4

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN:

Tecnología de electrodiálisis con membranas de intercambio iónico

-CAPÍTULO 4-

Este capítulo aborda el estudio de viabilidad de la recuperación de HCl de las mezclas HCl+$ZnCl_2$ mediante la tecnología de membranas de intercambio iónico electrodiálisis (ED, Electrodialysis) como una propuesta de mejora a la tecnología de membranas de intercambio iónico diálisis (DD, Diffusion Dialysis) analizada en el capítulo 3. El objetivo del capítulo es estudiar la viabilidad, en el aumento de flujo de HCl y en la selectividad de la separación que puede proporcionar la tecnología de electrodiálisis empleando el campo eléctrico y el gradiente de concentración como fuerzas impulsoras, y evaluar si dicha mejora está compensada económicamente frente a los resultados obtenidos mediante el empleo de la tecnología de diálisis. Así en la sección 4.1 de esta Tesis Doctoral se define el proceso de separación en el que se detalla la viabilidad de la separación de las mezclas HCl+$ZnCl_2$ mediante membranas de intercambio iónico comerciales y en función de la configuración del dializador. En el apartado 4.2 se completa el estudio de viabilidad empleando otro tipo de membrana de intercambio iónico comercial diferente a la seleccionada en el apartado 4.1 utilizando la configuración y condiciones que permitieron verificar la viabilidad del proceso. Posteriormente en el apartado 4.3 se lleva a cabo el análisis experimental de la separación de las mezclas HCl y $ZnCl_2$ a través del estudio de la influencia de la variable clave en el proceso de separación, como es la densidad de corriente. La evaluación del proceso se realiza mediante el valor de flujo y de la selectividad del ácido recuperado, efecto electro-osmótico y eficiencia energética. Posteriormente, con los datos obtenidos experimentalmente, se realiza un estudio de los requerimientos energéticos a fin de determinar las mejores condiciones de entre las estudiadas desde el punto de vista de consumo energético. En una segunda etapa con el objetivo de estudiar el comportamiento del sistema HCl+$ZnCl_2$ durante el proceso de electrodiálisis en la sección 4.4 se desarrolla un modelo matemático, determinándose el valor de los parámetros de transporte mediante la herramienta de estimación paramétrica del software Aspen Custom Modeler .

4.1. DEFINICIÓN DEL SISTEMA DE SEPARACIÓN

Los productos que se pueden obtener utilizando la tecnología de ED dependen entre otras variables del tipo de membrana y de la configuración del electrodializador, claves en el diseño óptimo del proceso. A su vez, para llevar a cabo la selección del tipo de membrana más adecuada, así como para poder entender el comportamiento del proceso de separación hay que tener en cuenta que estas variables dependen de las especies que conforman la fase acuosa objeto de estudio ya que estas pueden competir o interaccionar entre ellas (Luo *et al*., 2011, 2013; San Román *et al*., 2012). Como se ha descrito en el apartado 3.1.1 del capítulo 3 de esta Tesis Doctoral, para el caso concreto de sistemas acuosos que contienen mezclas de $HCl+ZnCl_2$ se forman, dependiendo de la concentración de cada compuesto de partida, los clorocomplejos $ZnCl^+$, $ZnCl_2$, $ZnCl_3^-$ y $ZnCl_4^{2-}$ que pueden competir con el ión cloruro dificultando el proceso de separación (Oh *et al*., 2000; Xu *et al*., 2009; Luo *et al*., 2011, 2013). La distribución de los compuestos de cinc en función de las condiciones iniciales de la fase de alimentación –$[HCl]_0$=0,1-3,0 kmol m^{-3} y $[ZnCl_2]_0$=0,1-1,0 kmol m^{-3}– obtenidos mediante la resolución del sistema de ecuaciones de equilibrio de formación de los complejos empleando el software MEDUSA-Hydra chemical equilibrium (en adelante MEDUSA) permitieron determinar como para concentraciones de HCl≤1,0 kmol m^{-3} las especies de cinc mayoritarias son las catiónicas (>55,0%) aumentando estas a medida que disminuye la concentración inicial de HCl y $ZnCl_2$. Por el contrario, para concentraciones iniciales de HCl≥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 $ZnCl_2$ (San Román *et al*., 2012) (Figura 3.2, capítulo 3).

Una vez definidas las especies predominantes de la disolución y su comportamiento frente a cambios de concentración en la fase de alimentación, el estudio de la recuperación del HCl mediante la tecnología de ED comienza con la selección del tipo de membranas de intercambio iónico más adecuadas (apartado 4.1.1) para llevar a cabo la separación, así como con el estudio de la configuración del electrodializador (apartado 4.1.2) que junto con el resto de variables (intensidad de corriente, etc.) permita determinar la viabilidad de la recuperación del HCl y optimizar las condiciones máximas del proceso de recuperación mediante la evaluación de los parámetros flujo y selectividad.

4.1.1. Selección del tipo de membrana

En el apartado 1.3.1 de esta Tesis Doctoral se describe la importancia de las características de las membranas en el desarrollo de procesos basados en tecnologías de membrana, ya que determinan la eficacia del proceso así como la viabilidad económica (Ochoa Gómez, 1996; Kim *et al*., 2013). En la Tabla 4.1 se muestran las principales membranas homopolares de intercambio iónico comercialmente disponibles para procesos de electrodiálisis, así como sus características principales. Los datos se obtuvieron de catálogos de fabricantes, informes técnicos y artículos científicos (Berezina *et al*., 2008; Dlugolęcki *et al*., 2008). Las membranas comerciales de ED presentan espesores que oscilan entre los 0,10 mm de las membranas Fumasep FAB (Fuma-Tech GmbH), Neosepta ACM (Tokuyama Soda Co. Ltd) y Pall RAI 40/10 (Pall corporation) y los 0,75 mm de la membrana Ralex AM(H)-PES (Mega A.S). La capacidad de intercambio iónico se encuentra entre 0,9 eq Kg^{-1} de la membrana Nafion N-117 (DuPont Co., USA) y 2,5 eq Kg^{-1} de las membranas Nepton CR61-CMP (Ionics Inc.), Neosepta CM-1 y Neosepta CMS (Tokuyama Soda Co. Ltd). Por término general la matriz polímerica suele estar constituida por polímeros tipo polisulfonas o poliestirenos, el grupo funcional amonio cuaternario ($-NR_3^+$) para las membranas de intercambio aniónico, el grupo sulfonato ($-SO_3^-$) para las membranas de intercambio catiónico y el ión de intercambio Cl^- y Na^+ para las membranas de intercambio aniónico y catiónico respectivamente.

