] Coeuret, F.; "Introducción a la Ingeniería Electroquímica". Ed. Reverté, Barcelona (1992)
- [5] Analytical Methods for Flame Spectroscopy. Varian Techtron
- [6] Bazan, J. C. and Bisang, J. M.; *Journal of Applied Electrochemistry*, **34** (2004) pp 501-506
- [7] García-Gabaldón, M., Pérez-Herranz, V., García-Antón, J., and Guiñón, J. L.; *Separation and purification Technology*. **45** (2005) pp. 183-191
- [8] Armstrong, R. D., Todd, M., Atkinson, I. W., and Scott. K.; *Journal of Applied Electrochemistry*. **26** (1996) pp. 379-384
- [9] Guddati, S. L., Holsen, T. M., Li, C. C., Selman, J. R., Madich, N. V.: *Journal of Applied Electrochemistry* **29**. (1999) pp. 1129-1132
- [10] Mandich, N. V., Li, C. C., Selman, J. R.; *Plating and Surface Finishing*. **84** (1997) pp. 82-90

- [11] Gabe, D. R. and Walsh, F. C.; *Journal of Applied Electrochemistry*, **14** (1984) pp. 565-572
- [12] Cavatorta, O. N., Bohm, U., and Dedelgiorgio, A. M. C.; *Journal of Applied Electrochemistry*, **21** (1991) pp. 40-43
- [13] Subbaiah, T., Das, S. C., Venkateswarlu, P., Sarma, C. B., Das, R. P., and Raju, G. J.V. J.; *Bull. Electrochem*, **9** (1993) pp. 379-384
- [14] Butter, T. J., Evison, L.M., Hancock, I.C., Holland, F. S. Matis, K. A., Philipson, A., Sheikh, A. I., and Zouboulis, A. I.; *Water Research*, **32** (1998) pp. 400-406
- [15] Stankovic, V. D. and Stankovic, S.; *Journal of Applied Electrochemistry*, **21** 124- 129 (1991)
- [16] Hwang, Y.G. and Chun, H. S., *Korean Journal Chemical Engineering*; **16** (1999) pp. 25-33

**CAPÍTULO V: ESTUDIO DEL REACTOR ELECTROQUÍMICO
A ESCALA PILOTO**

CAPÍTULO V: ESTUDIO DEL REACTOR ELECTROQUÍMICO A ESCALA PILOTO

1. OBJETIVOS

Este capítulo de la Tesis Doctoral se centra en el estudio del reactor electroquímico tipo filtro prensa a escala piloto con el objetivo de estudiar en una primera parte, el comportamiento hidrodinámico que lo caracteriza y posteriormente trabajando a potencial constante e intensidad constante y con disoluciones reales de baños de mordentado se evalúan algunos parámetros básicos para el diseño de reactores electroquímicos como son el rendimiento eléctrico, el grado de conversión alcanzado, la productividad específica y la energía específica consumida, acoplando el reactor electroquímico con uno y dos separadores cerámicos fabricados a 250 kg/cm² y 0 % de almidón.

2. INTRODUCCIÓN

Los baños agotados procedentes de la industria de tratamientos de superficies y de las aguas de lavado asociadas, deben ser tratados antes de su vertido para disminuir la concentración de iones metálicos a un nivel aceptable para su descarga. La opción más conveniente es concentrar los metales hasta conseguir un valor de concentración al cual puedan ser reintroducidos en el baño de metalizado, mediante su recirculación. El reciclado de los metales reduce por una parte los gastos asociados a alargar la vida de los baños, y por otra parte, minimiza los costes relacionados con el vertido de los baños agotados [1].

En el caso que nos ocupa en el presente Capítulo de la Tesis Doctoral, para el tratamiento de los baños agotados de mordentado de las industrias de metalizado de plásticos se emplea un reactor electroquímico de tipo filtro-prensa a escala piloto como medio de recuperación del cromo hexavalente, mediante la oxidación del cromo trivalente sobre un ánodo de plomo.

Las membranas, sobre todo las de intercambio iónico, se emplean en las celdas electroquímicas como medio de separación para una gran variedad de procesos. El

inconveniente principal de este tipo de membranas es su elevado coste y su inestabilidad en medios fuertemente ácidos o básicos, así como ante la radiación y frente a la presencia de agentes oxidantes [2]. Los materiales cerámicos porosos constituyen diafragmas estables y relativamente baratos comparados con las resinas de intercambio iónico, las membranas de electrodiálisis y las membranas poliméricas semipermeables [3].

En el Capítulo IV se realizó un estudio de diferentes separadores cerámicos con el objetivo de seleccionar el más conveniente desde el punto de vista de su resistencia a la convección y la difusión manteniendo un elevado transporte por migración. Se eligió el separador S-0-250, ya que desde el punto de vista de la presión de fabricación es fácil de fabricar, el rendimiento del reactor era aceptable y no presenta los problemas de fragilidad de los separadores que contienen almidón. Los separadores que contienen almidón no mejoran de forma considerable el comportamiento del reactor y se rompen fácilmente, lo que representarían un problema en una aplicación real.

En esta parte de la Tesis Doctoral se va a estudiar el comportamiento de un reactor electroquímico a escala piloto de compartimentos separados por separadores cerámicos, con una configuración de tipo filtro prensa, y se aplicará a la recuperación de cromo hexavalente. Previamente, en una primera parte se determinará el régimen del fluido que lo caracteriza, utilizando distintos promotores de turbulencia, mediante la determinación de la distribución de tiempos de residencia (DTR). El conocimiento de la distribución de tiempos de residencia (DTR) es fundamental para seleccionar las mejores condiciones hidrodinámicas que se utilizarán posteriormente cuando el reactor se aplique a la recuperación de cromo hexavalente.

3. DISTRIBUCIÓN DE TIEMPOS DE RESIDENCIA (DTR)

Conocer la distribución de electrolito en un reactor electroquímico es de gran importancia, ya que puede influir en la distribución de corriente. La distribución de corriente es uno de los parámetros que más influye en el escalado de los reactores electroquímicos, que ha de ser lo más uniforme posible.

Aparte de la migración, los procesos de transporte de carga generalmente influyen en la distribución de corriente de los electrodos, que sólo es uniforme para geometrías muy sencillas. La distribución de corriente en el electrodo es de gran importancia industrial, ya que en galvanoplastia puede provocar variaciones en el espesor del depósito metálico, corrosión no uniforme de los electrodos en reactores electroquímicos industriales, bajas eficacias energéticas en baterías y celdas de combustible, y bajos rendimientos en electrodos tridimensionales [4].

Además, una distribución de corriente no uniforme, puede provocar una disminución de la eficacia de corriente en procesos electroquímicos si en alguna parte del electrodo se supera la densidad de corriente límite. Los principales factores que influyen en la distribución de corriente son:

- La geometría del sistema
- La conductividad del electrolito y de los electrodos
- Las sobretensiones de activación en los electrodos que dependen de la cinética
- Las sobretensiones de concentración, que normalmente están controladas por los procesos de transferencia de materia.

Dependiendo de cual o cuáles de estos factores influyen más o menos, se pueden distinguir tres tipos de distribución de corriente:

- **Distribución primaria.** Se debe a la ausencia de sobretensiones. Depende de la geometría del reactor y de los electrodos.
- **Distribución secundaria.** Se presenta cuando existen sobretensiones de activación sin variaciones de concentración en las proximidades del electrodo. Depende de la geometría, de las sobretensiones de activación y de la conductividad del electrolito y los electrodos.
- **Distribución terciaria.** Se producen cuando existen a la vez sobretensiones de activación y de concentración. Dependen de la geometría, de la conductividad y de las sobretensiones de activación y concentración.

Dado que el potencial de electrodo está estrictamente ligado a la densidad de corriente de acuerdo con la cinética electroquímica, la distribución de corriente trae consigo una distribución de potencial.

Uno de los parámetros que más influyen en la distribución de corriente es el tamaño de los electrodos, ya que cuanto mayor es el electrodo menos uniforme es la distribución de corriente. Sin embargo, en aplicaciones reales es necesario utilizar grandes superficies de electrodo para conseguir velocidades de reacción importantes.

Para una determinada geometría de electrodo la distribución de corriente se puede mejorar consiguiendo una distribución de flujo de electrodo adecuada. Además, en el caso de que se utilice separadores, estos también pueden influir en la distribución de corriente. Es necesario que la estructura y composición del separador sea homogénea para que no afecte a la distribución de corriente.

De los resultados obtenidos en los capítulos anteriores se ha seleccionado un separador que proporciona buenos resultados desde el punto de vista del funcionamiento del reactor, tal como son el rendimiento eléctrico, la productividad específica y el bajo consumo específico de energía, y que además presenta una distribución de tamaño de poro homogénea, tal como se refleja en las **Figuras III.1** y **III.2**, de la presente Tesis Doctoral.

Por tanto, una vez fijados la geometría del reactor y el separador es necesario realizar un estudio sobre la distribución de electrolito en el reactor para asegurar una distribución de corriente lo más uniforme posible.

Para este fin se determinará la distribución de tiempos de residencia (DTR), utilizando varios promotores de turbulencia y trabajando con varios caudales de electrolito. Los promotores de turbulencia permitirán mejorar la transferencia de materia entre el electrolito y los electrodos, además de mejorar la distribución de flujo de electrolito en el reactor. Es necesario evitar que se produzca zonas estancas dentro del reactor, o que se produzcan recirculaciones internas, que podrían contribuir a una mala distribución de corriente, lo que podría ocasionar problemas de corrosión localizada en los electrodos u otros fenómenos no deseados.

3.1. FUNCIÓN DE DISTRIBUCIÓN DE TIEMPOS DE RESIDENCIA

La distribución de tiempos de residencia (DTR) de un reactor es una característica del mezclado que ocurre en el reactor. En un reactor de flujo de pistón ideal no hay mezclado axial, y esta omisión se refleja en la DTR que exhibe este tipo de reactores. No todas las DTR son exclusivas de un tipo de reactor dado; reactores muy distintos pueden exhibir DTRs idénticas. No obstante, la DTR de un reactor dado ofrece pistas importantes para averiguar qué tipo de mezclado hay en su interior, y es una de las caracterizaciones que mayor información proporcionan.

Para reactores de tipo filtro prensa, inicialmente y para caudales bajos, el flujo es helicoidal. Cuando se aumenta el caudal (Re) el flujo puede cambiar a ser mezcla completa, a tener recirculaciones, etc. Este aspecto es de especial importancia en un reactor electroquímico ya que la distribución del flujo de electrolito puede influir en la distribución de corriente del reactor.

3.1.1. Respuesta a una entrada impulso. Curvas C y E

Para determinar el modelo de flujo que tiene lugar en un reactor es importante identificar en que régimen se encuentra el fluido. Los líquidos se encuentran normalmente en régimen de convección pura y de dispersión, mientras que los gases se encuentran en el régimen de dispersión únicamente.

El método más simple y directo para estudiar la DTR es utilizar un rastreador o trazador físico o que no reacciona. Sin embargo, para propósitos especiales se puede utilizar un trazador reactivo. Experimentalmente se obtienen aplicando impulsos o escalones del trazador. Para ello se inyecta una sustancia, molécula o átomo inerte en el reactor, en algún instante $t = 0$ y midiendo después la concentración o una propiedad física del trazador, como puede ser la conductividad, λ , en la corriente del efluente en función del tiempo. Además de ser una especie no reactiva fácil de detectar, el trazador debe tener propiedades físicas similares a las de la mezcla de reacción y debe ser totalmente soluble en la mezcla. Además, el trazador no debe absorberse en las paredes ni otras superficies del reactor. Estos últimos requisitos son necesarios para que el comportamiento del trazador refleje fielmente el del material que fluye a través del

reactor. Los materiales coloreados y radiactivos son los dos tipos de trazador más comunes.

En una entrada por impulso, cierta cantidad de trazador N_0 se inyecta repentinamente y en una sola ocasión en la corriente de alimentación en el reactor, tardando el menor tiempo posible. Posteriormente se mide la concentración a la salida en función del tiempo. La curva de concentración típica a la salida del reactor frente al tiempo se conoce como *curva C*, y un ejemplo típico se muestra en la **Figura V.1**.

Para determinar el tiempo medio de residencia del reactivo dentro del reactor es necesario calcular el área que hay debajo de la curva *C*:

$$A = \int_0^{\infty} C dt \cong \sum_i C_i \Delta t_i = \frac{M}{v} \quad (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}) \quad (\text{V-1})$$

Mientras que el tiempo medio de residencia vale:

$$\bar{t} = \frac{\int_0^{\infty} t C dt}{\int_0^{\infty} C dt} \cong \frac{\sum_i t_i C_i \Delta t_i}{\sum_i C_i \Delta t_i} = \frac{V}{v} \quad (\text{s}) \quad (\text{V-2})$$

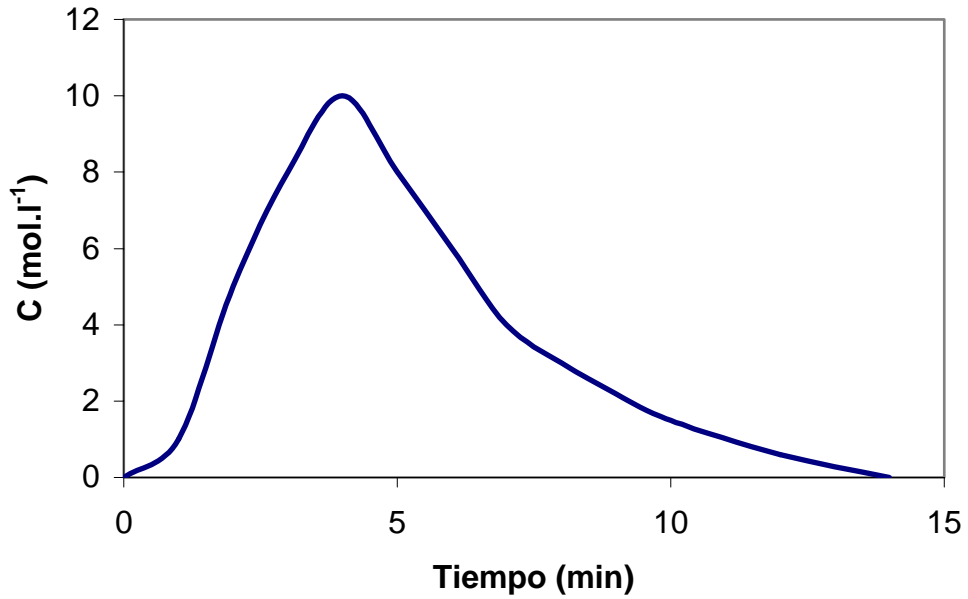


Figura V.1. Curva C.

La curva *E* se denomina función de distribución de tiempos de residencia y representa de forma cuantitativa cuánto tiempo han pasado en el reactor diferentes elementos del fluido. Para encontrar la curva *E* a partir de la curva *C* se ha de cambiar simplemente la escala de concentración, de forma que el área bajo la curva sea la unidad. Así, dividiendo el valor de la concentración por el valor del área que hay por debajo de la curva *C*:

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t)dt} \quad (V-3)$$

se obtiene la curva *E* que se muestra en la **Figura V.2.**

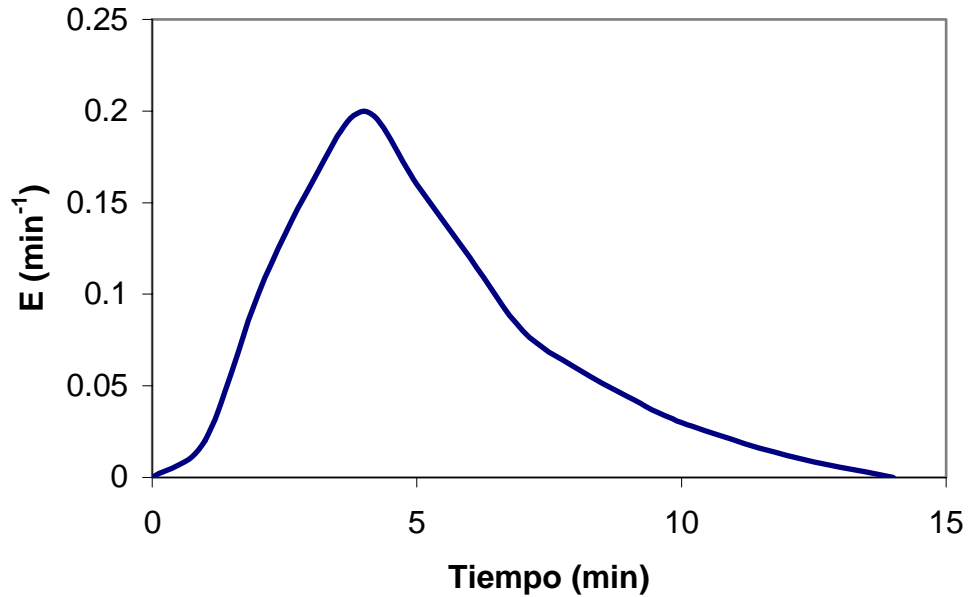


Figura V.2. Curva E.

Las principales dificultades que presenta la técnica de impulso para estudiar la DTR radican en los problemas para obtener un impulso razonable en la entrada del reactor. La inyección no debe tardar más de un período muy corto en comparación con los tiempos de residencia en los distintos segmentos del reactor o sistemas de reactores, y debe haber una dispersión insignificante entre el punto de inyección y la entrada del sistema del reactor. Si se pueden satisfacer estas condiciones, esta técnica representa una forma sencilla y directa de obtener la DTR.

Además, surgen problemas cuando la curva C tiene una larga cola, lo que puede ser indicativo de que en el interior del reactor existan zonas de estancamiento o zonas muertas. Las zonas muertas reducen el volumen eficaz del reactor, y pueden afectar de forma negativa a la distribución de corriente en reactores electroquímicos. Este problema afecta principalmente al denominador del miembro derecho de la ecuación V-3, (es decir la integración de la curva $C(t)$). Es recomendable extrapolar la cola y continuar analíticamente el cálculo. En algunos casos, la cola de la curva se puede aproximar como un decaimiento exponencial. Es muy probable que las inexactitudes que este supuesto introduce sean mucho menores que las que producen un truncado o la imprecisión numérica de esta región.

3.2. MODELOS PARA FLUJO NO IDEAL

Pueden emplearse diversos modelos para caracterizar los tipos de flujo no ideal en los reactores. En unos modelos se establece la analogía entre la mezcla en flujo real y la mezcla en los procesos difusionales, y se denominan *modelos de dispersión*. Algunos de estos modelos son útiles para explicar las desviaciones de los sistemas reales respecto al flujo en pistón (caso de los reactores tubulares y los lechos de relleno); otros describen las desviaciones de los tanques reales con agitación respecto al tanque de mezcla ideal o de mezcla completa, y aún otros pretenden tener en cuenta las desviaciones de los lechos fluidizados y otros dispositivos de contacto [5-8].

En general, para describir el flujo en reactores no ideales se utiliza el modelo de dispersión. En este modelo hay una dispersión axial del material, que se rige por una analogía de la ley de difusión de Fick superpuesta al flujo. Así pues, además del transporte por el flujo volumétrico, cada componente de la mezcla se transporta a través de cualquier sección transversal del reactor a una velocidad que es el resultado de la difusión molecular y la convección, y se denomina *Difusión Convectiva*. Este término de *Difusión Convectiva* se refiere a la dispersión de Arís-Taylor [5] en reactores de flujo laminar o bien a la difusión turbulenta que se debe a remolinos turbulentos.

La velocidad de flujo molar de trazador (F_T) tanto por convección como por dispersión viene dada por:

$$F_T = -DA_c \frac{\partial C_T}{\partial z} + uA_c C_T \quad (\text{V-4})$$

donde en esta expresión D_a es el coeficiente de dispersión axial o longitudinal (m^2/s) y u (m/s) es la velocidad superficial. El coeficiente de dispersión axial caracteriza inequívocamente el grado de retromezclado durante el flujo. Los términos longitudinal y axial se utilizan para distinguir entre el mezclado en dirección del flujo y el mezclado en la dirección lateral o radial, la cual no presenta mayor interés. Estas dos cantidades podrían ser muy diferentes en cuanto a magnitud. Por ejemplo, en el flujo laminar de fluidos a través de tubos, el mezclado axial se debe principalmente a los gradientes de

velocidad del fluido, mientras que el mezclado radial se debe solamente a la difusión molecular [6, 9, 10].

Por otro lado, Un balance de moles del trazador inerte T da:

$$-\frac{\partial F_T}{\partial z} = A_c \frac{\partial C_T}{\partial t} \quad (\text{V-5})$$

Si se sustituye el valor de F_T dado por la ecuación (V-4) en la ecuación (V-5) y se divide entre el área de sección transversal A_c se obtiene:

$$D \frac{\partial^2 C_T}{\partial z^2} - \frac{\partial(uC_T)}{\partial z} = \frac{\partial C_T}{\partial t} \quad (\text{V-6})$$

A primera vista, este modelo parece ser capaz de explicar únicamente los efectos de mezclado axial. No obstante, se puede demostrar que este enfoque puede compensar no sólo los problemas causados por el mezclado axial, sino también los causados por el mezclado radial y otros perfiles de velocidad no planos [5]. Estas fluctuaciones de concentración pueden ser resultado de diferentes velocidades y caminos de flujo y de la difusión molecular y turbulenta.

Si no hay gradiente de velocidad del reactivo en la dirección longitudinal o axial del reactor, la ecuación (V-6) se puede expresar en forma adimensional de la siguiente forma:

$$\frac{\partial C}{\partial \theta} = \left(\frac{D}{uL} \right) \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} - \frac{\partial C}{\partial Z} \quad (\text{V-7})$$

donde $Z = (ut + z) / L$ y $\theta = t / \bar{t} = tu/L$. El grupo adimensional (D/uL) , denominado módulo de dispersión del reactor, es el parámetro que mide el grado de dispersión axial. El cociente D/uL , es en realidad el inverso del *número de Péclet (Pe)*:

$$Pe = \frac{uL}{D} \quad (\text{V-8})$$

donde uL representa la velocidad de transporte por convección y D_a la velocidad de transporte por difusión o por dispersión.

Por lo tanto si:

- $D/uL \rightarrow 0$ (dispersión despreciable), se puede hablar de flujo en pistón
- $D/uL \rightarrow \infty$ (dispersión grande), se puede hablar de flujo en mezcla completa

La ecuación (V-7) en términos del número de Péclet, equivale a:

$$\frac{\partial C}{\partial \theta} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} - \frac{\partial C}{\partial Z} \quad (V-9)$$

El coeficiente de dispersión D , se puede determinar efectuando un experimento de impulso del trazador. Aquí se mide la concentración en el efluente del reactor en función del tiempo. En función de los datos de concentración en el efluente, se calcula el tiempo de residencia medio y la varianza, utilizando posteriormente estos valores para determinar D .

3.3. CONDICIONES DE CONTORNO

En cuanto a las condiciones de contorno necesarias para resolver la ecuación (V-9), hay dos casos a considerar: condiciones de contorno para recipientes cerrados y para recipientes abiertos. En el caso de recipientes cerrados, suponemos que no hay dispersión o variación radial en la concentración tanto corriente arriba (cerrado) como corriente abajo (cerrado) de la sección de reacción. En un recipiente abierto, hay dispersión tanto corriente arriba (abierto) como corriente abajo (abierto) de la sección de reacción. Una condición de contorno de recipiente cerrado-abierto es aquella en la que no hay dispersión de la sección de entrada, pero sí en las secciones de reacción y de salida.

