

# -CAPÍTULO 3-

Como se describe en el apartado 1.4 el objetivo de esta Tesis Doctoral es llevar a cabo el estudio comparativo de la recuperación de HCl del efluente residual generado en diferentes etapas del proceso de galvanizado por inmersión en caliente, principalmente de la etapa de decapado, mediante las tecnologías de diálisis (DD, diffusion dialysis o diálisis con membranas de intercambio iónico) y electrodiálisis (ED, electrodialysis) empleando membranas de intercambio iónico. En el presente capítulo se aborda la viabilidad de la separación de HCl de la fase de stripping o reextracción -procedente de aplicar la tecnología de pertracción en emulsión (EPT, emulsion pertraction technology) al efluente objeto de estudiomediante la tecnología de diálisis empleando membranas de intercambio aniónico (Ortiz et al., 2004; Samaniego, 2006; Samaniego et al., 2006; Bringas et al., 2006; Ortiz et al., 2006; Samaniego et al., 2007; Carrera et al., 2009). Así, en la sección 3.1 se define el sistema de separación y se detallan las especies en la que se encuentra el cinc en las condiciones estudiadas; posteriormente en los apartados 3.2 y 3.3 se lleva a cabo el análisis de la viabilidad de la separación de las mezclas HCl y ZnCl<sub>2</sub> a través del estudio de la influencia del tipo de membrana y de las variables de operación, concentración de ácido clorhídrico, metal y composición de la fase de permeado. La evaluación del proceso se realiza a través de la determinación del flujo y de la selectividad de la tecnología a la separación del ácido clorhídrico. Finalmente, en una segunda etapa con el fin de estudiar el comportamiento y los fenómenos de transporte de materia que tienen lugar en el sistema HCl+ZnCl<sub>2</sub> durante el proceso de diálisis con membranas de intercambio iónico, en la sección 3.4 de esta Tesis Doctoral se desarrolla un modelo matemático basado en la teoría disolución-difusión, determinándose el valor de los parámetros de transporte mediante la herramienta de estimación paramétrica del software Aspen Custom Modeler.



## **3.1.** DEFINICIÓN DEL SISTEMA DE SEPARACIÓN

La separación en la tecnología de diálisis con membranas de intercambio iónico depende entre otras variables del tipo de membrana, de la configuración del dializador y de las características de la fase acuosa de permeado. A su vez, estas variables dependen de las especies que conforman la fase acuosa ya que estas pueden competir o interaccionar entre ellas (Luo et al., 2011a, 2013; San Román et al., 2012). En este sentido, en un primer paso, se ha llevado a cabo la definición del sistema de separación que comprende el estudio de las especies que se pueden formar dependiendo de las concentraciones de HCl y cinc existentes en el medio. Posteriormente una vez definidas las especies y su comportamiento frente a cambios de concentración en la fase de alimentación se lleva a cabo la selección del tipo de membrana más adecuada para que el proceso de separación sea lo más eficaz posible. El siguiente paso conlleva el estudio de la configuración del dializador, del modo de operación, caudales, fase permeado, etc., con lo que se evaluará la viabilidad de la recuperación del HCl, es decir la recuperación del producto deseado, y posteriormente la evaluación del flujo y selectividad en la separación.

#### **3.1.1.** Especies aniónicas en la fase acuosa de alimentación

En disoluciones en las que están presentes HCl y determinados cationes metálicos existe tendencia a la formación de complejos aniónicos y catiónicos con el cloro también denominados clorocomplejos. Teóricamente es posible calcular la contribución de la concentración de cada especie a partir de las reacciones estequiométricas de formación metal-ligando en equilibrio (Bogacki *et al.*, 2000; Rodríguez de San Miguel *et al.*, 2000; Wassink *et al.*, 2000; Regel-Rosocka *et al.*, 2001; Bartkowska *et al.*, 2002; Juang *et al.*, 2004; Samaniego, 2006):

$$M^{n+} + iCl^{-} \leftrightarrow MCl_{i}^{n-i}$$
(3.1)

donde  $M^{n+}$  es el metal con valencia  $n^+$ , i el coeficiente estequiométrico (i=1,2,3,4), Cl<sup>-</sup> el ión cloruro y  $MCl_i^{n-i}$  son los complejos aniónicos del metal con cloro. Sin embargo, toda reacción reversible que involucra especies iónicas se desvía del comportamiento ideal debido a los efectos electrostáticos que se producen cuando la disolución contiene cantidades apreciables de sustancias iónicas, esta desviación viene dada por el valor de los coeficientes de actividad. Así, la constante  $\beta_i$  de formación de los complejos aniónicos con cloro expresada termodinámicamente en función de la actividad de cada especie química  $a_i$  (mol L<sup>-1</sup>) se puede escribir como:

$$\beta_{i} = \frac{\left[a_{MC_{i}^{n-i}}\right]}{\left[a_{M^{n+1}}\right]\left[a_{Cl}^{-1}\right]^{i}}$$
(3.2)

Donde la actividad de cada especie química o también denominada "concentración efectiva" de esa especie química en disolución se relaciona con la concentración molar (mol L<sup>-1</sup>), C<sub>i</sub>, a través del coeficiente *de actividad*  $\gamma_i$  según la ecuación (3.3):

$$\gamma_i = \frac{a_i}{C_i} \tag{3.3}$$

Para una disolución ideal (dilución infinita) a 1 atm de presión y a la temperatura de la disolución, el coeficiente de actividad tiende a la unidad y su concentración es igual a la actividad. Para sistemas electrolíticos los modelos de coeficientes de actividad comprenden términos de largo y corto alcance. El término de largo alcance describe qué sucede en disoluciones diluidas donde las especies se encuentran separadas por distancias mucho mayores que las del entorno, es decir menor fuerza iónica en el medio. Entre los modelos empleados para el cálculo del coeficiente de actividad se encuentra el modelo de Debye-Hückel cuya expresión original incluye el término de largo alcance correspondiente a las interacciones iónicas a baja o muy baja fuerza iónica. La fuerza iónica (I, mol kg<sup>-1</sup>) que a su vez mide la concentración de carga eléctrica (iones) que hay en disolución se calcula mediante la ecuación (3.4) (Puigdomenech et al., 1997):

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$$
(3.4)

donde  $C_i$  es la concentración molal (mol  $Kg^{-1}$ ) y  $Z_i$  la carga iónica de cada uno de los iones existentes en la disolución. Por otro lado, el término de interacción de corto alcance describe lo que ocurre en disoluciones concentradas, es decir, las especies se encuentran muy próximas unas a otras lo que implica mayor fuerza iónica. Generalmente este término representa la suma de interacciones ión-ión e iónmolécula.

En esta Tesis Doctoral el cálculo de los coeficientes de actividad en las disoluciones binarias, así como en las mezclas HCl y ZnCl<sub>2</sub> se ha llevado a cabo empleando el software MEDUSA-Hydra chemical equilibrium (en adelante MEDUSA) descrito en el

apartado 2.4.2 del capítulo 2. El software emplea la ecuación de Debye-Hückel -que amplía la expresión logarítmica por medio de la adición de términos lineales dependientes de la fuerza iónica- escrita en función de la concentración molal por Helgeson *et al.* (1981) conocida también en la literatura como "modelo de coeficiente de actividad de Helgeson", que incluye además de las interacciones de largo alcance las interacciones de corto alcance:

$$\log \gamma_{i} = \frac{-Z_{i}^{2} A \sqrt{I}}{(1 + \dot{\alpha} B \sqrt{I})} + (-\log(1 + 0.018I)) + b_{MX}I$$
(3.5)

Donde A y B son constantes físicas en función de la temperatura y de la constante dieléctrica del disolvente cuyas unidades son A (kg<sup>0,5</sup> mol<sup>-1</sup>) y B (kg<sup>0,5</sup> mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>), I es la fuerza iónica de la disolución (mol Kg<sup>-1</sup>),  $\dot{\alpha}$  (cm) representa el diámetro efectivo del ion hidratado en angstroms y b<sub>MX</sub> (kg mol<sup>-1</sup>) es el parámetro que contempla las interacciones de corto alcance. Para  $\dot{\alpha}_{ZnCl_2}$  = 4,16x10<sup>-8</sup> cm a 25,0°C y 1,0 bar, A es igual 0,509 Kg<sup>0,5</sup> mol<sup>-1</sup>, B es igual a 0,32x10<sup>8</sup> Kg<sup>0,5</sup> mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> y b<sub>ZnCl\_2</sub> es igual a 1,45x10<sup>-6</sup> Kg mol<sup>-1</sup>.

#### Distribución de especies cloradas en la fase acuosa de alimentación

Para el caso concreto de sistemas acuosos que contienen mezclas de HCl+ZnCl<sub>2</sub> es posible la formación, dependiendo de la concentración de cada compuesto de partida, de los clorocomplejos ZnCl<sup>+</sup>, ZnCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>3</sub><sup>-</sup> y ZnCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> (Oh *et al.*, 2000; Xu *et al.*, 2009; Luo *et al.*, 2011a, 2013). El cálculo de la concentración de estas especies se ha llevado a cabo utilizando el software MEDUSA. El programa emplea las reacciones de equilibrio metal–ligando siguientes (Oh *et al.*, 2000; Chmielarz y Gnot, 2001; Harris, 2001; Palatý y Žáková, 2006; Samaniego *et al.*, 2006; Xu *et al.*, 2009):

$$Zn^{2+} + Cl^{-} \leftrightarrow ZnCl^{+}$$
(3.6)

$$\operatorname{ZnCl}^+ + \operatorname{Cl}^- \leftrightarrow \operatorname{ZnCl}_2$$
 (3.7)

$$\operatorname{ZnCl}_2 + \operatorname{Cl}^- \leftrightarrow \operatorname{ZnCl}_3^- \tag{3.8}$$

$$\operatorname{ZnCl}_{3}^{-} + \operatorname{Cl}^{-} \leftrightarrow \operatorname{ZnCl}_{4}^{=}$$
(3.9)

Siendo las constantes de formación ( $\beta_i$ ) para cada uno de estos complejos:

$$\beta_1 = \frac{[\text{ZnCl}^+]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{Cl}^-]}$$
(3.10)

$$\beta_2 = \frac{[\text{ZnCl}_2]}{[\text{ZnCl}^+][\text{Cl}^-]} = \frac{[\text{ZnCl}_2]}{\beta_1 [\text{Zn}^{2+}][\text{Cl}^-]^2} \qquad \beta_2' = \beta_2 \beta_1 = \frac{[\text{ZnCl}_2]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{Cl}^-]^2}$$
(3.11)

$$\beta_3 = \frac{[\text{ZnCl}_3^-]}{[\text{ZnCl}_2][\text{Cl}^-]} = \frac{[\text{ZnCl}_3^-]}{\beta'_2[\text{Zn}^{2+}][\text{Cl}^-]^3} \qquad \beta'_3 = \beta_3\beta'_2 = \frac{[\text{ZnCl}_3^-]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{Cl}^-]^3}$$
(3.12)

$$\beta_4 = \frac{[\text{ZnCl}_4^{2-}]}{[\text{ZnCl}_3^{-}][\text{Cl}^{-}]} = \frac{[\text{ZnCl}_4^{2-}]}{\beta_3'[\text{Zn}^{2+}][\text{Cl}^{-}]^4} \qquad \beta_4' = \beta_4 \beta_3' = \frac{[\text{ZnCl}_4^{2-}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{Cl}^{-}]^4} \qquad (3.13)$$

Y los balances totales al cinc  $(C_{T,Zn})$  y al cloro  $(C_{T,Cl})$ :

$$C_{T,Zn} = [Zn^{2^{+}}] + [ZnCl_{2}] + [ZnCl_{3}] + [ZnCl_{4}]$$
(3.14)

$$C_{T,Cl} = [HCl] + [Cl] + [ZnCl^{+}] + 2[ZnCl_{2}] + 3[ZnCl_{3}] + 4[ZnCl_{4}]$$
(3.15)

Teniendo en cuenta que la disociación del HCl es prácticamente completa, su concentración va a ser despreciable; siendo posible utilizar la ecuación (3.16) en lugar de la ecuación (3.15).

$$C_{T,Cl} = [Cl] + [ZnCl^{+}] + 2[ZnCl_{2}] + 3[ZnCl_{3}] + 4[ZnCl_{4}]$$
 (3.16)

La condición de neutralidad de la disolución se describe a través de la ecuación (3.17):

$$[H^{+}]+2[Zn^{2+}]+[ZnCl^{+}]=[Cl^{-}]+[ZnCl_{3}^{-}]+2[ZnCl_{4}^{-}]$$
(3.17)

Para el cálculo de los coeficientes de actividad el software MEDUSA utiliza el modelo termodinámico de Helgeson *et al.* (1981) descrito al comienzo de este apartado (ecuación (3.5)), así como la ecuación (3.3) y (3.4) para el cálculo de los coeficientes de actividad y de la fuerza iónica además del sistema de ecuaciones 3.10-3.14, 3.16 y 3.17.

En relación a los valores de las constantes de formación MEDUSA parte de los valores de las constantes de formación termodinámicas  $\beta_i$  (log $\beta_1$ =0,43, log $\beta_2$ =0,61, log $\beta_3$ =0,50, log $\beta_4$ =0,20, fuerza iónica 0, (Burriel *et al.*, 2006) y recalcula las constantes de formación en función de la fuerza iónica de la disolución. Este cálculo, es imprescindible pues en el sistema se emplean fuerzas iónicas altas que influyen notablemente en el valor de la constante de formación tal y como se describe en numerosos trabajos de la literatura entre los que se encuentran estudios sobre la formación de complejos aniónicos de cinc con cloruro (Aouad *et al.*, 1999; Oh *et al.*,

2000; Palatý y Žáková, 2006; Xu *et al.*, 2009; San Román *et al.*, 2012; Luo *et al.*, 2013). Sin embargo, no existe una homogeneidad en los valores de  $\beta_i$ , debido fundamentalmente a la sensibilidad de este parámetro a la presencia de otros iones, lo cual se puede cuantificar por medio de la fuerza iónica, y su influencia en los coeficientes de actividad (Morris y Short, 1962; Forrest *et al.*, 1969; Barron *et al.*, 1999; Bogacki *et al.*, 2000; Regel-Rosocka *et al.*, 2001, 2003a; Cierpiszewski *et al.*, 2002; Mishonov *et al.*, 2004; Niemczewska *et al.*, 2004). Rodríguez de San Miguel *et al.* (2000) publicaron, en base a una revisión bibliográfica, diferentes valores de las constantes de formación en función de la fuerza iónica. Asimismo, Wassink *et al.* (2000), tras un estudio bibliográfico, recogieron diferentes intervalos de valores de  $\beta_i$  para una misma fuerza iónica.

La distribución de clorocomplejos de cinc en medio HCl se ha realizado en base a los rangos de concentración de HCl y ZnCl<sub>2</sub> obtenidos en la fase de stripping del proceso EPT aplicado a los efluentes residuales procedentes del proceso de galvanizado en caliente. En el caso del ZnCl<sub>2</sub> se ha trabajado con concentraciones de 0,1, 0,25, 0,5, 0,75 y 1,0 kmol m<sup>-3</sup> y para el HCl de 0,1, 0,5, 1,0 y 2,0 y 3,0 kmol m<sup>-3</sup>. Los resultados obtenidos al aplicar el programa MEDUSA a los rangos de concentración seleccionados se muestran en las Figuras 3.1 y 3.2. En la Figura 3.1 se muestra la distribución de las especies aniónicas y de las especies catiónicas (en %) para cada concentración inicial de ZnCl<sub>2</sub> en función de las diferentes concentraciones iniciales de HCl. En ambos casos se ha considerado la especie neutra, ZnCl<sub>2</sub>, junto a las especies catiónicas.



Figura 3.1. % de clorocomplejos catiónicos (y especie neutra) y aniónicos de cinc en la disolución de alimentación para diferentes concentraciones iniciales de ZnCl<sub>2</sub> frente a la concentración inicial de HCl.

La Figura 3.1 muestra como a medida que aumentan las concentraciones iniciales de  $ZnCl_2$  en todo el rango de concentraciones estudiado y para concentraciones de HCl menores de 1,0 kmol m<sup>-3</sup> (entendiendo en todas las connotaciones  $\leq$ 1,0 kmol m<sup>-3</sup>) el porcentaje de especies catiónicas disminuye de un 100,0% (Figura 3.1a) hasta un 75,0% (Figura 3.1e) cuando la concentración inicial de HCl es 0,1 kmol m<sup>-3</sup> y de un 70,0% (Figura 3.1a) a un 55,0% (Figura 3.1e) para una concentración inicial de HCl 1,0 kmol m<sup>-3</sup>. Sin embargo, se observa una tendencia opuesta cuando se

emplean concentraciones de HCl mayores de 2,0 kmol m<sup>-3</sup> (entendiendo en todas las connotaciones  $\geq 2.0$  kmol m<sup>-3</sup>): la concentración de las especies catiónicas aumenta de un 25.0% (Figura 3.1a) a un 35.0% (Figura 3.1e) para una concentración inicial de HCl 2.0 kmol m<sup>-3</sup> y de un 2.0% (Figura 3.1a) hasta un 15.0% (Figura 3.1e) para una concentración inicial de HCl 3,0 kmol m<sup>-3</sup>. En el caso de las especies aniónicas se observa lógicamente la tendencia contraria. En términos generales las especies catiónicas y aniónicas se relacionan con la concentración inicial de HCl; para concentraciones de HCl menores de 1,0 kmol m<sup>-3</sup> las especies mayoritarias son las catiónicas (>55,0%), aumentando estas a medida que disminuye la concentración inicial de HCl y ZnCl<sub>2</sub>. Para concentraciones iniciales de 1,0<[HCl]<sub>0</sub><2,0 kmol m<sup>-3</sup> y el rango de concentraciones iniciales de  $0,1 \le [ZnCl_2]_0 \le 1,0$  kmol m<sup>-3</sup> se produce un cambio en el rango de la tendencia. Para concentraciones iniciales de HCl mayores de 2,0 kmol  $m^{-3}$  las especies mayoritarias son las aniónicas (>65,0%) aumentando estas a medida que aumenta la concentración inicial de HCl y disminuye la concentración de ZnCl<sub>2</sub>, así suponen más de un 95,0% para una concentración de HCl de 3,0 kmol m<sup>-3</sup> y ZnCl<sub>2</sub> igual a 0,1 kmol m<sup>-3</sup>. Estos resultados se explican por el hecho de que las especies catiónicas necesitan menos cloros que los clorocomplejos aniónicos, además de por la influencia que ejercen las constantes de formación.

Una visión global de la influencia de la concentración inicial de HCl y cinc sobre el porcentaje de especies catiónicas y aniónicas descrita en relación a la Figura 3.1 se puede observar en la Figura 3.2. La Figura 3.2 contiene todos los resultados mostrados en la Figura 3.1(a-e) lo que permite una lectura integral de los mismos, es decir el conocimiento de las especies aniónicas y catiónicas dominantes en función de las concentraciones iniciales de HCl y cinc.



Figura 3.2. % de clorocomplejos catiónicos (y especie neutra) y aniónicos de cinc en la disolución de alimentación para diferentes concentraciones iniciales de ZnCl<sub>2</sub> frente a la concentración inicial de HCl.

115

Finalmente se ha determinado dentro de la relación de las especies aniónicas y catiónicas descrita en la Figura 3.1 que especies concretas conforman estos resultados. Así en la Figura 3.3 a modo de ejemplo se han representado los resultados obtenidos para las concentraciones intermedias iniciales de  $ZnCl_2$  0,1-0,5-1,0 kmol m<sup>-3</sup> en todo el rango de concentraciones iniciales de HCl, de 0,1 hasta 3,0 kmol m<sup>-3</sup>. La relación de especies para el resto de concentraciones iniciales de  $ZnCl_2$  0,25-0,75 kmol m<sup>-3</sup> se muestran en la Figura A2.1 del Anexo 2.



Figura 3.3. % de cada clorocomplejo de cinc catiónico, neutro y aniónico en la disolución de alimentación para diferentes concentraciones iniciales de ZnCl<sub>2</sub> frente a la concentración inicial de HCl.

En la Figura 3.3 se observa como para concentraciones iniciales de HCl menores de 1,0 kmol m<sup>-3</sup> el cinc catiónico  $Zn^{+2}$  es la especie catiónica predominante y para concentraciones de HCl mayores que 2,0 kmol m<sup>-3</sup> predomina el complejo  $ZnCl_4^{2^-}$ ; la concentración de este último aumenta desde más del 70,0% (Figura 3.2.c), hasta un 85,0% (Figura 3.1a) para una concentración inicial de HCl de 3,0 kmol m<sup>-3</sup>. Por otro lado, para concentraciones de HCl menores de 1,0 kmol m<sup>-3</sup> el porcentaje de  $Zn^{+2}$  es de un 50,0% (Figura 3.2.c) alcanzando un 80,0% (Figura 3.1a) cuando se emplea 0,1 kmol m<sup>-3</sup> de HCl.

La distribución de los clorocomplejos de cinc obtenidos para los rangos de trabajo analizados está en consonancia con la literatura. En la Tabla 3.1 se muestra un resumen de trabajos relacionados identificando la fase acuosa de alimentación de partida, así como el % de cada clorocomplejo formado.

Autor	Alimentación (kmol m <sup>-3</sup> )		Clorocomplejos de cinc (II)			
Autor	Zn <sup>+2</sup>	CI <sup>-</sup> /HCI	ZnCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	ZnCl <sub>3</sub>	ZnCl <sub>2</sub>	$\mathbf{ZnCl}^{+}$
Regel-Rosocka et al., 2001	0,10	5,0/0,6-3,6	90,0%	bajo %	-	-
Cierpiszcewski et al., 2002	0,008	5,0/_	92,0%	7,0%	-	-
Regel-Rosocka <i>et al.,</i> 2003a, b	0,80	2,0-5,0/3,0	(50,0-80,0)%	(15,0-10,0)%	(10,0-5,0)%	-
Mishonov et al., 2004	0,90	5,2/0,5-2,3	78,0%	11,0%	6,0%	5,0%
Niemczewska et al., 2004	0,30	5,0/_	92,0%	8,0%	0,0%	-
	0,08	5,0/2,5	94,0%	6,0%	-	-
Miesiac	0,08	3,4/2,5	54,0%	34,0%	10,0%	2,0%
et al., 2004	0,31	5,0/2,5	92,0%	8,0%	-	-
	0,31	3,8/2,5	49,0%	36,0%	12,0%	3,0%

Tabla 3.1. Distribución de clorocomplejos de cinc en disoluciones de HCl estudiadas en la bibliografía.