A pesar de las marcadas diferencias entre las membranas, el empleo de una u otra para una aplicación concreta está basada en la investigación previa existente. Por ello, para seleccionar las membranas de intercambio iónico a emplear en la tecnología de electrodiálisis, con el objetivo de llevar a cabo la separación de HCl de las mezclas $HCl+ZnCl_2$, 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 emplean este tipo de mezclas o mezclas de sales similares. Este estudio se encuentra detallado en la Tabla 4.2.

Tabla 4.1. Características de las principales membranas de intercambio iónico comercialmente disponibles para procesos de electrodiálisis.

Casa Comercial	Membrana	Espesor (mm)	Capacidad intercambio ($eq \cdot Kg^{-1}$)	Resistencia ($\Omega \cdot cm^2$)	Matriz polimérica	Grupo funcional fijo	Ión de intercambio	Estuctura física	Aplicaciones
Asahi Glass Co. Ltd	Selemion CMV	0,13-0,15	2,2	2,0-3,5	PVC[a] con DVB[b]	$-SO_3^-$	Na^+	Homogénea	Estándar
	Selemion AMV	0,12	1,8	2,8		$-NR_3^+$	Cl^-		Estándar
DuPont Co.	Nafion N-117	0,18	0,9	1,5	Copolímero fluorado	-	-	Homogénea	Pilas de combustible
Fuma-Tech GmbH	Fumasep FKS	0,11-0,13	>1,0	<8,0	PET[c] reforzada PA[d]	-	Na^+	-	ED[f], RED[g]
	Fumasep FAB	0,10-0,13	>1,3	2,0-4,0	PEEK[e]		Cl^-		ED[f], EDBM[h]
Ionics Inc.	Nepton CR61-CMP	0,58-0,7	2,2-2,5	11,0	-	-	-	-	Industria alimentaria/ farmacéutica
	Nepton CR67-HMR	0,53-0,65	2,1-2,45	7,0-11,0	-	-	-	-	-
	Nepton AR103-QDP	0,56-0,69	1,95-2,20	14,5	-	-	-	-	Industria alimentaria/ farmacéutica
Mega A.S	Ralex CM(H)-PES	<0,7	2,2	<8,0	Poliéster	$R-SO_3^-$	Na^+	Heterogénea (reforzada)	ED[f], EDI[i]
	Ralex CM(H)-PAD	<0,65		<8,5	Poliamida	-	-	-	
	Ralex AM(H)-PES	<0,75	1,8	<7,5	Poliéster	$R-(CH_3)_3N^+$	Cl^-	Heterogénea (reforzada)	
	Ralex AM(H)-PAD	<0,7		<7,0	Poliamida	-	-	-	

[a]Policloruro de vinilo
[b]Divinilbenceno
[c]Tereftalato de polietileno
[d]Poliamida
[e]Poliéter éter cetona
[f]Electrodiálisis
[g]Electrodiálisis reversible
[h]Electrodiálisis con membranas bipolares
[i]Electro-desionización continua

Tabla 4.1. Características de las principales membranas de intercambio iónico comercialmente disponibles para procesos de electrodiálisis (continuación).

Casa comercial	Membrana	Espesor (mm)	Capacidad intercambio ($eq \cdot Kg^{-1}$)	Resistencia ($\Omega \cdot cm^2$)	Matriz polimérica	Grupo funcional fijo	Ión de intercambio	Estuctura física	Aplicaciones
Tokuyama Soda Co. Ltd	Neosepta AM-1	0,12-0,16	1,8-2,2	1,3-2,0	-	-	-	Homogénea	-
	Neosepta AMX	0,12-0,18	1,4-1,7	2,5-3,5	-		$-Cl^-$	Homogénea (reforzada)	Purificación orgánicos; concentración inorgánicos
	Neosepta ACM	0,10-0,13	1,4-1,7	3,5-5,5	-	-	$-Cl^-$	Homogénea	Concentración de ácido
	Neosepta CMX	0,17-0,19	1,5-1,8	2,5-3,5	-	-	$-Na^+$	Homogénea (reforzada)	Purificación orgánicos; concentración inorgánicos
	Nesosepta CM-1	0,13-0,16	2,0-2,5	1,2-2,0	-	$-SO_3^-$	-	Homogénea	-
	Neosepta CMS	0,14-0,17	2,0-2,5	1,5-3,5	PVC[a]	$-SO_3^-$	-	Homogénea	-
Pall corporation	Pall RAI 40/10	0,10	1,1	1,5	FEP[j]/PTFE[k]	-	-	-	-
Schekinazot Russian	MK-40	-	-	-	-	$-SO_3^-$		Heteregonénea	Desalinización de agua
	MK-41	-	-	-	-	$-PO_3^-$	-	-	Electrodiálisis membranas bipolares
	MA-40	-	-	-	-	$-N^+(CH_3)_3$		-	Desalinización de agua
	MA-41	-	-	-	-	$=N=NH-N^+(CH_3)_3$	-	-	
Solvay	Morgane CDS	0,13-0,17	1,7-2,2	0,7-2,1	ETFE[l]	-	-	Homogénea	-
	Morgane CRA	0,13-0,17	1,4-1,8	1,8-3,0	-	-	-	Homogénea	Reconcentración de ácidos

[j]Etileno propileno fluorado
[k]Politetrafluoroetileno
[l]Etiltetrafluoretileno

Tabla 4.2. Estudios bibliográficos de recuperación de HCl de mezclas con sales metálicas mediante la tecnología de electrodiálisis con membranas de intercambio iónico.