3.3.1. Condiciones de contorno en recipientes cerrados

En el caso de un recipiente cerrado, existe flujo de pistón (cero dispersión) inmediatamente a la izquierda de la línea de entrada ($z = 0^-$) (cerrado) e inmediatamente a la derecha de la salida $z = L$ ($z = L^+$) (cerrado). Sin embargo, entre $z = 0^+$ y $z = L^-$ existe dispersión. La condición de contorno correspondiente en la entrada es:

En $z = 0$:

$$F_T(0^-, t) = F_T(0^+, t) \quad (\text{V-10})$$

en donde F_T es la velocidad de flujo molar de trazador tanto por convección como por dispersión el cual ha sido definido anteriormente y viene dado por la ecuación V-4:

Por lo tanto sustituyendo F_T se tiene:

$$uA_C C_T(0^-, t) = -A_C D \left(\frac{\partial C_T}{\partial Z} \right)_{Z=0^+} + uA_C C_T(0^+, t) \quad (\text{V-11})$$

Despejando la concentración a la entrada:

$$C_T(0^-, t) = C_{T0} \quad (\text{V-12})$$

$$C_{T0} = \frac{-D}{u} \left(\frac{\partial C_T}{\partial Z} \right)_{Z=0^+} + C_T(0^+, t) \quad (\text{V-13})$$

En la salida de la sección de reacción, la concentración es continua y no hay gradiente en la concentración de trazador:

En $z = L$:

$$C_T(L^-) = C_T(L^+) \quad (\text{V-14})$$

$$\frac{\partial C_T}{\partial Z} = 0 \quad (\text{V-15})$$

Estas condiciones de contorno se conocen como las condiciones de contorno de Danckwerts [9, 11, 12, 13]. Se ha planteado una deducción rigurosa de esas ecuaciones, resolviendo las ecuaciones diferenciales que rigen la dispersión del componente A en las secciones de entrada y de salida, y tomando el límite cuando D en las secciones de entrada y salida se acerca a cero. A partir de las soluciones, se obtienen condiciones de contorno para la sección de reacción idénticas a las propuestas por Danckwerts.

La condición inicial es:

$$\text{En } t = 0, z > 0, C_T(0^+, 0) = 0$$

La masa de trazador inyectada, M , es:

$$M = UA_c \int_0^{\infty} C_T(0^-, t) dt \quad (\text{V-16})$$

Las condiciones de Danckwerts se aplican para el flujo en estado estacionario de un solo fluido a través de un recipiente, sin reacción y sin cambios de densidad.

La solución numérica de la ecuación diferencial (V-9) cuando existen grandes desviaciones respecto del flujo de pistón, $D/uL > 0.01$ y las condiciones de contorno para un reactor cerrado, se muestra en la **Figura V.3**.

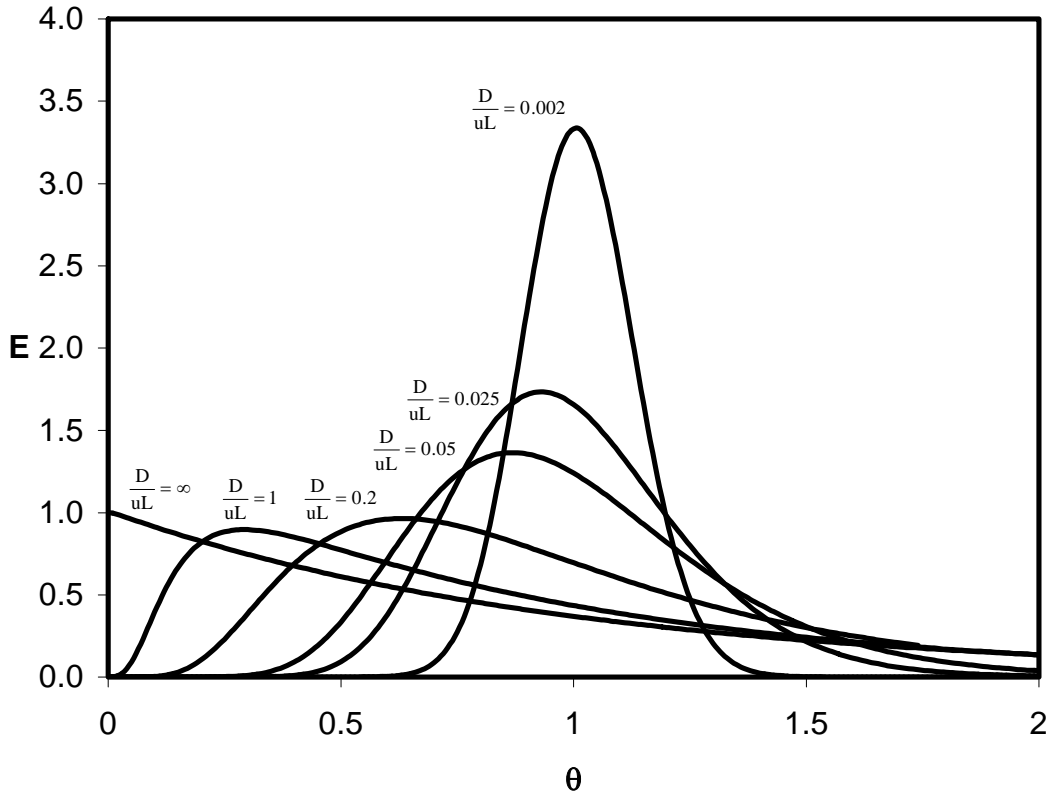


Figura V.3. Desviaciones reactor cerrado. $D/uL > 0.01$.

En este caso el tiempo de residencia medio, t_m , y la varianza, σ^2 , son:

$$t_m = \frac{V}{Q} = \tau \quad (\text{V-17})$$

$$\frac{\sigma^2}{t_m^2} = \frac{2}{Pe} - \frac{2}{Pe^2}(1 - e^{-Pe}) \quad (\text{V-18})$$

t_m es el tiempo de residencia medio, que no es más que el cociente entre el volumen del reactor y el caudal de reactivo, τ y σ^2 es una magnitud que indica lo amplia que es la distribución. A partir de estos dos parámetros se puede estimar el número de Péclet.

La determinación del tiempo de residencia medio a partir de los datos experimentales, se obtiene con la siguiente ecuación:

$$t_m = \frac{\int_0^{\infty} t \lambda dt}{\int_0^{\infty} \lambda dt} \quad (\text{V-19})$$

en donde λ es la conductividad medida en mS/cm.

La varianza a partir de los datos experimentales obtenidos, se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$\sigma^2 = \frac{\int_0^{\infty} (t - t_m)^2 \lambda dt}{\int_0^{\infty} \lambda dt} - t_m^2 \quad (\text{V-20})$$

3.3.2. Condiciones de contorno en recipientes abiertos

Cuando se inyecta un trazador en un lecho empacado en un punto situado más de dos o tres diámetros de partícula corriente abajo desde la entrada y se mide a cierta distancia corriente arriba de la salida, son válidas las condiciones de contorno para un recipiente abierto. En el caso de un sistema abierto, es posible obtener una solución analítica a la ecuación (V-9) para una entrada del trazador por impulso.

En un sistema abierto, las condiciones de contorno a la entrada son:

$$F_T(0^-, t) = F_T(0^+, t) \quad (\text{V-21})$$

Por lo tanto para el caso en que el coeficiente de dispersión es igual en las secciones de entrada y de reacción:

$$-D \left(\frac{\partial C_T}{\partial Z} \right)_{Z=0^-} + u C_T(0^-, t) = -D \left(\frac{\partial C_T}{\partial Z} \right)_{Z=0^+} + u C_T(0^+, t) \quad (\text{V-22})$$

$$C_T(0^-, t) = C_T(0^+, t) \quad (\text{V-23})$$

Mientras que en la salida se tiene:

$$C_T(L^-, t) = C_T(L^+, t) \quad (V-24)$$

$$-D \left(\frac{\partial C_T}{\partial Z} \right)_{z=L^-} + u C_T(L^-, t) = -D \left(\frac{\partial C_T}{\partial Z} \right)_{z=L^+} + u C_T(L^+, t) \quad (V-25)$$

Existen modificaciones de estas condiciones de contorno que se pueden aplicar en función de que el coeficiente de dispersión adopte diferentes valores en cada una de las tres regiones ($z < 0$; $0 \leq z \leq L$ y $z \geq 0$) y también se puede inyectar el trazador en algún punto z_I en lugar de hacerlo en la frontera, $z = 0$

Considerando el caso en el que no hay variación en el coeficiente de dispersión con z , y el impulso del trazador se inyecta en $z = 0$ y $t = 0$; y utilizando las condiciones de contorno anteriores, se puede resolver la ecuación (V-9) para determinar la concentración adimensional de trazador en el efluente:

$$E(1, \theta) = \frac{E_T(L, t)}{E_{T0}} = \frac{1}{2\sqrt{\pi\theta/Pe}} \exp\left[\frac{-(1-\theta)^2}{4\theta/Pe} \right] \quad (V-26)$$

Cuando hay grandes desviaciones respecto del flujo de pistón, $D/uL > 0.01$, la ecuación (V-26) genera una familia de curvas que se muestran en la **Figura V.4**.

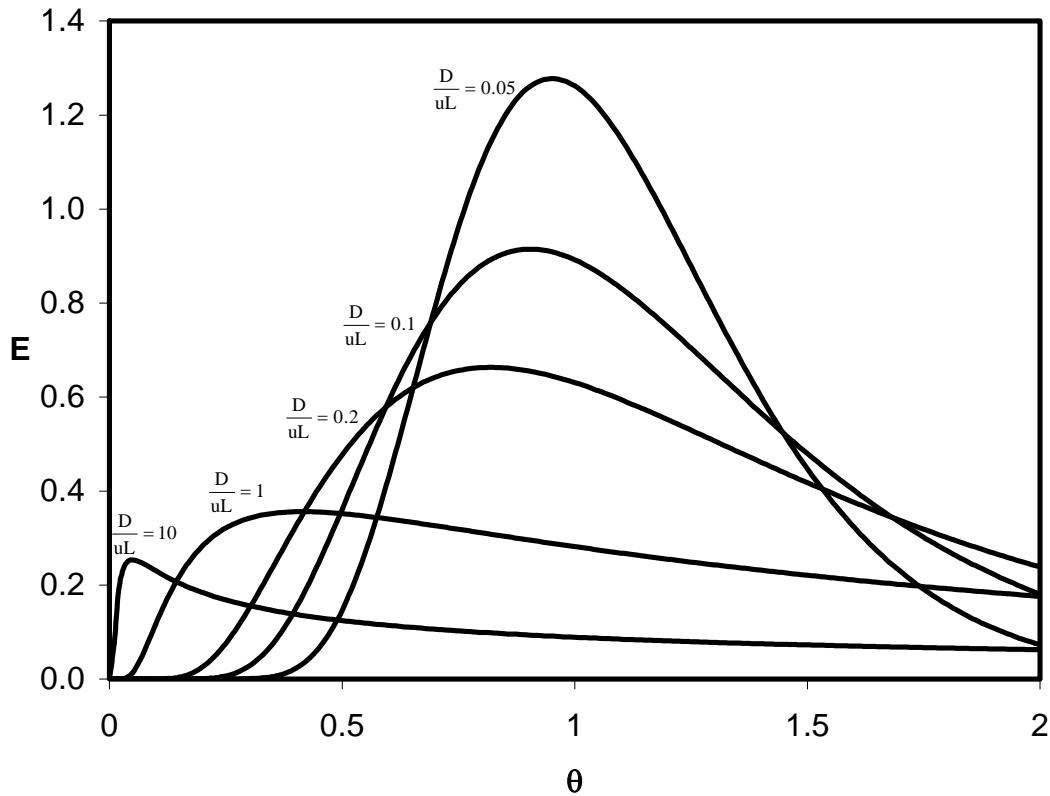


Figura V.4. Desviaciones grandes. Reactor cerrado. $D/uL > 0.01$. Recipiente abierto.

En este caso el tiempo de residencia medio correspondiente es:

$$t_m = \left(1 + \frac{2}{Pe}\right) \frac{V}{Q} \quad (V-27)$$

Se observa que el tiempo de residencia medio para un sistema abierto es mayor que para un sistema cerrado. La varianza en el caso de un sistema abierto es:

$$\frac{\sigma^2}{t_m^2} = \frac{2}{Pe} + \frac{8}{Pe^2} \quad (V-28)$$

Las dos ecuaciones anteriores se pueden utilizar para determinar los parámetros del sistema, los cuales se clasifican en:

- Caso 1: *Se conoce el tiempo τ* . Es decir, se miden V y v_0 de forma independiente. Aquí se puede determinar el número de Peclet determinando t_m y σ^2 a partir de los datos de concentración-tiempo y usando luego la ecuación (V-28) para calcular Pe . También se puede calcular t_m y luego usar la ecuación (V-27) como verificación, pero esto suele ser menos exacto.
- Caso 2: *Se desconoce el tiempo τ* . Esta situación tiene lugar cuando hay bolsas de fluido muertas o estancadas en el reactor, junto con los efectos de dispersión. Para analizar esta situación primero se ha de calcular t_m y σ^2 a partir de los datos, igual que en el caso 1. Posteriormente se resuelve la ecuación (V-28) para obtener Pe . Por último se resuelve la ecuación (V-27) para determinar τ y de ahí V , el cual representa el volumen muerto y se obtiene como la diferencia entre el volumen medio y el volumen calculado a partir de la DTR.

Finalmente, independientemente de las condiciones de contorno anteriores, cuando el grado de dispersión es pequeño, $D/uL < 0.01$, la curva del trazador no cambia significativamente de forma a su paso por el punto de medida. En estas condiciones la ecuación (V-9) resulta fácil de resolver y es la siguiente [13, 14]:

$$E_{\theta} = \frac{1}{\sqrt{4\pi(D/uL)}} \exp\left[-\frac{(1-\theta)^2}{4(D/uL)}\right] \quad (\text{V-29})$$

Esta ecuación representa una familia de curvas de distribución normal de error de Gauss que se representan en la **Figura V.5**. Aquí se observa que el único parámetro de esta curva es D/uL . El modo de evaluar este parámetro es a partir de una curva experimental de los siguientes modos: calculando la varianza, midiendo la altura máxima, midiendo el ancho entre los puntos de inflexión, o determinando el ancho que le corresponde al 68% del área.

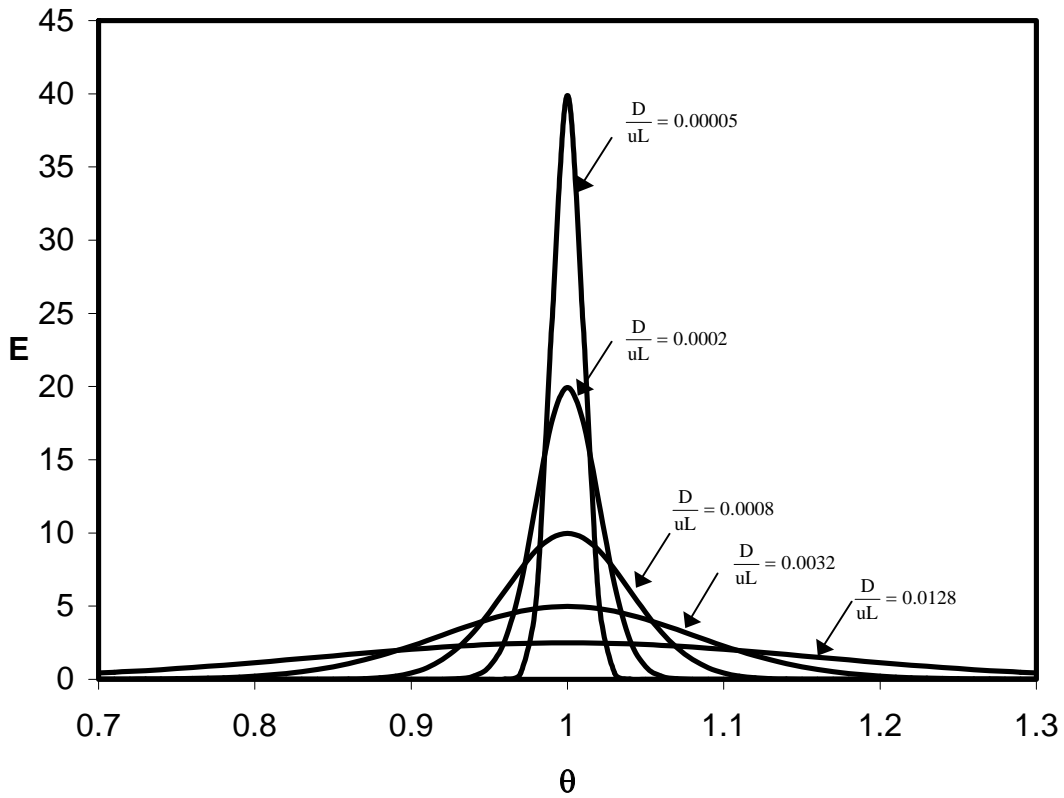


Figura V.5. Desviaciones dispersión pequeña $D/uL > 0.01$.

La media y la varianza en este caso valen:

$$\bar{\theta} = \frac{\bar{t}_c}{\bar{t}} = 1 \quad (\text{V-30})$$

$$\sigma^2 = 2 \left(\frac{DL}{u^3} \right) \quad (\text{V-31})$$

3.4. APLICACIÓN A REACTORES ELECTROQUÍMICOS.

El reactor electroquímico tipo filtro prensa utilizado en este trabajo puede considerarse como un recipiente cerrado. En este caso, los métodos para determinar la DTR son el *método de flujo* y el *método de muestras múltiples*. En el primer método se mide la conductividad a su paso a través del punto de medida, en el segundo método se recoge la conductividad en una serie de pequeños vasos y se determina la cantidad existente en cada uno de ellos [13, 15, 16].

Experimentalmente se ha demostrado que el modelo de dispersión representa de modo satisfactorio el flujo en lechos de relleno y el flujo turbulento en tubos. En estos casos la intensidad de la dispersión medida por D/uL se correlaciona con las propiedades del sistema. Sin embargo, este modelo solamente representa el flujo laminar en tubos cuando son lo suficientemente largos para que el trazador inyectado en impulso alcance uniformidad radial, que en el caso de líquidos puede necesitar un tubo bastante largo. Por lo tanto, para flujo laminar la difusión molecular tiene un gran efecto sobre la dispersión; a caudales bajos la promueve (como es nuestro caso de estudio), mientras que a caudales altos ejerce el efecto contrario [17 - 19].

En algunos trabajos a escala piloto [8, 20], se han realizado estudios de reactores electroquímicos de tipo filtro-prensa, describiendo y analizando la influencia de diversos promotores de turbulencia en el comportamiento hidrodinámico y en el transporte de masa. El factor de turbulencia introducido, se ha utilizado para clasificar la eficacia de los promotores de turbulencia, y los resultados se han comparado con los obtenidos utilizando la técnica electroquímica de corriente límite.

La estrategia para la caracterización de reactores electroquímicos propuesta en la literatura consultada, es establecer los balances de materia asumiendo que se desconoce el modelo del reactor (flujos de entrada, geometría de los tanques, etc.) y la obtención de expresiones analíticas que describan el comportamiento del reactor. El registro de la concentración de la especie electroactiva frente al tiempo durante la electrólisis en las condiciones de transporte de masa, son las que hacen el control, el análisis y las que

validan este modelo. Una vez que la validación de cada modelo se ha realizado, es posible la determinación cuantitativa del factor de diseño $k_m \cdot a_e$ [12, 21].

Por otro lado, en el reactor electroquímico de compartimentos separados tipo filtro prensa utilizado en la presente Tesis Doctoral, pueden verse implicados fenómenos de reagrupamiento o redistribución de materia por deslizamiento o formación de remolinos, que puede repetirse un número considerable de veces durante el flujo del fluido a través del recipiente, pudiendo considerar que estas perturbaciones son de naturaleza estadística, o se pueden encontrar regiones estancadas (zonas muertas), en donde hay poco o ningún intercambio de materia con las regiones bien mezcladas, y por tanto la reacción electroquímica tiene lugar en menor medida.

En este tipo de reactores electroquímicos no ideales, es necesario describir las características principales, tales como la *Distribución de tiempos de residencia en el sistema*, la *calidad del mezclado* y el *modelo empleado para describir el sistema*.

Se han desarrollado varios modelos de dispersión [10, 11, 22, 23] para estos reactores, particularmente la dispersión de flujo axial, el cual presenta dos parámetros, normalmente el número de Péclet, Pe y el tiempo medio de residencia.

Para un reactor electroquímico donde existen zonas muertas o regiones con estancamiento la transferencia de materia entre las dos regiones viene dada por:

$$J = \alpha_M (C_{dinámico} - C_{estático}) \quad (V-32)$$

en donde: J es el número de moles intercambiados/ m^3 líquido.s, $C_{dinámico}$ es la concentración de la fase dinámica; $C_{estático}$ es la concentración de la fase estática; $\alpha_m = k_L \cdot a =$ puede ser considerada como el producto del coeficiente de transferencia de masa y el área específica interfacial entre el flujo y la zona de estancada (s^{-1}) [9, 11, 24, 25].

Por lo que el balance de materia en este tipo de reactor será:

$$\phi_{\beta} \frac{\partial C_{diná}}{\partial \theta} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C_{diná}}{\partial Z^2} - \frac{\partial C_{diná}}{\partial Z} - N_{\alpha} (C_{dinámico} - C_{estático}) \quad (V-33)$$

$$(1 - \phi_{\beta}) \frac{\partial C_{estático}}{\partial \theta} = -N_{\alpha} (C_{estático} - C_{dinámico}) \quad (V-34)$$

Este modelo puede ser utilizado para el balance de materia de las fases dinámica y estática, perpendicular a la dirección del flujo, asumiendo la densidad y las otras variables permanecen constantes sobre la longitud de las coordenadas.

El sistema de ecuaciones propuesto anteriormente, ha sido resuelto por Villiermaux y Van Swaaij usando transformadas de Laplace [23, 24]. Sin embargo, debido a la alta complejidad para lograr una solución analítica, el sistema de ecuaciones ha sido resuelto numéricamente usando el método de Crack-Nicholson [20].

Por otra parte [13, 14, 24] , si se considera el modelo unidimensional como un fluido de movimiento axial tendrá dos componentes:

1. El componente convectivo y el movimiento del fluido dentro del tanque.
2. El componente difusivo, responsable de la caída de turbulencia.

Para el reactor electroquímico tipo filtro prensa con el que se trabaja en esta Tesis Doctoral, los datos experimentales obtenidos en el estudio de la DTR se intentarán explicar en base a los modelos descritos previamente, y una vez seleccionadas las mejores condiciones hidrodinámicas de trabajo, que proporcionen una DTR que garantice una buena distribución de corriente, el reactor se aplicará a la recuperación del cromo hexavalente.

4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.1. MONTAJE EXPERIMENTAL

En las **Figura V.6** y **V.7** se pueden observar sendos esquemas del montaje experimental cuando se utiliza el reactor con dos o tres compartimentos respectivamente. En ambos casos el montaje consta de dos tanques de almacenamiento de las disoluciones de trabajo, que o bien se trata de una disolución de NaCl 0.1 M [11, 13, 26] para las experiencias de determinación de la distribución de tiempos de residencia, o de una disolución procedente de un baño de mordentado agotado real (disolución problema), que se alimenta en el compartimento de oxidación del reactor, y de una disolución de H₂SO₄ 1 M que se alimenta en el compartimento catódico, cuando el reactor piloto se aplica a la regeneración de los baños de mordentado agotados. Las disoluciones se alimentan al reactor mediante una bomba centrífuga de teflón y una peristáltica, y los caudales se miden mediante sendos rotámetros provistos de válvulas que permiten regular el caudal de cada disolución.