Como se observa en la Tabla 3.1, para altas concentraciones de cloruros (~5,0 mol L<sup>-1</sup>) la especie predominante es  $2nCl_4^{2-}$ , en torno a un 90,0%, mientras que para concentraciones moderadas (~3,5 mol L<sup>-1</sup>), el porcentaje de esta especie disminuye, (~50,0%) cobrando importancia la presencia de  $2nCl_3^{-1}$  con un porcentaje en torno al 35,0% de la distribución total. Estos valores coinciden con los obtenidos en esta Tesis Doctoral, así para concentraciones similares a las de los trabajos expuestos en la Tabla 3.1, por ejemplo, cuando se emplea 1,0 kmol m<sup>-3</sup> de  $2nCl_2$  y 3,0 kmol m<sup>-3</sup> de HCl (5,0 kmol m<sup>-3</sup> de Cl<sup>-</sup>) el porcentaje de  $2nCl_4^{2-}$  es de un 75,0% y el de  $2nCl_3^{-1}$  es de un 10,0%, tal y como describen Regel-Rosocka *et al.* (2003a, b) y Mishonov *et al.* (2004).

## Cálculo de la concentración de cloruros en la fase acuosa de alimentación

Además de la distribución de los clorocomplejos de cinc y su distribución en función de la concentración resulta determinante conocer la concentración de iones Cl<sup>-</sup>, dado que se trata del ión de interés en el medio y que junto con los H<sup>+</sup> forman el HCl, compuesto objeto de recuperación. La concentración de Cl<sup>-</sup> que se obtiene durante la resolución del sistema de ecuaciones 3.3, 3.4, 3.5, 3.10-3.14, 3.16 y 3.17 mediante el software MEDUSA, empleado en el cálculo de las especies, se muestra en la Figura 3.4 frente a la concentración de HCl inicial para diferentes concentraciones iniciales de ZnCl<sub>2</sub>.



Figura 3.4. Evolución de la concentración de Cl<sup>-</sup> libre frente a la concentración inicial de HCl para diferentes concentraciones iniciales de ZnCl<sub>2</sub> de la fase de alimentación.

Como se observa en la Figura 3.4 la concentración de Cl<sup>-</sup> libre aumenta con la concentración inicial de HCl. Con respecto a la influencia de la concentración inicial de ZnCl<sub>2</sub> su comportamiento está diferenciado para concentraciones iniciales de HCl menores y mayores de 1,0 kmol m<sup>-3</sup>. Estos resultados se corresponden con la distribución de especies analizada en las Figuras 3.1-3.3. Así, para concentraciones iniciales de HCl inferiores a 1,0 kmol m<sup>-3</sup> la concentración de Cl<sup>-</sup> aumenta a medida que aumenta la concentración inicial de ZnCl<sub>2</sub>; de 0,4 kmol m<sup>-3</sup> trabajando con 0,1 kmol m<sup>-3</sup> de ZnCl<sub>2</sub> hasta 0,9 kmol m<sup>-3</sup> cuando se emplea 1,0 kmol m<sup>-3</sup> de ZnCl<sub>2</sub> para una concentración de HCl inicial de 0,1 kmol m<sup>-3</sup>. Este rango de concentraciones coincide con el rango donde predominan las especies catiónicas, lo que implica un número de iones cloruro libre mayor, dado el menor grado de cloración de estas. Esto es debido a que la concentración tanto de cloruros procedentes del ZnCl<sub>2</sub> como de HCl inicial es lo suficientemente baja como para que se puedan formar especies

aniónicas ya que por cada átomo de cinc se necesitan 3 y 4 cloruros dependiendo del clorocomplejo que se forme. Para concentraciones superiores a 1,0 kmol m<sup>-3</sup> de HCl, a pesar de ser una zona donde el porcentaje de especies aniónicas es mayor, la concentración de Cl<sup>-</sup> aumenta con la disminución de la concentración inicial de ZnCl<sub>2</sub> dadas las altas concentraciones de ácido en proporción con el cinc inicial; así la concentración de cloruros aumenta hasta 1,6 kmol m<sup>-3</sup> cuando la concentración de ZnCl<sub>2</sub> es de 1,0 kmol m<sup>-3</sup> y hasta 2,8 kmol m<sup>-3</sup> cuando la concentración de ZnCl<sub>2</sub> es 0,1 kmol m<sup>-3</sup> y la inicial de HCl es 3,0 kmol m<sup>-3</sup>.

# **3.1.2.** Selección del tipo de membrana y configuración del dializador

#### Selección del tipo de membrana

Como se describe en el apartado 1.3.1 del capítulo 1 de esta Tesis Doctoral las características de las membranas son clave para el desarrollo de procesos basados en tecnologías de membrana, ya que determinan la eficacia del proceso así como la viabilidad económica (Kim et al., 2013). En la Tabla 3.2 se muestran las principales membranas homopolares de intercambio aniónico comercialmente disponibles (5 casas comerciales) para procesos de diálisis, así como sus características principales (Osada y Nakagawa, 1992; Ersoz et al., 2001; Xu, 2005; Długołęcki et al., 2008; Escobar y Schäfer, 2010; Luo et al., 2011b). La razón de analizar sólo membranas de intercambio aniónico se ha justificado en el apartado 1.3.2 de esta Tesis Doctoral. Estas membranas tienen espesores que van desde 0,08 mm en el caso de la membrana Fumasep FAD (Fuma-Tech GmbH) hasta 2,25 mm de la membrana Selemion DSV (Asahi Glass Col. Ltd). La capacidad de intercambio se encuentra entre 4,5-5,5 eq Kg<sup>-1</sup> de la membrana Selemion DSV hasta los 1,5 eq Kg<sup>-1</sup> de las membranas Fumasep FAD (Fuma-Tech GmbH) y Neosepta AFX (Tokuyama Soda Co. Ltd). Por término general la matriz suele estar constituida por polímeros tipo polisulfonas o poliestirenos, el grupo funcional amino y el ión de intercambio Cl.

Casa comercial	Membrana	Espesor (mm)	Capacidad de intercambio (eq Kg <sup>-1</sup> )	Resistencia (Ω cm²)	Material (matriz polimérica)	Grupo funcional fijo	lón de intercambio	Estuctura física
Asahi Chemical Industry Co.	Aciplex A221	0,17-0,19	-	1,4-1,7	-	-	-	-
Asahi Glass Col. Ltd	Selemion DSV	0,12-2,5	4,5-5,5	1,1	Polisulfona	$-NR_3^+$	-	Homogénea
Fuma-Tech GmbH	Fumasep FAD	0,08-0,10	>1,5	<0,8		Mezcla de grupos débiles y fuertes	-	Homogénea
Gelman Sciences	SB-6407	0,15	2,1-2,5	0,3-1,2	Polisulfona	-N⁺(CH₃)₃Br⁻ -N(R)₃⁺	Cl	Homogénea
	Neosepta AFN	0,15-0,18	2,0-3,5	0,2-1,0	Poliestireno	-N(R)3 <sup>+</sup>	-	Homogénea (reforzada)
Tokuyama Soda Co. Ltd	Neosepta AFX	0,14-0,17	1,5-2,0	0,7-1,5	Poliestireno y Co-divinilbenceno	-	Cl	Homogénea
co. Eta	Neosepta AMH	2,25-0,26	1,3-1,5	11,0-13,0	Poliestireno y Co-divinilbenceno	-NC <sub>7</sub> H <sub>7</sub>	-	Heterogénea
	DF120	0,32-0,34	1,96 mmol/g	3,0	QPPO <sup>a</sup>	-N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Br <sup>-</sup>	-	-
Tianwei Membrane Co. Ltd	DF120-I	0,20-0,23	1,9-2,2	1,5-2,1	Poli bromados (óxido de 2,6-dimetil- 1,4-fenileno)	-	-	-
	DF120-III	0,20-0,23	1,7-1,9	3,5-4,0	Poli bromados (óxido de 2,6-dimetil- 1,4-fenileno)	-	-	-
	9010	0,13	0,92 meql/g		QPPO <sup>a</sup> -SIO <sub>2</sub> <sup>b</sup> y fibras	-	-	-

Tabla 3.2. Características de las principales membranas de intercambio iónico comercialmente disponibles para procesos de diálisis

<sup>a</sup>Poli(2,6 Dimetil Oxifenileno) cuaternizado <sup>b</sup>Sílice

Tecnología de diálisis con membranas de intercambio iónico

A pesar de las marcadas diferencias entre las membranas comerciales la selección de una u otra para una aplicación concreta está basada en la investigación previa existente. Por ello, para seleccionar la membrana de intercambio aniónico a emplear en la tecnología de diálisis con el objetivo de llevar a cabo la separación de HCl de las mezclas HCl+ZnCl<sub>2</sub> se ha realizado un análisis de la literatura en relación al tipo de membranas sintéticas y comerciales empleadas, así como de las condiciones de trabajo y de los principales resultados obtenidos cuando se utilizan estas mezclas o mezclas de sales similares. Este estudio se encuentra detallado en la Tabla 3.3.

Como se puede observar en la Tabla 3.3 los estudios realizados con membranas sintéticas se aplican generalmente a disoluciones de HCl y sales de hierro (Luo et al., 2010; Wu et al., 2010; Luo et al., 2013; Wang et al., 2013; Wu et al., 2013; Cheng et al., 2014; Mao et al., 2014; Sun et al., 2014; Pan et al., 2015) y en menor medida a otro tipo de sales tales como CuCl<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub>, NaCl y MgCl<sub>2</sub> (Stachera et al.,1998; Stachera y Childs, 2001; Luo et al., 2011a; Luo et al., 2013; Wang et al., 2013). Cabe destacar que el hierro no forma clorocomplejos aniónicos, por lo que la separación mediante diálisis con membranas de intercambio aniónico tiene menor dificultad. Estas membranas están compuestas principalmente por polióxidos de fenileno (PPO), óxidos de silicio (SiO<sub>2</sub>) y alcoholes polivinílicos (PVA). En relación al empleo de membranas comerciales, la más utilizada en la separación de HCl de sales con el anión Cl<sup>-</sup>es la membrana Neosepta-AFN para sales tanto de hierro (Palatý y Žáková, 2000; Palatý y Bendová, 2009a; Xu et al., 2009; Mao et al., 2014) como de niquel (Palatý y Žáková, 2007) y excepcionalmente de cinc (Oh et al., 2000; Palatý y Žáková, 2006). En el caso del hierro, como se ha mencionado, y del niquel no se forman especies aniónicas, situación diferente a la que ocurre cuando hay cinc en la disolución, por lo que la viabilidad de la separación está garantizada. Los estudios encontrados en la literatura relativos a la separación de mezclas de HCl y sales de cinc son más escasos y los que existen trabajan con rangos de concentraciones donde la formación de las especies catiónicas es mayoritaria frente a las aniónicas, por lo que no compiten con los iones cloruro durante el proceso de separación de HCl mediante dialisis con membranas de intercambio iónico.

## Tabla 3.3. Estudios bibliográficos sobre la recuperación de HCl de mezclas con sales metálicas mediante la tecnología de diálisis con membranas de intercambio iónico.

Membrana		Membrana	Condiciones de trabaie	Posultados	Poforoncia
Casa comercial	Тіро	Características	condiciones de trabajo	Resultatios	Referencia
Sintética	Aniónica	Nanofibras híbridas de QPPO <sup>ª</sup> –SiO2 <sup>b</sup> Área efectiva de membrana=5,0 cm <sup>2</sup>	Alimentación: [HCl]=1,0 mol L <sup>-1</sup> +[FeCl <sub>2</sub> ]=0,225 mol L <sup>-1</sup> Permeado: Agua	Permeabilidad (U) U <sub>HCI</sub> =0,053 m h <sup>-1</sup> Selectividad (S) S=68,05	Pan <i>et al.,</i> 2015
Sintética	Aniónica	Membrana híbrida de PVA <sup>c</sup> -EPTAC <sup>d</sup> Área efectiva de membrana=5,7 cm <sup>2</sup>	Alimentación: [HCl]=0,81 mol L <sup>-1</sup> +[FeCl <sub>2</sub> ]=0,18 mol L <sup>-1</sup> Permeado: Agua	$\label{eq:Hermeabilidad} \begin{split} & \text{Permeabilidad} \\ & \text{U}_{\text{HCI}} = 0,0011 \text{-} 0,018 \text{ m h}^{-1} \\ & \text{Selectividad} \\ & \text{S} = 18,5\text{-} 21,0 \end{split}$	Cheng <i>et al.,</i> 2014
Tianwei Membrane Co. Ltd y Sintética	Aniónica	Comercial: DF-120 y 9010 Sintética: QPPO <sup>a</sup> -PVA <sup>c</sup> (20,0%PVA) y QPPO <sup>a</sup> -PVA <sup>c</sup> (40,0%PVA) Área efectiva de membrana=6,15 cm <sup>2</sup>	Alimentación: [HCl]=1,0 mol L <sup>-1</sup> +[FeCl <sub>2</sub> ]=0,25 mol L <sup>-1</sup> Permeado: Agua	$\label{eq:membranes} \begin{array}{l} \mbox{Membranes comerciales} \\ \mbox{Permeabilidad} \\ \mbox{U}_{HCl1} = 0,006 - 0,010 \mbox{ m}^{-1} \\ \mbox{U}_{HCl2} = 0,040 - 0,0062 \mbox{ m}^{-1} \\ \mbox{Selectividad} \\ \mbox{S}_1 = 13,9 - 15,5 \\ \mbox{Membranes sintéticas} \\ \mbox{Permeabilidad} \\ \mbox{U}_{HCl1} = 0,016 - 0,024 \mbox{ m}^{-1} \\ \mbox{U}_{HCl2} = 0,0094 - 0,0104 \mbox{ m}^{-1} \\ \mbox{Selectividad} \\ \mbox{S}_1 = 33,2 - 47,6 \\ \end{array}$	Mao <i>et al.,</i> 2014
Sintética	Aniónica	Membrana híbrida porosa de BPPO <sup>e</sup> Área efectiva de membrana=6,15 cm <sup>2</sup>	Alimentación: [HCl]=1,0 mol L <sup>-1</sup> +[FeCl <sub>2</sub> ]=0,25 mol L <sup>-1</sup> Permeado: Agua	$\label{eq:Permeabilidad} \begin{array}{l} \textbf{Permeabilidad} \\ \textbf{U}_{\text{HCI}} = 0,020 \text{-} 0,025 \text{ m h}^{\text{-}1} \\ \textbf{Selectividad} \\ \textbf{S}_1 = 45,5 \end{array}$	Sun <i>et al.,</i> 2014

Tabla 3.3. Estudios bibliográficos sobre la recuperación de HCl de mezclas con sales metálicas mediante la tecnología de diálisis con membranas de
intercambio iónico (continuación).

Membrana			Condiciones de trabajo	Pocultados	Poforoncia
Casa comercial	Тіро	Características	Condiciones de trabajo	Resultatios	Referencia
Sintética	Aniónica y catiónica	Membrana de PECs <sup>f</sup> -PVA <sup>c</sup> Área efectiva de membrana=6,15 cm <sup>2</sup>	Alimentación: [HCl]=1,0 mol L <sup>-1</sup> +[FeCl <sub>2</sub> ]=0,25 mol L <sup>-1</sup> [NaOH]=1,0 mol L <sup>-1</sup> +[Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ]=0,1 mol L <sup>-1</sup> Permeado: Agua	$\label{eq:2.1} \begin{array}{l} \mbox{Permeabilidad} \\ U_{HCI} = 0,013 \mbox{ m } h^{-1} \\ U_{OH} = 0,014 \cdot 0,019 \mbox{ m } h^{-1} \\ \mbox{Selectividad} \\ S_{HCI/FeCI_2} = 89,9 \\ S_{NaOH/Na_2 SO_4} = 8,6 \cdot 22,4 \end{array}$	Wang <i>et al.,</i> 2013
Sintética	Aniónica	Membrana híbrida orgánica- inorgánica de (PPO <sup>®</sup> )	Alimentación: $[HCl]=1,2 \mod L^{-1}+[NaCl]=0,6 \mod L^{-1}$ $[HCl]=1,2 \mod L^{-1}+[FeCl_2]=0,3 \mod L^{-1}$ $[HCl]=1,2 \mod L^{-1}+[NiCl_2]=0,3 \mod L^{-1}$ $[HCl]=mol \ L^{-1}+[CuCl_2]=0,3 \mod L^{-1}$ $[HCl]=1,2 \mod L^{-1}+[ZnCl_2]=0,3 \mod L^{-1}$ $[HCl]=1,2 \mod L^{-1}+[AlCl_3]=0,2 \mod h^{-1}$ Permeado: Agua	$\label{eq:spherical_states} \begin{array}{l} \mbox{Permeabilidad} \\ U_{Cl^-}(NaCl) = 0,0057 \mbox{ m} \mbox{ h}^{-1} \\ U_{Cl^-}(FeCl_2) = 0,011 \mbox{ m} \mbox{ h}^{-1} \\ U_{Cl^-}(NiCl_2) = 0,009 \mbox{ m} \mbox{ h}^{-1} \\ U_{Cl^-}(CuCl_2) = 0,022 \mbox{ m} \mbox{ h}^{-1} \\ U_{Cl^-}(ZnCl_2) = 0,0012 \mbox{ m} \mbox{ h}^{-1} \\ U_{Cl^-}(AlCl_3) = 0,0072 \mbox{ m} \mbox{ h}^{-1} \end{array}$	Luo <i>et al.,</i> 2013
Sintética	Aniónica	Membrana híbrida de QPPO <sup>3</sup> -PVA <sup>c</sup> Área efectiva de membrana=6,15 cm <sup>2</sup>	Alimentación: [HCl]=1,0 mol L <sup>-1</sup> +[FeCl <sub>2</sub> ]=0,25 m h <sup>-1</sup> Permeado: Agua	Permeabilidad U <sub>HCI</sub> =0,021-0,049 m h <sup>-1</sup> Selectividad S=44,0	Wu et al., 2013
Sintética	Aniónica	Membrana híbrida orgánica- inorgánica de PPO <sup>g</sup> Área efectiva de membrana=6,0 cm <sup>2</sup>	Alimentación: [HCl]=12,0 mol L <sup>·1</sup> +[NaCl]=0,6 m h <sup>·1</sup> Permeado: Agua	Permeabilidad $U_{C1}$ -= 0,0057 m h <sup>-1</sup>	Luo <i>et al.,</i> 2011a

Capítulo 3

intercambio iónico (continuación).					
Membrana		Membrana	Condicionas	Posultados	Poforoncia
Casa comercial	Тіро	Características	Condiciones	Resultatos	Referencia
Sintética	Aniónica	Membrana híbrida de PVA <sup>c</sup> y copolímero de silicio multi-alcoxi Área efectiva de membrana=0,196 cm <sup>2</sup>	<b>Alimentación:</b> [HCl]=30,9 g L <sup>-1</sup> + [FeCl <sub>2</sub> ]=26,03 g L <sup>-1</sup> <b>Permeado:</b> Agua	Permeabilidad $U_{HCI}$ (m h <sup>-1</sup> ): aumenta con Tª $U_{Fe}$ (m h <sup>-1</sup> ): aumenta con TªSelectividadS=12,1-35,7	Wu et al., 2010
Sintética	Aniónica	Membrana híbrida de PPO <sup>d</sup> –SiO <sub>2</sub> <sup>b</sup> Área efectiva de membrana=18,0 cm <sup>2</sup>	Alimentación: [HCl]=1,28 mol L <sup>-1</sup> +[FeCl <sub>2</sub> ]=0,22 mol L <sup>-1</sup> Permeado: Agua	Permeabilidad U <sub>HCI</sub> (m h <sup>-1</sup> ): aumenta con Tª U <sub>Fe</sub> (m h <sup>-1</sup> ): aumenta con Tª Selectividad S=41,0	Luo <i>et al.,</i> 2010
Tianwei Membrane Co. Ltd	Aniónica	DF120 Área efectiva de membrana=800,0 cm <sup>2</sup>	Alimentación: [HCl]=3,1 mol L <sup>-1</sup> +[Fe]=1,58 mol L <sup>-1</sup> [HCl]=3,0 mol L <sup>-1</sup> +[Fe]=2,70 mol L <sup>-1</sup> +Zn]= 0,07 mol L <sup>-1</sup> Permeado: Agua	Cantidad recuperada (R) HCl+Fe R <sub>HCl</sub> =54,0-82,0% R <sub>Fe</sub> =8,5-16,0% HCl+Fe+Zn R <sub>HCl</sub> =88,0%	Xu et al., 2009

### Tabla 3.3. Estudios bibliográficos sobre la recuperación de HCl de mezclas con sales metálicas mediante la tecnología de diálisis con membranas de

R<sub>Fe</sub>=11,0-23,0% R<sub>zn</sub>=56,0% Tokuyama Alimentación: Permeabilidad Neosepta-AFN Palatý y [HCl]=0,2-3,0 mol L<sup>-1</sup>+[FeCl<sub>2</sub>]=0,1-1,0 mol L<sup>-1</sup> Soda Aniónica U<sub>HCI</sub>=0,0036-0,0108 m h<sup>-1</sup> Área efectiva de membrana=62,2 cm<sup>2</sup> Bendová, 2009a  $U_{Fe}=3,6x10^{-5}-2,8x10^{-4} \text{ m h}^{-1}$ 

Permeado: Agua

Co. Ltd

## Tabla 3.3. Estudios bibliográficos sobre la recuperación de HCl de mezclas con sales metálicas mediante la tecnología de diálisis con membranas de intercambio iónico (continuación).