Membrana		Condiciones de trabajo	Resultados	Referencia
Casa comercial	Características			
Tokuyama Soda Co. Ltd	Catiónica y aniónica: Neosepta CMX Neosepta AMX o Neosepta ACM	**Alimentación:** [HCl]=0,1mol L^{-1}+ [H_3BO_3]=0,1-2,5 Kg m^{-3} **Producto:** [HCl]=0,1mol L^{-1} **Electrolito:** [H_2SO_4]=0,05 mol L^{-1}	**Neosepta AMX** Flujo $S_{H_3BO_3}$=80,4-7721,0x10^{-8} mol m^{-2} s^{-1} Flujo $J_{Cl.}$=7,61-331,0x10^{-5} mol m^{-2} s^{-1} Coef. Difusión $D_{H_3BO_3}$=229,0x10^{-13} m^2 s^{-1} **Neosepta ACM** Flujo J_B=2,10-2175,0x10^{-8} mol m^{-2} s^{-1} Flujo $J_{Cl.}$=7,63-342,0x10^{-5} mol m^{-2} s^{-1} Coef. Difusión $D_{H_3BO_3}$=81,0x10^{-13} m^2 s^{-1}	Białek *et al.*, 2014
JSC "Shchekinoazot"	Aniónica HMAK-2 MAK-2	**Alimentación:** [HCl]=0,18 mol L^{-1} **Permeado:** [NaCl]+[$CdCl_2$]+[$NiCl_2$]+[$ZnCl_2$] **Electrolito:** [H_2SO_4]=0,05 mol L^{-1}	**MAK-2** Coef. Global K_{KHCl}=3,98-4,78x10^{-7} m s^{-1} Coef. Global K_{NaCl}=3,0x10^{-8} m s^{-1} Coef. Global K_{CdCl_2}=3,05x10^{-8} m s^{-1} Coef. Global K_{NiCl_2}=1,75x10^{-8} m s^{-1} Coef. Global K_{ZnCl_2}=12,79x10^{-8} m s^{-1}	Linnikov *et al.*, 2000
Tokuyama Soda Co. Ltd	Catiónica y aniónica: Neosepta CMX Neosepta AMX Neosepta CMS Neosepta AMS	**Alimentación:** [H^+]=24,0 eq m^{-3}+ [Fe_{total}]=100,0 g m^{-3} + [Ni^{2+}]= 27,0 g m^{-3} + [Cr^{3+}]=0,6 g	No aportan resultados en cuanto a fenómenos de transporte	Wiśniewski y Wiśniewska, 1999
Morgane Asahi Glass Co. Ltd Tokuyama Soda Co. Ltd Pall corporation Solvay DuPont Co.	Catiónica y aniónica: Morgane CDS 91-04 Morgane CDS 1000 Selemion CMV Neosepta CM-1 Pall RAI 40/10 Solvay No.9 Nafion 117	**Alimentación:** [HCl]= 1,0 mol L^{-1} + [MCl_2]=0,5 mol L^{-1}; (M=Cu, Ni, Zn) [HCl]+[$CuCl_2$]//[HCl]+[$NiCl_2$]//[HCl]+[$ZnCl_2$] [H_2SO_4]= 1,0 mol L^{-1} + [MSO_4]=0,5 mol L^{-1}; (M=Cu, Ni, Zn) [H_2SO_4]+[$CuSO_4$]//[H_2SO_4]+[$NiSO_4$]//[H_2SO_4]+[$ZnSO_4$] **Permeado:** [HCl]= 1,0 mol L^{-1}//[H_2SO_4]= 1,0 mol L^{-1} **Electrolito:** • Cátodo [HCl]=2,0 equiv L^{-1} • Ánodo [H_2SO_4]=0,5 equiv L^{-1}	Selectividad (S), Densidad corriente (5 A m^{-2}) $S_{[HCl]/[CuCl_2]}$=3,2 (CDS 91-04) $S_{[HCl]/[CuCl_2]}$=18,0 (CDS 1000) $S_{[HCl]/[CuCl_2]}$=11,0 (No.9) $S_{[HCl]/[NiCl_2]}$=3,4 (CDS 91-04) $S_{[HCl]/[NiCl_2]}$=40,0 (CDS 1000) $S_{[HCl]/[NiCl_2]}$=38,0 (No.9) $S_{[HCl]/[ZnCl_2]}$=2,3 (CDS 91-04)	Chapotot *et al.*, 1995

Como se muestra en la Tabla 4.2 apenas existen estudios relacionados con la recuperación de ácido y sales de Zn empleando la tecnología de ED (Chmielarz y Gnot, 2001). Los estudios realizados con disoluciones de HCl y otras sales metálicas emplean membranas comerciales generalmente homogéneas, destacando entre ellas las membranas de la casa comercial Tokuyama Soda Co. Ltd., tales como la membrana aniónica de base fuerte Neosepta AMX y la membrana catiónica de ácido fuerte Neosepta CMX. Estas membranas se caracterizan por presentar una alta permselectividad iónica, baja resistencia eléctrica, alta estabilidad mecánica y dimensional, así como bajo coeficiente de difusión de soluto y disolvente. Teniendo en cuenta las membranas empleadas y los resultados alcanzados en los diferentes trabajos de la bibliografía aplicados a mezclas sintéticas de HCl y sales, en esta Tesis Doctoral, se analiza la viabilidad de la recuperación de HCl de las mezclas HCl+$ZnCl_2$ empleando dos tipos de membranas comerciales hasta ahora no aplicadas en este tipo de sistemas, recomendadas por sus correspondientes casas comerciales para su aplicación en procesos de electrodiálisis y fabricadas específicamente para la recuperación de ácidos, las membranas homogéneas Fumasep FKS y Fumasep FAB de la casa comercial FuMA-Tech GmbH (Alemania) y las membranas heterogéneas Ralex CMH-PES y Ralex AMH-PES de la casa comercial MEGA A.S (República Checa). La principal diferencia entre ambas membranas radica en la capacidad de intercambio iónico y en el espesor, siendo las membranas de la casa comercial MEGA A.S las que presentan una mayor resistencia a la rotura en comparación con las membranas de la casa comercial FuMA-Tech GmbH. Las características de los diferentes tipos de membranas se muestran en la Tabla 4.1.