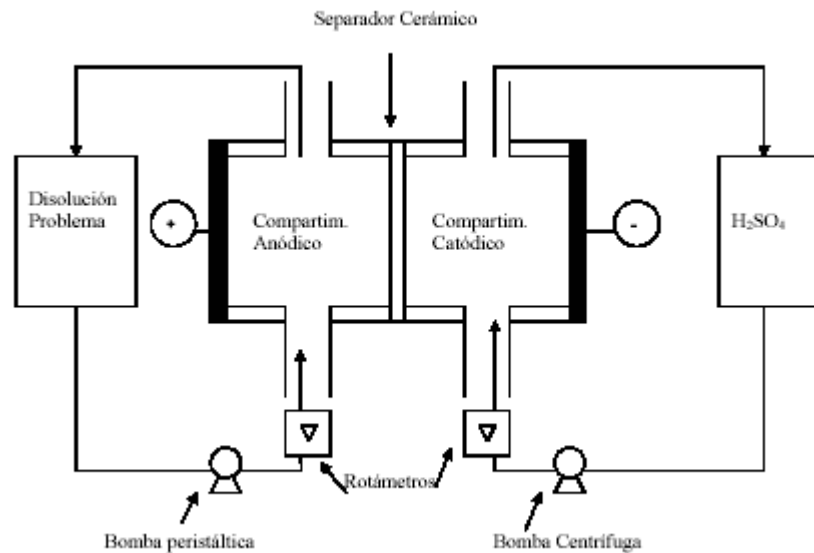


Figura V.6. Esquema del montaje experimental con un compartimento y un separador cerámico.

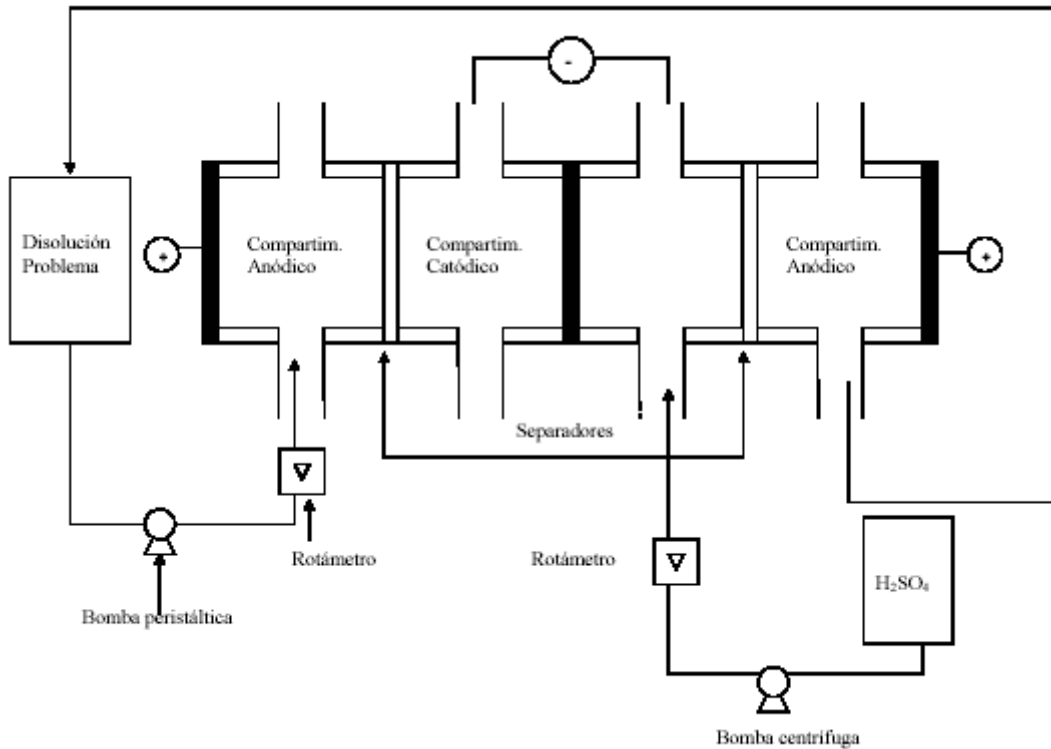


Figura V.7. Esquema del montaje experimental con dos compartimentos y dos separadores cerámicos.

En las **Figuras V.8** a la **Figura V.11** se muestran unas fotografías del reactor a escala piloto, con sus principales componentes que se describen a continuación.

Los ánodos de Pb-Sn (5 %) se tratan con una disolución de H₂SO₄ 1 M durante dos días con el fin de obtener una película de óxido de plomo, fundamentalmente PbO₂ sobre la superficie del electrodo, que son buenos conductores de la corriente eléctrica y protegen al electrodo de la corrosión. Estos electrodos son de forma cuadrada y sus dimensiones son 9.6x9.6 cm y espesor 0.3 cm. Este electrodo, se muestra en la **Figura V.8**.



Figura V.8. Ánodo de plomo utilizado en el reactor electroquímico a escala piloto.

Los cátodos, también de forma cuadrada y de dimensiones: 9.6x9.6 cm y espesor 0.3 cm, son de acero. Una fotografía de los mismos se muestra en la **Figura V.9.**

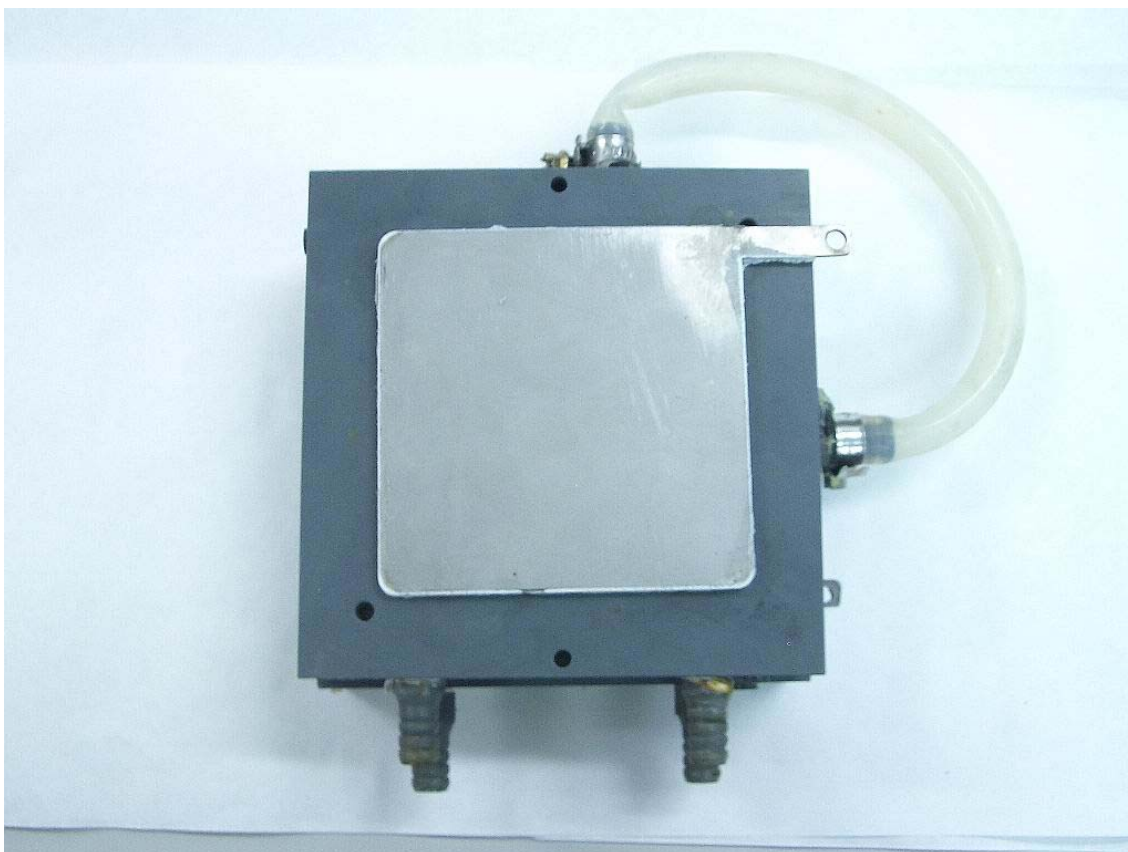


Figura V.9. Cátodo de acero utilizado en el reactor electroquímico a escala piloto.

El separador cerámico utilizado es el S-0-250, de forma cuadrada y dimensiones 13.6x13.6 cm, espesor, e , 0.7 cm. Su Composición es: 50.5 % caolín, 49.5 % alúmina, y sus propiedades estructurales son: diámetro medio de poro, dp , 0.37 μm , porosidad, ε , 0.500, densidad, ρ , 1.60 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Este separador se muestra en la **Figura V.10**.



Figura V.10. Separador cerámico utilizado en el reactor electroquímico a escala piloto.

Finalmente en la **Figura V.11** se muestra una fotografía del reactor electroquímico a escala piloto con todos sus componentes, y en la **Figura V.12** se muestra una fotografía del reactor con todos los componentes ensamblados.



Figura V.11. Reactor electroquímico a escala piloto.

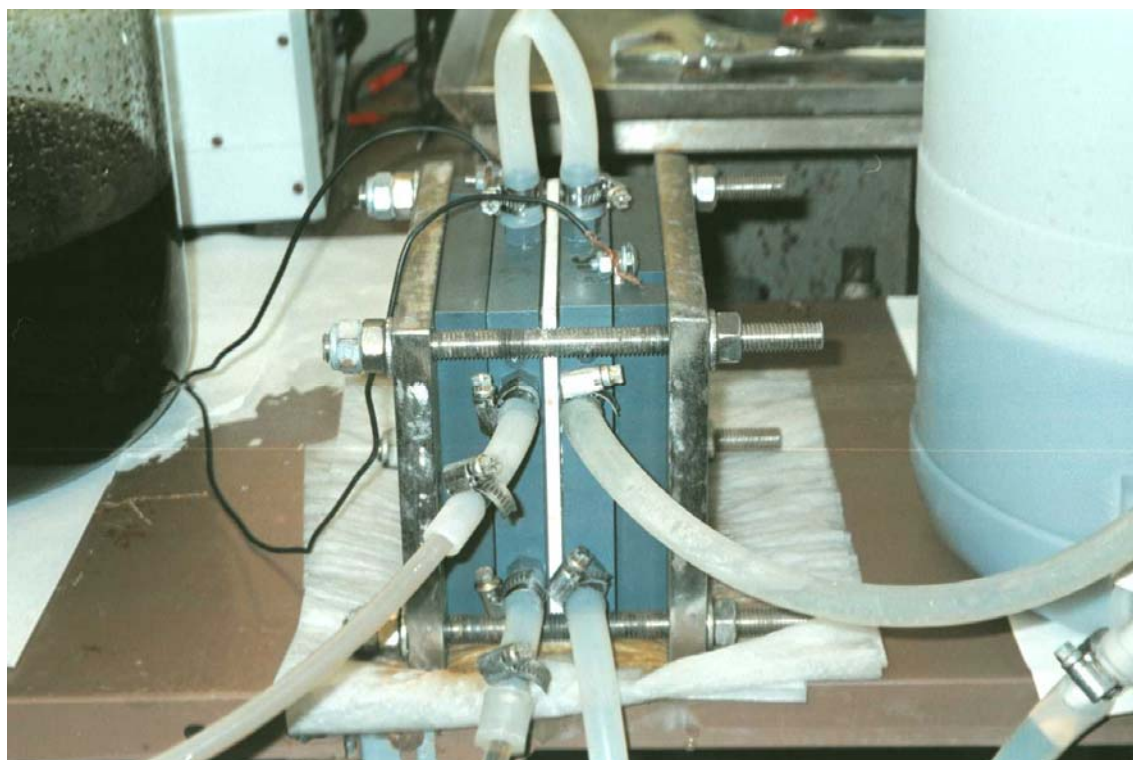


Figura V. 12. Esquema del reactor electroquímico tipo filtro prensa a escala piloto.

4.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para la determinación de la distribución de tiempos de residencia (DTR), se utilizó agua de red que circulaba de forma continua en el reactor, y en un momento determinado, a la entrada del compartimento anódico se introducían 1 ml de una disolución de NaCl 0.1 M por la parte inferior del reactor, en forma de impulso mediante una jeringuilla, midiéndose la evolución de la conductividad de la disolución a la entrada y a la salida del reactor de forma continua mediante un sistema de adquisición de datos. Estas experiencias se llevaron a cabo a varios caudales comprendidos entre 6 y 60 l/h. Se utilizaron tres tipos de promotores de turbulencia: bolas de vidrio de 3 mm de diámetro, bolas de vidrio de 5 mm de diámetro, y partículas de grafito de forma irregular y 5 mm de diámetro medio. Estas experiencias permitirán seleccionar los promotores de turbulencia y el caudal de trabajo que garanticen una distribución de electrolito uniforme dentro del reactor que garantice a su vez una distribución de corriente uniforme.

Una vez seleccionados los promotores de turbulencia y el caudal de trabajo, el reactor se aplicará a la regeneración de los baños agotados de mordentado mediante la oxidación del cromo trivalente a cromo hexavalente en el compartimento anódico del reactor. Se trabajará con dos configuraciones diferentes, con dos compartimentos, tal como se muestra en el esquema de la **Figura (V.6)** y con tres compartimentos según el esquema de la **Figura (V.7)**. En el primer caso, con el reactor de dos compartimentos, se llevaron a cabo experiencias a voltaje constante de 5 y 7.5 V, mientras que con el reactor de tres compartimentos, dos anódicos y uno catódico, se llevaron a cabo experiencias a intensidad constante de 4 y 8 A. En todos los casos se evaluaron las diferentes “Figuras de mérito” del reactor electroquímico, tal como se hizo en el Capítulo IV de la presente Tesis Doctoral. Todos los ensayos se llevaron a cabo a temperatura ambiente.

En el caso del reactor de tres compartimentos los electrodos se podrían configurar de forma monopolar o bipolar. Se ha optado por la configuración monopolar para tener polarizado siempre los electrodos desde la fuente de alimentación y evitar que una de las caras del electrodo central se pasive o sea inactiva desde el punto de vista de la reacción electroquímica. La conexión de los electrodos a la fuente de alimentación

se muestra en la **Figura V.13**, en donde los dos compartimentos anódicos se conectan al polo positivo y el electrodo del compartimento catódico se conecta al polo negativo.

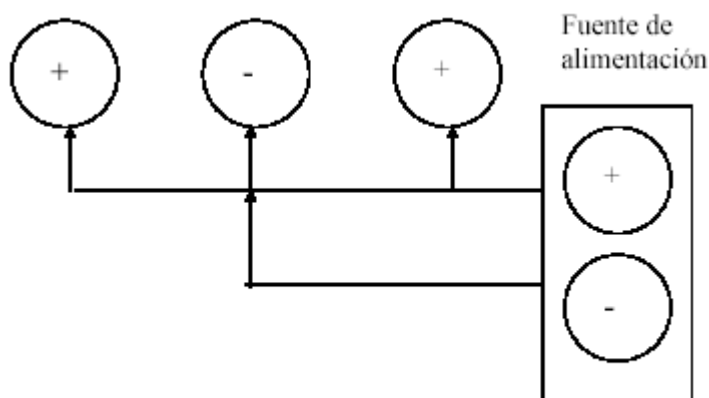


Figura V.13. Conexiones eléctricas reactor electroquímico con dos separadores cerámicos.

Además, los electrodos se conectan a la fuente de alimentación de corriente continua en paralelo, de tal forma que la intensidad aplicada es aproximadamente el doble a la obtenida cuando se trabaja con la configuración de dos compartimentos, mientras que el voltaje obtenido entre ánodo y cátodo es similar al aplicado cuando se trabaja con la configuración de dos compartimentos. Por tanto, al operar de esta forma, se puede comparar la operación a intensidad constante y a voltaje constante por un lado, y por otro lado se puede comparar la configuración serie-paralelo de los electrodos.

Cuando se trabajó a voltaje constante, se midió la evolución de la intensidad durante un largo periodo de tiempo, y cuando se operó a intensidad constante, se midió la evolución del voltaje con el tiempo.

La disolución a tratar se analizó de forma similar tal como se hizo en el Capítulo IV de la presente Tesis Doctoral.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 DETERMINACIÓN DE LA DTR

Para estudiar la DTR en el reactor electroquímico se ha registrado la variación de la conductividad con el tiempo a la entrada y a la salida del reactor para un impulso de 1 ml de NaCl (o HCl) 0.1 M que se introduce de forma instantánea en el reactor. Puesto que por cuestiones de diseño es imposible provocar una entrada impulso ideal se ha registrado la evolución de la conductividad a la entrada del reactor para comparar las desviaciones existentes con respecto a un impulso ideal y el efecto que esto puede tener en la distribución de tiempos de residencia. Así en la **Figura V.14** se representa la evolución de la conductividad a la entrada y a la salida del reactor frente al tiempo para un caudal de 20 l/h cuando se utilizan como promotores de turbulencia bolas de vidrio de 5 mm de diámetro. Puede comprobarse que tanto la curva a la entrada como a la salida tienen una forma Gausiana y que las curvas no son simétricas. Además la curva correspondiente a la salida es menos simétrica que la de la entrada y presenta una ligera cola indicativa de que dentro del reactor se produce un cierto grado de dispersión.

Además como puede comprobarse el área que hay debajo de cada una de las curvas es la misma, por lo que puede concluirse que toda la disolución trazadora introducida sale en el tiempo que dura la experiencia y no existen fenómenos de recirculación interna, al obtenerse un único pico a la salida.

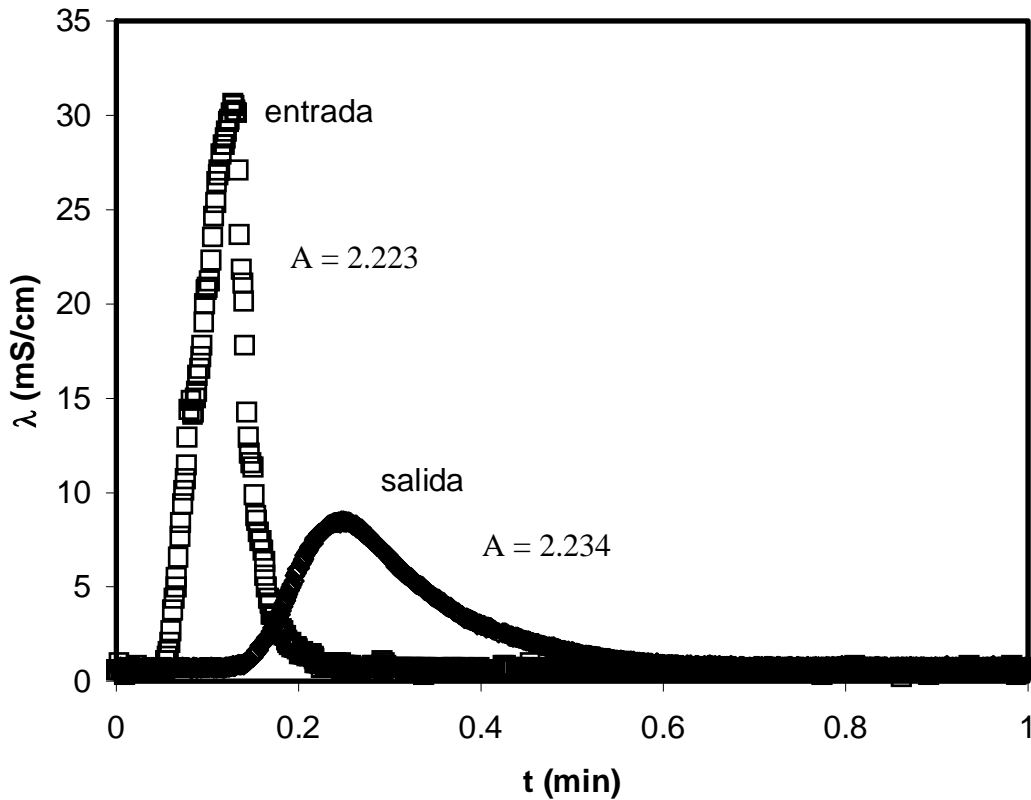


Figura V. 14. Variación de la conductividad con el tiempo a la entrada y a la salida del reactor. $Q = 20$ l/h .Promotores de vidrio 5 mm.

Con el fin de desarrollar un modelo para el comportamiento del reactor y estimar los parámetros característicos del mismo, se trabajará con la conductividad normalizada tanto a la entrada como a la salida, que se calculan de la siguiente forma:

$$\lambda_{norm} = \frac{\lambda - \lambda_0}{\int_0^t (\lambda - \lambda_0) dt} \quad (V-35)$$

donde λ es el valor de la conductividad a la entrada o a la salida en cualquier instante y λ_0 es el valor de la conductividad inicial de la disolución. Operando de esta forma, la curva de salida se corresponderá con la curva E , o curva de distribución de tiempos de residencia y se cumple que:

$$\int_0^t E dt = 1 \quad (V-36)$$

En la **Figura V.15** se representa la evolución de la conductividad normalizada a la entrada y a la salida del reactor calculadas a partir de los datos de la **Figura V.14**, aplicando la Ecuación (V-35). La forma de estas curvas es similar a las que se presenta en la **Figura V.14**, pero ahora el área que hay por debajo de cada una de las curvas vale la unidad.

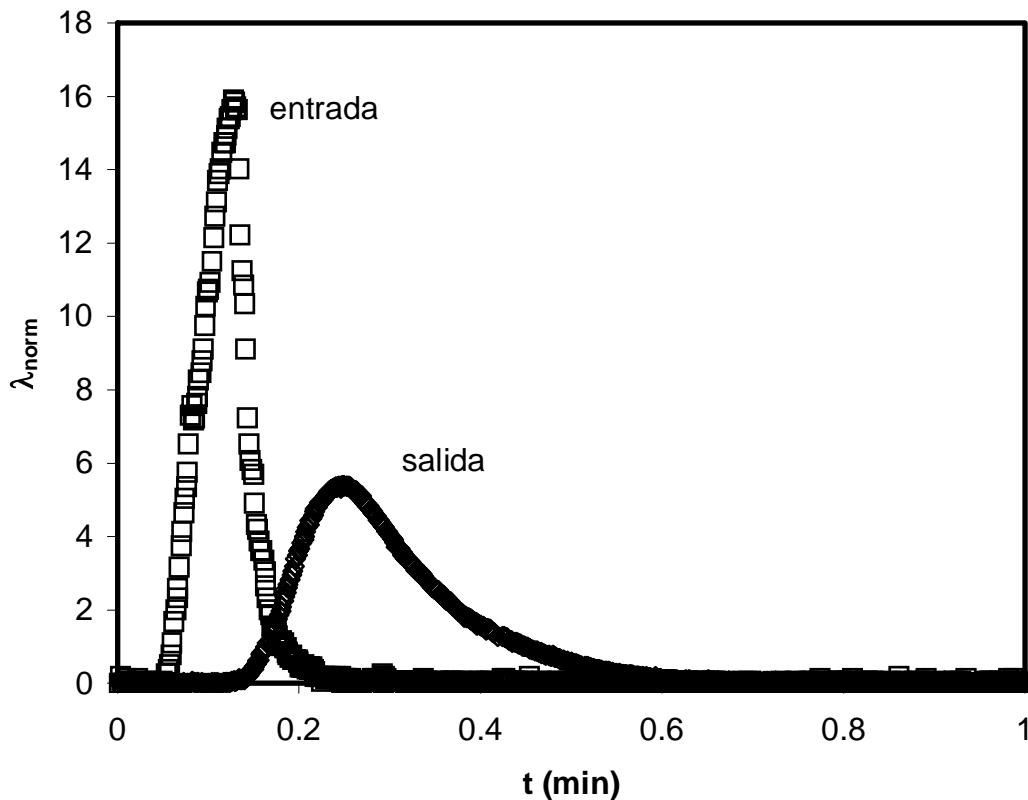


Figura V.15. Variación de la conductividad normalizada con el tiempo a la entrada y a la salida del reactor. $Q = 20$ l/h. Promotores de vidrio 5 mm.