Membrana		/lembrana	Condicionas de trabaio	Posultados	Poforoncia
Casa comercial	Тіро	Características	condiciones de trabajo	Resultatios	Referencia
Tokuyama Soda Co. Ltd	Aniónica	Neosepta-AFN Área efectiva de membrana=62,2 cm <sup>2</sup>	Alimentación: [HCl]=0,2-3,0 mol L <sup>-1</sup> +[NiCl <sub>2</sub> ]=0,1-1,0 mol L <sup>-1</sup> Permeado: Agua	$\begin{array}{l} \textbf{Permeabilidad} \\ \textbf{U}_{H} {=} 0,0036 {-} 0,0108 \text{ m h}^{\text{-}1} \\ \textbf{U}_{N} {=} 7,2 x {10}^{\text{-}5} {-} 2,2 x {10}^{\text{-}5} \text{ m h}^{\text{-}1} \end{array}$	Palatý y Žáková, 2007
Tokuyama Soda Co. Ltd	Aniónica	Neosepta-AFN Área efectiva de membrana=62,2 cm <sup>2</sup>	<b>Alimentación:</b> [HCl]=0,2-3,0 mol L <sup>-1</sup> +[ZnCl <sub>2</sub> ]= 0,1-1,0 mol L <sup>-1</sup> <b>Permeado:</b> Agua	No aportan valores de coeficientes de transporte	Palatý y Žáková, 2006
Sintética	Aniónica	Membrana porosa de (P4VP <sup>h</sup> - DVB <sup>i</sup> ) Área efectiva de membrana= 3,14 cm <sup>2</sup>	Alimentación: [HCl]= 1,0 mol L <sup>-1</sup> +[NaCl]=0,5 mol L <sup>-1</sup> +[MgCl <sub>2</sub> ]=0,5 mol L <sup>-1</sup> Permeado: Agua	$\begin{tabular}{lllllllllllllllllllllllllllllllllll$	Stachera y Childs, 2001
Tokuyama Soda Co. Ltd	Aniónica	NEOSEPTA-AFN Área efectiva de membrana=62,2 cm²	Alimentación: [HCl]= 0,27-3,48 mol L <sup>-1</sup> +[FeCl <sub>2</sub> ]=0,17-1,66 mol L <sup>-1</sup> Permeado: Agua	<b>Permeabilidad</b> U <sub>Cl</sub> -=0,0018-0,0086 m h <sup>-1</sup>	Palatý y Žáková, 2000

### Tabla 3.3. Estudios bibliográficos sobre la recuperación de HCl de mezclas con sales metálicas mediante la tecnología de diálisis con membranas de intercambio iónico (continuación).

	I	Membrana	Condicionos do trabajo	Posultados	Poforoncia
Casa comercial	Тіро	Características		Resultatios	Referencia
Tokuyama Soda Co. Ltd	Aniónica	NEOSEPTA-AFN Área efectiva de membrana=200 cm²	Alimentación: $[HCl]=4,57 \text{ mol } L^{-1}+[ZnCl_2]=0,06 \text{ mol } L^{-1}$ $[HCl]=4,57 \text{ mol } L^{-1}+[FeCl_2]=0,26 \text{ mol } L^{-1}$ $[HCl]=4,57 \text{ mol } L^{-1}+[NiCl_2]=0,06 \text{ mol } L^{-1}$ Permeado: Agua	$\label{eq:resonance} \begin{array}{l} \mbox{Permeabilidad} \\ \mbox{$HC +Zn^{-}$} \\ \mbox{$U_{Hc }=4,99\times10^{-3}$ m h^{-1}$} \\ \mbox{$U_{zn}=2,08\times10^{-3}$ m h^{-1}$} \\ \mbox{$HC +Fe$} \\ \mbox{$U_{Hc }=4,99\times10^{-3}$ m h^{-1}$} \\ \mbox{$U_{Fe}=5,15\times10^{-5}$ m h^{-1}$} \\ \mbox{$HC +Ni$} \\ \mbox{$U_{Hc }=4,99\times10^{-3}$ m h^{-1}$} \\ \mbox{$U_{Hc }=4,95\times10^{-5}$ m h^{-1}$} \end{array}$	Oh <i>et al.,</i> 2000
Sintética	Aniónica	Membrana microporosa de P4VP <sup>h</sup> - DVB <sup>i</sup> Área efectiva de membrana=3,14 cm <sup>2</sup>	Alimentación: [HCl]= 1,0 mol L <sup>-1</sup> +[NaCl]=0,5 mol L <sup>-1</sup> +[MgCl <sub>2</sub> ]=0,5 mol L <sup>-1</sup> Permeado: Agua	$\label{eq:Hamiltonian} \begin{array}{l} \mbox{Permeabilidad} \\ U_{Hcl} = 33,0{-}47,0 \mbox{ mol } h^{-1} \mbox{ m}^{-2} \\ U_{Nacl} = 2,7{-}7,5 \mbox{ mol } h^{-1} \mbox{ m}^{-2} \\ U_{MgCl_2} = 0,65{-}4,0 \mbox{ mol } h^{-1} \mbox{ m}^{-2} \end{array}$	Stachera <i>et al.,</i> 1998

<sup>a</sup>Poli(2,6 Dimetil Oxifenileno) cuaternizado

⁵Sílice

<sup>c</sup>Alcohol polivinílico

<sup>d</sup>Cloruro de glicidil trimetilamonio

<sup>e</sup>Poli(2,6 Dimetil Oxifenileno) bromado

<sup>f</sup>Polielectrolitos

<sup>g</sup>Poli(2,6 Dimetil Oxifenileno)

<sup>h</sup>Poli(4-vinilpiridina)

<sup>i</sup>Divinil benceno

En relación a los trabajos de la bibliografía reflejados en la Tabla 3.3, se observa como la membrana comercial más empleada en la separación de HCl de sus mezclas con sales metálicas tipo ZnCl<sub>2</sub> es la membrana Neosepta-AFN de la casa comercial Tokuyama Soda Co. Ltd. Con el objetivo de mejorar los resultados de la separación de HCl de las mezclas HCl+ZnCl<sub>2</sub> hasta ahora obtenidos, así como ampliar los rangos de concentración estudiados buscando una mayor aplicación de la tecnología, en esta Tesis Doctoral se han estudiado dos membranas comerciales hasta ahora no aplicadas en este tipo de sistemas, las membranas Fumasep FAD y Ralex AMH-PES de las casas comerciales FuMA-Tech GmbH y MEGA A.S, respectivamente. En el caso de las membranas Fumasep FAD se trata de membranas específicas para diálisis empleadas en la recuperación de ácidos. Por otro lado, las membranas Ralex AMH-PES, aunque se aplican en los procesos de recuperación de ácidos mediante las tecnologías de electrodiálisis, electrodesionización y electrólisis, se han seleccionado con el objetivo de analizar su viabilidad empleando la tecnología de diálisis. Las características de ambas membranas comerciales se muestran en la Tabla 3.4.

	Ralex AMH-PES	Fumasep FAD
Grupo funcional	$R-(CH_3)_3N^+$	NH3 <sup>+</sup> + grupos débiles
Forma iónica-contraión	Cl	Cl
Polímero	Poliéster reforzado con Polietileno	Poliéster reforzado con Poliéter éter cetona
Espesor (mm)		0,08-0,10 <sup>a</sup>
Seca	< 0,45	
Húmeda	< 0,75	
Número de transferencia del contraión (0.5/0.1 M KCl)	> 0,95	-
Permeabilidad hidrodinámica (ml h <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> )	0	-
Resistencia eléctrica ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	<7,5	<0,8
Capacidad de intercambio	1,8 (mval g <sup>-1</sup> )	> 1,5 (meq g <sup>-1</sup> )
Selectividad	>90,0	>91,0 <sup>b</sup>
Estabilidad	Todo el rango	pH<9,0

Tabla 3.4. Características de las membranas comerciales utilizadas en la recuperación de HCl de mezclas HCl+ZnCl<sub>2</sub> mediante la tecnología de diálisis.

<sup>a</sup>En forma húmeda;

<sup>b</sup>Determinada de la medida del potencial de membrana en una celda de concentración 0,1/0,5M KCI 25,0ºC.

Las membranas Fumasep FAD fabricadas por la casa comercial FuMA-Tech GmbH (Alemania), son membranas de intercambio de iones homogéneas y como tal presentan buenas propiedades en términos de baja resistencia eléctrica de membrana y relativamente alta selectividad en comparación con las membranas heterogéneas de intercambio iónico. Están formadas por mezclas de grupos funcionales fuertes y débiles y se fabrican especialmente para la recuperación de ácidos mediante diálisis (Długołęcki *et al.*, 2008; Długołęcki *et al.*, 2010). Es un tipo de membrana con excelentes propiedades en cuanto al transporte de protones y aniones, además de tener una alta eficacia respecto al rechazo de iones metálicos. Esta característica hace que se empleen en la recuperación de ácidos libres de disoluciones y baños agotados por ejemplo en procesos textiles y de acabado superficial. Cabe destacar que son membranas muy finas de excelente estabilidad química y mecánica y buenas propiedades de permselectividad.

Las membranas de intercambio iónico homopolares Ralex AMH-PES son de tipo heterogéneo, de base fuerte, positivamente cargadas con grupos de amonio cuaternario y fabricadas por la casa comercial MEGA A.S (República Checa). Estas membranas se fabrican en forma de láminas compuestas por moléculas poliméricas con grupos iónicos adosados a la matriz del polímero. La matriz polimérica está reforzada con fibras entrecruzadas de polietileno para mejorar sus propiedades mecánicas.

#### Configuración del dializador

Como se describe en el apartado 2.2.1 del capítulo 2 de esta Tesis Doctoral los módulos de diálisis tienen una configuración de placas y marcos formada por unidades que se repiten estructuradas según distintos compartimentos definidos por un par de membranas semejante a los filtros prensa (Nagarale et al., 2006). Dependiendo de la composición de la alimentación y del producto deseado la disposición de las membranas en la celda o dializador puede variar. En el caso de estudio el objetivo es llevar a cabo la separación de HCl de la sal ZnCl<sub>2</sub>, por lo que tan sólo son necesarios dos compartimentos con una disposición de múltiples membranas de intercambio aniónico (Stachera et al., 1998). La configuración utilizada a lo largo de todos los experimentos, se compone de un módulo de flujo en corrientes pararelas con dos compartimentos idénticos (I y II), con 10 membranas aniónicas colocadas en serie, es decir 5 unidades de repetición con 100,0 cm<sup>2</sup>/membrana de área efectiva, a fin de obtener 0,1 m<sup>2</sup> de área de membrana, separadas por un número definido de juntas de vitón y espaciadores tal y como se muestra en la Figura 3.5. La elección de 10 membranas se ha realizado en base a la adecuada relación entre los criterios operacionales y el área de membrana.



Figura 3.5. Módulo de diálisis con 2 compartimentos y 5 unidades de repetición.

#### **3.1.3.** Selección de la fase acuosa de permeado

Con el objetivo de optimizar las condiciones del proceso de recuperación, la selección de la fase acuosa de permeado que permita incrementar el rendimiento del proceso de separación es una de las tareas a tener en cuenta. Por todo ello se realizan experimentos tanto con agua ultrapura (diálisis con membranas de intercabio iónico) como con NaOH con el objetivo de aumentar el gradiente de protones sin utilizar electricidad y fomentar así la separación mediante la difusión de Donnan también denominada diálisis de Donnan.

# **3.2.** VIABILIDAD DE LA SEPARACIÓN DE LAS MEZCLAS HCI+ZnCl<sub>2</sub>

Como se describe en el apartado 3.1.1 la fase acuosa de alimentación HCl+ZnCl<sub>2</sub> es una mezcla de  $H^+$ , Cl<sup>-</sup>, clorocomplejos aniónicos y clorocomplejos catiónicos de cinc en mayor o menor concentración dependiendo de las condiciones iniciales de partida. El empleo de la tecnología de diálisis con membranas de intercambio iónico tiene como objetivo separar la alimentación compuesta de HCl+ZnCl<sub>2</sub> en dos soluciones con diferente concentración (retenido y permeado). El retenido, es decir la fase de alimentación agotada, debe contener todas aquellas especies que no han pasado a través de la membrana aniónica, principalmente los clorocomplejos catiónicos de cinc o cinc catiónico. En relación a las especies aniónicas de cinc o clorocomplejos aniónicos cabe esperar dos posibles situaciones, bien que no permeen dado que a medida que el cloruro se transporta el equilibrio dado por las ecuaciones 3.6-3.9 se desplaza hacia la formación de clorocomplejos catiónicos de cinc, se trata de una situación deseada, o bien que por tratarse de un sistema complejo y con un comportamiento dinámico fuertemente dependiente de las concentraciones iniciales de partida es posible que las especies aniónicas de cinc, cuando se encuentran en altas concentraciones, en especial la especie ZnCl<sub>3</sub> al ser de menor tamaño frente a la especie  $ZnCl_4^{2-}$ , permeen, aunque con dificultad, en función de la existencia de un gradiente de concentraciones favorable a través de la membrana, situación no deseada.

Por otro lado, el permeado debe contener, para máxima eficacia del proceso, únicamente HCl o NaCl dependiendo de la fase de permeado que se emplee. La concentración de HCl en la fase de permeado procede de los aniones cloruro que atraviesan la membrana de intercambio aniónico selectiva a dichos iones y de los protones, que a pesar de que tienen carga positiva son transportados al permeado por el mecanismo de "tunneling" descrito en el apartado 1.3.2. Un esquema de los fenómenos que pueden producirse en el interior de la celda y que van a permitir comprender mejor los resultados relativos a la viabilidad y operación del proceso se muestra en la Figura 3.6 donde los iones cloruro permean junto con los protones para mantener la electroneutralidad del sistema. En el caso del cinc se ha dibujado la situación deseada, es decir la evolución del sistema hacia la formación de clorocomplejos catiónicos.



Figura 3.6. Esquema de la evolución del sistema HCl+ZnCl<sub>2</sub> en una celda de diálisis con membranas de intercambio aniónico.

Una vez seleccionado el tipo de membrana, área de membrana y la configuración más adecuada para el objetivo marcado –recuperación de HCl–, en una primera etapa se ha llevado a cabo el estudio de la viabilidad de la separación de HCl de las mezclas empleando las membranas Fumasep FAD y Ralex AMH (denominado sistema HCl+ZnCl<sub>2</sub>/AEM(anion exchange membrane)/H<sub>2</sub>O). Para ello se realizó un experimento por duplicado operando en modo discontinuo, trabajando con una concentración inicial de ZnCl<sub>2</sub> de 0,5 kmol m<sup>-3</sup>, la máxima concentración inicial de HCl, en torno a 3,0 kmol m<sup>-3</sup> (Exp1) y un caudal constante de 2,5×10<sup>-7</sup> m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> en ambas fases y como fase de permeado el agua. Estas condiciones de operación representan un escenario promedio de concentración del efluente procedente de la fase de stripping del proceso EPT donde el porcentaje de especies aniónicas o clorocomplejos que se llegan a formar es del orden del 90,0% de la concentración total de especies (Figura 3.1c). Hay que tener en cuenta que estas especies son las que compiten con el transporte de los aniones cloruro a través de la membrana y por lo tanto delimitan la viabilidad y/o eficacia de la tecnología. La evolución de la

concentración de HCl y de Zn en la fase de alimentación y en la fase de permeado con el tiempo para las membranas Fumasep FAD y Ralex AMH se muestra en las Figuras 3.7 y 3.8 respectivamente. El error absoluto (respecto a la media) promedio porcentual de los datos de concentración para el HCl fue menor del 1,5% y para el Zn menor del 1,0%.



Figura 3.7. Evolución de la concentración de HCl con el tiempo en a) la fase de alimentación y en b) la fase de permeado del sistema HCl+ZnCl<sub>2</sub>/AEM/H<sub>2</sub>O empleando las membranas comerciales Fumasep FAD y Ralex AMH.

Como se muestra en la Figura 3.7a y 3.7b cuando se utiliza la membrana Fumasep FAD la concentración de HCl disminuye y aumenta con el tiempo en las fases de alimentación y permeado respectivamente hasta alcanzar el estado estacionario. Después de 2 horas de experimentación la concentración de HCl alcanzada en la fase de permeado fue de 1,0 kmol m<sup>-3</sup>. En el caso de trabajar con las membranas

Ralex AMH el HCl no es capaz de difundirse a través de membrana, por lo que su concentración permanece constante en la alimentación.



Figura 3.8. Evolución de la concentración de Zn con el tiempo en a) la fase de alimentación y en b) la fase de permeado en el sistema HCl+ZnCl<sub>2</sub>/AEM/H<sub>2</sub>O empleando las membranas comerciales Fumasep FAD y Ralex AMH.

El Zn, Figura 3.8, muestra la misma tendencia que el HCl cuando se emplea la membrana Fumasep FAD; la concentración de Zn disminuye con el tiempo en la fase de alimentación (Figura 3.8a) y aumenta en el permeado (Figura 3.8b); en el estado estacionario alcanza una concentración 7 veces menor a la del HCl, en torno a 0,15 kmol m<sup>-3</sup>. Como se puede deducir de los resultados obtenidos, a pesar del tamaño de los complejos aniónicos de cinc, este ha sido capaz de permear a través de la membrana aniónica, aunque en menor medida. En el caso de emplear la membrana

Ralex AMH, el Zn no es capaz de permear a través de la membrana tal y como sucede con el HCl.

Para un sistema complejo como el que representa la mezcla HCl+ZnCl<sub>2</sub> los escasos resultados bibliográficos junto con la diferencia de permeación obtenida entre ambas especies –aproximadamente 25,0% para el cinc y 35,0% para el HCl– han sido indicios suficientemente significativos como para seleccionar la membrana Fumasep-FAD (Fuma-Tech GmbH Alemania) como la membrana a emplear en el estudio de la recuperación de HCl de mezclas de HCl+ZnCl<sub>2</sub> mediante diálisis con membranas de intercambio iónico desarrollado en esta Tesis Doctoral, con el objetivo de estudiar y analizar aquellas variables de operación que permitan aumentar la eficiencia del proceso.

#### Difusión de los clorocomplejos aniónicos

Una vez seleccionada la membrana de intercambio iónico, en una segunda fase dentro de la etapa de viabilidad con el objetivo de analizar el comportamiento de los clorocomplejos aniónicos de cinc capaces de atravesar la membrana se calculó el flujo inicial del proceso de recuperación de HCl y de cinc para diferentes concentraciones iniciales de HCl. El rango de concentraciones iniciales de HCl y ZnCl<sub>2</sub> empleadas barre rangos de concentración de clorocomplejos aniónicos que oscilan entre un 90,0% sobre el cinc total (para una concentración inicial de HCl 3.0 kmol  $m^{-3}$ ), es decir prácticamente todas las especies de cinc son aniónicas, hasta un 10,0% sobre el cinc total (para una concentración inicial de HCl 0,1 kmol m<sup>-3</sup>), es decir las especies de cinc son prácticamente catiónicas. Para el estudio se realizaron 4 experimentos adicionales, utilizando agua destilada como fase de permeado y un caudal constante de 2.5×10<sup>-7</sup> m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> en ambas fases (Exp2-Exp5). Los experimentos se llevaron a cabo por duplicado en modo discontinuo y utilizando un volumen de 10<sup>-3</sup> m<sup>3</sup> tanto en la fase de alimentación como en la fase de permeado. La temperatura se mantuvo constante a 25,0 ºC. En la Tabla 3.5 se muestran los detalles de la concentración inicial tanto de la fase de alimentación como de la fase de permeado utilizada. El error absoluto promedio porcentual de los resultados experimentales para el HCl fue menor del 1,5% y para el Zn menor del 1,0%.

con memoranas de intercambio fonico.						
	Fase de a	Faso do pormoado				
Ехр	[HCl]₀ (kmol m <sup>-3</sup> )	[ZnCl <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> (kmol m <sup>-3</sup> )	rase de permeado			
2	2,0					
3	1,0	0.5				
4	0,5	0,5	Agua de servicio			

0.1

Tabla 3.5. Condiciones de operación de los experimentos de diálisis de mezclas HCl+ZnCl<sub>2</sub> con membranas de intercambio iónico.

El cálculo del flujo inicial de cada especie (HCl o Zn) de la fase acuosa de alimentación a través de la membrana Fumasep FAD y para cada experimento se ha llevado a cabo mediante la ecuación:

$$J_{i,0} = \frac{1}{A} \frac{dC_i}{d_t} \Big|_{t=0} \quad i=HCI, Zn$$
 (3.18)

donde J es el flujo inicial a través de la membrana (kmol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>) para cada especie "i", C<sub>i</sub> es la concentración molar referida al HCl o al cinc total (kmol m<sup>-3</sup>), A el área de membrana (m<sup>2</sup>) y t el tiempo (s). Los resultados del flujo inicial para el HCl y para el Zn frente a la concentración inicial de HCl se muestran en la Figura 3.9.



Figura 3.9. Evolución de los flujos iniciales de HCl y Zn frente a la concentración inicial de HCl en la fase de alimentación en el proceso de diálisis con membranas de intercambio iónico, Exp2-Exp5.