Las membranas homogéneas Fumasep FKS son membranas de intercambio catiónico estándar recomendadas para su aplicación en procesos de electrodiálisis convencional y electrodiálisis inversa. Se trata de un tipo de membrana polimérica de tereftalato de polietileno reforzada con poliamida con alta estabilidad química, buena selectividad y conductividad. Dependiendo de la aplicación para la que vayan a ser empleadas, como por ejemplo en procesos de desalinización, para concentrar sales, ácidos y bases, o para eliminar nitrógeno de agua potable, se optimizan sus propiedades en cuanto a espesor, conductividad, permselectividad y área de membrana durante su proceso de fabricación. En cuanto a las membranas Fumasep FAB indicar que están diseñadas y optimizadas para su aplicación en procesos de electrodiálisis con membranas bipolares para separar la cámara de la alimentación de la cámara del ácido. Son membranas de intercambio aniónico de poliéter éter cetona con excelente estabilidad química y mecánica, buenas propiedades de permselectividad y extremadamente resistentes a disoluciones ácidas.

Las membranas de intercambio iónico homopolares de tipo heterogéneo, Ralex CMH-PES y Ralex AMH-PES, se caracterizan porque su matriz polimérica está reforzada con fibras para mejorar sus propiedades mecánicas. La membrana catiónica Ralex CMH-PES, de ácido fuerte, negativamente cargada con grupos fijos sulfonatos e iones móviles de Na^+ permite la transferencia de cationes a su través, mientras que la membrana de intercambio aniónico RALEX AMH-PES, de base fuerte, positivamente cargada con grupos fijos de amonio cuaternario e iones móviles de Cl^-, permite la transferencia de aniones. Ambos tipos de membrana evitan el flujo hidrodinámico del disolvente a su través. Tanto la selectividad de las membranas como la capacidad que tienen de evitar el flujo de disolvente son dos características indispensables para la operación de ED. Entre otras, las características por las que se han seleccionado estas membranas han sido sus excelentes propiedades mecánicas y electroquímicas, en especial su baja resistencia eléctrica, alta permselectividad, alta resistencia a compuestos químicos agresivos, buena estabilidad térmica, trabajo correcto en un amplio rango de pH, etc.

4.1.2. Selección de la configuración del electrodializador

Como se describe en el apartado 2.2.2 del capítulo 2 de esta Tesis Doctoral los módulos de ED tienen configuración de placas y marcos formada por unidades que se repiten estructuradas según distintos compartimentos definidos por membranas catiónicas, aniónicas y bipolares semejante a los filtros prensa. Dependiendo de la composición de la alimentación de partida y del producto deseado la disposición de las membranas en la celda o electrodializador puede variar. En este sentido, el flujo de los iones va a depender en gran medida de la configuración de las membranas en la celda (Nagarale *et al*., 2006., Valero *et al*., 2011).

Con el objetivo de determinar la configuración de membranas más adecuada que permita optimizar la recuperación de HCl de las mezclas $HCl+ZnCl_2$ mediante la tecnología de ED, se realizaron en una primera etapa los experimentos de viabilidad Exp1-Exp5 cuyas condiciones de operación, configuración/disposición de las membranas y productos a obtener se muestran en la Tabla 4.3. Las diferentes configuraciones de membranas con las que se ha llevado a cabo el análisis de los experimentos se propusieron en base a casos estudio descritos en la literatura (Chmielarz y Gnot, 2001; Koter, 2011) teniendo en cuenta que el cinc se puede encontrar en forma de especie aniónica, $ZnCl_4^{2-}$ o $ZnCl_3^-$-, por lo que puede permear a través de la membrana de intercambio aniónico o en forma de especie catiónica, Zn^{2+}, permeando a través de la membrana catiónica. En este sentido en algunas de las configuraciones se emplearon dos permeados (productos) con el objetivo de

potenciar la separación al permitir el flujo de ambas especies de cinc. Los experimentos se llevaron a cabo a diferentes concentraciones iniciales de partida de HCl y de $ZnCl_2$, utilizando como fase de permeado agua ultrapura, HCl, H_2SO_4 o NaOH -para obtener diferentes tipos de permeado y con ello aumentar las opciones de separación- además de diferentes configuraciones de membranas en la celda de electrodiálisis con unidades de repetición formadas por pares de célula bipolar+catiónica (BM (bipolar membrane)+CEM (cation exchange membrane)), catiónica+aniónica (CEM+AEM (anion exchange membrane)) o aniónica+catiónica (AEM+CEM) utilizando las membranas seleccionadas, Fumasep FKS y Fumasep FAB, de la casa comercial FuMA-Tech GmbH y Ralex CMH-PES y Ralex AMH-PES de la casa comercial MEGA A.S. Como membrana bipolar se ha empleado la membrana Neosepta BP-1 de la casa comercial Tokuyama Soda Co. Ltd. Asimismo, la fase electrolítica utilizada en todos los ensayos, excepto para el experimento Exp1, está compuesta por una concentración de H_2SO_4=1,0 kmol m^{-3}. La decisión entre la selección de una configuración u otra se ha basado en la viabilidad y eficiencia de la separación del HCl de las mezclas. En la Figura 4.1 se muestra la disposición de las membranas, corrientes de alimentación, retenido, permeado de entrada y salida (producto), así como el flujo de los iones de la alimentación, permeado/producto (H^+, Zn^{+2}, Cl^-) y electrolito (SO_4^{2-}, H^+, OH^-, Na^+) en la celda de electrodiálisis correspondiente a los experimentos Exp1-Exp5. El seguimiento de los experimentos se ha llevado a cabo a través del análisis de la composición de HCl y de cinc con el tiempo en los compartimentos de alimentación y permeado/producto.

En relación a los rangos de concentración se han seleccionado teniendo en cuenta un escenario de concentración del efluente procedente de la fase de stripping del proceso de pertracción en emulsión (EPT) donde el porcentaje de especies aniónicas o clorocomplejos aniónicos que se llegan a formar está en el rango del 40,0%-80,0% de la concentración total de especies (apartado 3.1.1, capítulo 3).