Para encontrar un modelo matemático sobre el comportamiento del reactor se ha comenzado considerando que la entrada provocada es un impulso ideal y se ha intentado ajustar la salida a la ecuación (V-29) en el caso de que la dispersión fuera pequeña o a la ecuación (V-26) en el caso de que la dispersión fuera grande. En cualquiera de los dos casos es necesario determinar primero el tiempo medio de residencia, t_m , y la varianza, σ^2 , según las ecuaciones:

$$t_m = \frac{\int_0^{\infty} t \cdot (\lambda - \lambda_0) dt}{\int_0^{\infty} (\lambda - \lambda_0) dt} \quad (\text{V-37})$$

$$\sigma^2 = \frac{\int_0^{\infty} t^2 (\lambda - \lambda_0) dt}{\int_0^{\infty} (\lambda - \lambda_0) dt} - t_m^2 \quad (\text{V-38})$$

donde las integrales se han evaluado de forma numérica.

Los valores obtenidos para ambos parámetros y para los datos presentados en la **Figura V.14** y **V.15** son los siguientes:

$$t_m = 0.3046 \text{ min}$$

$$\sigma^2 = 0.013$$

En el caso de que la dispersión fuera pequeña, el Número de Péclet está relacionado con la varianza según:

$$\frac{2}{Pe} = 2 \left(\frac{D}{uL} \right) = \sigma_{\theta}^2 \quad (\text{V-39})$$

donde $\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma^2}{t_m^2}$ y $\theta = \frac{t}{t_m}$ es el tiempo adimensional.

Por tanto, se obtiene:

$$\sigma_{\theta}^2 = 0,1219 \text{ y } D/uL = 0,061 = 1/Pe$$

Con este valor del Número de D/uL , en el caso de que la dispersión fuera pequeña, la curva E teórica se puede calcular mediante la ecuación (V-29).

En la **Figura V.16** se representa la curva E experimental y la calculada mediante la ecuación (V-29) utilizando el valor de D/uL calculado anteriormente. Puede observarse que existe una gran diferencia entre las dos curvas que puede deberse a que el modelo anterior se ajusta bien para valores de $D/uL < 0.01$, y el valor determinado aquí es 6 veces mayor.

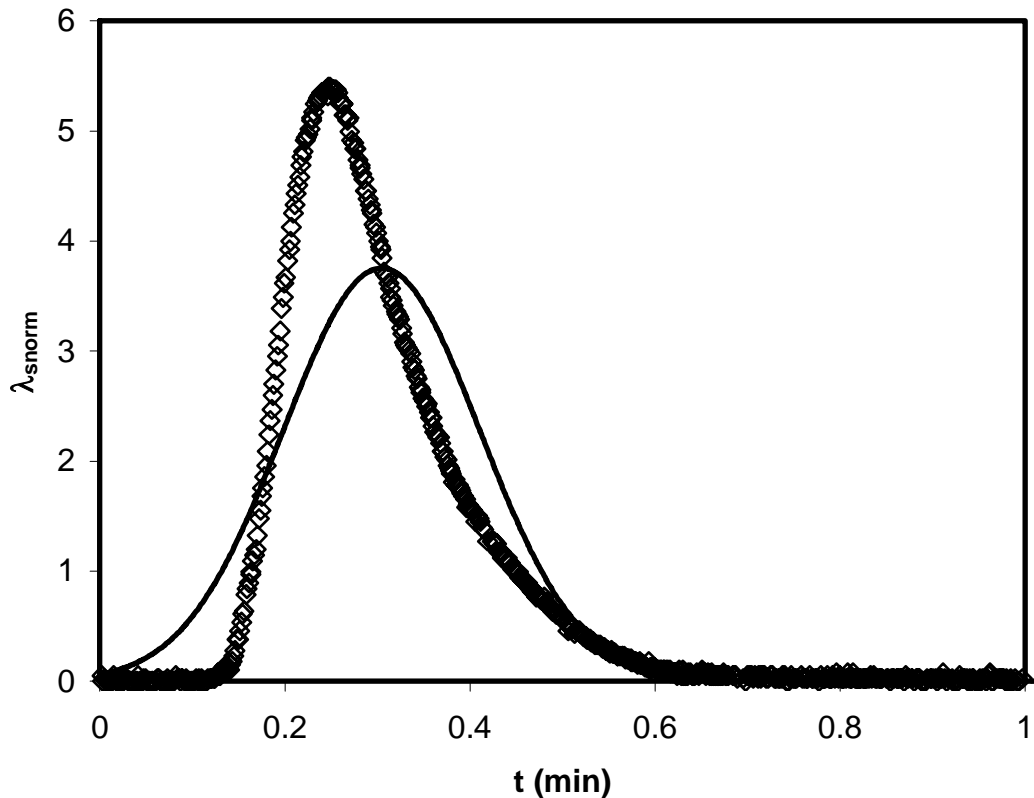


Figura V.16. Variación de la conductividad normalizada con el tiempo a la salida del reactor. $Q = 20$ l/h. promotores de vidrio 5 mm.

◇ Datos experimentales

— Modelo ecuación (V-29)

Cuando la dispersión es grande, para un reactor abierto el coeficiente de dispersión se relaciona con la varianza mediante la ecuación:

$$\sigma_{\theta}^2 = 2 \frac{D}{uL} + 8 \left(\frac{D}{uL} \right)^2 \quad (\text{V-40})$$

por lo que teniendo en cuenta el valor de σ_0^2 calculado anteriormente se obtiene que:

$$\frac{D}{uL} = 0.0507$$

Además para grandes dispersiones y un recipiente abierto la curva teórica viene dada por la ecuación (V-26).

En la **Figura V.17** se representan los datos experimentales junto con los resultados obtenidos al aplicar la ecuación (V-26). Puede comprobarse que en este caso los valores de la curva *E* obtenidos por aplicación del modelo teórico se aproxima más a los datos experimentales, pero las diferencias todavía son importantes.

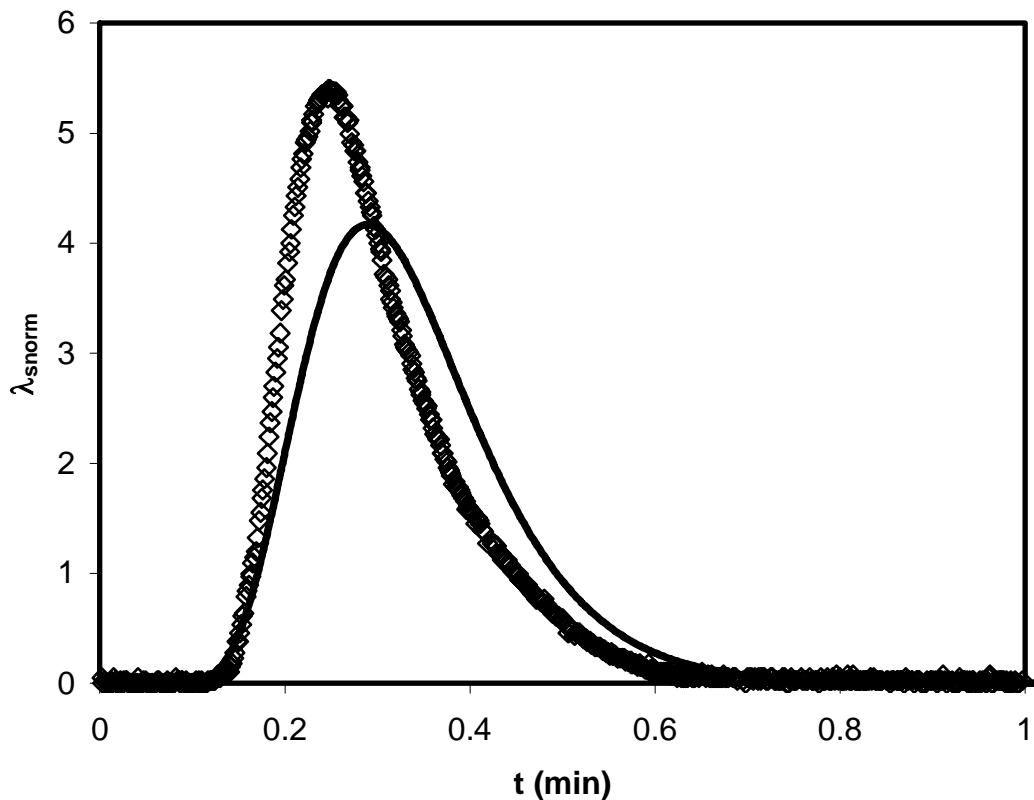


Figura V.17. Variación de la conductividad normalizada con el tiempo a la salida del reactor. Curva E. $Q = 20$ l/h.

◇ Datos experimentales

— Modelo ecuación (V-26)

Estas diferencias pueden deberse a varios motivos. Por un lado en el modelo anterior se ha considerado que las condiciones de contorno corresponden a un reactor abierto, y se trata de un reactor cerrado, para el cual el balance diferencial de materia dado por la ecuación (V-9) no tiene solución analítica.

Además, en los cálculos anteriores se ha considerado que la entrada era un impulso ideal y como se observa en la **Figura V.14** y **V.15** no lo es.

Así para encontrar los parámetros característicos del comportamiento del reactor se resolverá de forma numérica la ecuación diferencial (V-9) sometida a las condiciones de contorno dadas por las ecuaciones (V-10) a (V-14) que corresponden a un reactor cerrado. Para resolver dichas ecuaciones se discretizarán de la siguiente forma:

$$t_m \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial C}{\partial x} \quad (V-41)$$

donde $t_m = L / u$ y $Pe = Lu/D$

y las condiciones iniciales y de contorno vienen dadas por:

$$C(0, x) = 0 \quad (V-42)$$

$$C(t, 0) = \delta(t) \quad (V-43)$$

$$C(0^-, t) = C(0^+, t) - \frac{1}{Pe} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (V-44)$$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=L} = 0 \quad (V-45)$$

Donde se asume que trabajar con concentraciones es equivalente a trabajar con conductividad normalizada, ya que en las condiciones de trabajo, la conductividad de la disolución es directamente proporcional a la concentración.

La solución numérica de de estas ecuaciones se resuelve por el método de diferencias finitas. Las derivadas parciales en el espacio y en el tiempo son discretizadas siguiendo el método de diferencias centrales:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{C_i^{j+1} - C_i}{\Delta t} \quad (\text{V-46})$$

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{C_{i+1}^{j+1} - C_{i-1}^{j+1}}{2\Delta x} \quad (\text{V-47})$$

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{C_{i+1}^{j+1} - 2C_i^{j+1} + C_{i-1}^{j+1}}{\Delta x^2} \quad (\text{V-48})$$

en donde i es el índice de la posición en el reactor, j es el índice de la evolución del tiempo, C_i es la concentración que corresponde a la posición i , Δx es el incremento en la distancia lineal, y Δt es el incremento del tiempo.

Por lo tanto:

$$t_m \frac{C_i^{j+1} - C_i^j}{\Delta t} = \frac{1}{Pe} \frac{C_{i+1}^{j+1} - 2C_i^{j+1} + C_{i-1}^{j+1}}{\Delta x^2} - \frac{C_{i+1}^{j+1} - C_{i-1}^{j+1}}{2\Delta x} \quad (\text{V-49})$$

Agrupando términos:

$$\begin{aligned} & -\left(\frac{1}{Pe\Delta x^2} + \frac{1}{2\Delta x}\right)C_{i-1}^{j+1} + \left(\frac{t_m}{\Delta t} + \frac{2}{Pe\Delta x^2}\right)C_i^{j+1} - \left(\frac{1}{Pe\Delta x^2} - \frac{1}{2\Delta x}\right)C_{i+1}^{j+1} \\ & = \frac{t_m}{\Delta t} C_i^j \end{aligned} \quad (\text{V-50})$$

para $x = L \Rightarrow i = n$

$$t_m \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{V-51})$$

además:

$$C_{n+1}^{j+1} = C_{n-1}^{j+1} \quad (\text{V-52})$$

Por lo tanto:

$$\frac{t_m}{\Delta t} (C_n^{j+1} - C_n^j) = \frac{1}{Pe\Delta x^2} (C_{n+1}^{j+1} - 2C_n^{j+1} + C_{n-1}^{j+1}) = \frac{1}{Pe\Delta x^2} (2C_{n-1}^{j+1} - 2C_n^{j+1}) \quad (V-53)$$

Agrupando términos, se tiene:

$$-\left(\frac{2}{Pe\Delta x^2}\right)C_{n-1}^{j+1} + \left(\frac{t_m}{\Delta t} + \frac{2}{Pe\Delta x^2}\right)C_n^{j+1} = \frac{t_m}{\Delta t}C_n^j \quad (V-54)$$

para $i = n$

Por otro lado, para $x = 0 \Rightarrow i = 1$

$$C(t, 0^*) = C(t, 0) - \frac{1}{Pe} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (V-55)$$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} = Pe [C(t, 0) - C(t, 0^*)] = (C_1^{j+1} - C_{in}^{j+1})Pe \quad (V-56)$$

$$\frac{C_i^{j+1} - C_o^{j+1}}{2\Delta t} = Pe(C_1^{j+1} - C_{in}^{j+1}), \quad (V-57)$$

por lo que:

$$C_0^{j+1} = C_2^{j+1} - 2\Delta x Pe C_1^{j+1} + 2\Delta x Pe C_{in}^{j+1} \quad (V-58)$$

y:

$$\frac{2}{\Delta t} (C_1^{j+1} - C_1^j) = \frac{1}{Pe\Delta x^2} [C_i^{j+1} - 2C_1^{j+1} + C_0^{j+1}] - Pe(C_1^{j+1} - C_{in}^{j+1}) \quad (V-59)$$

$$\frac{t_m}{\Delta t} (C_1^{j+1} - C_1^j) = \frac{1}{Pe\Delta x^2} [2C_i^{j+1} - 2C(1 + \Delta x Pe)C_1^{j+1} + 2\Delta x Pe C_{in}^{j+1}] - Pe(C_1^{j+1} - C_{in}^{j+1}) \quad (V-60)$$

Finalmente, reorganizando se obtiene:

$$\left(\frac{t_m}{\Delta t} + \frac{2}{Pe\Delta x^2} + \frac{2}{\Delta x} + Pe\right)C_1^{j+1} - \left(\frac{2}{Pe\Delta x^2}\right)C_i^{j+1} = \left(\frac{t_m}{\Delta t}\right)C_1^j + \left(\frac{2}{\Delta x} + Pe\right)C_{in}^{j+1} \quad (V-61)$$

La ecuación (V-50) junto con las (V-54) y (V-61) proporciona un sistema de ecuaciones que se puede resolver tomando como condición inicial el valor de la concentración a la entrada del reactor cuando se produce el impulso:

$$C_0^j = C(t)$$

La solución de estas ecuaciones permite calcular la variación de la conductividad con la posición y con el tiempo si se conoce t_m y D/uL . Los valores de la solución cuando $i = n$ son los que corresponden al valor de la conductividad a la salida del reactor y se compararán con los valores experimentales.

Para resolver la ecuación diferencial se ha utilizado un Δt que coincide con el tiempo de muestreo de cada experiencia y que es del orden de 0.002 minutos, mientras que el valor de Δz es de 0.01, ya que se ha comprobado que utilizar valores más pequeños no mejora el resultado, y alarga excesivamente el proceso de cálculo.

Para determinar los parámetros característicos de la DTR del reactor, t_m y D/uL se realizará un ajuste de regresión no lineal mediante el método de Levenberg-Marquardt [27] entre los datos experimentales y los calculados mediante la solución de la ecuación diferencial (V-41) sometida a las condiciones de contorno dadas por las ecuaciones (V-42) a (V-45) y teniendo en cuenta los datos de la conductividad de entrada en cada caso. Para ello se operará de la siguiente forma:

1. Suponer unos valores iniciales de t_m y D/uL
2. Resolver la ecuación diferencial para obtener la conductividad normalizada a la salida.
3. Comparar los valores obtenidos, con los experimentales.
4. Repetir todo el proceso hasta conseguir el mejor ajuste de regresión no lineal siguiendo el método de Levenberg-Marquardt.

Procediendo de esta forma y trabajando con promotores de vidrio de 5 mm de diámetro medio y a un caudal de 20 l/h se obtienen los siguientes valores de t_m y D/uL :

$$t_m = 0.1426$$

$$D/uL = 0.1137$$

Con estos valores y resolviendo la ecuación diferencial (V-41) se obtienen los resultados que se presentan en la **Figura V.18** donde se compara la solución obtenida con los datos experimentales para un caudal de 20 l/h y utilizando promotores de vidrio de 5 mm de diámetro medio. Puede comprobarse que ahora el modelo se ajusta perfectamente a los datos experimentales, por lo que puede concluirse que el comportamiento del reactor viene dado por las ecuaciones (V-41) a (V-45) y que el hecho de considerar la entrada real en vez de suponer un impulso ideal, influye de forma significativa en los resultados.

Finalmente, puede concluirse que la cola observada en la conductividad medida a la salida del reactor se debe a la forma de la entrada y no al hecho de que existan zonas muertas dentro del reactor.

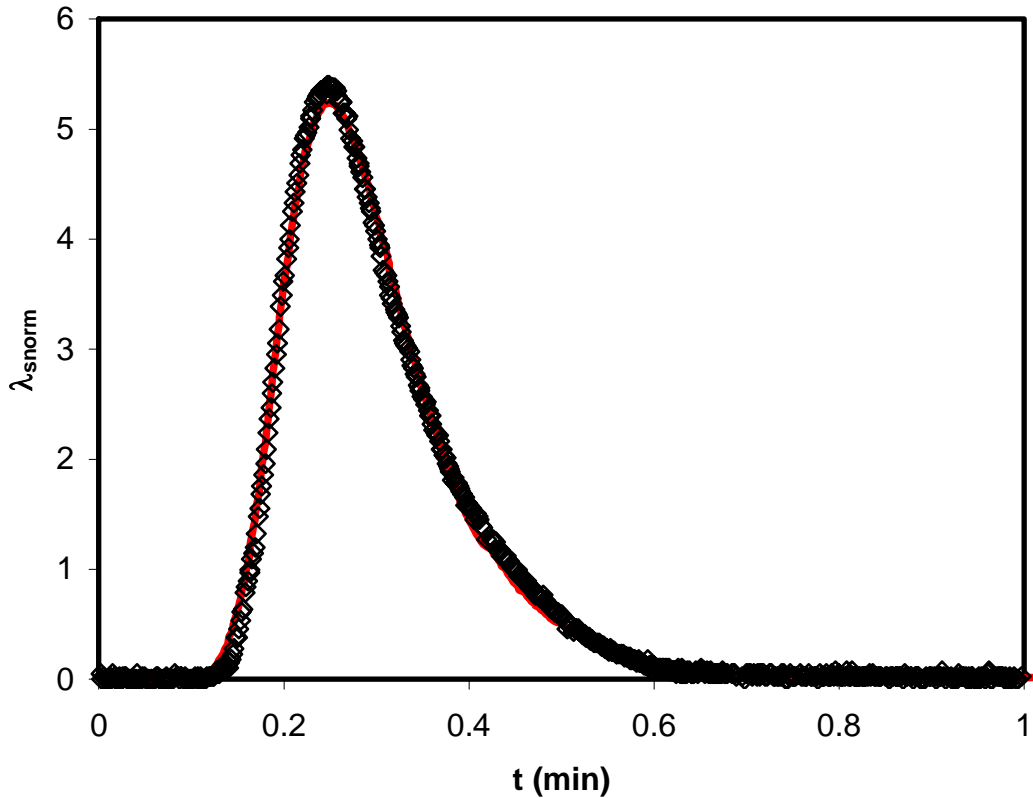


Figura V.18. Variación de la conductividad normalizada con el tiempo a la salida del reactor. Curva E. $Q = 20$ l/h.

◇ Datos experimentales — Solución numérica ecuación (V-41)

5.1.1. Efecto del caudal sobre la distribución de tiempos de residencia

Una vez obtenido el modelo matemático que define el comportamiento hidrodinámico del reactor, se va a estudiar el efecto del caudal y de los promotores de turbulencia sobre la distribución de tiempos de residencia.

En las **Figuras V.19, V. 20 y V.21** se representa la evolución de la conductividad con el tiempo a la entrada del reactor para varios caudales cuando se utilizan como promotores de turbulencia bolas de vidrio de 5 mm de diámetro, bolas de vidrio de 3 mm de diámetro y partículas porosas de grafito de 5 mm de diámetro medio respectivamente. En las **Figuras V.22, V.23 y V.24** se representa la evolución de la conductividad a la salida del reactor correspondiente a las entradas representadas en las **Figuras V.19, V.20 y V.21**.

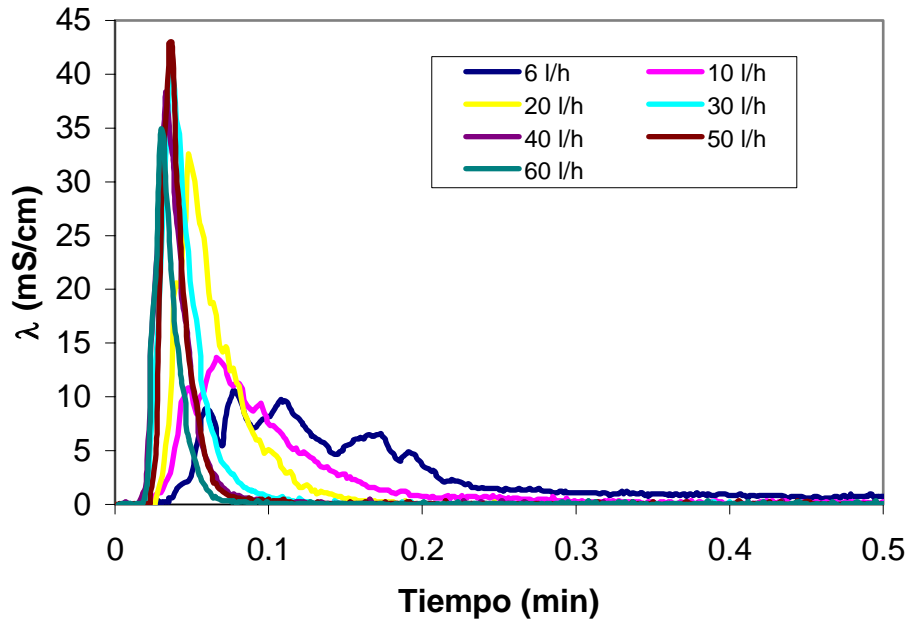


Figura V. 19. Entrada normalizada. Promotores de vidrio 5 mm de diámetro medio.