Como se observa en la Figura 3.9, el flujo inicial de permeación de HCl aumenta con la concentración inicial de HCl, alcanzando un valor máximo de  $3.7 \times 10^{-6}$  kmol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> para una concentración inicial de HCl de 3.0 kmol m<sup>-3</sup>. En el caso del cinc. su fluio aumenta hasta un valor de  $2,5 \times 10^{-7}$  kmol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> para una concentración inicial de HCl de 1,0 kmol m<sup>-3</sup>, permaneciendo constante para el resto de las concentraciones iniciales de HCl (entre 1,0-3,0 kmol m<sup>-3</sup>). A pesar de que para altas concentraciones de HCl las especies mayoritarias de cinc son clorocomplejos aniónicos (90,0% del cinc total, aproximadamente 0,4 kmol m<sup>-3</sup>), la concentración de cloruros en el medio también es alta (2,2 kmol m<sup>-3</sup>, Figura 3.4), lo que proporciona, en el mejor de los resultados un flujo de HCl 15 veces mayor al flujo de cinc para una concentración inicial de HCl de 3,0 kmol m<sup>-3</sup>. Estos resultados preliminares permiten corroborar la adecuación del empleo de la membrana Fumasep FAD para la separación de las mezclas HCl+ZnCl<sub>2</sub>. En este sentido, partiendo de este análisis previo y con el objetivo de optimizar las condiciones de operación que permitan maximizar flujos y selectividades se ha llevado a cabo en el siguiente apartado el estudio de la influencia de las variables de operación, tales como concentración de ácido y metal, caudal y fase de permeado, en la separación de las mezclas HCl+ZnCl<sub>2</sub>.

# ▶ **3.3.** ANÁLISIS DE LA SEPARACIÓN DE LAS MEZCLAS HCI+ZnCl<sub>2</sub>

Empleando el dializador con la configuración en corrientes paralelas y un área de membrana Fumasep-FAD de  $0,1 \text{ m}^2$ , en el apartado 3.3 de esta Tesis doctoral se va a realizar el análisis experimental de la influencia de las variables de operación, tales como concentración de ácido y metal, caudal y fase de permeado, en la separación de las mezclas HCl+ZnCl<sub>2</sub> mediante la tecnología de diálisis con membranas de intercambio iónico con el objeto de obtener la máxima separación. Específicamente en el apartado 3.3.1 se lleva a cabo el estudio del comportamiento del HCl en ausencia de ZnCl<sub>2</sub> con el fin de evitar la influencia del Zn en el transporte del HCl. Posteriormente en los apartados 3.3.2 y 3.3.3 se analiza la influencia de la concentración inicial de HCl y de Zn mediante la evaluación del flujo y selectividad del ácido recuperado operando en modo continuo. Finalmente en el apartado 3.3.4 se estudia la influencia de la fase de permeado con el objetivo de maximizar la separación de HCl de las mezclas HCl+ZnCl<sub>2</sub> mediante la tecnología de diálisis de Donnan con membranas de intercambio iónico.

#### **3.3.1.** Estudio de la difusión de HCl en ausencia de ZnCl<sub>2</sub>

En una primera fase del desarrollo metodológico de la Tesis Doctoral se va estudiar la influencia de las variables de operación en el transporte de HCl a través de las membranas de intercambio iónico. Para ello se llevaron a cabo dos series de experimentos por duplicado en ausencia de cinc, evitando así su influencia en el comportamiento del HCl durante el proceso de separación, operando en modo continuo. En la etapa inicial se llevó a cabo la serie de experimentos denominados Exp6-Exp9 empleando diferentes concentraciones iniciales de HCl en la fase de alimentación y trabajando a caudal constante tanto en la fase de alimentación como de permeado. En una segunda serie se realizaron los experimentos Exp10-Exp13 trabajando con una concentración inicial de HCl constante mientras el caudal de las fases de alimentación y permeado variaba. En todos los experimentos tanto la fase de alimentación como la fase de permeado han circulado con igual caudal. Las condiciones de trabajo de los experimentos Exp6-Exp13 se muestran en la Tabla 3.6. El error absoluto promedio de los resultados de concentración para el HCl fue menor del 7,0% para los experimentos Exp6-Exp9 y menor del 9,0% para los experimentos Exp10-Exp13.

	Fase alimentación		Caudal	Caudal
Ехр	[HCl]₀ (kmol m <sup>-3</sup> )	Fase permeado	(m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> ) 10 <sup>7</sup>	permeado (m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> ) 10 <sup>7</sup>
6	0,5			
7	1,0		2 5	2 5
8	2,0		2,5	2,5
9	2,6	Agua da convicio		
10		Agua de servicio	0,3	0,3
11	26		0,8	0,8
12	۷,۵		1,7	1,7
13			2,5	2,5

Tabla 3.6. Diseño experimental del proceso de diálisis de HCl empleando membranas de intercambio iónico.

Los resultados correspondientes a la influencia de la concentración inicial de HCI (Exp6-Exp9) en la evolución de la concentración de HCI a la salida del dializador, correspondiente a las fases de retenido y salida de permeado, para un caudal de 2,5×10<sup>-7</sup> m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>, se muestran en la Figura 3.10 y los resultados correspondientes a la influencia del caudal (Exp10-Exp13) en la evolución de la concentración de HCI a la salida del dializador, correspondiente a las fases de retenido y salida de permeado, para una concentración inicial de HCI 2,6 kmol m<sup>-3</sup> se muestran en la Figura 3.11.



Figura 3.10. Evolución de la concentración de HCl frente al tiempo en las fases de retenido y permeado, Exp6-Exp9.

La Figura 3.10 muestra como la concentración de HCl disminuye en la fase de retenido con el tiempo hasta que alcanza el estado estacionario. En dicha figura se observa como la concentración inicial de HCl (0,5 a 2,6 kmol m<sup>-3</sup>) tiene una ligera influencia en el comportamiento de la concentración de HCl en la fase de retenido. La concentración en estado estacionario se encuentra en torno al 70,0-75,0% de la concentración inicial para los experimentos con una concentración de HCl menor que 2,0 kmol m<sup>-3</sup> y en torno al 85,0% para los experimentos con una concentración de HCl alcanzada en el permeado, entre un 15,0-25,0% de la concentración inicial, es algo menor a la concentración de HCl que procede de la fase de alimentación. La diferencia de HCl hasta completar el balance se atribuye al HCl adsorbido en la membrana, posiblemente debido a que esta no se encontraba saturada al 100,0%. En términos generales las influencias encontradas pueden atribuirse a problemas de mezclado en el interior de la celda, dados los bajos caudales de trabajo, más que a una influencia de la variable como tal.



Figura 3.11. Evolución de la concentración de HCl frente al tiempo en las fases de retenido y permeado, Exp10-Exp13.

En la Figura 3.11 se muestra la misma tendencia que en la Figura 3.10, la concentración de HCl en la fase de retenido disminuye con el tiempo hasta que alcanza el estado estacionario. En relación a los resultados obtenidos se observa que el caudal de trabajo tiene influencia en el comportamiento de ambas fases; a medida que disminuye de  $2,5 \times 10^{-7}$  a  $0,3 \times 10^{-7}$  m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>, aumenta el tiempo de

residencia del proceso de  $0,4 \times 10^{6}$  a  $3,0 \times 10^{6}$  s m<sup>-1</sup> (Área/caudal) aumentando la cantidad de HCl recuperado a la salida de la fase de permeado hasta un 1,1 kmol m<sup>-3</sup>, es decir un 41,0% de la concentración inicial. En este sentido, la cantidad de HCl recuperado se ha calculado empleando la expresión siguiente:

$$Rp_{HCl} = \frac{Q_p C_{p,out}}{Q_f C_{f,in}} \times 100$$
(3.19)

donde  $Q_p$  (m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>) es el caudal de la fase de permeado,  $Q_f$  (m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>) el caudal de la fase de alimentación,  $C_{f,in}$  (kmol m<sup>-3</sup>) la concentración inicial de ácido en la alimentación y  $C_{p,out}$  (kmol m<sup>-3</sup>) la concentración de ácido en la fase de salida del permeado. Los resultados de recuperación de HCl, Rp<sub>HCl</sub>, obtenidos en los experimentos Exp6-Exp13 se muestran en la Tabla 3.7.

	Fase alimentación	Caudal alimentación/Permeado	Dn %		
Ехр	[HCl]₀ (kmol m <sup>-3</sup> )	(m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> ) 10 <sup>7</sup>	∩рнсі∕о		
6	0,5		15,2		
7	1,0	2 5 /2 5	22,2		
8	2,0	2,5/2,5	25,0		
9	2,6		21,6		
10		0,3/0,3	41,0		
11	2.0	0,8/0,8	32,6		
12	2,6	1,7/1,7	21,8		
13		2,5/2,5	20,6		

 Tabla 3.7. HCl recuperado mediante la tecnología de diálisis con membranas de intercambio iónico en los experimentos Exp6-Exp13.

Los valores reportados en la Tabla 3.7 cuantifican la influencia de la concentración inicial de HCl y del caudal mostrada en las Figuras 3.10 y 3.11, durante el proceso de diálisis de HCl con membranas de intercambio iónico. En el caso de la concentración inicial de HCl no hay influencia en la recuperación de HCl siendo este valor constante alrededor de un 20,0%. Sin embargo sí influye el caudal; cuando se emplea el caudal menor,  $0.3 \times 10^{-7}$  m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> se recupera un 41,0% de la concentración inicial de HCl, valor que disminuye a un 21,0% cuando se emplea el caudal mayor,  $2.5 \times 10^{-7}$  m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>.
## **3.3.2.** Análisis de la influencia de la concentración inicial de HCl y de Zn

En una segunda fase del desarrollo metodológico de la Tesis Doctoral se ha estudiado la influencia de la concentración inicial de HCl y de cinc de la fase de alimentación en la recuperación de HCl a través de las membranas de intercambio iónico empleando una fase acuosa de alimentación compuesta por la mezcla HCl+ZnCl<sub>2</sub>. Para llevar a cabo dicho análisis se ha realizado la serie de experimentos Exp14-Exp29 trabajando en modo continuo. En todos los experimentos se ha empleado un caudal constante de 2,5  $10^{-7}$  m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> en ambas fases y se han realizado por duplicado para determinar el error experimental. Las condiciones de trabajo de los experimentos Exp14-Exp29 se muestran en la Tabla 3.8.

	Fase de alin	Fore de normende		
Ехр	[ZnCl <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> (kmol m <sup>-3</sup> )	[HCl]₀ (kmol m <sup>-3</sup> )	Fase de permeado	
14-15-16-17	0,1-0,25-0,5-1,0	0,5		
18-19-20-21	0,1-0,25-0,5-1,0	1,0		
22-23-24-25	0,1-0,25-0,5-1,0	2,0		
26-27-28-29	0,1-0,25-0,5-1,0	3,0		

Tabla 3.8. Diseño experimental de la separación de mezclas HCl+ZnCl<sub>2</sub> mediante la tecnología de diálisis con membranas de intercambio iónico.

Dado que se trata de experimentos realizados en continuo el resultado a analizar es el obtenido en el estado estacionario. Por ello los resultados se han analizado a través del porcentaje de HCl o cinc recuperado o retenido considerando el dato final, es decir el dato constante con el tiempo de cada experimento. A modo de información complementaria en las Figuras A3.2(a-d) y A3.3(a-d) del Anexo 2 se muestran la evolución de la concentración con el tiempo de HCl y de cinc correspondientes a los experimentos Exp14-Exp29 realizados en modo continuo.

Se define la recuperación de HCl o cinc en la fase de permeado, Rp<sub>i</sub>, a través de la ecuación (3.20) y el porcentaje de HCl o cinc rechazado, Rt<sub>i</sub>, mediante la ecuación (3.21):

$$Rp_{i} = \frac{Q_{p}C_{p,i,out}}{Q_{f}C_{f,i,in}} x100 \qquad \text{i=HCl (NaCl), Zn} \tag{3.20}$$

$$Rt_{i} = \frac{Q_{p}C_{f,i,out}}{Q_{f}C_{f,i,in}} x100 \qquad \text{i=HCl, Zn} \tag{3.21}$$

141

donde  $C_{f,i,in}$  (kmol m<sup>-3</sup>) es la concentración inicial de HCl o cinc en la alimentación,  $C_{p,i,out}$  (kmol m<sup>-3</sup>) es la concentración de HCl o cinc en la fase de salida del permeado y  $C_{f,i,out}$  es la concentración de HCl o cinc en la fase de salida de la alimentación.

Los resultados correspondientes al HCl y cinc recuperado,  $R_{pi}$  (ecuación (3.20)) y rechazado, Rt<sub>i</sub> (ecuación (3.21)) para los experimentos Exp14-Exp29 se muestran en las Figuras 3.12-15. En las Figuras 3.12 y 3.13 se representa el HCl recuperado y retenido correspondiente a los experimentos Exp14-Exp29. Las Figuras 3.14 y 3.15 muestran el cinc recuperado y retenido, respectivamente, en los experimentos Exp14-Exp29. El error absoluto promedio de los resultados experimentales para el HCl fue menor del 4,0% y para el Zn menor del 6,0%.



Figura 3.12. HCl recuperado en los experimentos de diálisis con membranas de intercambio iónico frente a la concentración inicial de HCl para diferentes concentraciones iniciales de ZnCl<sub>2</sub>, Exp14-Exp29.



Figura 3.13. HCl retenido en los experimentos de diálisis con membranas de intercambio iónico frente a la concentración inicial de HCl para diferentes concentraciones iniciales de ZnCl<sub>2</sub>, Exp14-Exp29.

Los resultados experimentales mostrados en las Figuras 3.12 y 3.13 permiten extraer las siguientes conclusiones:

#### HCI Recuperado (Rp<sub>HCI</sub>)

- i) Como se observa en la Figura 3.12, la concentración inicial de Zn no influye en la recuperación de ácido. Así, por ejemplo, para una concentración inicial de HCl de 1,0 kmol m<sup>-3</sup> se recupera un 23,0% (0,23 kmol m<sup>-3</sup>) de la concentración inicial de HCl, independientemente de la concentración inicial de Zn.
- ii) Por otro lado, la Figura 3.12 muestra como a medida que aumenta la concentración inicial de HCl, el porcentaje de HCl recuperado disminuye ligeramente y de forma asintótica, pasando de un 25,0% (0,13 kmol m<sup>-3</sup>) para una concentración inicial de HCl de 0,5 kmol m<sup>-3</sup> a un 16,0% (0,48 kmol m<sup>-3</sup>) para una concentración inicial de HCl de 3,0 kmol m<sup>-3</sup>. Esta tendencia está relacionada con el porcentaje de clorocomplejos aniónicos de cinc existentes en la fase acuosa de alimentación como se observa en la Figura 3.2; Las especies aniónicas de cinc que compiten con el transporte de HCl prevalecen sobre las especies catiónicas a medida que aumenta la concentración inicial de HCl.

#### HCl Retenido (Rt<sub>HCl</sub>)

- i) De igual forma que en el caso del HCl recuperado, la primera conclusión es relativa a la influencia de la concentración de ZnCl<sub>2</sub> en el transporte de HCl para una concentración inicial de HCl dada; Como se observa en la Figura 3.13, la concentración inicial de Zn no influye en el HCl retenido. Así, por ejemplo, para una concentración inicial de HCl de 2,0 kmol m<sup>-3</sup> se retiene un 79,0% (1,6 kmol m<sup>-3</sup>), independientemente de la concentración inicial de Zn. Estos resultados están en concordancia con el HCl recuperado (Figura 3.12).
- ii) La influencia de la concentración inicial de HCl en el HCl retenido se describe en la Figura 3.13. A medida que aumenta la concentración inicial de HCl, el porcentaje de HCl retenido aumenta ligeramente y de forma asintótica, pasando de un 70,0% (0,4 kmol m<sup>-3</sup>) para una concentración de HCl inicial de 0,5 kmol m<sup>-3</sup> a un 80,0% (2,4 kmol m<sup>-3</sup>) para una concentración de HCl inicial de 3,0 kmol m<sup>-3</sup>. De igual forma estos resultados están en concordancia con el HCl recuperado (Figura 3.12) y con el aumento de las especies aniónicas de cinc (con la concentración inicial de HCl) (Figura 3.2) que compiten con el transporte de HCl.



Figura 3.14. Zn recuperado en los experimentos de diálisis con membranas de intercambio iónico frente a la concentración inicial de HCl para diferentes concentraciones iniciales de ZnCl<sub>2</sub>, Exp14-Exp29.



Figura 3.15. Zn retenido en los experimentos de diálisis con membranas de intercambio iónico frente a la concentración inicial de HCl para diferentes concentraciones iniciales de ZnCl<sub>2</sub>, Exp14-Exp29.

Los resultados experimentales mostrados en las Figuras 3.14 y 3.15 permiten extraer las siguientes conclusiones:

#### Zn Recuperado (Rp<sub>zn</sub>)

i) La primera conclusión es relativa a la influencia de la propia concentración inicial de ZnCl<sub>2</sub> en el transporte de Zn (Figura 3.14). Para concentraciones iniciales de HCl menores de 1,0 kmol m<sup>-3</sup>, la concentración inicial de cinc no influye en el cinc recuperado, siendo el porcentaje de cinc recuperado aproximadamente de un 11,0%-12,0% (0,011-0,12 kmol m<sup>-3</sup>), ya que las especies que predominan son los clorocomplejos catiónicos. Para concentraciones de HCl mayores de 2,0 kmol m<sup>-3</sup> la concentración inicial de cinc si tiene influencia en el cinc recuperado puesto que la cantidad de especies aniónicas de cinc que se forman son predominantes; en estas condiciones el porcentaje de recuperación es mayor a medida que disminuye la concentración inicial de cinc, (Figura 3.2); por ejemplo para una concentración inicial de HCl de 3,0 kmol m<sup>-3</sup>, el cinc recuperado varía entre un 13,0% (0,13 kmol m<sup>-3</sup>) y un 28,0% (0,028 kmol m<sup>-3</sup>) es decir el doble, en el intervalo  $0,1 \le [ZnCl_2]_0 \le 1,0$  kmol m<sup>-3</sup>.

ii) De igual forma que en el caso anterior, la concentración inicial de HCl no influye en el cinc recuperado para concentraciones iniciales de HCl menores de 1,0 kmol m<sup>-3</sup> tal y como se observa en la Figura 3.14, ya que las especies que predominan son los clorocomplejos catiónicos. La influencia cambia para concentraciones de HCl mayores de 2,0 kmol m<sup>-3</sup>, siendo el porcentaje de cinc recuperado mayor a medida que aumenta la concentración inicial de HCl y disminuye la de ZnCl<sub>2</sub>, puesto que la cantidad de especies aniónicas de cinc que se forman son predominantes (Figura 3.2); por ejemplo para una concentración inicial de cinc de 0,1 kmol m<sup>-3</sup>, el cinc recuperado varía entre un 25,0% (0,025 kmol m<sup>-3</sup>) y un 28,0% (0,028 kmol m<sup>-3</sup>) mientras que para una concentración inicial de cinc de 1,0 kmol m<sup>-3</sup>, el cinc recuperado varía entre un 11,0% (0,11 kmol m<sup>-3</sup>) y un 13,0% (0,13 kmol m<sup>-3</sup>) ambos casos en el intervalo 2,0≤[HCl]₀≤3,0 kmol m<sup>-3</sup>.

#### Zn Retenido (Rt<sub>zn</sub>)

- i) La influencia de la propia concentración inicial de ZnCl₂ en el Zn retenido se observa en la Figura 3.15. Para concentraciones iniciales de HCl menores de 1,0 kmol m<sup>-3</sup> la concentración inicial de cinc no influye en el cinc retenido, siendo el porcentaje de cinc retenido aproximadamente de un 85,0% (0,085-0,85 kmol m<sup>-3</sup>). Sin embargo, para concentraciones de HCl mayores de 2,0 kmol m<sup>-3</sup> la concentración inicial de cinc influye en el cinc retenido, siendo el porcentaje mayor a medida que aumenta la concentración inicial de cinc; por ejemplo, para una [HCl]<sub>0</sub> de 3,0 kmol m<sup>-3</sup> el cinc retenido varía entre un 57,0% (0,057 kmol m<sup>-3</sup>) y un 84,0% (0,84 kmol m<sup>-3</sup>) en el intervalo 0,1≤[ZnCl<sub>2</sub>]<sub>0</sub>≤1,0 kmol m<sup>-3</sup>.
- ii) Tal y como se observa en la Figura 3.15 para concentraciones iniciales de HCl menores de 1,0 kmol m<sup>-3</sup>, esta variable no influye en el cinc retenido. En cambio, para concentraciones de HCl mayores de 2,0 kmol m<sup>-3</sup> la variable si influye en el cinc retenido, siendo el porcentaje mayor a medida que disminuye la concentración inicial de HCl; por ejemplo, para una concentración inicial de cinc de 0,25 kmol m<sup>-3</sup> el cinc retenido varía de un 80,0% a un 68,0% en el intervalo 2,0≤[HCl]<sub>0</sub>≤3,0 kmol m<sup>-3</sup>. De nuevo este comportamiento está justificado por las concentraciones de especies aniónicas y catiónicas de cinc presentes en el medio. En términos generales a mayor concentración de especies catiónicas menor porcentaje de Zn recuperado luego mayor porcentaje de Zn recuperado luego menor porcentaje de Zn retenido.

Con el objetivo de cuantificar el transporte de cada especie del sistema HCl+ZnCl<sub>2</sub>/AEM/H<sub>2</sub>O a través de la membrana Fumasep FAD se ha llevado a cabo el cálculo del flujo para las diferentes condiciones experimentales a través de la ecuación de flujo en estado estacionario:

$$J_{i} = \frac{Q_{p}(C_{i}^{p,out} - C_{i}^{p,in})}{A} \quad i=HCI, Zn \quad (3.22)$$

Donde C<sup>p,in</sup> (kmol m<sup>-3</sup>) es la concentración de ácido o cinc a la entrada de la fase de permeado y C<sup>p,out</sup> (kmol m<sup>-3</sup>) la concentración de ácido o cinc en estado estacionario a la salida de la fase de permeado. El flujo de HCl y de Zn total en la fase de permeado en función de la concentración inicial de HCl para los experimentos Exp14-29 se muestra en las Figuras 3.16 y 3.17 respectivamente.



Figura 3.16. Flujo de HCl en la fase de permeado frente a la concentración inicial de HCl, Exp14-Exp29.