Tabla 4.3. Condiciones de operación de los experimentos realizados para la determinación de la configuración óptima de las membranas de intercambio iónico en la celda de electrodiálisis.

	Alimentación (kmol m^{-3})		Permeado (kmol m^{-3})			Electrolito (kmol m^{-3})		Membrana	Densidad de corriente (A m^{-2})	Volumen alimentación/ permeado/ electrolito (m^3) 10^3	Configuración membranas
Exp	$[ZnCl_2]_0$	$[HCl]_0$	$[HCl]_0$	$[H_2SO_4]_0$	Otro	$[H_2SO_4]_0$	$[NaOH]_0$				
1	1,0	3,0	-	-	Agua	-	2,5	Neosepta BP-1 Fumasep FKS	1000	3,0/2,5/3,0	-(BM/CEM/BM/CEM)+
2	1,0	3,0	-	-	Agua	1,0	-	FumasepFAB Fumasep FKS	500	2,3/2,3/2,7	-(AEM/CEM/CEM/AEM)+
3	0,35	1,0	-		Agua	1,0	-	Ralex AMH-PES Ralex CMH-PES	1000	2,0/2,0/2,0	-(AEM/CEM/AEM/CEM)+
4	0,78	2,36	-	1,0	-	1,0	-	Fumasep FKS Fumasep FAB	500	2,0/2,0/2,0	-(CEM/AEM/CEM/AEM/ CEM)+
5	0,35	1,0	0,1	-	-	1,0	-	Ralex CMH-PES Ralex AMH-PES	500	2,0/1,0/1,0	-(CEM/AEM/CEM/AEM/ CEM/CEM)+

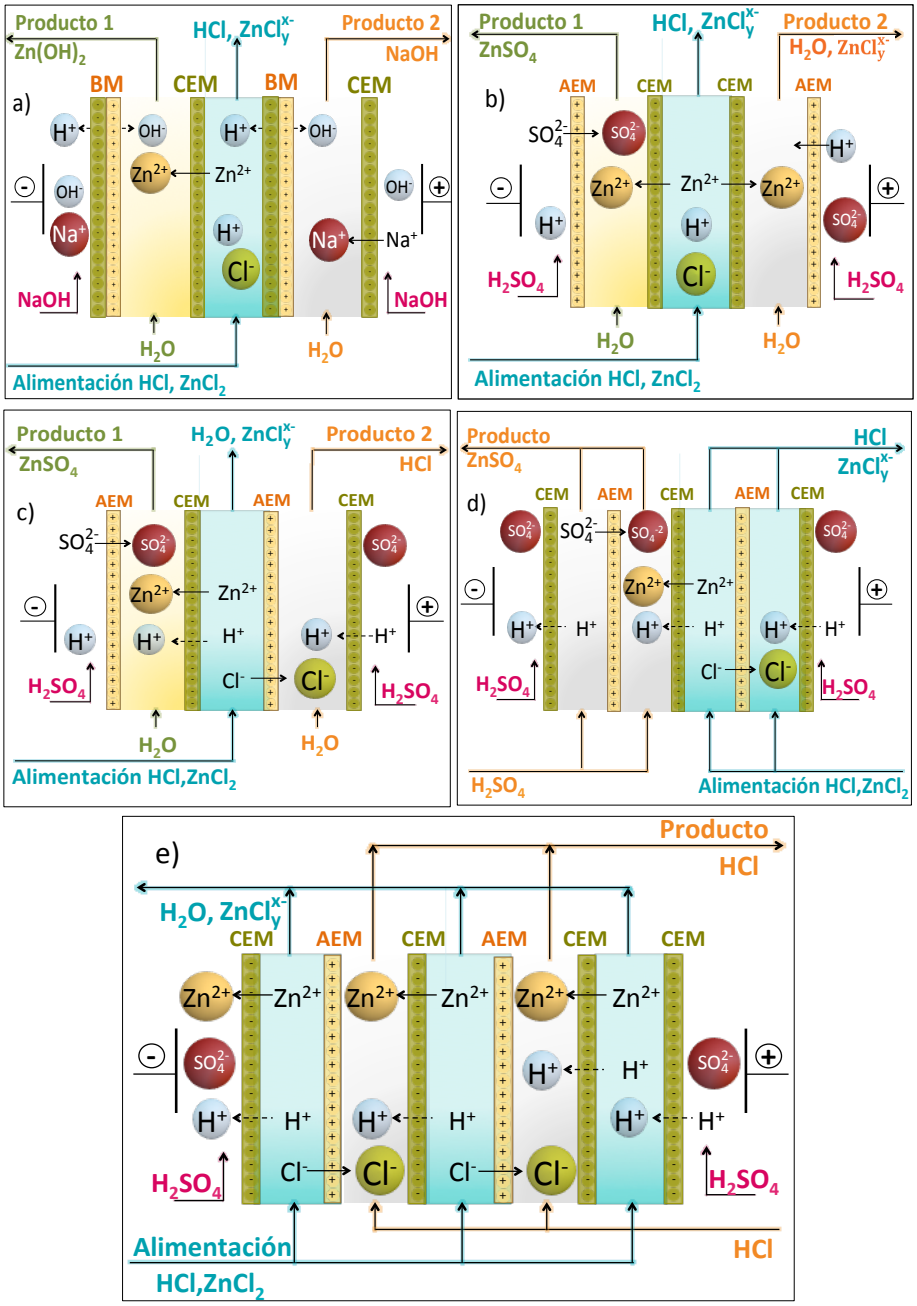


Figura 4.1. Disposición de las membranas, corrientes de alimentación y permeado y flujo de los iones en la celda de electrodiálisis de los experimentos de viabilidad, Exp1-Exp5.