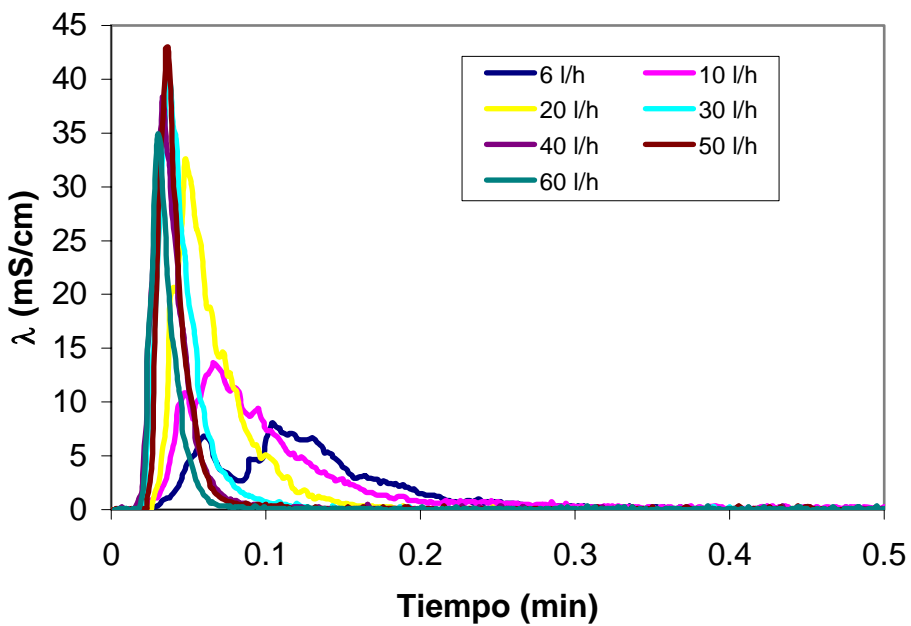


Figura V. 20. Entrada normalizada. Promotores de vidrio 3 mm de diámetro medio.

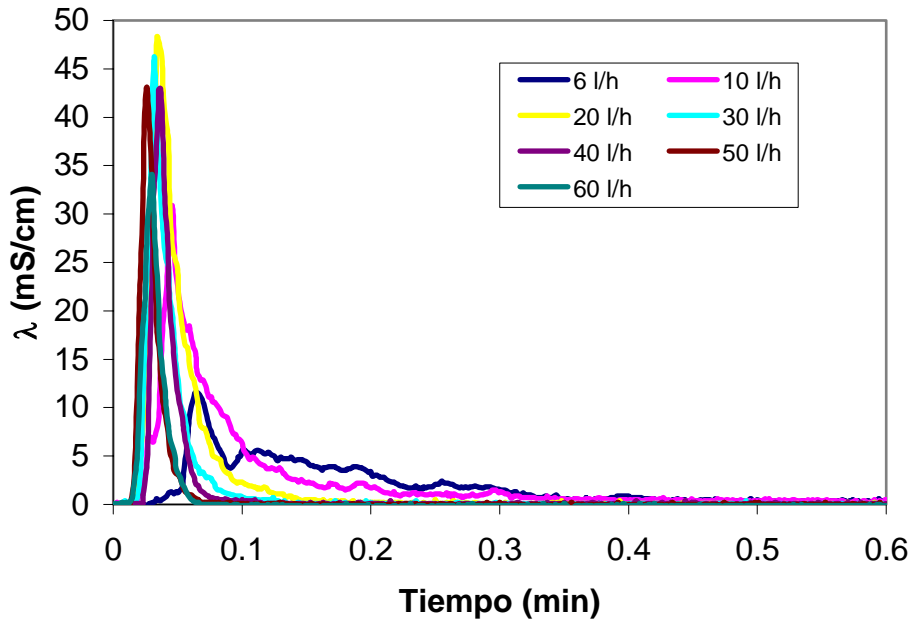


Figura V. 21. Entrada normalizada. Partículas porosas de grafito.

Analizando las gráficas de conductividad a la entrada del reactor que se representan en las **Figuras V.19, V.20 y V.21** puede observarse que para los tres promotores la conductividad aumenta bruscamente durante los primeros instantes, alcanza un valor máximo y luego disminuye lentamente, obteniéndose una cola que se prolonga con el tiempo. Además, en todos los casos la conductividad comienza a aumentar en el mismo instante, por lo que a la entrada del reactor no hay retardos en la respuesta del sistema. Las curvas son más estrechas y el máximo es más pronunciado cuanto mayor es el caudal. Por otro lado para caudales inferiores a 20 l/h, la curva es muy irregular, presentan varios máximos y oscilaciones y la dispersión obtenida es mayor.

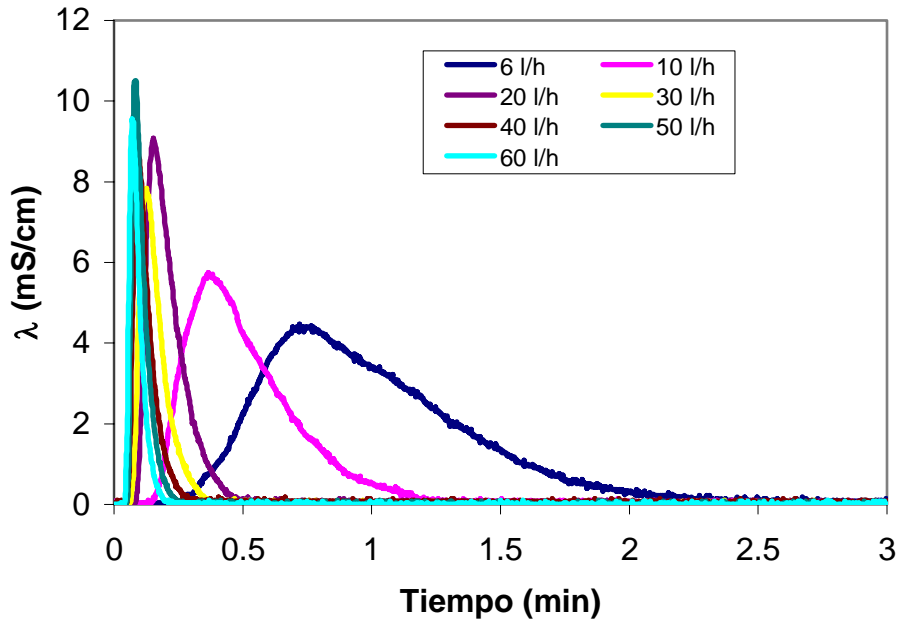


Figura V. 22. Salida normalizada. Promotores de vidrio 5 mm de diámetro medio.

Con respecto a la evolución de la conductividad con el tiempo a la salida del reactor que corresponde a la DTR, y que se representan en las **Figuras V.22, V.23 y V.24.** puede indicarse la forma de las curvas obtenidas es similar a las que representan la evolución de la conductividad a la entrada del reactor, aunque la altura de las curvas es menor y su amplitud es mayor como consecuencia de todo el proceso de circulación de la mezcla dentro del reactor. Además comparando la respuesta obtenida para caudales inferiores a 20 l/h con respecto a la entrada se observa que a la salida no aparecen irregularidades y oscilaciones que aparecían a la entrada. Esto es indicativo de que los promotores de turbulencia tienden a uniformizar el flujo del electrolito dentro del reactor, que es uno de los objetivos que se pretenden alcanzar.

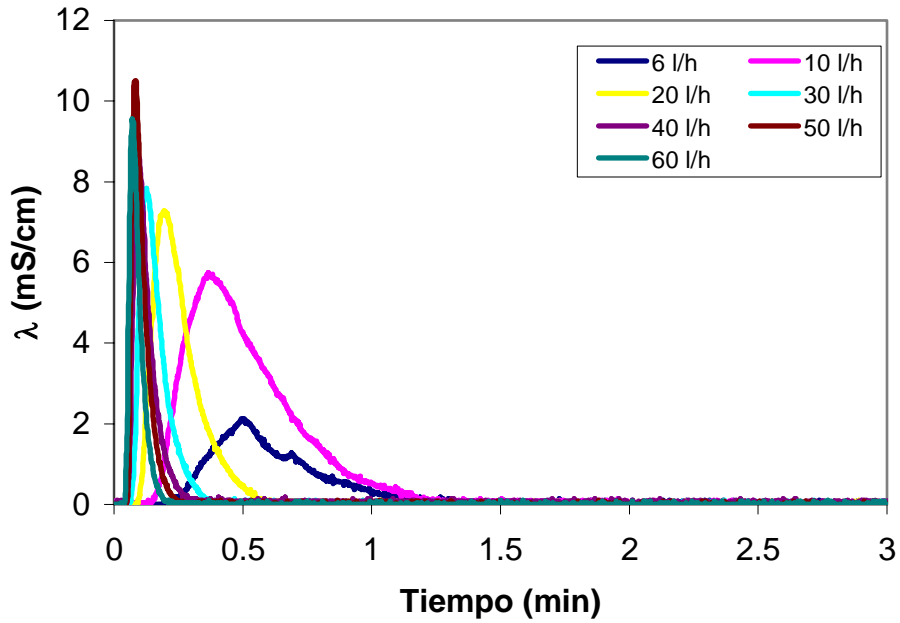


Figura V. 23. Salida normalizada. Promotores de vidrio 3 mm de diámetro medio.

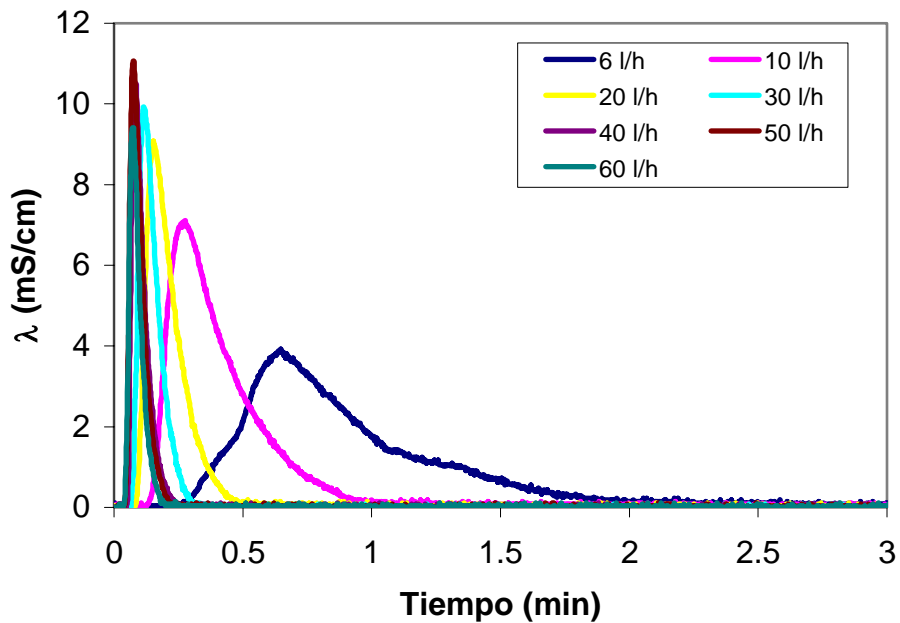


Figura V. 24. Salida normalizada. Partículas porosas de grafito.

Se observa también que conforme aumenta el caudal las DTR es más estrecha y más pronunciada. Además, mientras que a la entrada del reactor la respuesta de la sonda de conductividad era muy rápida y prácticamente independiente del caudal, a la salida existe un pequeño retardo o tiempo muerto que aumenta conforme disminuye el caudal.

5.1.2. Efecto de los promotores de turbulencia sobre la distribución de tiempos de residencia

En la **Figura V.25** y **V.26** se representa la evolución de la conductividad con el tiempo a la salida del reactor para los tres promotores de turbulencia para los caudales de 30 y 40 l/h respectivamente, tanto para los datos experimentales como para los valores calculados a partir del modelo matemático propuesto.

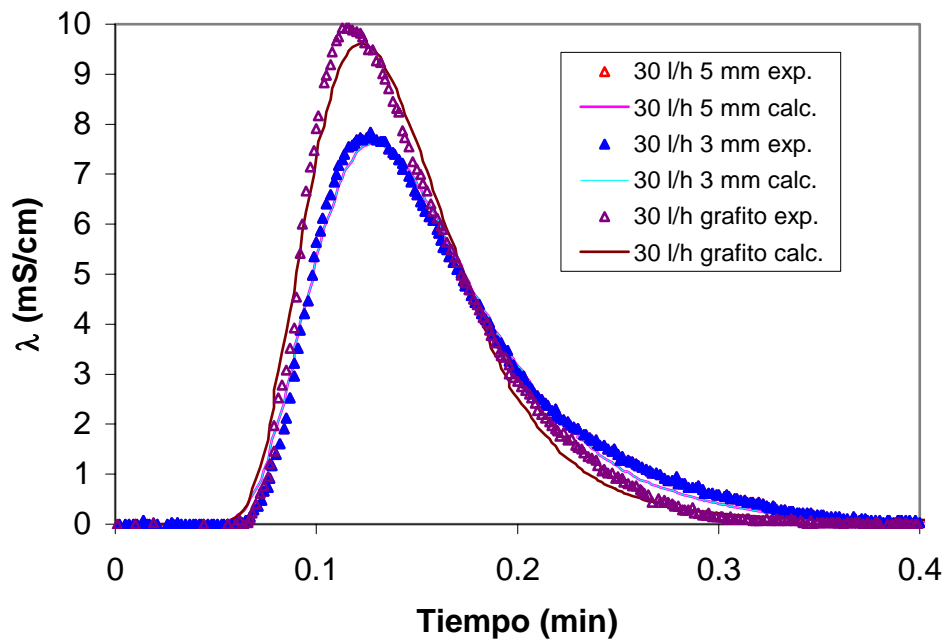


Figura V.25. Efecto de los promotores de turbulencia sobre la DTR.

En la **Figura V.25** puede observarse como para los promotores de vidrio de 3 y 5 mm de diámetro medio, las curvas son idénticas, mientras que para los promotores conformados por partículas porosas de grafito, es igual de amplia, pero un poco más alta, lo cual podría deberse a la inyección del impulso.

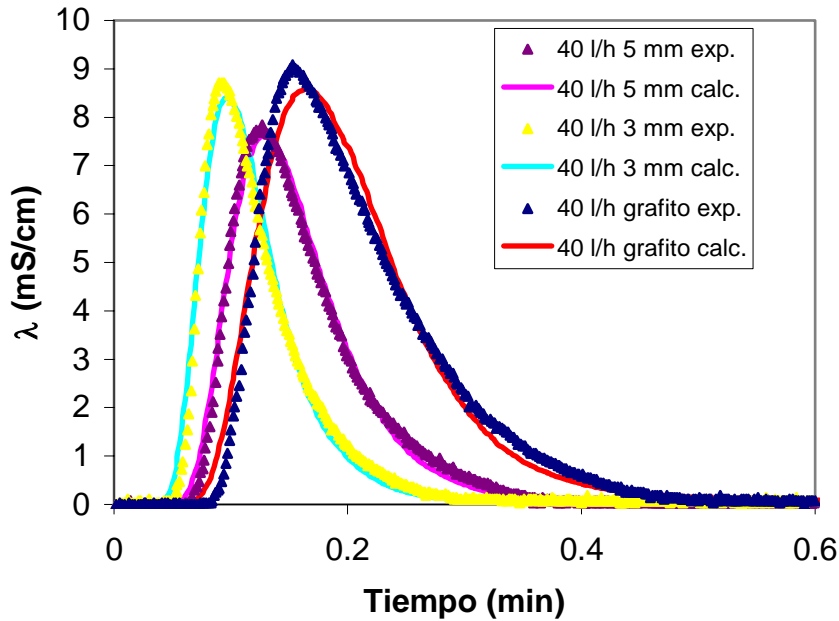


Figura V.26. Efecto de los promotores de turbulencia sobre la DTR.

En la **Figura V.26** puede comprobarse que al caudal de trabajo de 40 l/h, el efecto de los promotores de turbulencia es mayor. Así, la DTR es más estrecha cuanto menor es el tamaño de los promotores y además, el retraso observado es menor cuanto menor es el tamaño de los promotores de turbulencia. Finalmente, tal como puede observarse en las **Figuras V.25** y **V.26** el ajuste obtenido es bueno para los diferentes promotores de turbulencia.

5.1.3. Coeficiente de dispersión y tiempo medio de residencia

Los dos parámetros que caracterizan la DTR del reactor teniendo en cuenta el modelo empleado son el coeficiente de dispersión, expresado en la forma D/uL y el tiempo medio de residencia, t_m . En la Tabla V.1 se recogen los valores del coeficiente de dispersión en forma de D/uL y el tiempo medio de residencia para las distintas condiciones de operación. Mientras que en la **Figura V.26** se representa el efecto del caudal sobre D/uL y en la **Figura V.27** se representa el efecto del caudal sobre el tiempo de residencia para los distintos promotores de turbulencia.

Tabla V.1. Modelización bolas de vidrio y partículas porosas de grafito.

	d (mm)	Q (l/h)	$\frac{D}{uL}$	t_m (min)	Re	D (m/s²)
V I D R I O	3	6	0.1285	0.2215	8.3	6.43E-07
	3	10	0.1205	0.2123	13.9	1.00E-06
	3	20	0.1178	0.189	27.8	1.96E-06
	3	30	0.0975	0.1142	41.7	2.44E-06
	3	40	0.1098	0.0818	55.6	3.66E-06
	3	50	0.1045	0.0625	69.4	4.35E-06
	3	60	0.0918	0.0545	83.3	4.59E-06
	5	6	0.1305	0.2492	13.9	1.09E-06
	5	10	0.1285	0.2423	23.1	1.78E-06
	5	20	0.1165	0.1841	46.3	3.24E-06
	5	30	0.0986	0.1124	69.4	4.11E-06
	5	40	0.1084	0.0806	92.6	6.02E-06
	5	50	0.1024	0.0606	115.7	7.11E-06
	5	60	0.0913	0.0535	138.9	7.61E-06
G R A F I T O	5	6	0.0689	0.625	11.9	5.74E-07
	5	10	0.0705	0.548	19.8	9.79E-07
	5	20	0.086	0.152	39.7	2.39E-06
	5	30	0.0728	0.1015	59.5	3.03E-06
	5	40	0.0736	0.0786	79.4	4.09E-06
	5	50	0.087	0.664	99.2	6.04E-06
	5	60	0.0957	0.0559	119.0	7.98E-06

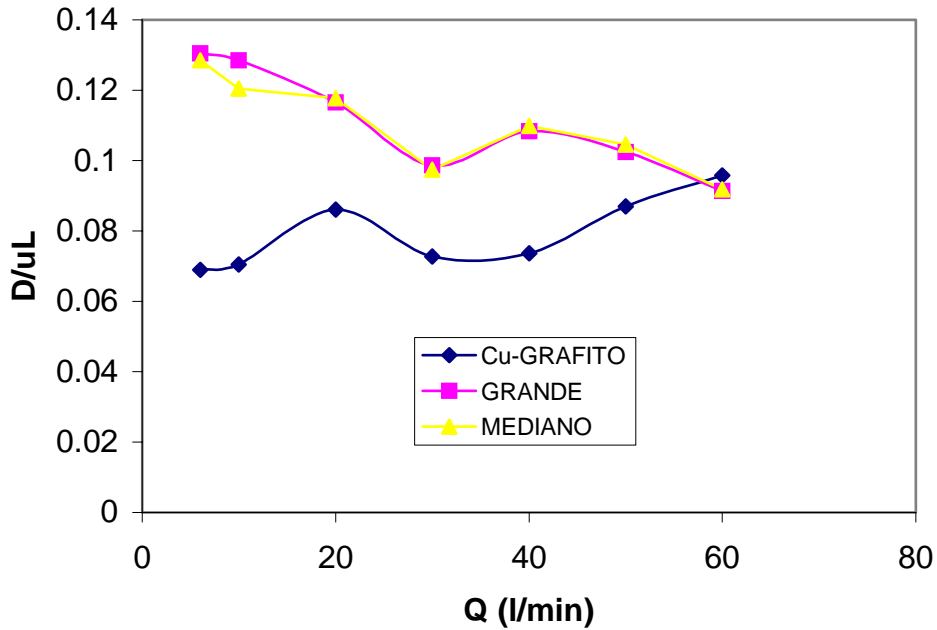


Figura V. 26. Efecto del caudal con el coeficiente de dispersión.

En la **Figura V.26** se observa que el coeficiente de dispersión disminuye con el aumento del caudal cuando se utilizan como promotores de turbulencia bolas de vidrio del mismo tamaño y todas con las mismas características, mientras que el coeficiente de dispersión aumenta con el caudal cuando se utilizan como promotores de turbulencia partículas porosas de grafito, que tienen diferentes tamaños y formas irregulares. Además, puede observarse que al utilizar partículas de grafito como promotores de turbulencia el coeficiente de dispersión disminuye con respecto a cuando se utilizan bolas de vidrio.

Por otro lado, el tiempo medio de residencia disminuye conforme aumenta el caudal, tal como puede observarse en la **Figura V.27**, y esta disminución es prácticamente independiente del tipo de promotor de turbulencia empleado, salvo para caudales muy bajos, menores de 20 l/h, donde si que se observa diferencias entre los distintos promotores que pueden ser debidas a la gran dispersión y a las irregularidades que se obtenían en la señal de entrada para caudales bajos de trabajo.

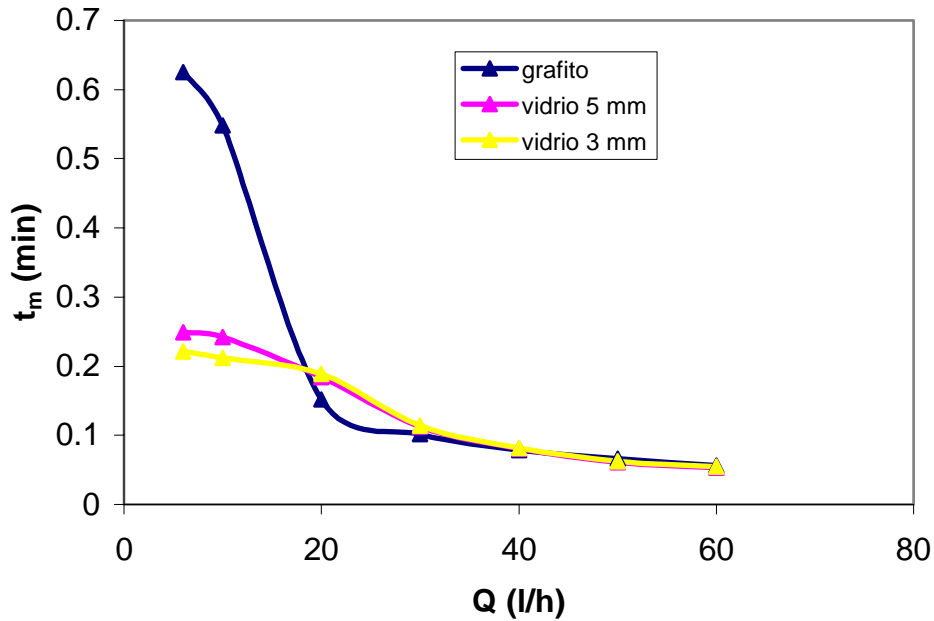


Figura V. 27. Efecto del tiempo de residencia con el caudal.

Puesto que las condiciones hidrodinámicas del reactor dependen tanto del caudal de trabajo como de las características del promotor de turbulencia (diámetro de partícula y porosidad), para recoger el efecto de todas las variables sobre el coeficiente de dispersión se suele representar D/uL o su inversa, el número de Pécelet, Pe , frente al número de Reynolds, definido para los promotores de turbulencia de la siguiente forma:

$$Re = \frac{ud_p}{\nu(1-\varepsilon)} \quad (V-62)$$

siendo d_p el diámetro medio de los promotores de turbulencia, ν la viscosidad cinemática del trazador, ε la porosidad del lecho de promotores de turbulencia y v la velocidad del trazador determinada como el cociente entre el caudal y la sección libre de paso del reactor:

$$u = \frac{Q}{\Omega} \quad (V-63)$$

y $\Omega = 10 \text{ cm}^2$.

Tomando como valor de la viscosidad cinemática $1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$, $\varepsilon = 0.4$ para las bolas de vidrio y $\varepsilon = 0.3$ para las partículas de grafito, en la **Figura V.28** se representa la variación de D/uL frente al número de Reynolds en escala doble logarítmica. Puede observarse que al representar de esta forma el término D/uL permanece prácticamente constante con el número de Reynolds, tal como cabe esperar que ocurra para valores de $Re < 100$ [28].