Como se observa en la Figura 3.16 el flujo de HCl aumenta con la concentración inicial de HCl en la fase de permeado. El máximo flujo de HCl alcanzado,  $1,4\times10^{-6}$  kmol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>, se obtiene cuando se emplea una concentración inicial de HCl 3,0 kmol m<sup>-3</sup>. Estas condiciones son las de máxima concentración de cloruros libres que a su vez dependen de la concentración de cinc en el medio y de las especies aniónicas que se formen (Figura 3.4). El mínimo flujo de HCl,  $3,0\times10^{-7}$  kmol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> corresponde a una concentración inicial de HCl de 0,5 kmol m<sup>-3</sup> e igualmente es independiente de la concentración inicial de cinc, tal y como se ha observado en los resultados descritos anteriormente.



Figura 3.17. Flujo de Zn en la fase de permeado frente a la concentración inicial de HCl, Exp14-Exp29.

Con respecto al flujo de cinc (Figura 3.17), el máximo valor obtenido es de  $3,0 \times 10^{-7}$  kmol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> para la máxima concentración de HCl inicial empleada, 3,0 kmol m<sup>-3</sup>, lo que representa un flujo 4,7 veces menor al flujo de HCl. Sin embargo, esta diferencia aumenta cuando se trabaja con concentraciones iniciales de HCl menores de 1,0 kmol m<sup>-3</sup>; para una concentración inicial de HCl 0,5 kmol m<sup>-3</sup> y 0,1 kmol m<sup>-3</sup> de cinc el flujo de cinc es de 3,0×10<sup>-8</sup> kmol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>, es decir 10,0 veces menor. De igual forma que en el caso de HCl estos resultados obedecen a las conclusiones descritas anteriormente; mayores concentraciones de HCl inicial mayor concentración de cinc recuperado, menores concentraciones de HCl inicial menor concentración de cinc recuperado, todo ello en consonancia con el tipo de clorocomplejo formado, aniónico o catiónico.

Además del flujo, variable clave en el diseño de procesos de separación a través de membranas, la selectividad representa información determinante a la hora de evaluar la viabilidad técnica del proceso. Así, la selectividad se define como cociente de flujos en la fase de permeado "p" mediante la ecuación:

Selectividad<sub>HCl/Zn</sub> = 
$$\frac{J_{HCl,p}}{J_{Zn,p}}$$
 (3.23)

En este sentido se han calculado los valores de selectividad obtenidos en el sistema HCl+ZnCl<sub>2</sub>/AEM/H<sub>2</sub>O para todo el rango de condiciones experimentales utilizadas (Exp14-Exp29). Con el objetivo de cuantificar aquellos valores de selectividad máximos se ha representado en la Figura 3.18 realizada en tres dimensiones la variable selectividad frente a la concentración inicial de HCl y de ZnCl<sub>2</sub>.



Figura 3.18. Selectividad del proceso de separación de las mezclas HCl+ZnCl<sub>2</sub> mediante diálisis con membranas de intercambio iónico, Exp14-Exp29.

La Figura 3.18 muestra como la selectividad hacia el HCl en el proceso de separación de las mezclas HCl+ZnCl<sub>2</sub> aumenta a medida que aumenta la concentración inicial de HCl en el rango  $0.5 \le HCl \le 3.0$  kmol m<sup>-3</sup> y disminuye la concentración inicial de ZnCl<sub>2</sub>  $1,0 \ge [ZnCl_2]_0 \ge 0.1$  kmol m<sup>-3</sup>, obteniéndose en estas condiciones una selectividad máxima del HCl respecto del cinc de 18,0, debido principalmente a dos contribuciones diferentes:

- i) Una mayor concentración inicial de HCl implica mayor concentración de cloruro libre lo que favorece el transporte a la fase de permeado.
- ii) En ese rango de HCl una menor concentración inicial de ZnCl<sub>2,</sub> aunque implica un porcentaje de clorocomplejos aniónicos mayor (Figura 3.2), su concentración/flujo es menor puesto que solo hay 0,1 kmol m<sup>-3</sup> de cinc frente, por ejemplo, a los que se pueden formar cuando hay 1,0 kmol m<sup>-3</sup> de cinc.

## **3.3.3.** Análisis de la Influencia de la composición de la fase de permeado: Diálisis de Donnan

Como se ha descrito en el apartado 1.3.2 de forma general, en relación al transporte en un proceso de diálisis con membranas de intercambio iónico, y de forma más específica en el apartado 3.3.2 de esta Tesis Doctoral, los iones Cl<sup>-</sup> y en menor medida, debido a su mayor tamaño y a la no selectividad de la membrana hacia estas especies, los clorocomplejos aniónicos  $ZnCl_3^{-}$ ,  $ZnCl_4^{-2}$  atraviesan la membrana de intercambio aniónico cuando se emplea agua como fase de permeado debido al gradiente de concentraciones establecido entre ambas interfases de la membrana. La electroneutralidad del sistema se mantiene compensándose el flujo de cargas de Cl, ZnCl<sub>3</sub> y ZnCl<sub>4</sub><sup>2</sup> con los H<sup>+</sup> que de igual forma emigran de la fase de alimentación a la fase de permeado debido al mecanismo denominado tunneling. Con el objetivo de aumentar la eficacia de la separación, es decir el flujo de HCl y la selectividad, a través del gradiente de concentraciones, base fenomenológica del proceso, se llevó a cabo una tercera serie de experimentos empleando como fase de permeado una disolución concentrada en NaOH capaz de potenciar el gradiente de concentración, en este caso de los iones Cl<sup>-</sup> de la fase acuosa de la alimentación por los iones OH<sup>-</sup> de la fase de permeado, evitando con ello que permeen las especies indeseadas de cinc. Como se ha comentado en el apartado 1.3.2 de esta Tesis Doctoral este fenómeno es conocido como equilibrio de Donnan o efecto de Donnan (Strathmann, 2004; Nagarale et al., 2006; Hasson et al., 2014; Ring et al., 2015). En la Figura 3.19 se muestra un esquema de los flujos de transporte que se producen durante el proceso de diálisis de Donnan aplicado al sistema HCl+ZnCl<sub>2</sub>/AEM/NaOH descrito.



Figura 3.19. Esquema de la evolución de las especies en una celda de diálisis de Donnan con membranas de intercambio aniónico en el sistema HCl+ZnCl<sub>2</sub>/AEM/NaOH.

Como se observa en la Figura 3.19 la diferencia de concentración de los iones OH entre la fase permeado y la alimentación actúa como fuerza conductora de su propio transporte. Como los iones Na<sup>+</sup> no pueden permear a través de la membrana de intercambio aniónica, los iones OH<sup>®</sup> solo pueden abandonar la fase de permeado cuando el número equivalente de cargas, es decir de iones Cl, son transportados en dirección opuesta, es decir desde la fase alimentación hasta la fase de permeado. Este proceso continúa hasta que se igualan los potenciales químicos de OH<sup>-</sup> y Cl<sup>-</sup> en ambas soluciones. Por otro lado, el flujo entre los aniones Cl y OH es de esperar que prevalezca sobre el flujo de las especies  $ZnCl_3^2$  y  $ZnCl_4^{2^2}$ , de mayor tamaño y que tienen mayor dificultad de paso a través de la membrana, permitiendo con ello aumentar la selectividad del proceso. El flujo de protones es menor que en el proceso de diálisis del sistema con agua ya que tal y como se ha descrito el principal transporte del proceso se debe a los aniones Cl y OH. En cualquier caso, el sistema tenderá a formar moléculas de agua en cualquiera de los dos compartimentos. Experimentalmente se ha comprobado que la variación de volumen en ambos compartimentos es despreciable. En ambos compartimentos, a pesar de que los iones  $OH^{-}$  se neutralizan con los  $H^{+}$ , el pH inicial se mantiene constante debido a la alta acidez de la fase de alimentación y la alta alcalinidad de la fase de permeado empleada.

Una vez que el sistema ha alcanzado el equilibrio, en la fase de alimentación permanece el cinc complejado y en la fase de permeado se obtiene principalmente NaCl deseable. En una segunda etapa el NaCl se puede separar mediante la tecnología de electrodiálisis empleando membranas bipolares. Este proceso se encuentra ampliamente estudiado en la literatura (Chiao *et al.*, 1991; Mazrou *et al.*, 1997, 1998; Mier, 2008). En relación al Zn, que puede permear y dar lugar a Zn(OH)<sub>2</sub>, para evitar su precipitación en la fase de permeado se trabaja a valores de pH mayores de 13,0. Paralelamente se aumenta el gradiente de iones hidroxilo lo que beneficia al proceso de separación. En estas condiciones como se describe en el diagrama de especiación de Zn del apartado 2.3.2 del capítulo 2 no se forman precipitados (Burriel *et al.*, 2006).

Finalmente destacar otro hecho que sucede como consecuencia de la complejidad del sistema; a medida que los iones cloruro permean los equilibrios de formación de los clorocomplejos aniónicos de cinc se van desplazando hacia la formación de las especies menos cloradas, es decir a la formación de especies cloradas catiónicas, que en ningún caso pueden atravesar la membrana aniónica.

Partiendo del proceso de diálisis de Donnan, en una tercera fase del desarrollo metodológico de la Tesis Doctoral se va estudiar la influencia de la concentración inicial de HCl y de cinc de la fase de alimentación en el transporte de HCl y de cinc a través de las membranas de intercambio iónico empleando una fase acuosa de alimentación compuesta por la mezcla HCl+ZnCl<sub>2</sub> y una disolución de NaOH como fase de permeado (sistema HCl+ZnCl<sub>2</sub>/AEM/NaOH). Para ello se ha realizado la serie de experimentos Exp26-Exp31 trabajando en modo continuo. En todos los experimentos se ha empleado un caudal constante de  $2.5 \times 10^{-7}$  m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> y se han realizado por duplicado para determinar el error experimental. Las condiciones de trabajo de los experimentos Exp26-Exp31 se muestran en la Tabla 3.9.

Tabla 3.9. Diseño experimental del proceso diálisis de Donnan con membranas de intercambio iónico para la separación de mezclas HCl+ZnCl<sub>2</sub>.

	Fase de alim	Fase de nermeado		
Ехр	[ZnCl <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> (kmol m <sup>-3</sup> )	[HCl]₀ (kmol m <sup>-3</sup> )	(kmol m <sup>-3</sup> )	
26-27	0,5-1,0	1,0		
28-29	0,5-1,0	2,0	3,0 NaOH	
30-31	0,5-1,0	3,0		

Siguiendo la misma metodología que en el caso del sistema (sistema HCI+ZnCl<sub>2</sub>/AEM/NaOH) los resultados experimentales se han analizado en función de la recuperación y el rechazo obtenido para cada especie. Los resultados correspondientes al HCl y cinc recuperado, Rp<sub>i</sub> (ecuación (3.20)) y rechazado, Rt<sub>i</sub> (ecuación (3.21)) para los experimentos Exp26-Exp31 se muestran en las Figuras 3.20-3.23. En las Figuras 3.20 y 3.21 se representa el NaCl recuperado y el HCl retenido, respectivamente, en los experimentos Exp26-Exp31. En el caso de la fase de permeado al obtenerse NaCl el porcentaje recuperado está referido al HCl inicial. Las Figuras 3.22 y 3.23 muestran el cinc recuperado y retenido, respectivamente, en los experimentos se realizaron por duplicado siendo el error absoluto promedio de los resultados experimentales para el HCl menor del 7,0% y para el Zn menor del 4,0%.



Figura 3.20. NaCl recuperado en los experimentos de diálisis de Donnan con membranas de intercambio iónico frente a la concentración inicial de HCl para las diferentes concentraciones iniciales de ZnCl<sub>2</sub>, Exp 26-Exp31.



Figura 3.21. HCl retenido en los experimentos de diálisis con membranas de intercambio iónico frente a la concentración inicial de HCl para las diferentes concentraciones iniciales de ZnCl<sub>2</sub>, Exp26-Exp31.

Los resultados experimentales mostrados en las Figuras 3.20-3.21 permiten extraer las siguientes conclusiones:

#### NaCl Recuperado (Rp<sub>NaCl</sub>)

- i) Como se observa en la Figura 3.20, la concentración inicial de Zn no influye en la recuperación de NaCl. Así, por ejemplo, para una concentración inicial de HCl de 2,0 kmol m<sup>-3</sup> se recupera un 31,0% (0,62 kmol m<sup>-3</sup>) de la concentración inicial de HCl (en forma de NaCl), independientemente de la concentración inicial de Zn.
- ii) Con respecto a la influencia de la concentración inicial de HCl en el transporte de los iones cloruro (Figura 3.20), se observa como a medida que aumenta la concentración inicial de HCl, el porcentaje de NaCl recuperado disminuye ligeramente y de forma asintótica, pasando de un 40,0% (0,4 kmol m<sup>-3</sup>) para una concentración de HCl inicial de 1,0 kmol m<sup>-3</sup> a un 28,0% (0,84 kmol m<sup>-3</sup>) para una concentración de HCl inicial de 3,0 kmol m<sup>-3</sup>. Esta tendencia está relacionada con el porcentaje de clorocomplejos aniónicos de cinc existentes en la fase acuosa de alimentación y con la concentración de cloruro libre tal y como se ha descrito para el sistema HCl+ZnCl<sub>2</sub>/AEM/H<sub>2</sub>O. Destacar que en este proceso el transporte es mayor puesto que se produce el equilibrio de Donnan, detallado en la Figura

3.19, que potencia el flujo de iones a través de la membrana. La comparativa de ambos sistemas se analiza al final de este apartado.

#### HCl Retenido (Rt<sub>HCl</sub>)

- i) En la Figura 3.21 se muestra la influencia de la concentración de ZnCl<sub>2</sub> en el transporte de HCl. Como se observa en esta figura, la concentración inicial de Zn no influye en el HCl retenido. Así, por ejemplo, para una concentración inicial de HCl de 2,0 kmol m<sup>-3</sup> se retiene un 69,0% (1,38 kmol m<sup>-3</sup>) de la concentración inicial de HCl de HCl, independientemente de la concentración inicial de Zn. Estos resultados están en concordancia con el NaCl recuperado (Figura 3.20).
- ii) La influencia de la concentración inicial de HCl en el HCl retenido que se describe en la Figura 3.21 para el sistema HCl+ZnCl<sub>2</sub>/AEM/NaOH muestra como a medida que aumenta dicha concentración, el porcentaje de HCl retenido aumenta ligeramente y de forma asintótica, pasando de un 62,0% (0,62 kmol m<sup>-3</sup>) para una concentración inicial de HCl 1,0 kmol m<sup>-3</sup> a un 72,0% (2,17 kmol m<sup>-3</sup>) para una concentración inicial de HCl 3,0 kmol m<sup>-3</sup>. De igual forma estos resultados están en concordancia con el HCl recuperado (Figura 3.20).



Figura 3.22. Zn recuperado en los experimentos de diálisis de Donnan con membranas de intercambio iónico frente a la concentración inicial de HCl para diferentes concentraciones iniciales de ZnCl<sub>2</sub>, Exp26-Exp31.



Figura 3.23. Zn retenido en los experimentos de diálisis con membranas de intercambio iónico frente a la concentración inicial de HCl para diferentes concentraciones iniciales de ZnCl<sub>2</sub>, Exp26-Exp31.

Los resultados experimentales mostrados en las Figuras 3.22 y 3.23 permiten extraer las siguientes conclusiones:

#### Zn Recuperado (Rp<sub>zn</sub>)

i) Como se observa en la Figura 3.22 tanto la concentración inicial de Zn como la concentración inicial de HCl no tienen influencia en la recuperación de cinc. Para ambos escenarios el cinc recuperado se encuentra entre un 5,0% (0,025-0,050 kmol m<sup>-3</sup>) y un 8,0% (0,04-0,08 kmol m<sup>-3</sup>) de la concentración inicial de cinc.

#### Zn Retenido (Rt<sub>Zn</sub>)

i) De igual forma que en el caso del cinc recuperado, en la Figura 3.23 se observa como tanto la concentración inicial de Zn como la concentración inicial de HCl no tienen influencia en el cinc retenido. Para ambas variables el cinc retenido se encuentra entre un 90,0% (0,45-0,90 kmol m<sup>-3</sup>) y un 95,0% (0,48-0,95 kmol m<sup>-3</sup>) de la concentración inicial de cinc, lo que concuerda con el cinc recuperado.

En términos generales las tendencias observadas en ambos sistemas,  $HCI+ZnCI_2/AEM/H_2O$  y  $HCI+ZnCI_2/AEM/NaOH$ , son similares, variando el gradiente químico de las especies lo que da lugar a flujos mayores para el caso de trabajar con

la tecnología de diálisis de Donnan. Con el objetivo de cuantificar la influencia de la fase de permeado sobre el transporte de ambas especies y con ello la selectividad del proceso se ha llevado a cabo el cálculo y análisis del flujo para las todas las experiencias realizadas.

Empleando la misma metodología aplicada en el sistema HCl+ZnCl<sub>2</sub>/AEM/H<sub>2</sub>O se ha cuantificado el flujo en estado estacionario de NaCl y Zn en la fase de permeado, a través de la membrana Fumasep FAD en el sistema HCl+ZnCl<sub>2</sub>/AEM/NaOH (Figuras 3.24 y 3.25). Con el objetivo de comparar el comportamiento de las mezclas ante ambas fases de permeado  $-H_2O$  y NaOH– en las Figuras 3.24 y 3.25 se han incorporado los valores de flujo de HCl y Zn del sistema HCl+ZnCl<sub>2</sub>/AEM/H<sub>2</sub>O, para las mismas condiciones experimentales, calculados empleando la ecuación (3.22).



Figura 3.24. Flujo permeado de HCl (sistema HCl+ZnCl<sub>2</sub>/AEM/H<sub>2</sub>O) y NaCl (sistema HCl+ZnCl<sub>2</sub>/AEM/NaOH) durante el proceso de diálisis con membranas de intercambio aniónico.

En relación al flujo de HCl y NaCl de la Figura 3.24 se observa como aumenta con el incremento de la concentración inicial de HCl de la fase de alimentación y es independiente de la concentración inicial de Zn para ambos sistemas. Por otro lado, el flujo de NaCl en el sistema HCl+ZnCl<sub>2</sub>/AEM/NaOH es entre 1,7 y 2,0 veces mayor que el flujo de HCl en el sistema HCl+ZnCl<sub>2</sub>/AEM/H<sub>2</sub>O en el rango de concentraciones estudiadas, alcanzándose un flujo máximo de HCl de 2,3×10<sup>-6</sup> kmol m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> para la máxima concentración de HCl empleada de 3,0 kmol m<sup>-3</sup>.



Figura 3.25. Flujo permeado de Zn (sistema HCl+ZnCl<sub>2</sub>/AEM/H<sub>2</sub>O) y NaCl (sistema HCl+ZnCl<sub>2</sub>/AEM/NaOH) durante el proceso de diálisis con membranas de intercambio aniónico.

Para el caso del Zn, la Figura 3.25 muestra como tanto la concentración inicial de Zn como la concentración inicial de HCl no tienen influencia en el flujo de cinc en el caso de utilizar NaOH como fase de permeado, siendo su valor para todas las condiciones experimentales ligeramente inferior al obtenido en el sistema con agua. Cabe destacar que el flujo de cinc para cualquiera de los casos de estudio no supera el valor de  $6,0\times10^{-7}$  kmol m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>, valor que representa el flujo mínimo de HCl obtenido en el sistema HCl+ZnCl<sub>2</sub>/AEM/H<sub>2</sub>O para una concentración de HCl inicial de 1,0 kmol m<sup>-3</sup>.

En términos generales el sistema de diálisis que emplea NaOH como fase de permeado da lugar a flujos de HCl mayores y flujos de cinc menores que en el sistema que se emplea agua como fase de permeado. La máxima diferencia entre ambos flujos se observa cuando se trabaja con una concentración inicial de HCl 3,0 kmol m<sup>-3</sup> independientemente de la concentración inicial de cinc, siendo los valores de flujo 2,3×10<sup>-6</sup> kmol m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> para el HCl y 1,25×10<sup>-7</sup> kmol m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> para el cinc.

Además de los valores de flujo de HCl y Zn alcanzados, otra observación relevante en las Figuras 3.24 y 3.25 muestra como cuando se emplea NaOH como fase de permeado el flujo de Zn disminuye y el de HCl aumenta respecto a los flujos obtenidos cuando se emplea agua como fase de permeado. Con el objetivo de cuantificar esta tendencia se ha representado en la Figura 3.26 la selectividad del HCl/NaCl respecto al Zn en ambos sistemas (ecuación (3.23)). Entendida la



selectividad del NaCl como la selectividad que proporcionan lo iones Cl<sup>-</sup> procedentes de la fase acuosa de alimentación que se transforman en NaCl en la fase permeado.

Figura 3.26. Selectividad del HCl/NaCl respecto al Zn en los sistemas HCl+ZnCl<sub>2</sub>/AEM/H<sub>2</sub>O y HCl+ZnCl<sub>2</sub>/AEM/NaOH.

En relación a la selectividad de las mezclas  $HCI+ZnCI_2$  de la Figura 3.26 para los sistemas  $HCI+ZnCI_2/AEM/H_2O$  y  $HCI+ZnCI_2/AEM/NaOH$  se obtienen las siguientes conclusiones:

- i) Utilizando disoluciones de NaOH como fase de permeado se pueden mejorar los valores de selectividad de HCl obtenidos cuando se emplea  $H_2O$ ; la selectividad cuando se utiliza NaOH es entre 3,5-4,0 veces mayor para una concentración inicial de ZnCl<sub>2</sub> de 0,5 kmol m<sup>-3</sup> y entre 3,0-6,0 veces mayor para una concentración inicial de ZnCl<sub>2</sub> de 1,0 kmol m<sup>-3</sup>, en ambos casos trabajando en el rango de concentraciones de entre 1,0-3,0 kmol m<sup>-3</sup> de HCl.
- ii) El mayor valor de selectividad, 27,0, se obtiene cuando se utiliza la mayor concentración inicial de HCl, 3,0 kmol m<sup>-3</sup>, y la menor concentración de ZnCl<sub>2</sub>, 0,5 kmol m<sup>-3</sup>. Esta situación corresponde con la mayor concentración de Cl<sup>-</sup> libre (Figura 3.4), lo que proporciona un mayor flujo de cloruro, aunque por otra parte exista un porcentaje de clococomplejos aniónicos en torno al 90,0%, lo que facilitaría su permeado simplemente por gradiente de concentraciones. Sin embargo, el empleo de NaOH, con el objetivo de alcanzar el equilibrio de Donnan, potencia el gradiente entre los cloruros de la fase de alimentación membrana selectiva hacia ellos y de menor tamaño que los complejos de cinc- y los iones OH<sup>-</sup> de la fase de permeado frente al transporte de especies de cinc cloradas.