Los resultados obtenidos en los experimentos de viabilidad muestran como las configuraciones correspondientes a los experimentos Exp1, Exp2 y Exp4 (Figuras 4.1a, 4.1b y 4.1d) no son viables para alcanzar el objetivo de recuperación de HCl de mezclas HCl+$ZnCl_2$. En el caso de la configuración dispuesta para realizar el Exp1 se observa como el cinc precipita como $Zn(OH)_2$ dentro de la membrana bipolar, provocando su taponamiento con la consiguiente obstrucción de las tuberías e inestabilidad de la membranas, además de un aumento de temperatura. En el caso de la configuración dispuesta en el Exp2 como consecuencia del flujo de Zn catiónico el mantenimiento de la electroneutralidad del sistema no se cumple, el ion cloruro se transforma en Cl_2, perdiendo con ello el compuesto de interés a recuperar. Resultados similares se obtuvieron para el experimento Exp4. En el caso del Exp5 (Figura 4.1e) se emplearon dos membranas de intercambio catiónico consecutivas en el lado anódico de la celda con el fin de prevenir la producción de Cl_2 en el ánodo y una única membrana de intercambio catiónico en el lado catódico de la celda con el fin de prevenir la producción de H_2 en el cátodo (Van der Bruggen *et al.*, 2004). En las configuraciones correspondientes a los experimentos Exp3 (Figura 4.1c) y Exp5 se observó transferencia de materia tanto de HCl como de Zn. En la Figura 4.2 se muestra la evolución de los moles de HCl en las fases de alimentación y permeado y en la Figura 4.3 los moles de Zn en las mismas fases. En el Exp3 el Zn de la Figura 4.2 corresponde a la concentración de Zn total de los dos productos.

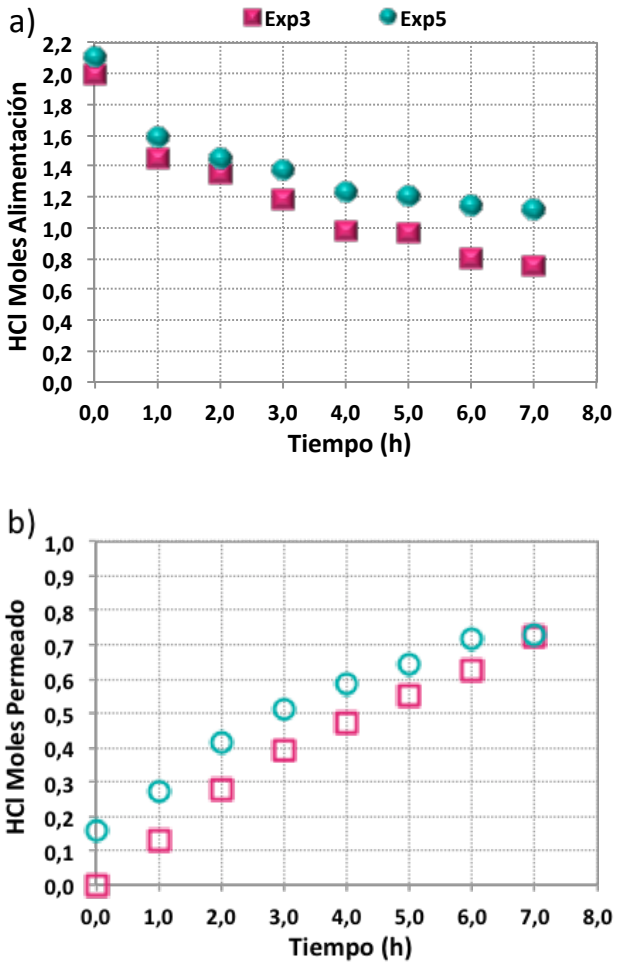


Figura 4.2. Evolución de la concentración de HCl con el tiempo en a) la fase de alimentación y en b) la fase de permeado correspondiente a los experimentos, Exp3 y Exp5.

Como se observa en la Figura 4.2a los moles de HCl en la fase de alimentación con el tiempo para las condiciones experimentales correspondientes al Exp3 disminuyen en 1,3 moles, mientras que para el Exp5 disminuyen en 1,0 moles. En el caso del permeado para ambos experimentos se alcanzaron aproximadamente 0,7 moles (Figura 4.2b). La misma tendencia, pero en menor magnitud, se observa en el caso del cinc, disminuye el número de moles en la fase de alimentación, un 50,0%, 0,35 moles, (Figura 4.3a), y aumentan en la fase de permeado entre 0,1 y 0,15 moles (Figura 4.3b). En este caso el balance de masa tanto del HCl como del cinc no se cumple quedando parte de estas especies acumulada en las membranas posiblemente como consecuencia de que no se encontraban saturadas adecuadamente.

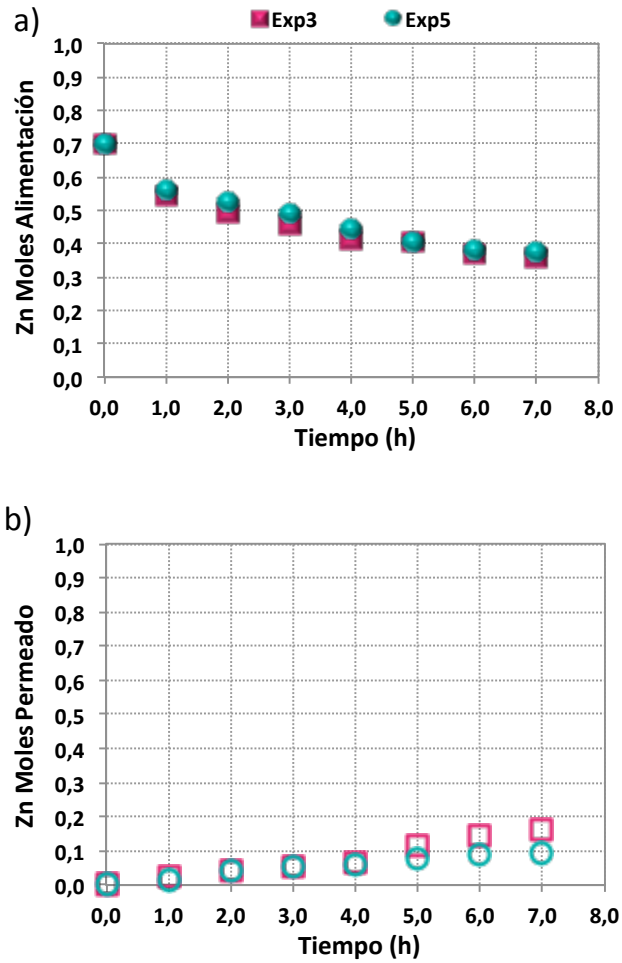


Figura 4.3. Evolución de la concentración de Zn con el tiempo en a) la fase de alimentación y en b) la fase de permeado correspondiente a los experimentos, Exp3 y Exp5.