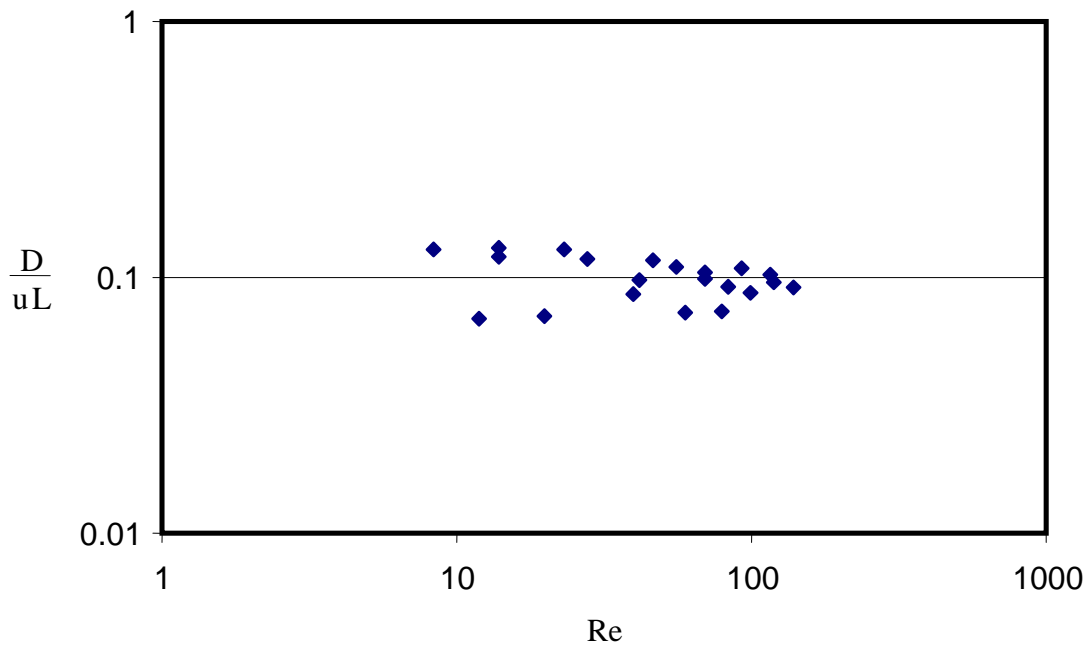


Figura V.28. Variación de D/uL con el número de Reynolds.

Por otro lado, si se calcula el coeficiente de dispersión a partir de los valores de D/uL multiplicado por la velocidad y tomando como longitud característica el tamaño de partícula se obtienen los datos que se recogen en la Tabla V.1 y se representan en la **Figura V.29** frente al número de Reynolds en escala doble logarítmica.

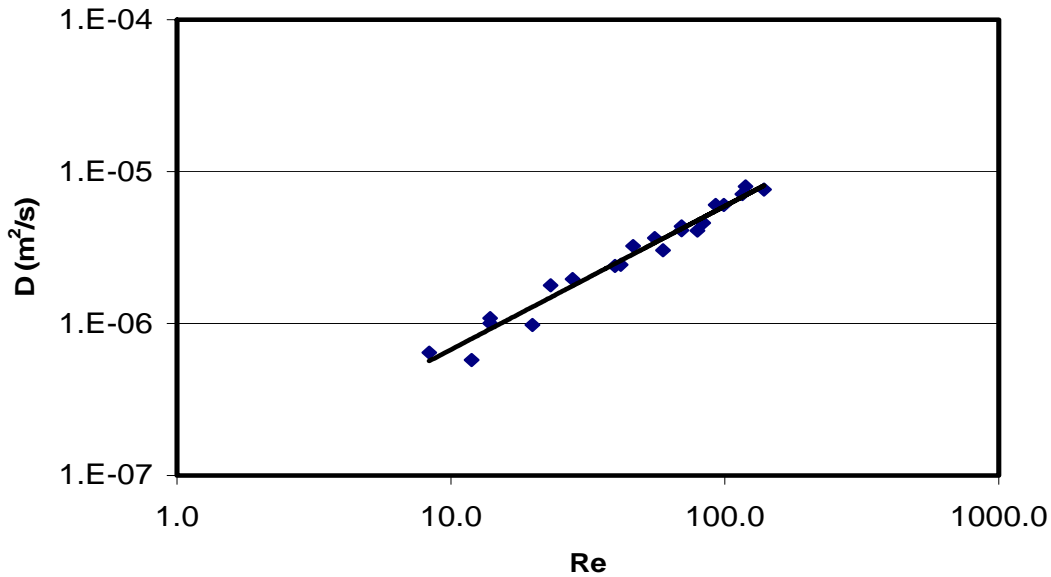


Figura V.29. Variación de D con el número de Reynolds.

Puede observarse que en esta escala el coeficiente de dispersión aumenta de forma lineal con el número de Reynolds y se puede ajustar a la siguiente correlación:

$$D = 7.65 \cdot 10^{-8} \text{ Re}^{0.945} \quad (\text{V-64})$$

Donde el exponente del número de Re, próximo a la unidad, es similar al obtenido por otros autores [29-31].

5.2. APLICACIÓN DEL REACTOR PILOTO A LA REGENERACIÓN DE LOS BAÑOS DE MORDENTADO AGOTADOS

Cuando el volumen de disolución a tratar en un proceso electroquímico es muy grande, normalmente se asocia al reactor propiamente dicho un tanque de almacenamiento, asegurando así la circulación del electrolito por el interior de la zona de reacción de forma continua. Este es un modo de operación muy versátil, que proporciona las siguientes ventajas:

1. Permite tratar mayores volúmenes de electrolito.

2. El pH y la composición del electrolito soporte se pueden modificar durante el proceso.
3. La preparación de la mezcla de reacción se puede llevar a cabo en el tanque de almacenamiento.
4. El tanque se puede utilizar como sistema de separación de gases o sólidos.
5. Se puede controlar la temperatura del proceso mediante el tanque de almacenamiento.

Este tipo de operación permite que el electrolito tenga un mayor tiempo de residencia en el sistema como consecuencia del tanque, mientras que es posible conseguir valores elevados del coeficiente de transferencia de materia manteniendo el caudal en el valor adecuado.

Para un reactor electroquímico asociado a un tanque de almacenamiento como el de la **Figura V.30**, cuyo comportamiento se puede asimilar al de un reactor de flujo de pistón con dispersión axial,

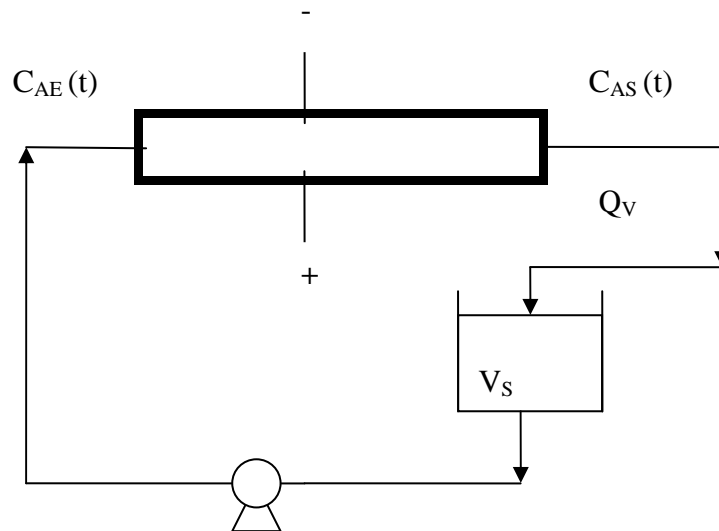


Figura V.30 Reactor electroquímico asociado a un tanque de almacenamiento.

El grado de conversión por paso que se consigue dentro del reactor vale:

$$X_R = 1 - \exp(-k \cdot a_e \cdot \tau_R) \quad (\text{V-65})$$

donde k es el coeficiente de transferencia de materia, a_e la superficie específica y τ_R el tiempo de residencia del reactor. La relación entre las concentraciones de entrada $C_{AE}(t)$ y salida $C_{AS}(t)$ vale:

$$C_{AS}(t) = C_{AE}(t) \exp(-k \cdot a_e \cdot \tau) \quad (\text{V-66})$$

Por otro lado, el balance de materia en el tanque de almacenamiento vale:

$$\tau_S \frac{dC_{AE}(t)}{dt} = C_{AS}(t) - C_{AE}(t) \quad (\text{V-67})$$

donde τ_S es el tiempo de residencia del tanque y se cumple que $\tau_R \ll \tau_S$ ya que el volumen del tanque de almacenamiento es muy superior al del reactor.

La integración de la ecuación (V-67) teniendo en cuenta la ecuación (V-66) permite obtener la siguiente expresión para el grado de conversión del sistema:

$$X(t) = \frac{C_{AE}(0) - C_{AE}(t)}{C_{AE}(0)} = 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_S} X_R\right) \quad (\text{V-68})$$

donde $X(t)$ es el grado de conversión total del sistema y X_R es el grado de conversión alcanzado dentro del reactor en cada paso de electrolito dado por la ecuación V-65.

En este apartado se ha elegido un caudal de trabajo de 20 l/h y se utilizan como promotores de turbulencia bolas de vidrio de 3 mm de diámetro. En estas condiciones, aunque el caudal sea bajo, se consigue una DTR uniforme sin oscilaciones y sin irregularidades como consecuencia de utilizar los promotores de turbulencia lo que garantiza que la distribución de corriente en el reactor sea uniforme.

Por otro lado, el grado de conversión por paso alcanzado dentro del reactor electroquímico depende del producto $k \cdot a_e \cdot \tau_R$. Como la superficie específica, a_e , está fijada, el grado de conversión por paso que se consiga dentro del reactor depende del producto del coeficiente de transferencia de materia, k , y del tiempo de residencia en el reactor, τ_R , y ambos parámetros dependen del caudal de forma inversa. Así, un aumento

del caudal de electrolito mejora el coeficiente de transferencia de materia, pero hace que disminuya el tiempo de residencia. El trabajar a un caudal bajo de 20 l/h, permite conseguir tiempos de residencia elevados en el reactor electroquímico, mientras que el uso de promotores de turbulencia garantiza la transferencia de materia. Trabajar a caudales más altos haría que el tiempo de residencia en el reactor fuera muy bajo, mientras que trabajar a caudales menores de 20 l/h hace que la DTR pueda presentar irregularidades.

5.2.1. OPERACIÓN A VOLTAJE CONSTANTE. REACTOR DE DOS COMPARTIMENTOS

El trabajar a potencial total de celda constante no permite fijar la reacción que tiene lugar, ni la velocidad de la reacción electroquímica, pero esta forma de trabajo es habitual en procesos de revalorización de metales, en procesos de mordentado y en el de tratamientos de superficies como el que nos ocupa en esta Tesis Doctoral.

A continuación se muestran los resultados obtenidos cuando se trabaja a voltajes de 5 y 7.5 V.

En la **Figura V.31** se observa la evolución de la intensidad con el tiempo para el reactor electroquímico a escala piloto cuando se trabaja a potenciales de celda constante de 5 y 7.5 V y está acoplado el separador cerámico microporoso S-0-250.

Trabajando a voltaje de celda constante, la velocidad de reacción y por tanto la intensidad evoluciona con el tiempo de acuerdo a las reacciones que se producen. En la **Figura V.31** se observa como al menor voltaje de trabajo en el reactor electroquímico la intensidad aumenta inicialmente para luego estabilizarse en un valor prácticamente constante de 3 A aproximadamente, mientras que al voltaje de operación de 7.5 V, la intensidad aumenta rápidamente al principio, alcanzando un valor máximo y luego disminuye lentamente con el tiempo. El aumento inicial se debe al periodo de activación

del electrodo. La intensidad que se alcanza cuando se opera a 7.5 V es mayor en todo momento a la que se alcanza cuando se opera a 5 V.

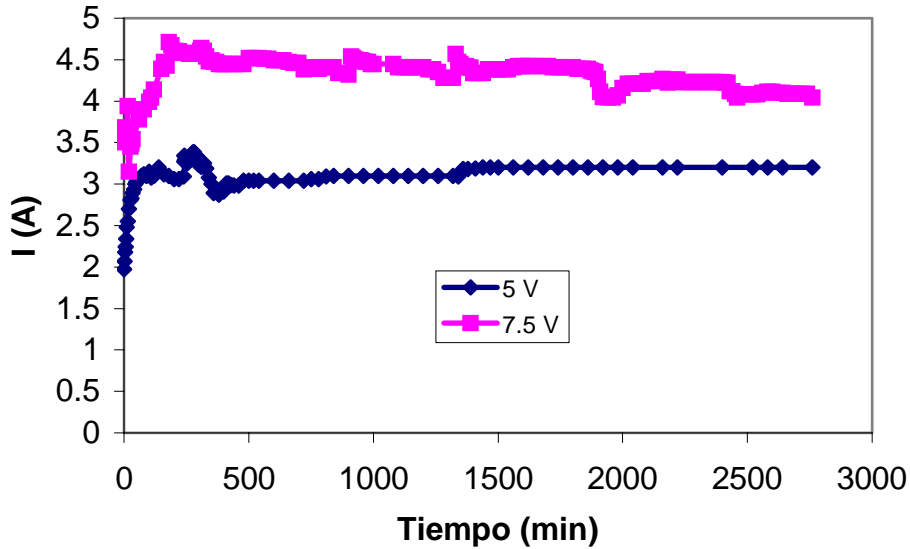


Figura V. 31. Evolución de la intensidad con el tiempo para el reactor a escala piloto con un separador cerámico a $U_c = Cte$.

La evolución del grado de conversión con el tiempo para los dos voltajes de trabajo se presenta en la **Figura V. 32**. El grado de conversión aumenta de forma continua con el tiempo y se aproxima de forma asintótica al valor final, y puede comprobarse como en todo momento el grado de conversión alcanzado para el potencial de trabajo de 7.5 V es mayor que el que se alcanza para 5 V, debido a que la intensidad total y por tanto la velocidad de reacción en el interior del reactor electroquímico es mayor para el potencial de trabajo más elevado.

La ecuación V-68 muestra que el grado de conversión depende sólo del tiempo adimensional (t/τ_S), y del grado de conversión en cada paso en el reactor electroquímico, y el cociente X_R/τ_S se puede determinar a partir de la representación del $\ln(1-X)$ frente al tiempo, que debe dar una línea recta. De igual forma en la **Figura V.32** se representa el modelo de la ecuación (V-68) junto con los datos experimentales [4].

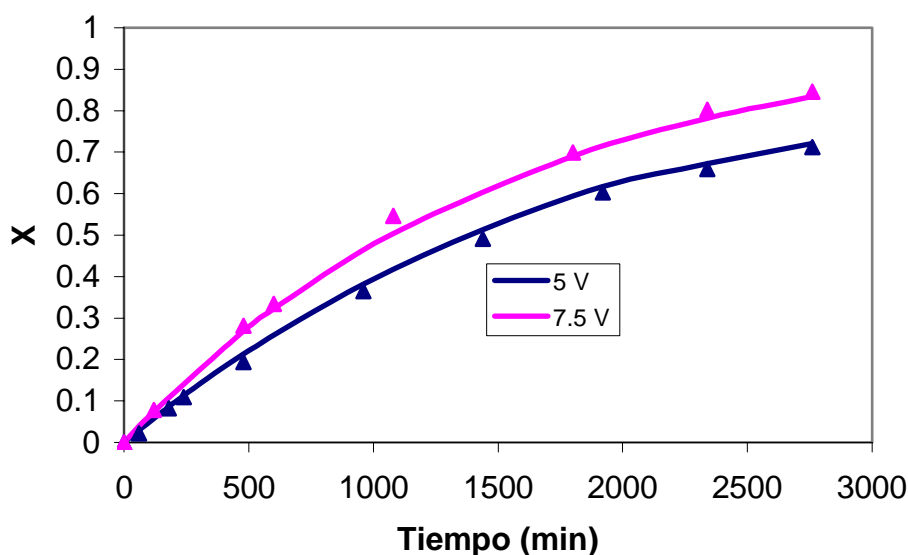


Figura V. 32. Evolución del grado de conversión con el tiempo para el reactor a escala piloto con dos compartimentos a $U_c = Cte$.

En la **Figura V. 33** se representa el $\ln(1-X)$ frente al tiempo para los dos voltajes de trabajo. Del ajuste de los datos experimentales al modelo de la ecuación (V-68) se obtienen valores de $\frac{X_R}{\tau_S}$ de 0.013 min^{-1} y 0.0152 min^{-1} para los voltajes de de 5 y 7.5 V respectivamente.

Los valores obtenidos indican que al aumentar el voltaje de trabajo aumenta ligeramente el grado de conversión por paso en el reactor electroquímico, ya que el tiempo de residencia global, τ_S permanece constante. Esto es debido a que al aumentar el voltaje aumenta la intensidad y por tanto la velocidad de reacción. Sin embargo, el aumento del grado de conversión por paso en el reactor no es proporcional al aumento del voltaje (o de la intensidad), ya que al aumentar la intensidad disminuye el rendimiento eléctrico.

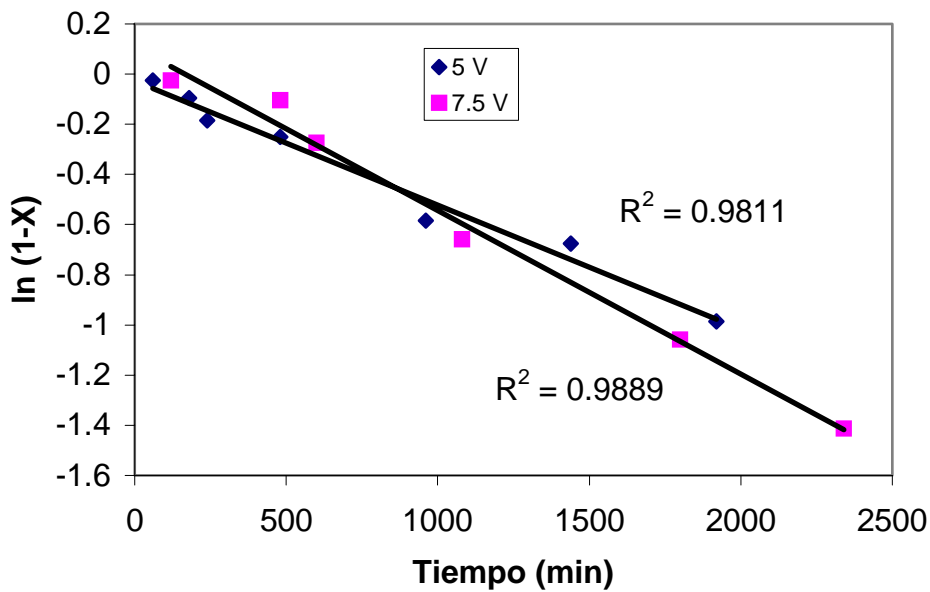


Figura V. 33. Determinación del parámetro $\frac{X_R}{\tau_S}$ para el reactor a escala piloto con dos compartimentos a $Uc = Cte$.

La evolución del rendimiento eléctrico con el tiempo se presenta en la **Figura V. 34**, siendo el comportamiento similar para los dos potenciales de trabajo. Inicialmente es máximo, y posteriormente disminuye lentamente con el tiempo. El comportamiento inicial se debe al período de activación que necesita el electrodo para que se produzca la reacción de oxidación del Cr(III) y cuyo efecto se vio reflejado en la evolución de la intensidad con el tiempo, tal como se ha comentado anteriormente.

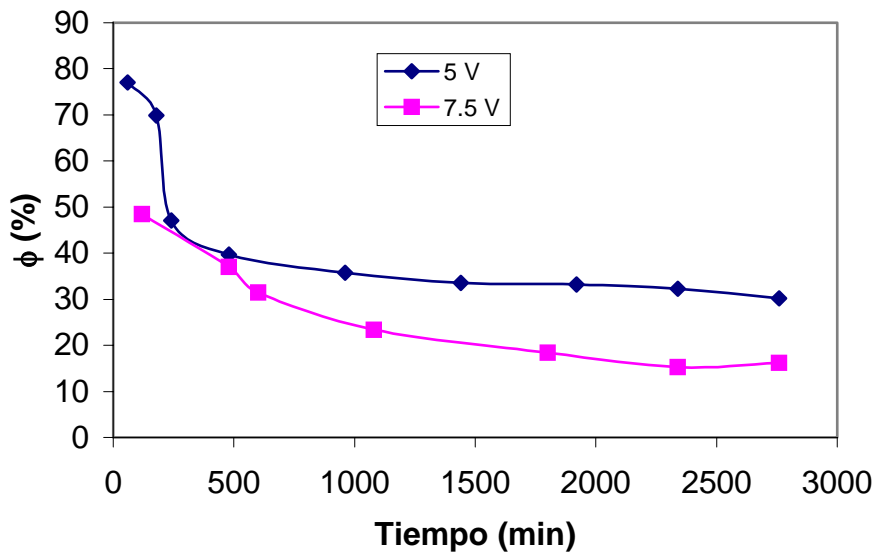


Figura V. 34. Evolución del rendimiento eléctrico con el tiempo para el reactor electroquímico con un separador a $U_c = Cte$.

El rendimiento eléctrico alcanzado es bueno para los dos potenciales de trabajo, del orden del 25% cuando se opera a 7.5 V y del 35 % cuando se opera a 5 V, los cuales son valores típicos para este tipo de proceso de oxidación–reducción del cromo [3, 32, 33]. El rendimiento eléctrico alcanzado para el voltaje de 5 V es superior al que se alcanza con 7.5 V debido a que aunque la cantidad de Cr(VI) recuperada en este último caso es mayor, la intensidad que circula por el reactor electroquímico también es mayor a la que se consigue con 5 V. Por tanto, las reacciones laterales que se producen junto con la oxidación del Cr(III) a Cr(VI) tienen mayor peso cuando se opera a 7.5 V.

La productividad específica es máxima al comienzo de la operación y disminuye de forma exponencial para los dos potenciales de operación, tal como puede comprobarse en la **Figura V. 35**. Además, se observa como la productividad específica son muy parecidas para los dos potenciales de operación, siendo más baja para el menor potencial de trabajo como consecuencia de la intensidad que pasa por el reactor electroquímico que implica una mayor velocidad de recuperación de cromo con un rendimiento eléctrico mayor.

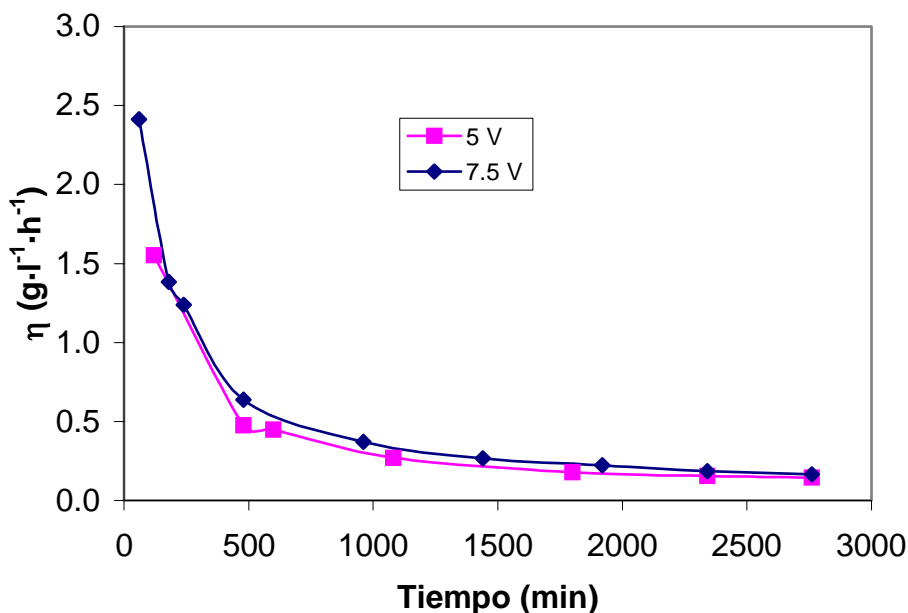


Figura V. 35. Evolución de la productividad específica con el tiempo para el reactor a escala piloto con dos compartimentos a $U_c = Cte$.