# ■ **3.4.** MODELO MATEMÁTICO PARA LA DESCRIPCIÓN DEL TRANSPORTE DE MATERIA DEL SISTEMA HCI+ZnCl<sub>2</sub>

Tras el análisis de la viabilidad de la separación de HCl de las mezclas HCl+ZnCl<sub>2</sub>, mediante diálisis y diálisis de Donnan con membranas de intercambio iónico, en esta Tesis Doctoral se da un paso más en el diseño del proceso a través de la descripción del modelo matemático y de los parámetros característicos capaces de predecir el comportamiento del sistema. Más concretamente en el apartado 3.4.1 se realiza la caracterización del transporte de materia en el proceso de diálisis a través de membranas de intercambio iónico. Posteriormente en los apartados 3.4.2 y 3.4.3 se lleva a cabo el estudio y la determinación de los parámetros de transporte de los sistemas HCl/AEM/H<sub>2</sub>O, HCl+ZnCl<sub>2</sub>/AEM/H<sub>2</sub>O y HCl+ZnCl<sub>2</sub>/AEM/NaOH.

Como se ha mencionado a lo largo de este capítulo, hay dos aspectos importantes que afectan a la economía de un proceso de membranas, la selectividad y el flujo. Dado que la selectividad ideal se determina como cociente de flujos, la ecuación de flujo resulta determinante en cualquier proceso de membranas. En la literatura existen numerosas ecuaciones de flujo que representan procesos de permeación a través de membranas, si bien no se describen a través de una teoría unificada (Hwang, 2011). La velocidad de transporte o flujo viene determinada por la fuerza o gradiente impulsor que actúa sobre un componente dado y su movilidad y concentración en la membrana. La fuerza o gradiente impulsor para un componente dado es el resultado de una diferencia de concentración, de presión, de campo eléctrico, etc. La movilidad de un componente en la membrana está determinada por su tamaño y por la estructura física del material de la membrana, mientras que la concentración del soluto en la membrana está determinada por la compatibilidad química del componente que permea y el material de la membrana.

De forma general el transporte de materia a través de una membrana puede ser *transporte pasivo o transporte facilitado* donde la membrana actúa como barrera que restringe el flujo de determinados compuestos debido a su naturaleza química, tamaño o carga eléctrica. En el primer caso la membrana actúa como una barrera física pasiva sin interacción específica entre el componente que permea y la matriz de la membrana. Si por otro lado el transporte de ciertos componentes se encuentra facilitado debido a interacciones específicas con un "carrier" o transportador de la matriz de la membrana, el proceso o mecanismo de transporte se denomina facilitado. Hay dos tipos de membranas con propiedades de transporte facilitado; el primer tipo es una membrana líquida con un extractante disuelto en una película líquida que reacciona con un componente dado transportándolo de una fase a otra mediante difusión (Figura 3.27). El segundo tipo de membranas que actúan mediante el mecanismo de transporte facilitado son membranas que contienen carriers fijos situados en la matriz donde los componentes se transportan a través de la membrana "saltando" de un carrier a otro (Figura 3.28). Independientemente de que el transporte facilitado sea generalmente más selectivo que el transporte pasivo a través de membranas, es necesario, además, para que exista un flujo de un componente, que haya un gradiente de potencial químico (Mulder, 1991; Strathmann, 2004; Strathmann *et al.*, 2006).



Figura 3.27. Modelo de transporte facilitado de solutos a través de una membrana líquida.



Figura 3.28. Modelo de transporte facilitado de solutos a través de una membrana con "carriers" fijos.

Hasta ahora, dos son los modelos principales utilizados para describir el proceso de transporte de los procesos de diálisis con membranas de intercambio iónico: el *modelo de membrana de tres fases* y el *modelo de disolución-difusión*.

161

#### Modelo de membrana de tres fases

En el modelo de membrana de tres fases (Stachera et al., 1998; Luo et al., 2010, 2011a) se asume que la membrana se divide en tres fases, un polímero hidrófobo, una región activa (incluyendo los sitios de intercambio fijo y los contra-iones) y una región intersticial. El agua, indispensable para la migración de los iones, se encuentra principalmente en las zonas activas e intersticiales. Los iones pueden transportarse a través de estas dos regiones mediante diferentes mecanismos: los iones en la zona activa se pueden mover por un mecanismo de salto, transfiriéndose de un sitio de intercambio a otro; mientras que los protones hidratados y otros cationes se transportan a través de un mecanismo de "arrastre" (difusión restringida) en la zona intersticial, debido a que en esa zona la fuerza de repulsión es mínima (Wijmans y Baker, 1995; Wijmans, 2004; Luo et at., 2011b).

#### Modelo de disolución-difusión

#### Modelo de disolución-difusión+Resistencias en serie+Ley de Fick

El segundo modelo está basado en el mecanismo de disolución-difusión y ha sido ampliamente empleado para explicar los fenómenos de transporte que suceden en procesos que utilizan membranas basadas en polímeros no porosos como diálisis, ósmosis inversa, permeación de gases y pervaporación (Luo et al., 2010, 2011b). La aplicación de este modelo se ha extendido y en la actualidad se aplica a la tecnología de diálisis con membranas de intercambio iónico. Según este modelo, el transporte de materia se describe empleando la aproximación de resistencias en serie donde la separación entre los diferentes componentes se obtiene mediante la diferencia de solubilidad (cantidad de material que se disuelve en la membrana) y la diferencia de velocidad de permeación (velocidad a la cual el material se difunde a través de la membrana y capas adyacentes) de las especies en la membrana (Wijmans y Baker, 1995; Wijmans, 2004; Palatý y Žáková, 2007; Luo et al., 2010, 2011b). Autores como Palatý y Bendová (2009b) aplicaron el modelo de disolución (adsorción)-difusión mediante la aproximación de resistencias en serie en las películas líquidas y la membrana. El flujo a través de la membrana iónica Neosepta-AFN (Tokuyama Soda Co. Ltd) fue expresado mediante la ley de Fick con un término añadido de convección y el coeficiente de difusión de los ácidos inorgánicos HCl y  $H_3PO_4$ , objeto del estudio, fue aproximado a un polinomio de segundo orden. Bendová et al. (2009) aplicaron el mismo estudio en este caso para el cálculo del coeficiente global de transporte y el coeficiente de permeabilidad en la membrana para el HCl. Empleando una metodología equivalente diferentes autores han determinado el coeficiente de transporte global, el coeficiente de transferencia de materia en la membrana y el coeficiente de difusión en la membrana para ácidos inorgánicos como el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y el HCl en un dializador discontinuo utilizando las membranas SB-6407 (Gelman Sciences) y Neosepta-AMH (Tokuyama Soda Co. Ltd) (Ersoz *et al.*, 2001), el coeficiente global de transferencia de materia y el coeficiente de difusión en la membrana Neosepta-AFN para el HCl (Kang *et al.*, 2001), el coeficiente global de transferencia de permeabilidad en la membrana Neosepta-AFN para ácidos orgánicos como el ácido propiónico (Palatý *et al.*, 2010) o el coeficiente de transferencia de materia en la membrana para el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y la membrana Neosepta-AFN (Palatý y Žáková, 1996). Este planteamiento se ha extendido a mezclas de ácidos y sales como por ejemplo en los sistemas HCl+FeCl<sub>3</sub>-membrana Neosepta-AFN donde se ha calculado el coeficiente de transferencia de materia global y en la membrana para el Cl<sup>-</sup> describiendo el fenómeno de disolución (adsorción) a través de un coeficiente de reparto entre la interfase membrana-fase líquida (Palatý y Žáková, 2000).

#### Modelo de disolución-difusión+Resistencias en serie+Ley de Fick/Ecuación de Nernst-Planck

Diferentes estudios citados en la literatura han empleado el modelo de disolucióndifusión mediante la aproximación de resistencias en serie en las películas líquidas y en la membrana describiendo el transporte del soluto a considerar mediante la primera y segunda ley de Fick. Con este modelo Palatý y Žáková (2000) determinaron el coeficiente de difusión en la membrana Neosepta-AFN para los ácidos HCl,  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $H_3PO_4$  y HF. Otra ecuación empleada para describir el transporte de materia en la membrana es la ecuación de Nernst-Planck en estado pseudo-estacionario aplicada por Palatý y Žáková (2001) para calcular la movilidad de H<sup>+</sup> y Cl<sup>-</sup> en función de la concentración inicial de HCl utilizando la membrana Neosepta-AFN.

#### Modelo de disolución-difusión+Flujo global

En otros sistemas la transferencia de materia se ha descrito empleando el modelo de disolución-difusión aproximando el transporte a un flujo global representado por una etapa de difusión y una etapa de equilibrio de adsorción en la membrana. Oh *et al.* (2000) aplicaron este modelo con el fin de calcular el coeficiente de transferencia de materia global de ácidos como HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> y HF y mezclas de HCl y sales metálicas de Zn, Fe, Cu, Ni y Cr empleando la membrana Neosepta-AFN. Otros autores aplicaron este modelo a los resultados obtenidos en el estudio de la separación de HCl de las mezclas HCl+FeCl<sub>2</sub> con el fin de recuperar HCl empleando membranas comerciales DF-120 y 9010 (Tianwei Membrane Co., Ltd. Shandong of

China) y diferentes tipos de membranas sintéticas de alcohol polivinílico, poliectrolitos complejos, alcohol polivinílico-sílice, híbridas de alcohol polivinílico poli(2,6 dimetil oxifenileno), poli(2,6 dimetil oxifenileno), etc. (Luo et al., 2010; Wu et al., 2010; Wang et al., 2013; Mao et al., 2014; Sun et al., 2014). En diferentes trabajos de la literatura se calcula el coeficiente de transporte aplicando el modelo de disolución-difusión a membranas sintéticas, con el objetivo de optimizarlas de cara a una aplicación dada como sucede en los estudios realizados por Stachera et al. (2001), modificándolas mediante copolimerización vinilpiridina y vinilbenceno y comprobando su comportamiento en la separación de HCI de las mezclas HCl+NaCl+MgCl<sub>2</sub> y HCl+LiCl+NaCl+KCl. En otros sistemas se ha despreciado la resistencia en las películas líquidas y se ha considerado la permeabilidad en la membrana como una función polinómica de la concentración de la fase de alimentación, como por ejemplo para las mezclas HCl+NiCl<sub>2</sub> que utilizan membranas Neosepta-AFN (Oh et al., 2000; Palatý y Žáková, 2007), para las mezclas HCl+NaCl, HCl+FeCl<sub>2</sub>, HCl+NiCl<sub>2</sub>, HCl+CuCl<sub>2</sub>, HCl+ZnCl<sub>2</sub> y HCl+AlCl<sub>3</sub> empleando membranas sintéticas de intercambio iónico híbridas de compuestos orgánicos-inorgánicos (Luo et al., 2013), para la separación de soluciones acuosas de HCl+FeCl<sub>2</sub> mediante membranas Neosepta-AFN (Palatý y Bendova, 2009a), en procesos que trabajan con ácidos inorgánicos como HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y sus correspondientes sales de sodio, NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> empleando una membrana de intercambio iónico sintetizada con mezclas de compuestos orgánicos e inorgánicos o para el cálculo del coeficiente de permeabilidad de los aniones Cl<sup>-</sup>, SO<sup>2-</sup><sub>4</sub> y PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (Luo *et al.*, 2011a). Además, se pueden encontrar estudios que consideran el modelo de disolución-difusión y aproximan el transporte a un flujo global y la etapa de equilibrio de adsorción en la membrana a la isoterma de Langmuir tal y como se describe en el sistema CrCl<sub>3</sub>+HBr+HCl empleando membranas de intercambio catiónico CMV de la casa comercial Ashai Glass (Heintz y Illenberger, 1996).

## **3.4.1.** Caracterización del transporte de materia en el proceso de diálisis con membranas de intercambio iónico

Como se describe en el apartado 3.4, son numeroros los estudios que aplican el modelo de disolución-difusión con la aproximación de resistencias en serie para describir la separación de mezclas de ácidos o de ácidos y sales cuando se aplica la tecnología de diálisis mediante membranas de intercambio iónico. Los fenómenos difusionales se describen mediante la *teoría de la doble película* planteada por Nernst en 1904 (Samaniego, 2006). Esta teoría supone la existencia de una película delgada (capa límite) en las proximidades de la interfase membrana-solución en la cual el transporte de materia tiene lugar únicamente por difusión. El gradiente de concentración en esta película es característico del estado estacionario, ya que está

completamente desarrollado. De acuerdo a la ley de Fick, la cantidad de soluto transferida por difusión a través de la película difusional se puede expresar en función del coeficiente de transferencia de materia a través de la ecuación (3.24):

$$J = k(C - C_i) \tag{3.24}$$

donde J es el flujo del soluto (kmol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>), (C-C<sub>i</sub>) el gradiente de concentración (gradiente impulsor) (kmol m<sup>-3</sup>) entre el seno de la disolución y la interfase dada y k el coeficiente de transporte de materia (m s<sup>-1</sup>) que de acuerdo a la teoría de la doble película se define como la relación entre la difusividad D (m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>) y el espesor de la película  $\delta$  (m) (Cussler, 1997).

#### Modelo Matemático del proceso de diálisis con membranas de intercambio iónico

Planteadas la base del desarrollo matemático capaz de describir el transporte de especies en un proceso de diálisis, a continuación, se describe matemáticamente el comportamiento de los solutos presentes tanto en la fase acuosa alimentaciónretenido como en la fase de permeado en el proceso de diálisis con membranas de intercambio iónico que se ha llevado a cabo en esta Tesis Doctoral. Cabe destacar que el modelo matemático tiene en cuenta tanto al soluto principal, Cl, como a las especies competitivas  $ZnCl_{4}^{2}$ ,  $ZnCl_{4}^{2}$ . Con el objetivo de describir matemáticamente el transporte de todas las especies involucradas en el proceso de diálisis, empleando la membrana de intercambio aniónico Fumasep FAD, en la Figura 3.29 se muestra el mecanismo de transporte de los aniones descritos en el apartado 3.3.2. En esta figura C representa la concentración de los aniones y el subíndice "i" representa tanto al HCl como a los aniones no deseados ZnCl<sub>3</sub><sup>-</sup> y ZnCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> que de forma genérica se denominan ZnCl<sub>v</sub><sup>x-</sup>. En el caso del HCl, como se describe al comienzo de este capítulo, aunque los que permean son los iones cloruro, el análisis de los mismos se realiza en base a los protones asumiendo que por cada protón se transporta un cloruro por lo que los balances que se describen a continuación se hacen en referencia al HCl.



Figura 3.29. Esquema del transporte de materia de los aniones Cl<sup>-</sup>, ZnCl<sub>3</sub><sup>-</sup> y ZnCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> desde la fase de alimentación hasta la fase de permeado para el sistema HCl+ZnCl<sub>2</sub>/AEM/H<sub>2</sub>O empleando la tecnología de diálisis con membranas de intercambio iónico.

Como se muestra en la Figura 3.29, la resistencia a la transferencia de masa en el proceso de diálisis se debe a la resistencia de la membrana y a la resistencia de las dos capas límites adyacentes (películas líquidas I y II), formadas debido a los gradientes de concentración entre la interfase membrana-disolución y el seno de la disolución. La resistencia al transporte en las películas líquidas I y II depende en gran medida de la hidrodinámica del sistema (Luo *et al.*, 2011a).

#### Balance de materia a la membrana de la celda de diálisis y a las capas I y II

Con el objetivo de cuantificar el flujo global del proceso mostrado en la Figura 3.29, a continuación, se describe matemáticamente la transferencia de soluto desde la fase de alimentación hasta la fase de permeado que tiene lugar en cada compartimento:

1) Difusión del soluto "i" desde el seno de la fase de alimentación hasta la interfase de contacto membrana-fase de alimentación-retenido (capa límite I). El flujo del soluto a través de la película difusional viene dado por la ley de Fick integrada:

$$J_{i}^{I} = k_{L,i}^{I} (C_{i}^{r} - C_{i}^{r,1}) \qquad i = \text{HCI}, \text{ZnCI}_{y}^{x} \qquad (3.25)$$

siendo:

 $J_i^I: \quad \mbox{Flujo del soluto "i" a través de la película difusional (I) de la fase acuosa de alimentación (retenido) (kmol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>).$ 

- $k_{L,i}^{I}$ : Coeficiente de transporte de materia del anión "i" en la película difusional (I) de la fase acuosa de alimentación (retenido) (m s<sup>-1</sup>).
- $C_i^r$ : Concentración del soluto "i" en la fase de retenido (kmol m<sup>-3</sup>).
- $C_{i}^{r,1} {\rm :}~ Concentración del soluto "i" en la interfase 1 (retenido-membrana) (kmol <math display="inline">${\rm m}^{\rm -3}$).$
- 2) Adsorción del soluto "i" en la interfase disolución-membrana (fase acuosa de alimentación-retenido). Las reacciones que tienen lugar entre las especies iónicas (soluto "i") y los iones móviles de la membrana se consideran lo suficientemente rápidas como para alcanzar el equilibrio instantáneamente. Este hecho implica que en la interfase 1 (retenido-membrana) la concentración de las especies se encuentren relacionadas por los parámetros de equilibrio de dichas reacciones, definidos mediante la ecuación (3.26):

$$H_{i}^{r} = \frac{C_{i}^{m,1}}{C_{i}^{r,1}} \qquad i=HCI, ZnCl_{y}^{x} \qquad (3.26)$$

siendo:

- $H^r_i {:} \quad \text{Coeficiente de reparto del soluto "i" en la fase de retenido.}$
- $C_i^{m,1}$ : Concentración del soluto "i" en la membrana de la interfase 1 (retenidomembrana) (kmol m<sup>-3</sup>).
- Difusión del soluto "i" a través de la membrana. La expresión del flujo viene dada igualmente por la ley de Fick integrada:

$$J_{i}^{m} = \frac{D_{m,i}}{\ell} (C_{i}^{m,1} - C_{i}^{m,2}) \qquad i=HCI, ZnCI_{y}^{x} \qquad (3.27)$$

siendo:

- $J_i^m$ : Flujo del soluto "i" a través de la membrana (kmol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>).
- $D_{m,i}$ : Coeficiente de difusión del soluto "i" en la membrana (m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>).
- $\ell$ : Espesor de la membrana (m).
- $C_i^{m,2}$ : Concentración del soluto "i" en la membrana de la interfase 2 (membranapermeado) (kmol m<sup>-3</sup>).
- 4) Desorción del soluto "i" en la interfase membrana-disolución (fase acuosa permeado). De igual forma que en el paso 2, en la etapa de desorción las reacciones entre las especies iónicas y los iones móviles de la membrana se consideran lo suficientemente rápidas como para alcanzar el equilibrio químico instantáneamente, de tal manera que en la interfase membrana-permeado la

concentración de las especies que intervienen se encuentran relacionadas por los parámetros de equilibrio, definidos mediante la siguiente ecuación:

$$H_{i}^{p} = \frac{C_{i}^{m,2}}{C_{i}^{p,2}}$$
 i=HCl, ZnCl<sub>y</sub><sup>x-</sup> (3.28)

siendo:

- H<sub>i</sub><sup>p</sup>: Coeficiente de reparto del soluto "i" en la fase de salida de permeado.
- $C_i^{p,2}$ : Concentración del soluto "i" en la interfase 2 (membrana-salida de permeado) (kmol m<sup>-3</sup>).
- $C_i^{m,2}$ : Concentración del soluto "i" en la membrana de la interfase 2 (membranasalida de permeado) (kmol m<sup>-3</sup>).
- 5) Difusión del soluto "i" desde la interfase de contacto membrana-fase de permeado hasta el seno de la fase de permeado (capa límite II). El flujo del soluto a través de la película difusional viene dado por la ley de Fick integrada:

$$J_i^{II} = k_{L,i}^{II} \left( C_i^{p,2} - C_i^{p,out} \right) \qquad \qquad i= \text{HCl, } \text{ZnCl}_{\gamma}^{x-} \qquad (3.29)$$

siendo:

- $J_i^{II}: \quad \mbox{Flujo del soluto "i" a través de la película difusional (II) de la fase acuosa de permeado (kmol m^2 s).$
- $k_{L,i}^{II}$ : Coeficiente de transporte de materia del anión "i" en la película difusional (II) de la fase acuosa de permeado (m s<sup>-1</sup>).
- $C_i^{p,out}$ : Concentración del soluto "i" a la salida de la fase de permeado (kmol m<sup>-3</sup>).