Los resultados obtenidos para ambos experimentos fueron similares, la principal diferencia se encuentra en el hecho de que el Exp3 genera 2 productos, uno el producto deseado, HCl, y el segundo producto $ZnSO_4$. En este caso hay que tratar nuevamente esta corriente con el objetivo de transformarlo a Zn sólido mediante un proceso electrolítico, además de la corriente residual de la fase acuosa de alimentación. En este sentido para realizar el estudio de la recuperación de HCl de mezclas HCl+$ZnCl_2$ se seleccionó la configuración correspondiente al experimento Exp5 ya que proporciona el producto deseado y no genera una corriente de subproducto adicional no deseado.

4.2. VIABILIDAD DE LA SEPARACIÓN DE LAS MEZCLAS $HCl+ZnCl_2$

La viabilidad de la separación de HCl de las mezclas $HCl+ZnCl_2$, tal y como se muestra en el Exp5 y se describe en el apartado 4.1.2, viene dada por una configuración en el módulo de dos unidades de repetición, formada cada unidad por el par de célula aniónica-catiónica, más dos membranas adicionales colocadas en serie entre dos electrodos que dan lugar a dos compartimentos idénticos (Figura 4.4). Las membranas empleadas fueron Ralex CMH-PES y Ralex AMH-PES de la casa comercial MEGA A.S con un área efectiva de 100,0 cm^2/membrana. Un esquema de los fenómenos que se producen en el interior de la celda de electrodiálisis y que van a permitir comprender mejor los resultados relativos a la viabilidad y operación del proceso se muestra en la Figura 4.5.

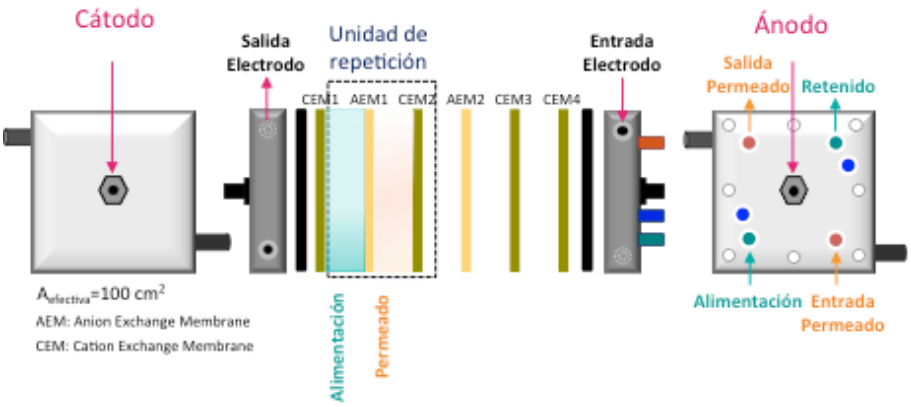


Figura 4.4. Módulo de electrodiálisis con una configuración de 2 compartimentos y 2 unidades de repetición empleado en el experimento de viabilidad, Exp5.

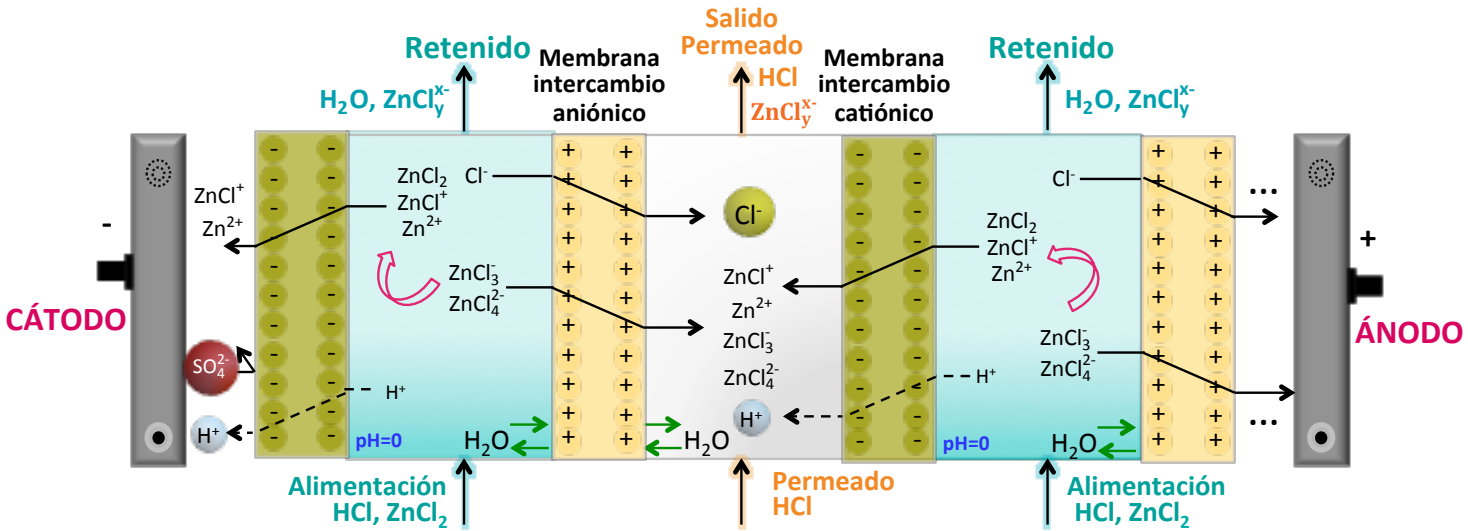


Figura 4.5. Esquema de la evolución de las especies HCl+$ZnCl_2$ en un celda de electrodiálisis con membranas de intercambio aniónico y catiónico.