En la **Figura V. 36** se representa la evolución de la energía específica E_s consumida con el tiempo para los dos voltajes de trabajo. Cuando se opera a 5 V, la energía específica consumida aumenta suavemente durante la primera etapa del proceso y luego permanece prácticamente constante debido a que la intensidad se mantiene constante y la velocidad de recuperación de cromo también. Sin embargo, cuando se trabaja a 7.5 V la energía específica consumida presenta un comportamiento diferente al obtenido con 5 V, ya que durante todo el proceso aumenta con el tiempo. Este aumento de la energía específica consumida cuando se trabaja a 7.5 V se debe a que en este caso casi se consigue la recuperación total del cromo y aumenta la proporción en la que tiene lugar las reacciones secundarias. Además, la energía consumida es mayor en todo momento cuanto mayor es el potencial aplicado, ya que aunque el cromo se recupera a mayor velocidad, al mayor voltaje de trabajo, el rendimiento eléctrico es menor, y el conjunto de los dos factores hace que la energía específica consumida sea mayor.

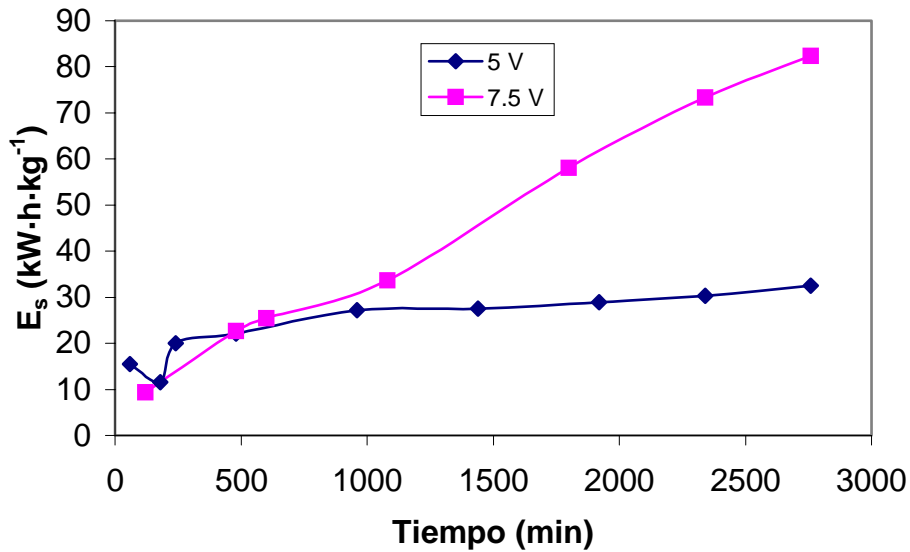


Figura V. 36. Evolución de la energía específica consumida con el tiempo para el reactor a escala piloto con dos compartimentos a $U_c = Cte$.

5.2.2. OPERACIÓN A INTENSIDAD CONSTANTE. REACTOR DE TRES COMPARTIMENTOS

En este apartado de la Tesis Doctoral se trabaja con un reactor de tres compartimentos separados por los separadores cerámicos, se estudia su comportamiento cuando se trabaja a intensidades de 4 y 8 A, y se compara con los resultados obtenidos a potencial total constante en el reactor con dos compartimentos. En la **Figura V. 37** se observa la evolución del voltaje total con el tiempo cuando se trabaja a intensidades constantes de 4 y 8 A.

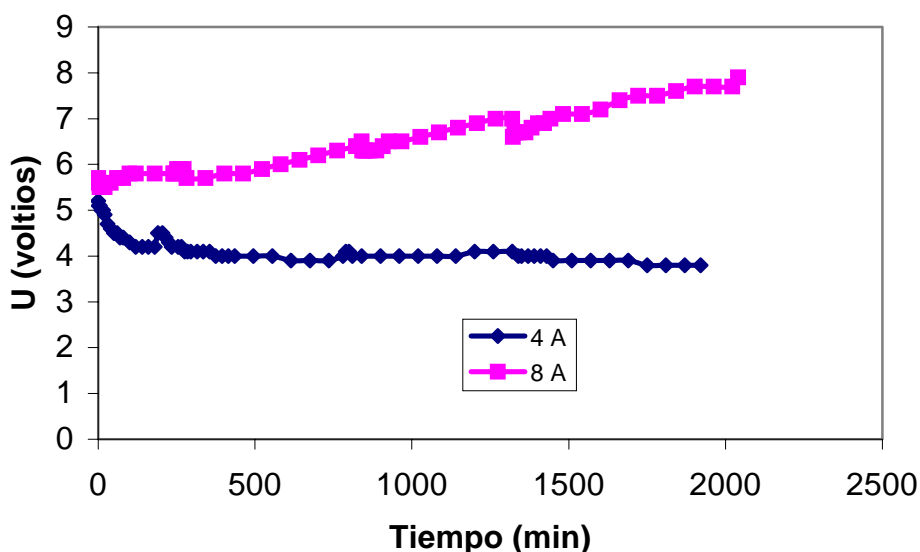


Figura V. 37. Evolución de la intensidad con el tiempo para el reactor a escala piloto con tres compartimentos a $I = Cte$.

Inicialmente para la intensidad de 4 A, el potencial alcanzado es grande, cercano a 5 V y disminuye rápidamente con el tiempo para estabilizarse en un valor constante de 4 V aproximadamente; mientras que para la intensidad de 8 A, el potencial inicial es de aproximadamente 6 V, disminuye un poco y posteriormente aumenta de forma continua con el tiempo.

El voltaje que se alcanza inicialmente y la disminución en las primeras horas de operación, se debe al proceso de activación de los electrodos. Si además, se tiene en cuenta la relación entre el voltaje total y la intensidad dada por la ecuación:

$$U_c = E_{eq} + \eta_a + |\eta_c| + \sum IR \quad (V- 69)$$

El valor elevado que se obtiene del voltaje al comienzo del proceso se debe a que inicialmente la velocidad de las reacciones electroquímicas es muy lenta y se requieren sobretensiones muy altas para mantener la intensidad en el valor deseado, seguidamente conforme se activa la superficie del electrodo las sobretensiones disminuyen, hasta que al final el voltaje U_c permanece constante cuando se opera a 4 A [34, 35]. Cuando se trabaja a 8 A el aumento continuo del potencial con el tiempo se

debe a que en estas condiciones la velocidad de reacción es mucho mayor, el Cr(III) se oxida antes y comienzan a aparecer sobretensiones de concentración.

La evolución del grado de conversión frente al tiempo y el ajuste de los datos experimentales al modelo de la ecuación (V-68) para el reactor electroquímico a escala piloto con dos separadores cerámicos, operando a intensidades constantes de 4 y 8 A, se muestra en la **Figura V. 38**.

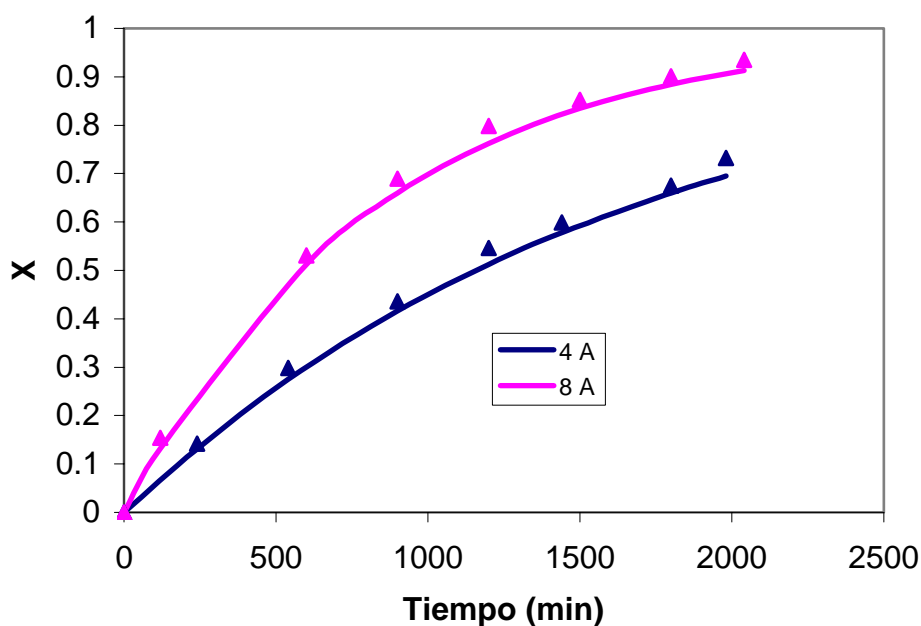


Figura V. 38. Evolución del grado de conversión frente al tiempo para el reactor a escala piloto con tres compartimentos a $I = Cte$.

El grado de conversión aumenta de forma continua con el tiempo, siendo mayor en todo momento el grado de conversión alcanzado para la intensidad de 8 A. Si se compara esta figura con la **Figura V. 32** puede comprobarse que el grado de conversión alcanzado en cada caso depende de la intensidad que circula por el reactor electroquímico. Así el mayor grado de conversión se consigue para la intensidad de 8 A y tres compartimentos y el menor grado de conversión corresponde al voltaje de 5 V y dos compartimentos, ya que en estas condiciones la intensidad es la menor de todas. En los otros dos casos: dos compartimentos y 7.5 V o tres compartimentos y 4 A se consiguen valores similares ya que la intensidad es similar.

La determinación del cociente $\frac{X_R}{\tau_s}$ se obtiene de la representación del $\ln(1-X)$

frente al tiempo, tal como se muestra en la **Figura V. 39**

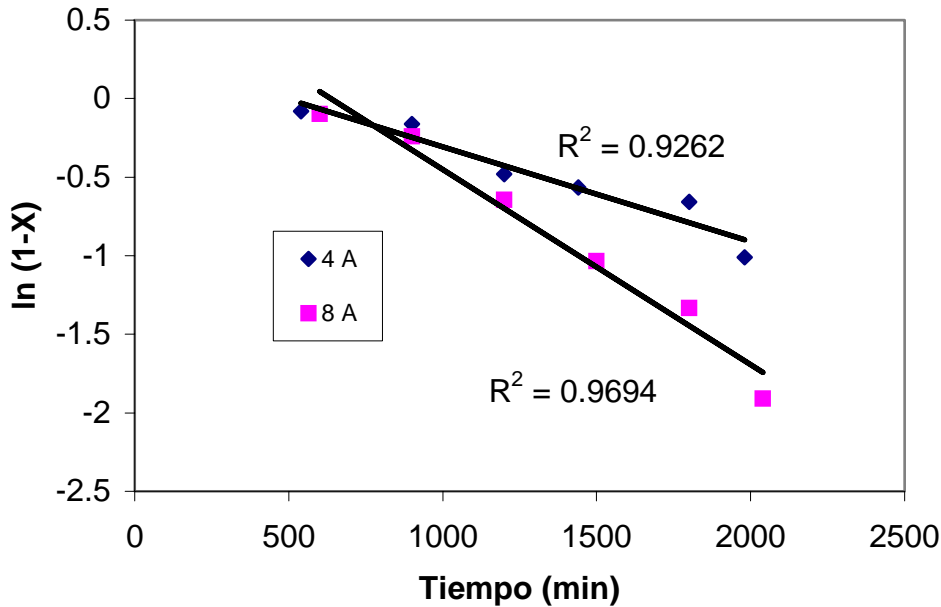


Figura V. 39. Determinación del parámetro $\frac{X_R}{\tau_s}$ para el reactor a escala piloto con tres compartimentos a $I = Cte$.

Ajustando los datos experimentales al modelo de la ecuación V-68 para las intensidades de 4 y 8 A se obtienen valores de $\frac{X_R}{\tau_s}$ de 0.0012 min^{-1} y 0.0028 min^{-1} respectivamente.

Estos valores indican que al aumentar la intensidad de operación, aumenta el grado de conversión por paso en el reactor electroquímico, ya que al igual que e el caso anterior, el tiempo de residencia global, τ_s permanece constante. Esto se debe a que al aumentar la intensidad, aumenta la velocidad de las reacciones electroquímicas en la misma proporción.

La evolución del rendimiento eléctrico con el tiempo para el reactor electroquímico acoplado con dos separadores cerámicos, se muestra en la **Figura V. 40**

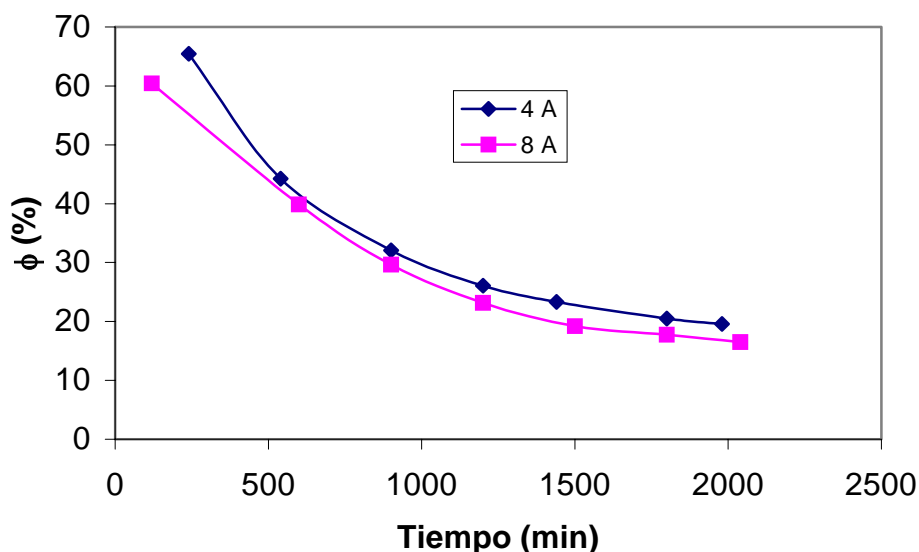


Figura V. 40. Evolución del rendimiento eléctrico frente al tiempo para el reactor electroquímico con dos separadores cerámicos a $I = Cte$.

El rendimiento eléctrico presenta un comportamiento similar para las dos intensidades de operación. Inicialmente el rendimiento eléctrico alcanzado es del orden del 65 % para la intensidad de 4 A y del 60 % para la intensidad de 8 A. Posteriormente este rendimiento eléctrico disminuye para los dos casos a medida que transcurre el tiempo. El rendimiento eléctrico alcanzado es aceptable para las dos intensidades de operación, siendo ligeramente mayor cuanto menor sea la intensidad aplicada, ya que aunque la velocidad de reacción total es más baja, el peso de las reacciones secundarias es menor.

Continuando con el análisis de las distintas figuras de mérito del reactor electroquímico a escala piloto acoplado con dos separadores cerámicos, en la **Figura V. 41** se representa la evolución de la productividad específica con el tiempo para las dos intensidades de operación.

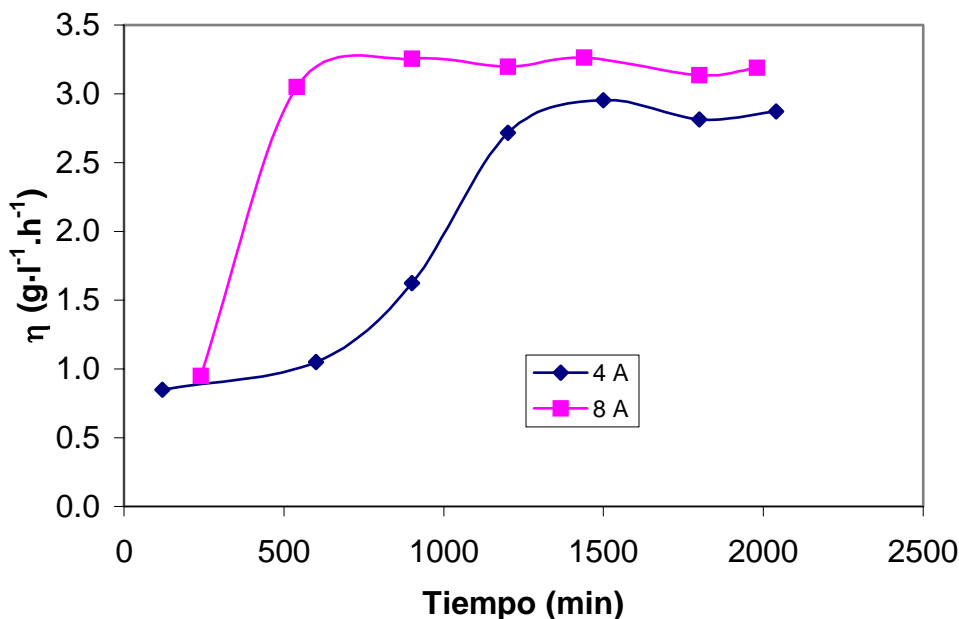


Figura V. 41. Evolución de la productividad específica frente al tiempo para el reactor a escala piloto con tres compartimentos a $I = Cte$.

La productividad específica aumenta inicialmente con el tiempo y luego se estabiliza para las dos intensidades de operación. La productividad específica es mayor cuanto mayor es la intensidad de operación, ya que la velocidad de reacción es mayor, al igual que el grado de conversión alcanzado. Además, una mayor intensidad de operación implica una mayor velocidad de recuperación de cromo, aunque con un rendimiento eléctrico más bajo.

Finalmente en la **Figura V. 42** se puede observar la evolución del consumo específico de energía, E_s , en función del tiempo para las dos intensidades de operación de 4 y 8 A.

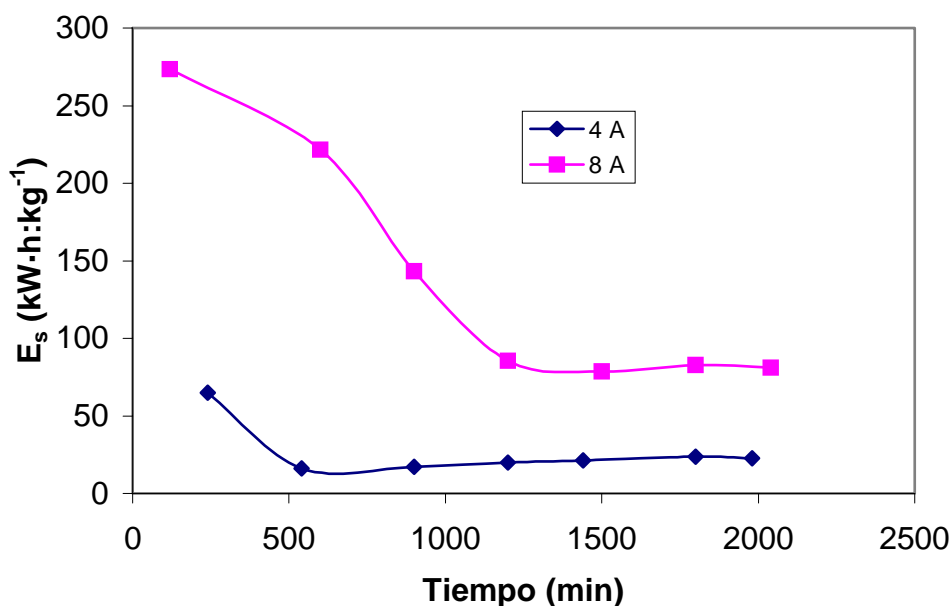


Figura V. 42. Evolución de la energía específica consumida frente al tiempo para el reactor a escala piloto con tres compartimentos a $U_c = Cte$.

En los dos casos, la energía específica consumida es máxima al comienzo de la operación, luego disminuye y finalmente se estabiliza a partir de las primeras 20 horas para la intensidad de 8 A. El valor máximo inicial se debe a que el voltaje alcanzado al comienzo del proceso es máximo y la productividad es mínima. La energía específica consumida, es mayor a la mayor intensidad de trabajo

El comportamiento de la energía específica consumida observado cuando se trabaja a intensidad constante es diferente al que se obtuvo a potencial constante, donde la energía consumida era mínima en la etapa inicial del proceso.

Comparando la **Figura V. 36** con la **Figura V. 42**, se observa como el consumo específico de energía tiene valores similares cuando se opera con el reactor electroquímico de tres compartimentos a una intensidad de 4 A que cuando se trabaja con el reactor electroquímico de dos compartimentos a un U_C de 5 V, ya que las productividades específicas, las intensidades y las U_C son similares. Además, la energía consumida cuando se trabaja a potencial constante es ligeramente mayor que cuando se trabaja a intensidad constante, observándose además, que cuando se trabaja a potencial constante, la energía aumenta durante todo el proceso, mientras que cuando se trabaja a

intensidad constante, es máxima al principio y luego disminuye hasta estabilizarse en un valor constante.

Para el reactor electroquímico a escala piloto, tanto con dos compartimentos, como con tres compartimentos y operando a voltaje de celda constante e intensidad constante, se ha determinado el tiempo teórico necesario, t_{100} , para alcanzar una conversión total del 100 %, suponiendo un rendimiento eléctrico del 100 %, a partir de la ecuación:

$$\int_0^{100} I(t) dt = n \cdot F \cdot V_S \cdot C \quad (\text{V-70})$$

donde V_S es el volumen del tanque de almacenamiento y $C = Cr(VI)_{máximo} - Cr(VI)_{inicial}$

De igual forma se han determinado las distintas “**Figuras de mérito**” correspondientes a este tiempo. Los resultados obtenidos se recogen en la **Tabla V. 2**, junto con los valores de $\frac{X_R}{\tau_S}$.

Tabla V. 2 “Figuras de mérito” correspondientes al tiempo necesario para obtener una conversión total del Cr (III) suponiendo un rendimiento eléctrico del 100%

SEPARADOR S-0-250	t_{100} (min)	X(t)	ϕ (%)	η (g·l ⁻¹ ·h ⁻¹)	E_s (kW·h·kg ⁻¹)	$\frac{X_R}{\tau_S}$ (min ⁻¹)
Dos comp. 5 V	134.07	0.257	36.94	0.787	18.85	0.013
Dos comp. 7.5 V	117.64	0.368	32.86	1.141	24.41	0.0152
Tres comp. 4 A	111.9	0.384	42.40	0.985	16.39	0.0012
Tres comp. 8 A	107.17	0.572	38.79	1.345	23.68	0.0028

Observando los resultados presentados en la **Tabla V. 2**, puede comprobarse que el tiempo teórico, t_{100} , disminuye con el aumento del voltaje o de la intensidad aplicada,

independiente de que se trabaje el reactor electroquímico con dos o tres compartimentos, ya que cuanto mayor sea la corriente eléctrica menor debería ser el tiempo necesario para recuperar el cromo hexavalente; por otra parte al operar con dos compartimentos a potencial de celda constante, el tiempo teórico, t_{100} es mayor que cuando se opera el reactor electroquímico con tres compartimentos a intensidad constante. A medida que aumenta la intensidad de operación y el número de compartimentos, menor debe ser el tiempo para recuperar el cromo hexavalente.

El rendimiento eléctrico alcanzado para las dos configuraciones, operando a potencial de celda constante e intensidad constante es elevado para este tipo de operaciones; se observa, como para el reactor electroquímico que posee tres compartimentos operando a 8 A, el rendimiento eléctrico alcanzado es el mayor, con una buena productividad específica y un aceptable consumo específico de energía. Mientras tanto, el consumo específico de energía, es mayor para el reactor electroquímico con dos compartimentos operando a 7.5 V.