Asumiendo un estado pseudo-estacionario el flujo global del soluto "i",  $J_i$ , es igual al flujo en cada etapa:

$$J_i = J_i^I = J_i^m = J_i^{II}$$
 i= HCl, ZnCl<sub>y</sub><sup>x-</sup> (3.30)

$$J_{i} = k_{L,i}^{I} (C_{i}^{r} - C_{i}^{r,1}) = \frac{D_{m,i}}{\ell} (C_{i}^{m,1} - C_{i}^{m,2}) = k_{L,i}^{II} (C_{i}^{p,2} - C_{i}^{p,out}) \quad i=HCI, ZnCl_{y}^{x} \quad (3.31)$$

Eliminando de la ecuación (3.31) las concentraciones interfaciales, dado que no se pueden conocer experimentalmente, empleando las ecuaciones (3.26) y (3.28), el flujo global del soluto "i" desde la fase alimentación hasta la fase de permeado se describe mediante la ecuación:

$$J_{i} = \frac{1}{\left(\frac{H_{i}^{r}}{k_{i}^{L,I}} + \frac{\ell}{D_{m,i}} + \frac{H_{i}^{p}}{k_{i}^{L,II}}\right)} \left(H_{i}^{r}C_{i}^{r} - H_{i}^{p}C_{i}^{p,out}\right) \qquad i=\text{HCl, ZnCl}_{y}^{x-}$$
(3.32)

Denominando a la relación de los coeficientes de reparto  $\alpha_i = H_i^p/H_i^r$ , la ecuación 3.32 se puede expresar finalmente mediante la siguiente ecuación:

$$J_{i} = \frac{1}{\left(\frac{1}{k_{i}^{L,I}} + \frac{\ell}{H_{i}^{r}D_{m,i}} + \frac{\alpha_{i}}{k_{i}^{L,II}}\right)} \left(C_{i}^{r} - \alpha_{i}C_{i}^{p,out}\right) \qquad i=\text{HCl, } \text{ZnCl}_{\gamma}^{x}$$
(3.33)

Considerando que los coeficientes de reparto de ambas fases son similares, es decir  $\alpha_i$ = 1, la ecuación (3.33) se transforma en la ecuación (3.34),

$$J_{i} = K_{i}^{T} (C_{i}^{r} - C_{i}^{p,out}) \qquad i = HCl, ZnCl_{y}^{x} \qquad (3.34)$$

Donde  $K_i^T$  es el coeficiente global de transferencia de materia que incluye los coeficientes de transferencia de materia individuales en las fases líquidas, el coeficiente de transporte a través de la membrana y el coeficiente de reparto en la fase de retenido y en la fase de permeado:

$$K_{i}^{T} = \frac{1}{\left(\frac{1}{k_{i}^{L,I}} + \frac{\ell}{H_{i}^{T}D_{m,i}} + \frac{\alpha_{i}}{k_{i}^{L,II}}\right)} \qquad i=HCI, ZnCl_{y}^{x} \qquad (3.35)$$

Balance de materia a los compartimentos de la celda de diálisis

Para llevar a cabo el análisis de la transferencia de materia en el dializador operando en modo continuo, se han tenido en cuenta las siguientes suposiciones: i) estado estacionario, ii) ausencia de reacción química, iii) caudal de trabajo constante, iv) flujo cero de disolvente a través de la membrana y finalmente v) mezcla total en ambos compartimentos.

El balance de materia en la celda de diálisis (Figuras 3.6 y 3.29) establece la relación entre la transferencia de materia total o flujo global del soluto "i", la concentración del soluto "i" a la entrada de las fases de alimentación ( $C_i^f$ ) y permeado ( $C_i^{p,in}$ ) y la concentración del soluto "i" en la fase de retenido ( $C_i^r$ ) y salida de la fase de permeado( $C_i^{p,out}$ ), teniendo en cuenta el caudal de las fases de alimentación y permeado, Q<sup>f</sup> y Q<sup>p</sup>, respectivamente. Para cada compartimento de la celda de diálisis el balance de materia del soluto "i" es:

#### Compartimento I

$$Q^{f}(C_{i}^{f} - C_{i}^{r}) - J_{i} A = 0$$
 i= HCl, ZnCl<sub>v</sub><sup>x-</sup> (3.36)

Compartimento II

$$Q^{p}(C_{i}^{p,in} - C_{i}^{p,out}) + J_{i} A = 0 \qquad i= \text{HCl}, \text{ZnCl}_{y}^{x-} \qquad (3.37)$$

Donde A es el área de la membrana (m<sup>2</sup>).

#### Modelo Matemático de la separación mediante diálisis de Donnan con membranas de intercambio iónico

En el proceso de separación de las mezclas HCl+ZnCl<sub>2</sub> mediante el proceso de diálisis de Donnan, es decir cuando se emplea NaOH como fase de permeado, tal y como se describe en el apartado 3.3.3 a través de la Figura 3.19, se produce el equilibrio de Donnan. Este equilibrio se establece entre dos fases sujetas a la limitación, generalmente de una membrana, de que uno o más componentes iónicos no pueden pasar de una fase a otra (Donnan, 1924). Como consecuencia inmediata de esta restricción, se produce, en un sistema que tiende a alcanzar el equilibrio, una distribución desigual de los iones que se difunden. Durante el proceso los iones Cl y los H<sup>+</sup> de la fase acuosa de alimentación se difunden hacia la fase de permeado (los H<sup>+</sup> por el mecanismo de tunneling) mientras que los iones OH<sup>-</sup> procedentes de la fase de permeado se difunden hacia la fase de alimentación. Una vez alcanzado el equilibrio, el potencial electroquímico de cada especie se iguala. De igual forma, pero con menor intensidad sucede con los clorocomplejos aniónicos ZnCl<sub>3</sub> y ZnCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> de la fase acuosa de alimentación, de mayor tamaño y con mayor dificultad de paso a través de la membrana, permitiendo con ello aumentar la selectividad del proceso. El mecanismo de transporte de las especies de ambas fases durante el proceso de diálisis de Donnan se muestra en la Figura 3.30. De igual forma que en el caso de diálisis, en esta figura C representa la concentración de los aniones y el subíndice "i" representa tanto al HCI (o NaCl en el caso de fase de permeado) como a los aniones no deseados  $ZnCl_3^{-1}$  y  $ZnCl_4^{2-1}$  que de forma genérica se denominan ZnCl<sub>v</sub><sup>x-</sup>, mientras que j representa a los contraiones de la fase de permeado, es decir a los OH<sup>-</sup>.



Figura 3.30. Esquema del transporte de materia de los aniones Cl<sup>-</sup>, ZnCl<sub>3</sub><sup>-</sup> y ZnCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> desde la fase de alimentación hasta la fase de permeado para el sistema HCl+ZnCl<sub>2</sub>/AEM/NaOH empleando la tecnología de diálisis de Donnan con membranas de intercambio iónico.

El desarrollo termodinámico realizado en base a los potenciales electroquímicos de las especies en las interfases disolución-membrana a través del potencial de Donnan, teniendo en cuenta la electroneutralidad del sistema y despreciando la diferencia de presión entre las fases del sistema, da lugar a las ecuaciones de equilibrio fase de alimentación-membrana (ecuación (3.38)) y membrana-fase de permeado (ecuación (3.39)) (Ng y Snyder, 1981; Ibáñez, 1989; Pozniak y Trichimczuk, 1990; Sato, 2002; Prakash *et al.*, 2004; Strathmann, 2004; Sato, 2008; Agarwal *et al.*, 2012; Hasson *et al.*, 2014):

$$\int_{C_{i}^{r,1}}^{I} = \left(\frac{C_{j}^{m,1}}{C_{j}^{r,1}}\right)^{x^{-}} = \left(\frac{[F_{M}^{+}]}{[H^{+}]_{0}}\right)^{x^{-}} = HCl, ZnCl_{y}^{x^{-}}, j=OH^{-}$$
(3.38)  
$$\int_{i,j}^{I} = \int_{i}^{I} \int_{$$

Donde  $[F_{M}^{+}]$  es la concentración de los iones fijos en la membrana (kmol m<sup>-3</sup>),  $[H^{+}]_{0} y$ [Na<sup>+</sup>]<sub>0</sub> la concentración de los contraiones de las especies que alcanzan el equilibrio (kmol m<sup>-3</sup>) y x<sup>-</sup> la carga del clorocomplejo aniónico de cinc para el caso de i = ZnCl<sub>y</sub><sup>x-</sup>.

Ĩ\_\_\_\_ĵ

Cuando el HCI llega a la fase de permeado desde la fase de alimentación se transforma en NaCl neutralizándose los protones con los iones OH. Como consecuencia, la concentración de HCl en la membrana, en la interfase 2 (membrana-permeado) y en la fase de permeado se hace cero, es decir,  $C_i^{m,2} = C_i^{p,2} = C_i^{p,out} = 0$  (Figura 3.31), quedando la ecuación (3.31) expresada como (Urtiaga et al., 1992):

$$J_{i} = k_{L,i}^{I} (C_{i}^{r} - C_{i}^{r,1}) = \frac{D_{m,i}}{\varrho} (C_{i}^{m,1}) \qquad i=HCI, ZnCl_{y}^{x} \qquad (3.40)$$

$$C_{i}^{r} \uparrow I \qquad MEMBRANA \qquad \uparrow C_{i}^{p,out}$$
olución líquida
$$C_{i}^{r} \qquad C_{i}^{r,1} \qquad Disolución líquida$$



Figura 3.31. Esquema del transporte de materia del HCl y su transformación a NaCl en la fase de permeado en el sistema HCl+ZnCl<sub>2</sub>/AEM/NaOH empleando la tecnología de diálisis de Donnan con membranas de intercambio iónico.

Eliminando de la ecuación (3.40) las concentraciones interfaciales empleando la ecuación (3.38) para la especie de interés "i", el flujo global del soluto "i" desde la fase de alimentación hasta la fase de permeado se describe a través de la ecuación (3.41),

$$J_{i} = \frac{1}{\left(\frac{1}{k_{L,i}^{I}} + \frac{[F_{M}^{+}]\ell}{[H^{+}]_{0}D_{m,i}}\right)} (C_{i}^{r}) \qquad i=HCI$$
(3.41)

Considerando que  $K_i^T$  es el coeficiente global de transferencia de materia que incluye el coeficiente de transferencia de materia individual en las fase líguida I, la concentración de los iones fijos en la membrana y el coeficiente de transporte a través de la membrana:

$$K_{i}^{T} = \frac{1}{\left(\frac{1}{k_{l,i}^{I}} + \frac{[F_{M}^{+}]\ell}{[H^{+}]_{0}D_{m,i}}\right)} \qquad i=HCI \qquad (3.42)$$

Asimismo, el flujo global del soluto "i" para las especies no deseadas "i" se describe a través de la ecuación (3.43),

$$J_{i} = \frac{1}{\left(\frac{1}{k_{L,i}^{l}} + \frac{\ell}{D_{m,i}} \left(\frac{[F_{M}^{+}]}{[H^{+}]_{0}}\right)^{x-}\right)} (C_{i}^{r}) \quad i=ZnCl_{y}^{x-}$$
(3.43)

Considerando que  $K_i^T$  es el coeficiente global de transferencia de materia que incluye el coeficiente de transferencia de materia individual en la fase líquida I, la concentración de los iones fijos en la membrana y el coeficiente de transporte a través de la membrana.

$$K_{i}^{T} = \frac{1}{\left(\frac{1}{k_{L,i}^{I}} + \frac{\ell}{D_{m,i}} \left(\frac{[F_{M}^{+}]}{[H^{+}]_{0}}\right)^{x^{-}}\right)} \qquad \text{i=ZnCl}_{y}^{x^{-}} \tag{3.44}$$

Por lo tanto, las ecuaciones (3.41) y (3.43) se pueden expresar finalmente a través de la ecuación de flujo global del soluto "i" para la especies deseadas y no deseadas siguiente:

$$J_i = K_i^{T}(C_i^{r}) \qquad i= \text{HCl}, \text{ZnCl}_{\gamma}^{x-} \qquad (3.45)$$

El coeficiente de transferencia de materia en las películas líquidas de la fase de alimentación y permeado,  $k_{L,i}^{I}$ ,  $k_{L,i}^{II}$ , se ha calculado empleando la ecuación (3.46) (Yeh, 2009, 2011; Yeh *et al.*, 2013; Yeh y Hsu, 2013):

$$k_{L,i}^{I,II_{-}} = 0.816 \left[ \frac{6QD_{L}^{2}}{L_{e}Wh^{2}} \right]^{\frac{1}{3}}$$
 (3.46)

Siendo  $D_L$  el coeficiente de difusividad del soluto (m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>),  $L_e$  la longitud efectiva de la celda de diálisis (m), W la anchura de la celda (m), h la altura del canal de flujo (m) y Q (m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>) el caudal de la fase de alimentación o de la fase de permeado según corresponda.

### **3.4.2.** Determinación de los parámetros de transporte del HCl

El cálculo del coeficiente de transferencia de materia global del HCl en ausencia de cinc,  $K_{HCl}^{T}$ , se realiza a través de la herramienta de estimación paramétrica del software Aspen Custom Modeler (ACM) de la casa Aspen Technology, descrito en el apartado 2.4.1 del capítulo 2 de esta Tesis Doctoral, utilizando las ecuaciones 3.34, 3.36 y 3.37 del modelo matemático disolución-difusión y los resultados de los experimentos Exp6-Exp13. El valor estimado del coeficiente global obtenido fue  $K_{HCl}^{T}$ =9,5×10<sup>-7</sup> m s<sup>-1</sup>, siendo el error relativo porcentual inferior al 10,0%. En las Figuras 3.32 y 3.33 se muestran los gráficos de paridad correspondientes a los experimentos de HCl realizados con diferente concentración inicial de HCl (Exp6-Exp9) y caudal de trabajo de ambas fases (Exp10-Exp13).



Figura 3.32. Gráfico de paridad de los experimentos de diálisis de HCl con membranas de intercambio iónico, Exp6-Exp9 (La leyenda se corresponde con la de la Figura 3.10).



Figura 3.33. Gráfico de paridad de los experimentos de diálisis de HCl con membranas de intercambio iónico, Exp10-Exp13 (La leyenda se corresponde con la de la Figura 3.11).

En la mayoría de los trabajos reportados en la bibliografía la membrana utilizada para llevar a cabo los experimentos de diálisis fue la membrana aniónica Neosepta AFN fabricada por la casa comercial Tokuyama Soda Co. Ltd., Tokio. La membrana Neosepta AFN contiene grupos básicos fuertes (-NR<sub>3</sub><sup>+</sup>), mientras que la membrana Fumasep FAD, utilizada en el presente trabajo, se compone de una mezcla de grupos de intercambio iónico débiles y fuertes. Las principales diferencias entre ambas membranas están relacionadas con la capacidad de intercambio iónico (IEC), 2,0-3,5 mequiv  $g^{-1}$  (Neosepta AFN) y 1,5 mequiv  $g^{-1}$  (Fumasep FAD) y con el espesor de la membrana, 80,0-100,0 µm (Fumasep FAD) y 150,0-200,0 µm (Neosepta AFN). Otras propiedades como la permselectividad y la resistencia son similares en ambas membranas. Como referencia, en cuanto al coeficiente de transporte, en los estudios realizados por Kang (2001) y Bendová et al. (2009) el coeficiente global de transferencia de materia del HCl obtenido se encuentra en el rango de 3,5×10<sup>-7</sup>-2,4×10<sup>-6</sup> m s<sup>-1</sup>, empleando la membrana aniónica Neosepta AFN y rangos de concentración inicial de HCl entre 0,05 y 3,0 kmol m<sup>-3</sup>; es decir el coeficiente global de trasferencia de materia obtenido para el HCl en esta Tesis Doctoral, a pesar de que la membrana aniónica Neosepta AFN presenta una mayor capacidad de intercambio iónico que la membrana Fumasep FAD, se encuentra dentro de los valores reportados en la bibliografía. Uno de los factores que pueden influir en este resultado puede estar relacionado con el espesor de las membranas; la membrana Fumasep FAD tiene un espesor menor que la membrana Neosepta AFN, pero igual resistencia mecánica, lo que hace que sea atractiva para su aplicación en procesos de diálisis.

Finalmente se ha analizado la influencia de los caudales de las fases de alimentación y permeado, así como la influencia de la concentración inicial de HCl en el transporte de HCl a través de las membranas de intercambio iónico Fumasep FAD, mediante el cálculo de los coeficientes de transferencia de materia en las películas líquidas, (ecuación (3.46)), con el objetivo de determinar su contribución en el coeficiente global de transferencia de materia estimado. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 3.10.

	Fase alimentación	Caudal	K <sub>HCl</sub> 10 <sup>7</sup>	k <sup>I</sup> <sub>L,i</sub> 10 <sup>5</sup>	k <sup>II</sup> <sub>L,i</sub> 10 <sup>5</sup>
Ехр	[HCl]₀ (kmol m <sup>-3</sup> )	$(m^3 s^{-1}) 10^7$	(m s⁻¹)	(m s⁻¹)	(m s⁻¹)
6	0,5	2,5/2,5		2,4	2,4
7	1,0			2,5	2,5
8	2,0			2,7	2,7
9	2,6		0.5	2,9	2,9
10	2,6	0,3/0,3	9,5	1,5	1,5
11		0,8/0,8		2,0	2,0
12		1,7/1,7		2,5	2,5
13		2,5/2,5		3,0	3,0

Tabla 3.10. Coeficientes de transferencia de materia en las películas líquidas I y II. Experimentos de difusión de HCl con las membranas de intercambio iónico Fumasep FAD.

Los valores de la Tabla 3.10 corresponden a valores de resistencias en las fases líquidas menores de un 6,0% frente al total en el caso de trabajar a diferentes concentraciones iniciales de HCI (Exp6-Exp9), a pesar de observarse una ligera influencia en dicho rango de concentraciones, y con valores de resistencias menores de un 5,0% en el caso de emplear diferentes caudales de trabajo (Exp10-Exp13). En ambos casos las resistencias en las fases líquidas resultan despreciables, por lo que en las condiciones de trabajo estudiadas en esta Tesis Doctoral se puede concluir que el coeficiente global de transferencia de materia estimado para el proceso de diálisis de HCI ( $K_{HCI}^{T}$ =9,5×10<sup>-7</sup> m s<sup>-1</sup>) empleando la membrana comercial Fumasep FAD viene determinado por el coeficiente de transferencia de materia a través de la membrana.
## **3.4.3.** Determinación de los parámetros de transporte del sistema HCI+ZnCl<sub>2</sub>

## Sistema HCl+ZnCl<sub>2</sub>/AEM/H<sub>2</sub>O

Avanzando en el estudio del comportamiento del proceso de separación del sistema HCl+ZnCl<sub>2</sub> mediante diálisis con membranas de intercambio iónico, se emplearon las ecuaciones 3.34, 3.36 y 3.37, los resultados de los experimentos Exp14-Exp29 y el software Aspen Custom Modeler con el objetivo de llevar a cabo la estimación paramétrica del coeficiente global de transporte de HCl y de ZnCl<sub>v</sub><sup>x-</sup>. Los valores de los coeficientes globales de transporte de materia obtenidos en este sistema fueron  $K_{HCl}^{T}$ =7,4×10<sup>-7</sup> m s<sup>-1</sup> y  $K_{ZnCl}^{T}$ =4,8×10<sup>-7</sup> m s<sup>-1</sup> con un error relativo porcentual inferior al 10,0%. Tal y como se ha observado en el caso de trabajar con HCl solo, y puesto que se trabaja en las mismas condiciones experimentales, las resistencias en la fases líquidas resultan despreciables por lo que se puede asumir que los coeficientes de transporte de materia global estimados se corresponden con los coeficientes de transferencia de materia a través la membrana. El valor del coeficiente global de transferencia de materia del HCl en el sistema HCl+ZnCl<sub>2</sub> fue 1,3 veces inferior al valor obtenido trabajando en ausencia de cinc ( $9.5 \times 10^{-7}$  m s<sup>-1</sup>). estando ambos valores dentro del rango de datos reportados en la literatura para sistemas similares. Los parámetros de transporte obtenidos permiten describir el comportamiento del proceso de separación de las mezclas HCI+ZnCI<sub>2</sub> -mezclas que simulan la composición de la fase de stripping generada en la tecnología de EPT- en un amplio rango de elevadas concentraciones de cinc  $(0,1-1,0 \text{ kmol m}^{-3})$  y HCl (0,5-1)3,0 kmol m<sup>-3</sup>), lo que dificulta el proceso de separación dado que la formación de especies aniónicas de cinc (especies competitivas) se ve favorecida.

Las Figuras 3.34 y 3.35 muestran los gráficos de paridad correspondientes a los datos experimentales del estado estacionario de las mezclas HCl+ZnCl<sub>2</sub> de las fases de retenido y salida de la fase permeado para el HCl y para el Zn que verifican el ajuste del modelo.



Figura 3.34. Gráfico de paridad del HCl de los experimentos de diálisis del sistema HCl+ZnCl<sub>2</sub>/AEM/H<sub>2</sub>O con membranas de intercambio iónico: Exp14-Exp29.

(La leyenda se corresponde con la de las Figuras 3.12 y 3.13).



Figura 3.35. Gráfico de paridad del Zn de los experimentos de diálisis del sistema HCl+ZnCl<sub>2</sub>/AEM/H<sub>2</sub>O con membranas de intercambio iónico, Exp14-Exp29. (La leyenda se corresponde con la de las Figuras 3.14 y 3.15).

Son escasos los estudios encontrados en la literatura sobre el transporte de materia en los sistemas HCl+ZnCl<sub>2</sub> debido a la complejidad físico-química y a la competencia entre las especies aniónicas que presentan tal y como se ha descrito a lo largo del capítulo. Autores como Oh *et al.* (2000) han trabajado con mezclas de HCl con una concentración de 4,57 kmol m<sup>-3</sup> y de cinc con una concentración de 0,06 kmol m<sup>-3</sup> (valor incluso menor a la concentración mínima inicial utilizada en esta Tesis Doctoral). Bajo estas condiciones, que están lejos de las encontradas en las disoluciones agotadas del proceso de galvanizado, la interferencia de los

clorocomplejos aniónicos de cinc son mínimas, dado que se forman principalmente clorocomplejos catiónicos (San Román *et al.*, 2012; Oh *et al.*, 2000). En ese trabajo, empleando la membrana Neosepta AFN, los coeficientes globales de transferencia de materia obtenidos fueron  $K_{HCI}^{T}=1,4\times10^{-6}$  m s<sup>-1</sup> y  $K_{ZnCIy}^{T}=5,8\times10^{-7}$  m s<sup>-1</sup>, es decir 1,9 veces mayor para el caso del HCl y 1,2 veces mayor para el caso del cinc que los obtenidos en esta Tesis Doctoral. A pesar de obtener mejores resultados, hay que tener en cuenta que los rangos de concentración estudiados por estos autores, donde la concentración de cinc es mínima, difieren cumplidamente de los estudiados en esta Tesis Doctoral, por lo que no se consideran coeficientes representativos de las mezclas HCl+ZnCl<sub>2</sub> de efluentes residuales de procesos de galvanizado en caliente y por tanto no pueden ser comparados.