En cualquiera de los dos modos de operación conviene trabajar en las condiciones en las que la intensidad es mayor, es decir, al mayor voltaje o a la mayor intensidad, ya que se obtienen mayores grados de conversión, con el mayor rendimiento eléctrico, mayor productividad y aceptable consumo energético.

Desde el punto de vista del funcionamiento del reactor a escala piloto interesa recuperar la mayor cantidad de cromo hexavalente en el menor tiempo posible, con un rendimiento eléctrico elevado, con una buena productividad y con el menor consumo específico de energía. Por tanto, teniendo en cuenta todos los valores presentados en la **Tabla V.2**, puede comprobarse que la configuración con tres compartimentos operando a 8 A es la que presenta mejores parámetros.

A medida que aumenta el potencial o la intensidad de operación, aumenta el cociente $\frac{X_R}{\tau_S}$, debido al aumento del grado de conversión total, tanto para el reactor electroquímico con dos compartimentos, como el de tres compartimentos, ya que el tiempo de residencia global, τ_S , permanece constante en los dos casos.

6. CONCLUSIONES

- La determinación de la distribución del tiempo de residencia (DTR), en el reactor electroquímico de compartimentos separados, mediante la medición del cambio de conductividad debido a la inyección por impulso puntual de un trazador a la entrada o salida del mismo, proporciona información sobre el régimen del flujo que se desarrolla en el interior del equipo, teniendo en cuenta las condiciones de contorno y las características del flujo.
- Se ha propuesto un modelo matemático basado en el flujo de pistón con dispersión que describe el comportamiento del reactor. Se ha comprobado que la respuesta del reactor depende tanto del modelo que define su comportamiento como del tipo de entrada. El hecho de utilizar los datos reales de la entrada provocada en el reactor en vez de suponer una entrada impulso ideal permite modelizar el comportamiento del reactor con un modelo sencillo sin necesidad de considerar la existencia de zonas estancadas. Los parámetros característicos del reactor son el coeficiente de dispersión y el tiempo medio de residencia.
- El coeficiente de dispersión, D , aumenta con el número de Reynolds definido con respecto al diámetro de los promotores de turbulencia. Se ha establecido la siguiente correlación entre los dos parámetros: $D = 7.65 \cdot 10^{-8} \text{ Re}^{0.945}$. Al trabajar de esta forma se engloba en un solo parámetro el efecto del caudal y de los promotores de turbulencia.
- El tiempo medio de residencia disminuye conforme aumenta el caudal, independiente del promotor de turbulencia utilizado.
- Cuando se trabaja con un reactor de dos compartimentos a voltaje total constante el grado de conversión y la energía consumida aumenta con el voltaje aplicado, mientras que el rendimiento eléctrico disminuye con el voltaje aplicado. El voltaje aplicado tiene poca influencia sobre la productividad.
- Cuando se trabaja con un reactor de tres compartimentos a intensidad constante el grado de conversión aumenta, así como la energía consumida, mientras que el

rendimiento eléctrico disminuye con la intensidad aplicada. La intensidad aplicada, al igual que a potencial constante tiene poca influencia sobre la productividad específica.

- El grado de conversión por paso que se alcanza en el reactor electroquímico aumenta con el voltaje aplicado y con la intensidad aplicada.
- Puede concluirse que para el proceso de regeneración de baños agotados de mordentado es conveniente utilizar el reactor electroquímico con tres compartimentos, operando a intensidad constante de 8 A, ya que en estas condiciones la recuperación del cromo hexavalente se realiza en el menor tiempo, puesto que el tiempo teórico t_{100} obtenido es el menor de todos, presenta un buen rendimiento, buena productividad y el consumo específico de energía es bajo.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Smith, W. H. and Foreman, T.; *Separation Science and Technology*, **32** (1997) pp. 669-679
- [2] ElSourougy, M. R., Zaky, E. E., and Aly, H. F.; *Journal of Membrane Science*, **126** (1997) pp. 107-113
- [3] Guddati, S. L., Holsen, T. M., Li, C. C., Selman, J. R., Mandich, N. V.; *Journal of Applied Electrochemistry*, **29** (1999) pp. 1129-1132
- [4] Pérez-Herranz, V., Guiñón, J. L., García-Antón, J.; "Ingeniería Electroquímica". Universidad Politécnica de Valencia. SPUPV-97.897
- [5] Rutherford, A. "Análisis de Reactores". Editorial Alhambra. Madrid. 1973
- [6] González-García, J., Frias, A., Expósito, E., Montiel, V. and Aldaz, A.; *Industrial Engineering Chemical Research*, **39** (2000) pp. 1132-1142
- [7] Benkhelifa, H., Legrand, J., Legemtilhomme, P., Montillet. A.; *Chemical Engineering Science*, **55** (2000) pp. 1871-1882
- [8] Pinheiro-Torres, A., Olivera, F. A. R. and Fortuna, S. P.; *Journal of Food Engineering*, **35** (1998) pp. 147- 163
- [9] Danckwerts, P. V.; *Chemical Engineering Science*, **2** (1953) pp. 1-13
- [10] Fyhr, C., Ian, C., Kemp, R. W.; *Chemical Engineering and Processing*, **38** (1999) pp. 89-94
- [11] Andrade-Lima, R. P. *Minerals Engineering*, **19** (2006) pp 37-47

- [12] Tsamatsoulis. D. and Papayannakos, N.; *Chemical Engineering Science*, **49** (1994) pp. 523-529
- [13] Scott-Fogler. H.,” Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas”. Tercera Edición. Prentice Hall. México (2001)
- [14] Levenspiel, O. “Ingeniería de las Reacciones Químicas”. Tercera Edición. Limusa Wiley. México (2004)
- [15] Hasson, D., Drak, A., Komlos, C., Yang, Q., Semiat, R. ; *Desalination*, **204** (2007) pp.132-144
- [16] Doherty, T., Sunderland, J. G., Roberts, E. P. L. and Pickett, D. J.; *Electrochimica Acta*, **41**(1996) pp. 519-526
- [17] Masly, A. I., Poddubny, N. P., Medveded, A. Z., Zherebilov, A. F.; *Journal of Electrochemical Chemistry*. Article in Press (2006).
- [18] Zhang, T., Wan, T., Wang, J.; *Chemical Engineering and Processing*, **44** (2005) pp. 1221- 1227
- [19] Melo, P. A., Pinto, J. C., Evaristo C., Biscaia, J;. *Chemical Engineering Science*, **56** (2001) pp. 2703- 2713
- [20] González-García, J., Montiel, V. and Aldaz, A.; *Industrial Engineering Chemical Research.*, **37** (1998) pp. 4501-4511
- [21] Fylayson, B. A. “Nonlinear Analysis in Chemical Engineering”. McGraw- Hill; New York. 1980
- [22] Martin, A. D. *Chemical Engineering Science* **55** (2000) pp. 5907-5917

- [23] Villermaux, J., Van Swaajj, W. P. M.; *Chemical. Engineering Science*, **24** (1969) pp. 1097
- [24] Deepak, D. and Gupta, A. K. ; *Journal Environment Health*. **33** (1991) pp. 297-305
- [25] Pérez-Herranz, V., Guiñón, J. L. and García-Antón, J.; *Journal Chemical Engineering Science* **54** (1999) pp 1667-1675
- [26] Pérez-Herranz, V, et al. Chisa 2004: *16th International Congress of Chemical and Process Engineering*, Czech Society of Chemical Engineering, Praga, (2004)
- [27] Tyrtsinov, E. “A bried introduction to numerical analysis”. Ed. Birkhauser Boston (1997)
- [28] Lapicque, F., Storck, A., A. Wragg. “Electrochemical engineering and energy”.Ed. Plenum press. London (1994)
- [29] Trambouze, P., Euze, J. P. “Chemical Reactors from design to operation”. Editions TECHNIP. París (2002)
- [30] D. Van Gauwbergen., J. Baeyens. *Desalination*, **110** (1997) pp. 287-299
- [31] Yang, Q., Drak, A., Hasson, Semiat, R, *Journal of Membrane Science*, Article in press (2007)
- [32] Mandich, N. V. Li, C. C., and Selman, J. R.; *Plating and Surface Finishing*, **84** (1997) pp. 82-90
- [33] Sánchez, E., Mestre, S., Pérez-Herranz, V., Reyes, H., Añó, E.; *Desalination*, **200** (2006) pp. 668-670

- [34] García-Gabaldón, M., Pérez-Herranz, V., García-Antón, J., Guiñón, J. L.; *Separation and Purification Technology*. **45** (2005) pp. 183-191
- [35] Bazan, J. C., and Bisang, J. M.; *Journal of Applied Electrochemistry*, **34** (2004) pp. 501-506

CAPÍTULO VI: CONCLUSIONES

De los estudios sobre la *caracterización de los separadores cerámicos* se puede concluir:

- Al evaluar el efecto de los parámetros estructurales del separador (porosidad y diámetro medio de poro) sobre el transporte de especies a su través, se ha trabajado con separadores de composiciones y presiones de fabricación diferentes. Al aumentar la presión de fabricación de los separadores, se ve disminuida la porosidad y el diámetro medio de poro, mientras que un aumento del porcentaje de almidón en la composición de los separadores conlleva un aumento de ambos parámetros estructurales.
- El factor de conductividad, y por lo tanto la conductividad eléctrica efectiva, disminuyen con el aumento de la presión de fabricación de los separadores cerámicos.
- El factor de conductividad aumenta con el contenido de almidón, a excepción del porcentaje más grande en almidón (20%) para el cual el factor de la conductividad disminuye.
- En general la adición de materia orgánica contribuye a un aumento en la porosidad, y en el factor de conductividad, desde entonces si hay más espacio para el electrolito en el separador, habrá más oportunidades para la conductancia, y un aumento del contenido en almidón debe conducir a un incremento del κ_{ef} y del f_c .
- Se considera que el separador S-0-250 es el mejor, pues presenta un factor de conductividad elevado y el transporte por convección y difusión a su través es despreciable. Además su fabricación es más favorable que la de los separadores fabricados a presiones mayores, que presentan un comportamiento similar frente a la convección y a la difusión, mientras que la resistencia que opone al transporte por migración es mayor. Finalmente este separador presenta una resistencia mecánica muy superior a la de los separadores fabricados con almidón, cuya fragilidad impediría su utilización en la práctica.

De los estudios realizados sobre *el reactor electroquímico de compartimentos separados* se puede extraer las siguientes conclusiones:

- Para cualquiera de los separadores, el grado de conversión y la productividad aumentan con el voltaje aplicado y con la intensidad, pero el rendimiento eléctrico disminuye y la energía específica consumida aumenta de forma considerable. Además se obtienen mejores valores cuando se trabaja a intensidad constante debido a que al operar de esta forma se impone la velocidad global de las reacciones electroquímicas y la activación del electrodo es más rápida que cuando se trabaja a voltaje constante.
- El tiempo teórico necesario para conseguir un grado de conversión del 100% con un rendimiento eléctrico del 100% disminuye al aumentar el voltaje de trabajo o la intensidad. Para este tiempo se consiguen mejores valores de rendimiento eléctrico y consumo energético cuanto menor es el voltaje y la intensidad de trabajo, mientras que el grado de conversión y la productividad son similares.
- El producto $k \cdot a_e$ aumenta con el voltaje aplicado y con la intensidad debido a la mejora del coeficiente de transferencia de materia como consecuencia de los gases formados sobre la superficie de los electrodos. De igual forma, el producto $k \cdot a_e$, disminuye a medida que aumenta la presión de fabricación de los separadores, tanto a potencial como a intensidad constante
- El grado de conversión, el rendimiento eléctrico y la productividad específica disminuyen con la presión de fabricación de los separadores, mientras que la energía consumida aumenta con la presión tanto cuando se trabaja a voltaje constante como a intensidad constante, debido fundamentalmente al aumento de la resistencia eléctrica de los separadores con la presión de fabricación. La disminución de la difusión a través de los separadores debido a la disminución de la porosidad y el tamaño de poro conforme aumenta la presión de fabricación, que repercutiría en un mejor rendimiento general del proceso no compensa el aspecto negativo que supone el aumento de la resistencia eléctrica con la presión de fabricación.

- Por tanto, puede concluirse que para el proceso de regeneración de los baños de mordentado conviene utilizar separadores fabricados a una presión de 250 kg/cm², se debe operar a intensidad constante mejor que a voltaje constante, y es mejor trabajar a densidades de corriente moderadas o bajas, ya que aunque la recuperación del cromo hexavalente sea más lenta, el rendimiento eléctrico es mayor y el consumo específico de energía es considerablemente menor.
- La energía específica consumida evoluciona inversamente al rendimiento eléctrico, ya que en general para todos los separadores, cuanto mayor es el rendimiento eléctrico mayor es la proporción de energía que se invierte en la reacción de interés y por tanto la energía específica consumida es mínima.
- A mayor presión de fabricación y mayor contenido de almidón, los separadores se vuelven más frágiles. A mayor contenido de almidón el rendimiento eléctrico es menor. Esto se debe a la diferencia de espesor entre los separadores. El contenido en almidón disminuye la cantidad de cromo hexavalente recuperado.

Del estudio del reactor electroquímico a escala piloto, se obtienen las siguientes conclusiones:

- Se ha propuesto un modelo matemático basado en el flujo de pistón con dispersión que describe el comportamiento del reactor. Se ha comprobado que la respuesta del reactor depende tanto del modelo que define su comportamiento como del tipo de entrada. El hecho de utilizar los datos reales de la entrada provocada en el reactor en vez de suponer una entrada impulso ideal permite modelizar el comportamiento del reactor con un modelo sencillo sin necesidad de considerar la existencia de zonas estancadas. Los parámetros característicos del reactor son el coeficiente de dispersión y el tiempo medio de residencia.
- El coeficiente de dispersión, D , aumenta con el número de Reynolds definido con respecto al diámetro de los promotores de turbulencia. Se ha establecido la siguiente correlación entre los dos parámetros: $D = 7.65 \cdot 10^{-8} \text{ Re}^{0.945}$. Al trabajar

de esta forma se engloba en un solo parámetro el efecto del caudal y de los promotores de turbulencia.

- El tiempo medio de residencia disminuye conforme aumenta el caudal, independiente del promotor de turbulencia utilizado.
- Cuando se trabaja con un reactor de dos compartimentos a voltaje total constante el grado de conversión y la energía consumida aumenta con el voltaje aplicado, mientras que el rendimiento eléctrico disminuye con el voltaje aplicado. El voltaje aplicado tiene poca influencia sobre la productividad.
- Cuando se trabaja con un reactor de tres compartimentos a intensidad constante a intensidad constante el grado de conversión aumenta y la energía consumida disminuye, mientras que el rendimiento eléctrico disminuye con la intensidad aplicada. La intensidad aplicada, al igual que a potencial constante tiene poca influencia sobre la productividad específica.
- El grado de conversión por paso que se alcanza en el reactor electroquímico aumenta con el voltaje aplicado y con la intensidad aplicada.
- Puede concluirse que para el proceso de regeneración de baños agotados de mordentado es conveniente utilizar el reactor electroquímico con tres compartimentos, operando a intensidad constante de 8 A, ya que en estas condiciones la recuperación del cromo hexavalente se realiza en el menor tiempo, puesto que el tiempo teórico t_{100} obtenido es el menor de todos, presenta un buen rendimiento, buena productividad y el consumo específico de energía es bajo.

LISTA DE SÍMBOLOS

LISTA DE SÍMBOLOS

A	área del separador perpendicular a las líneas de corriente eléctrica
a_e	superficie específica del electrodo
A_e	área del electrodo
C_0	concentración inicial del reactivo
C_{je}	concentración de la especie j en la superficie del electrodo
C_{js}	concentración de la especie j en el seno de la disolución
D_{ax}	velocidad de transporte por difusión
D_{eff}	coeficiente de difusión efectivo
D_j	coeficiente de difusión de la especie j
D	coeficiente de dispersión
dp	diámetro medio de poro del separador cerámico
E	potencial
E	espesor del separador cerámico
E^0	potencial estándar de la reacción de reducción
$E_{ánodo}$	potencial del ánodo
$E_{cátodo}$	potencial del cátodo
E_{eq}	potencial de equilibrio
E_{medio}	potencial medio del separador para un pulso de intensidad aplicado
E_S	energía específica consumida
$E_{separador}$	potencial del separador
F	constante de Faraday (96500 C·mol ⁻¹)
f_c	factor de conductividad del separador cerámico
i	densidad de corriente
I	intensidad de corriente
I_0	densidad de corriente de intercambio
i_L	densidad de corriente límite
k	coeficiente de transferencia de materia
k_0	coeficiente cinético estándar
k_{0D}	coeficiente cinético de la reacción directa
k_{0I}	coeficiente cinético de la reacción inversa
m	número de moles de compuesto formado
M	peso atómico o molecular del compuesto formado

N	número de electrones intercambiados por mol de compuesto de interés
N_j	densidad de flujo molar de la especie j
N_V	flujo volumétrico
P	permeabilidad hidrodinámica
Pe	número de Péclet
P	presión
R	constante de los gases perfectos
Re	número de Reynolds
R_{ca}	resistencia de la disolución situada en el compartimiento anódico
R_{cc}	resistencia de la disolución situada en el compartimiento catódico
R_{media}	resistencia media del separador para un pulso de intensidad aplicado
R_S	resistencia eléctrica del separador cerámico
T	temperatura
T	tiempo
t_c	tiempo crítico para el cual la intensidad aplicada iguala o supera a la intensidad límite
t_j	número de transporte de la especie j
t_{med}	tiempo de residencia medio
t_{100}	tiempo teórico para el cual la carga que atraviesa el reactor coincide con el valor estequiométrico
U	caída de potencial de celda
uL	velocidad de transporte por convección
u_j	movilidad de la especie j en la disolución
V	volumen de la disolución
x	grado de conversión del reactivo
X_S	grado de conversión por paso
z_j	carga iónica de la especie j

Símbolos griegos

α	coeficiente de transferencia de carga
ν	viscosidad cinemática
ω	velocidad angular del electrodo de disco rotatorio

κ	conductividad del electrolito que llena los poros del separador cerámico
ε	porosidad del separador cerámico
β	tortuosidad del separador cerámico
δ	espesor de la capa límite de difusión en las proximidades del electrodo
η_{Ω}	caída ohmica del separador
ϕ	rendimiento eléctrico o farádico
η	productividad específica
κ_{ef}	conductividad eléctrica efectiva del separador cerámico
η_T	sobretensión total
τ	tiempo de residencia
σ	desviación estándar

RESÚMENES

RESUMEN

La Tesis Doctoral “**Estudio de la recuperación de cromo hexavalente mediante un reactor electroquímico de compartimentos separados por separadores cerámicos**” se centra en la posibilidad de recuperación del cromo hexavalente procedente de las disoluciones de mordentado de las industrias de metalizado de plásticos mediante la utilización de un reactor electroquímico de compartimentos separados por separadores cerámicos fabricados a diferente presión y diferente composición de almidón. Con la recuperación de este metal se pretende por una parte, minimizar la contaminación producida en la etapa de mordentado, y por otra parte conseguir un ahorro de materias primas puesto que una vez recuperado este metal podría ser utilizado de nuevo en el proceso de mordentado.

El estudio electroquímico de los baños de mordentado ha permitido analizar las condiciones idóneas de trabajo, tanto a potencial de electrodo constante, como a intensidad constante para los separadores cerámicos ubicados entre los compartimentos del reactor electroquímico. El objetivo es seleccionar aquel separador cerámico cuya resistencia a la migración iónica sea la mínima, pero que a la vez su resistencia a la convección y a la difusión de especies sea la máxima. Mediante el separador cerámico seleccionado se pretende evitar el paso del Cr(VI) hacia el compartimento catódico, donde se reduciría a Cr(III) produciendo un menor rendimiento del proceso.

Con los estudios previos se ha realizado la puesta en marcha del reactor electroquímico de compartimentos separados por separadores cerámicos, donde se ha evaluado el efecto del potencial y la intensidad de trabajo sobre la recuperación del metal sobre las principales “figuras de mérito” del reactor, como son: el grado de conversión, el rendimiento eléctrico, la productividad específica, la energía específica consumida, que se alcanza para un tiempo teórico, t_{100} .

Por último con los estudios del reactor electroquímico a escala piloto, se ha determinado un modelo matemático para la distribución de tiempos de residencia, así como los parámetros de funcionamiento óptimos en nuevas configuraciones utilizando disoluciones reales en la recuperación de cromo hexavalente.

RESUM

La tesi doctoral “Estudi de la recuperació de crom hexavalent mitjançant un reactor electroquímic de compartiments separats per separadors ceràmics” es centra en la possibilitat de recuperar el crom hexavalent procedent de les dissolucions de mordentat de les indústries de metal·litzat de plàstics amb la utilització d’un reactor electroquímic de compartiments separats per separadors ceràmics fabricats a diferent pressió i amb una diferent composició de midó. Amb la recuperació d’aquest metall es pretén per una part minimitzar la contaminació produïda en l’etapa de mordentat i per un altra part aconseguir un estalvi de matèries primeres, ja que una vegada recuperat aquest metall podria ser utilitzar de nou en el procés de mordentat.

L’estudi electroquímic dels banys de mordentat ha permès analitzar les condicions idònies de treball per als separadors ceràmics ubicats entre els compartiments del reactor electroquímic, tant a potencial d’electrode constant, com a intensitat constant. L’objectiu es seleccionar el separador ceràmic que presente una mínima resistència a la migració iònica, però que al mateix temps presente la màxima resistència a la convecció i la difusió d’espècies. Mitjançant el separador ceràmic seleccionat es pretén evitar el pas del Cr (III) cap al compartiment anòdic, on s’oxidaria a Cr (VI) produint un menor rendiment del procés.

Amb els estudis previs, s’ha posat a punt un reactor electroquímic separat per separadors ceràmics, on s’ha avaluat l’efecte del potencial i la intensitat del treball sobre la recuperació del metall format i sobre les principals “figures de mèrit” del reactor, com són: el grau de conversió, el rendiment elèctric, la productivitat específica i l’energia específica a la que s’arriba per a un temps teòric, t_{100} .

Per últim amb els estudis del reactor electroquímic a escala pilot, s’ha determinat un model matemàtic per a la distribució de temps de residència així com els paràmetres de funcionament òptim en noves configuracions, utilitzant dissolucions reials en la recuperació de crom hexavalent.

ABSTRACT

This work, entitled “A study on the recovery of hexavalent chromium by an electrochemical reactor with compartments separated by ceramic separators”, is focused in the possibility of recovering hexavalent chromium from the etching solutions of the plastic metallization industries by using an electrochemical reactor with compartments separated by ceramic separators. These separators were prepared at different pressure and with different starch composition. The recovery of these metals produces a decrease in the environmental pollution beside a save in raw materials, since the metal may be reused in the etching process.

The electrochemical study of the etching baths allows the analysis of the optimum working conditions for the ceramic separators of the electrochemical reactor at constant electrode potential and at constant intensity. The objective is to select the ceramic separator that shows the minimum ionic migration, but that presents the maximum resistance to convection and to diffusion. The selected ceramic separator should avoid the pass of the Cr (VI) towards the cathodic compartment, where the Cr (VI) would be reduced to Cr (III) producing a decrease in the process yield.

The effect of the applied current and the electrode potential on the main “figures of merit” of the electrochemical reactor and on the metal, has been evaluated. The “figures of merit” evaluated are the fractional conversion, the current efficiency, the space-time yield and the specific energy consumed in a theoretical time t_{100} .

Finally with the studies made with the pilot plant electrochemical reactor, a mathematical model for the residence time distribution and to optimize the parameters of the new configuration has been proposed with real solutions in order to recover the hexavalent chromium.