## Sistema HCl+ZnCl<sub>2</sub>/AEM/NaOH

Finalmente, la estimación paramétrica del coeficiente global de transporte de HCl y de ZnCl<sub>y</sub><sup>x-</sup> del sistema HCl+ZnCl<sub>2</sub>/AEM/NaOH se ha llevado a cabo aplicando la misma metodología de trabajo que en los casos anteriores; es decir, empleando las ecuaciones 3.36, 3.37 y 3.45, los resultados de los experimentos Exp26-Exp31 y utilizando el software Aspen Custom Modeler. Los valores de los coeficientes globales de transporte de materia obtenidos fueron  $K_{HCl}^{T} = 1,1 \times 10^{-6}$  m s<sup>-1</sup> y  $K_{ZnCly}^{T} = 1,7 \times 10^{-7}$  m s<sup>-1</sup> con un error relativo porcentual menor al 10,0%. Tal y como se ha observado en el caso de trabajar con HCl solo y en el sistema HCl+ZnCl<sub>2</sub>/AEM/H<sub>2</sub>O, y puesto que se trabaja en las mismas condiciones experimentales, las resistencias en la fases líquidas resultan despreciables de manera que se puede asumir que los coeficientes de transporte de materia global estimados se corresponden con los coeficientes de transferencia de materia a través la membrana.

Las Figuras 3.36 y 3.37 muestran los gráficos de paridad correspondientes a los datos experimentales del estado estacionario de las mezclas HCl+ZnCl<sub>2</sub> de las fases de retenido y salida de permeado para el HCl y para el Zn que verifican la bondad del modelo, así como de los parámetros estimados.



Figura 3.36. Gráfico de paridad del HCl de los experimentos de diálisis del sistema HCl+ZnCl<sub>2</sub>/AEM/NaOH con membranas de intercambio iónico, Exp26-Exp31.





Figura 3.37. Gráfico de paridad del Zn de los experimentos de diálisis del sistema HCl+ZnCl<sub>2</sub>/AEM/NaOH con membranas de intercambio iónico, Exp26-Exp31. (La leyenda se corresponde con la de las Figuras 3.22 y 3.23).

La comparación entre los coeficientes globales de transferencia de materia de cada especie en los dos sistemas, HCl+ZnCl<sub>2</sub>/AEM/H<sub>2</sub>O vs HCl+ZnCl<sub>2</sub>/AEM/NaOH permite obtener las siguientes conclusiones:

 i) El coeficiente global de transferencia de materia del HCl del sistema que emplea la tecnología diálisis de Donnan, es decir cuando se emplea NaOH como fase de permeado, es 1,5 veces mayor al obtenido mediante la tecnología de diálisis con membranas de intercambio iónico, es decir cuando se emplea agua como fase de permeado.

- ii) El coeficiente global de transferencia de materia del Zn del sistema que emplea la tecnología diálisis de Donnan, es 2,8 veces menor al obtenido mediante la tecnología de diálisis con membranas de intercambio iónico.
- iii) Ambos resultados permiten determinar por primera vez en la literatura un valor de factor de separación de las especies HCl-Zn de 6,5 en el sistema HCl+ZnCl<sub>2</sub>/AEM/NaOH, siendo este valor cuatro veces mayor que el factor de separación obtenido en el sistema HCl+ZnCl<sub>2</sub>/AEM/H<sub>2</sub>O en este estudio.



## **3.5.** BIBLIOGRAFÍA

Agarwal, A., Chaudhury, S., Pandey, A.K., Goswami, A. Kinetic aspects of Donnan dialysis through Nafion-117 membrane, *J. Membr. Sci.* 415–416 (2012) 681–685.

Aouad, F., Lindheimer, A., Chaouki, M., Gavach, C. Loss of permselectivity of anion exchange membranes in contact with zinc chloride complexes, *Desalination* 121 (1999) 13–22.

Barron, J.A, Avila, M., Saucedo, T., Navarro, R., Sastre, A.M. Liquid-liquid extraction of zinc(II) by solvating extractants from HCI/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mixed media, Proceedings ISEC99, 1999, 2000 Society of Chemical Industry.

Bartkowska, M., Regel-Rosocka, M., Szymanowski, J. Extraction of zinc(II), iron(III) and iron(II) with binary mixtures containing tributyl phosphate and di(2-ethylhexyl)phosphoric acid or Cyanex 302, *Physicochem. Probl. Mi.* 36 (2002) 217-224.

Bendová, H., Palatý, Z., Žáková, A. Continuos dialysis of inorganic acids: permeability of Neosepta-AFN membrane, *Desalination* 240 (1-3) (2009) 333–340.

Bogacki, M.B., Zhivoka, S., Kyuchoukov, G., Szymanowsky, J. Modeling of copper(II) and zn(II) extraction from chloride media with KELEX 100, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (3) (2000) 740-745.

Bringas, E., San Román, M.F., Ortiz, I. Separation and recovery of anionic pollutants by the emulsion pertraction technology. Remediation of polluted groundwaters with Cr(VI), *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (12) (2006) 4295–4303.

Burriel, F.; Lucena, F.; Arribas, S. y Hernández, J.: Química Analítica Cualitativa. Ed. Thomson, 18a. edición, Madrid, 2006.

Carrera, J.A., Bringas, E., San Román, M.F., Ortiz, I. Selective membrane alternative to the recovery of zinc from hot-dip galvanizing effluents, *J. Membr. Sci.* 326 (2009) 672–680.

Cheng, C., Yang, Z., Pan, J., Tong, B., Xu, T. Facile and cost effective PVA based hybrid membrane fabrication for acid recovery, *Sep. Purif. Technol.* 136 (2014) 250-257.

Chiao, Y.C., Chlanda, F.P., Mani, K.N. Bipolar membranes for purification of acids and bases, *J. Membr. Sci.* 61 (1991) 239-252.

Chmielarz, A., Gnot, W. Conversion of zinc chloride to zinc sulphate by electrodialysis-a new concept for solving the chloride ion problem in zinc, *Hydrometallurgy* 61 (2001) 21–43.

Cierpiszewski, R., Miesiąc, I., Regel-Rosocka, M., Sastre, A.M., Szymanowski, J. Removal of zinc(II) from spent hydrochloric acid solutions from zinc hot galvanizing plants, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (3) (2002) 598–603.

Cussler, E.L. Diffusion. Mass Transfer in Fluid Systems, *Cambridge University Press*, Cambridge, UK, 1997.

Długołęcki, P., Nymeijer, K., Metz, S., Wessling, M. Current status of ion exchange membranes for power generation from salinity gradients, *J. Membr. Sci.* 319 (1-2) (2008) 214-222.

Długołęcki, P., Anet, B., Metz, S.J., Nijmeijer, K., Wessling, M. Transport limitations in ion exchange membranes at low salt concentrations, *J. Membr. Sci.* 346 (2010) 163–171.

Donnan, F.G. The theory of membrane equilibria, *Chem. Rev.* 1 (1924) 73–90. Ersoz, M., Gugul, I.H., Sahin, A. Transport of acids through polyether-sulfone anionexchange membrane, *J. Colloid Interface Sci.* 237 (2001) 130–135.

Escobar, I.C., Schäfer, A.I. Sustainable Water for the Future: Water Recycling Versus Desalination, Ed. Elsevier, London, UK, 2010.

Forrest, V.M.P., Scargill, D., Spickernell, D.R. The extraction of zinc and cadmium by tri-n-butyl phosphate from aqueous chloride solutions, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 31 (1969) 187-197.

Harris, D.C. Análisis Químico Cuantitativo, Ed. Reverté, 2a. edición, Barcelona, 2001.

Hasson, D., Beck, A., Fingerman, F., Tachman, C., Shemer, H., Semiat, R. Simple model for characterizing a Donnan dialysis process, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 6094–6102.

Heintz, A., Illenberger, C. Diffusion dialysis of br2 in cation exchange membrane, J. *Membr. Sci.* 113 (2) (1996) 175-181.

Helgeson, H.C., Kirkham, D.H., Flowers, G.C. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: IV. Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600°C and 5 kbar, *Am. J. Sci.* 281 (1981) 1249-1516.

Hwang, S.T. Fundamentals of membrane transport, *Korean J. Chem. En.* 28 (2011) 1-15.

Ibáñez, J.A., Fundamentos de los procesos de transporte y separación en membranas, *Secretariado de Publicaciones*, Universidad de Murcia, España, 1989.

Juang, R.S., Kao, H.C., Wu, W.H. Analysis of liquid membrane extraction of binary Zn(II) and Cd(II) from chloride media Aliquat 336 based on thermodynamic equilibrium models, *J. Membr. Sci.* 228 (2) (2004) 169- 177.

Kang, M.S., Yoo, K.S., Oh, S.J., Moon, S.H. A lumped parameter model to predict hydrochloric acid recovery in diffusion dialysis, *J. Membr. Sci.* 188 (2001) 61–70.

Kim, D.H., Park, J.H., Seo, S.J., Park, J.S., Jung, S., Kang, Y.S., Choi, J.H., Kang, M.S. Development of thin anion-exchange pore-filled membranes for high diffusion dialysis performance, *J. Membr. Sci.* 447 (2013) 80–86.

Luo, J., Wu, C., Wu, Y., Xu, T. Diffusion dialysis of hydrochloride acid at different temperatures using PPO-SiO<sub>2</sub> hybrid anion exchange membranes, *J. Membr. Sci.* 347 (1-2) (2010) 240–249.

Luo, J., Wu, C., Wu, Y., Xu, T. Diffusion dialysis processes of inorganic acids and their salts: the permeability of different acidic anions, *Sep. Sci. Technol.* 78 (2011a) 97–102.

Luo, J., Wu, C., Xu, T., Wu, Y. Diffusion dialysis-concept, principle and applications, *J. Membr. Sci.* 366 (2011b) 1–16.

Luo, J., Wu, C., Wu, Y., Xu, T. Diffusion dialysis of hydrochloric acid with their salts: Effect of co-existence metal ions, *Sep. Purif. Technol.* 118 (2013) 716-722.

Mao, F., Zhang, G., Tong, J., Xu, T., Wu, Y. Anion exchange membranes used in diffusion dialysis for acid recovery from erosive and organic solutions, *Sep. Purif. Technol.* 122 (2014) 376–383.

Mazrou, S., Kerdjoudj, H., Cherif, A.T. Molenat, J. Sodium hydroxide and hydrochloric acid generation from sodium chloride and rock salt by electroelectrodialysis, *J. Appl. Electrochem.* 27 (1997) 558-567.

Mazrou, S., Kerdjoudj, H., Cherif, A.T., Elmidaoui, A., Molenat, J. Regeneration of hydrochloric acid and sodium hydroxide with bipolar membrane electrodialysis from pure sodium chloride, *New J. Chem.* 22 (1998) 355-361.

Mier, M.P. Contribución a la investigación y desarrollo de la tecnología electrodiálisis con membranas bipolares, Tesis Doctoral, *Universidad de Cantabria*, 2008.

Miesiac, I., Szymanwski, J. Separation of zinc(II) from hydrochloric acid solutions in a double Lewis cell, *Solvent Extr. Ion Exch.* 22 (2) (2004) 243-265.

Mishonov, I.V., Alejski, K., Szymanowski, J. A contributive study on the stripping of zinc(II) from loaded TBP using an ammonia/ammonium chloride solution, *Solvent Extr. Ion Exch.* 22 (2) (2004) 219-241.

Morris, D.F.C., Short, E.L. Zinc chloride and zinc bromide complexes. Part II. Solventextraction studies with zinc-65 as tracer, *J. Chem. Soc.* 2 (1962) 2662-2671.

Mulder, M. Basic Principles of Membrane Technology, *Kluwer A.P.*, Dordrecht, The Netherlands, 1991.

Nagarale, R.K., Gohil, G.S., Shahi, V.K. Recent developments on ion-exchange membranes and electro-membrane processes, *Adv. Colloid Interface Sci.* 119 (2-3) (2006) 97-130.

Ng, P.K., Snyder, D.D. Mass transport characterization of Donnan dialysis: the nickel sulfate system, *J. Electrochem. Soc.* 128 (1981) 1714-1719.

Niemczewska, J., Cierpiszewski, R., Szymanowski, J. Mass transfer of zinc(II) extraction from hydrochloric acid solution in the Lewis cell, *Desalination* 162 (2004) 169-177.

Oh, S.J., Moon, S.H., Davis, T. Effect of metal ions on diffusion dialysis of inorganic acid, *J. Membr. Sci.* 169 (2000) 95–105.

Ortiz, I., Bringas, E., San Roman, M.F., Urtiaga, A.M. Selective separation of zinc and iron from spent pickling solutions by membrane-based solvent extraction: process viability, *Sep. Sci. Technol.* 39 (2004) 2441–2455.

Ortiz, I., Bringas, E., Samaniego, H., San Roman, M.F., Urtiaga, A.M. Membrane processes for the efficient recovery of anionic pollutants, *Desalination* 193 (2006) 375–380.

Osada, Y., Nakagawa, T. Membrane Science and Technology, *Marcel Dekker*, New York, 1992.

Palatý, Z., Bendová, H. Separation of HCl+FeCl<sub>2</sub> mixture by anion-exchange membrane, *Sep. Purif. Technol.* 66 (2009a) 45–50.

Palatý, Z., Bendová, H. Determination of diffusivity from steady-state mass transfer measurements in a continuous dialyzer under conditions of non-zero solution flux through a membrane, *Chem. Eng. Technol.* 32 (12) (2009b) 1909-1915.

Palatý, Z., Kaláb, J., Bendová, H. Transport properties of propionic acid in anionexchange membrane Neosepta-AFN, *J. Membr. Sci.* 349 (2010) 90-96.

Palatý, Z., Žáková, A. Transport of sulfuric acid through anion-exchange membrane NEOSEPTA-AFN, J. Membr. Sci. 119 (2) (1996) 183–190.

Palatý, Z., Žáková, A. Apparent diffusivity of some inorganic acids in anion- exchange membrane, J. Membr. Sci. 173 (2000) 211–223.

Palatý, Z., Žáková, A. Transport of hydrochloric acid through anion-exchange membrane NEOSEPTA-AFN: Application of Nernst–Planck equation, *J. Membr. Sci.* 189 (2) (2001) 205–216.

Palatý, Z., Žáková, A. Competitive transport of hydrochloric acid and zinc chloride through polymeric anion-exchange membrane, *J. Appl. Polym. Sci.* 101 (2006) 1391–1397.

Palatý, Z., Žáková, A. Separation of HCl+NiCl<sub>2</sub> mixture by diffusion dialysis, *Sep. Sci. Technol.* 42 (2007) 1965–1983.

Pan, J., He, Y., Wu, L., Jiang, C., Wu, B., Mondal, A.N., Cheng, C., Xu, T. Anion exchange membranes from hot-pressed electrospun QPPO–SiO<sub>2</sub> hybrid nano- fibers for acid recovery, *J. Membr. Sci.* 480 (2015) 115–121.

Prakash, P., Hoskins, D., SenGupta, A.K. Application of homogenous and heterogenous cation-exchange membranes in coagulant recovery from water treatment plant residuals using Donnan membrane process, *J. Membr. Sci.* 237 (1-2) (2004) 131–144.

Pozniak, G., Trochimczuk, W. Tubular interpolymer ion-exchange membranes. Donnan dialysis through strong base membranes, J. Membr. Sci 49 (1990) 55-68.

Puigdomenech, I., Grenthe, I., OECD Nuclear Energy Agency. Modelling in Aquatic Chemistry, edited by *Nuclear Energy Agency*, Organisation for Economic Co-operation and Development, Washington, 1997.

Regel-Rosocka, M., Sastre, A.M., Szymanowski, J. Recovery of zinc(II) from HCl spent pickling solutions by solvent extraction, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 630-635.

Regel-Rosocka, M., Miesiac, I., Cierpiszewski, R., Mishonov, I., Alejski, K., Sastre, A.M., Szymanowski, J. 2003. Recovery of zinc(II) from spent hydrochloric acid solutions from zinc hot-dip galvanizing plants, in: Proceedings of the TMS Fall Extraction and Processing Conference, *Hydrometallurgy* 2 (2003a) 1577-1591.

Regel-Rosocka, M., Zawistowski, P., Sastre, A.M., Szymanowski, J. Selection of extractants for dispersive extraction of zinc(II) from hydrochloric acid solutions, *Pol. J. Appl. Chem.* 47 (2) (2003b) 83-94.

Rodríguez de San Miguel, E, Aguilar, J.C., Rodriguez, M.T.J., Gyves, J. Solvent extraction of Ga(III), Cd(II), Fe(III), Zn(II), Cu(II) and Pb(II) with ADOGEN 364 dissolved in kerosene from 1-4 mol dm<sup>-3</sup> HCl media, *Hydrometallurgy* 57 (2000) 151-165.

Samaniego, H. Valorización de efluentes de decapado ácido metálico. Recuperación de Zinc. Tesis doctoral, *Universidad de Cantabria*, 2006.

Samaniego, H., San Román, M.F., Ortiz, I. Modelling of the extraction and backextraction equilibria of zinc from spent pickling solutions, *Sep. Sci. Technol.* 41 (2006) 757–769.

Samaniego, H., San Román, M.F., Ortiz, I. Kinetics of zinc recovery from spent pickling effluents, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 907–912.

San Román, M.F., Ortiz Gándara, I., Ibañez, R., Ortiz, I. Hybrid membrane process for the recovery of major components (zinc, iron and HCI) from spent pickling effluents, *J. Membr. Sci.* 415-416 (2012) 616–623.

Sato, K. Effects of the feed solution concentration on the separation degree in Donnan dialysis for binary systems of amino acids, *J. Membr. Sci.* 196 (2002) 211–220.

Sato, K. Effects of the stripping solution concentrations on the separation degree in Donnan dialysis for binary systems of amino acids, *J. Membr. Sci.* 309 (2008) 175–181.

Ring, S., Hasson, D., Shemer, H., Semiat, R. Simple modeling of Donnan separation processes, *J. Membr. Sci.* 476 (2015) 348–355.

Stachera, D.M., Childs, R.F., Mika, A.M., Dickson, J.M. Acid recovery using diffusion dialysis with poly(4-vinylpyridine)- filled microporous membranes, *J. Membr. Sci.* 148 (1998) 119-127.

Stachera, D.M., Childs, R.F. Tuning the acid recovery performance of poly(4-vinylpyridine)-filled membranes by the introduction of hydrophobic groups, *J. Membr. Sci.* 187 (2001) 213–225.

Strathmann, H. Ion Exchange Membrane Separation Processes, *Elsevier*, Amsterdam, The Netherlands, 2004.

Strathmann, H., Giorno, L., Drioli, E. An introduction to Membrane Science and Technology, *Ufficio Pubblicazioni e Informazioni Scientifiche*, Roma, 2006.

Sun, F., Wu, C., Wu, Y., Xu, T. Porous BPPO-based membranes modified by multisilicon copolymer for application in diffusion dialysis, *J. Membr. Sci.* 450 (2014) 103–110.

Urtiaga, A.M., Ortiz, M. I., Salazar, E., Irabien, J.A. Supported liquid membranes for the separation-concentration of phenol. 1. Viability and mass transfer evaluation, *Ind. Eng. Chem. Res.* 31 (1992) 877-886.

Wang, C., Wu, C., Wu, Y., Gu, J., Xu, T. Polyelectrolyte complex/PVA membranes for diffusion dialysis, *J. Hazard. Mater.* 261 (2013) 114–122.

Wassink, B., Dreisinger, D., Howard, J. Solvent extraction separation of zinc from nickel and cobalt using Aliquat 336, a strong base anion exchanger, in the chloride and thiocyanate forms, *Hydrometallurgy* 57 (2000) 235-252.

Wijmans, J.G., Baker, R.W. The solution-diffusion model: a review, *J. Membr. Sci.* 107 (1995) 1–21.

Wijmans, J.G. The role of permeant molar volume in the solution- diffusion model transport equations, *J. Membr. Sci.* 237 (1-2) (2004) 39–50.

Wu, C., Wu, Y., Luo, J., Xu, T., Fu, Y. Anion exchange hybrid membranes from PVA and multi-alkoxy silicon copolymer tailored for diffusion dialysis process, *J. Membr. Sci.* 356 (2010) 96–104.

Wu, Y., Luo, J., Zhao, L., Zhang, G., Wu, C., Xu, T. QPPO/PVA anion exchange hybrid membranes from double crosslinking agents for acid recovery, *J. Membr. Sci.* 428 (2013) 95–103.

Xu, T. Ion exchange membranes: state of their development and perspective, J. Membr. Sci. 263 (1-2) (2005) 1–29.

Xu, J., Lu, S., Fu, D. Recovery of hydrochloric acid from the waste acid solution by diffusion dialysis, *J. Hazard. Mater.* 165 (1-3) (2009) 832–837.

Yeh, H. M. Numerical analysis of mass transfer in double-pass parallel-plate dialyzers with external recycle, *Comput. Chem. Eng.* 33 (4) (2009) 815-821.

Yeh, H. M. Numerical Analysis of Mass Transfer in Counter-Currently Parallel-Flow Rectangular Dialyser with Internal Recycle for Improved Performance, *Tamkang J. Sci. Eng.* 14 (4) (2011) 351-358.

Yeh, H. M., Ho, C. D., Chiang, C. S., Chen, C. H. Modified correction-factor analysis for mass transfer in double-pass rectangular membrane modules, *Can. J. Chem. Eng.* 91 (3) (2013) 499-505.

Yeh, H.M., Hsu, C. W. Analysis of mass transfer in parallel-flow dialyzer with internal recycle for improved performance, *Chem. Eng. Process.* 73 (2013) 129-134.