Como se observa en la Figura 4.5 la fase de alimentación, que contiene una disolución de $HCl+ZnCl_2$, se introduce en los compartimentos de la celda de manera alterna con la solución de permeado. Al aplicar un campo eléctrico entre los compartimentos de la celda se asume que se producen los siguientes fenómenos, en el compartimento de la alimentación, que conducirían a la separación del HCl de las mezclas:

- Los iones Cl^- se transportan hacia el ánodo positivamente cargado, atravesando las membranas de intercambio aniónico, pasando al compartimento del permeado.

- Las especies aniónicas de cinc, en especial la especie $ZnCl_3^-$ al ser de menor tamaño frente a la especie $ZnCl_4^{2-}$, permean, aunque en menor medida que el Cl^-, a través de la membranas de intercambio aniónico hacia el ánodo positivamente cargado.

- A medida que el cloruro permea, en la alimentación el equilibrio dado por las ecuaciones descritas en el apartado 3.1.1 del capítulo 3 se desplaza hacia la formación de especies catiónicas, $ZnCl^+$ y Zn^{+2}, que se dirigen hacia el cátodo negativamente cargado atravesando las membranas de intercambio catiónico pasando al compartimento de permeado. Sin embargo, permean en mayor proporción los H^+ debido a su pequeño tamaño, mayor movilidad y mayor selectividad de las membranas hacia esta especie manteniéndose la electroneutralidad del sistema.

- Al tratarse de un sistema complejo y con un comportamiento dinámico en cuanto a la formación de especies aniónicas y catiónicas, los resultados experimentales evidencian que una pequeña concentración de especies catiónicas, $ZnCl^+$ y Zn^{+2}, puede llegar al electrolito.

El seguimiento a nivel experimental se lleva a cabo a través del análisis de los H^+, -considerando que por cada H^+ que permea por las membranas de intercambio catiónico migra un Cl^- a través de las membranas de intercambio aniónico para mantener la electroneutralidad del sistema formando el compuesto objeto de recuperación HCl- y a través del análisis de la concentración total de Zn.

Finalmente con el objetivo de completar el estudio de viabilidad se realizó el Exp6 con la misma configuración y condiciones que el Exp5 empleando las otras membranas seleccionadas; Fumasep FKS y Fumasep FAB de la casa comercial FuMA-Tech GmbH. Sin embargo no se obtuvo flujo de ninguna especie e incluso las

membranas no llegaron a soportar la presión mecánica y eléctrica de la operación llegando incluso a fracturarse. Por ello, para un sistema complejo como el que representa la mezcla $HCl+ZnCl_2$, los escasos resultados bibliográficos junto con la diferencia de permeación experimental obtenida entre ambas especies han sido indicios suficientemente significativos como para seleccionar a las membranas Ralex CMH-PES y Ralex AMH-PES (MEGA A.S República Checa) como las membranas a emplear en el estudio de la recuperación de HCl de mezclas de $HCl+ZnCl_2$ mediante electrodiálisis con membranas de intercambio iónico desarrollado en esta Tesis Doctoral. En este sentido, partiendo de este análisis previo y con el objetivo de optimizar las condiciones de operación que permitan maximizar flujos y selectividades, los resultados obtenidos del análisis de la separación de los mezclas $HCl+ZnCl_2$ llevadas a cabo se recogen en el siguiente apartado.

4.3. ANÁLISIS DE LA SEPARACIÓN DE LAS MEZCLAS HCl+$ZnCl_2$

Empleando el electrodializador con la configuración -(CEM/AEM/CEM/AEM/CEM/CEM)+ en corrientes paralelas y un área total de membranas Ralex de 0,4 m^2, en el apartado 4.3 de esta Tesis Doctoral se va a realizar el análisis experimental de la influencia de la densidad de corriente en la separación de las mezclas HCl+$ZnCl_2$ mediante la tecnología de electrodiálisis con membranas de intercambio iónico. Específicamente en el apartado 4.3.1 se lleva a cabo el estudio de la densidad de corriente en el comportamiento del HCl en ausencia de $ZnCl_2$ con el fin de evitar la influencia del Zn en el transporte del HCl. En el apartado 4.3.2 se estudia la influencia de la densidad de corriente en el HCl y especies de Zn cuando se parte de las mezclas HCl+$ZnCl_2$ mediante la evaluación del flujo y de la selectividad del HCl recuperado operando en modo discontinuo. Posteriomente se analiza la influencia en el proceso del fenómeno electro-osmótico (apartado 4.3.2.1) y la eficiencia energética (apartado 4.3.2.2). Finalmente en el apartado 4.3.2.3, con los datos obtenidos experimentalmente, se realiza un estudio de los requerimientos energéticos con el fin de determinar las mejores condiciones de entre las estudiadas desde el punto de vista de consumo energético.

4.3.1. Influencia de la densidad de corriente en el comportamiento de HCl en ausencia de $ZnCl_2$

En una primera fase del desarrollo metodológico se va a estudiar la influencia de la densidad de corriente trabajando con valores constantes de la misma (adecuándose automáticamente la diferencia de potencial necesaria para mantener ese valor según la resistencia que ofrece la celda) en el transporte de HCl a través de las membranas de intercambio iónico y en ausencia de Zn con el objetivo de evitar esta influencia en los resultados y poder con ello obtener conclusiones relativas al transporte de HCl. La transferencia de materia en el proceso de electrodiálisis viene determinada por las fuerzas conductoras que actúan sobre los componentes individuales de la disolución y por la fricción que los componentes tienen que superar cuando se desplazan por la disolución y a través de las membranas de intercambio iónico. Las fuerzas motrices que actúan sobre los componentes de un sistema pueden ser expresadas a través de los gradientes en su potencial electroquímico. La fricción o la resistencia que tiene que superar la fuerza conductora para lograr el transporte del componente se puede expresar a través de

una movilidad tal como el coeficiente de difusión o la resistencia eléctrica del electrolito y las membranas (Strathmann, 2004b). En el proceso de electrodiálisis los principales mecanismos de transferencia de masa son la migración iónica (se produce por el movimiento de una especie cargada bajo la influencia de un campo eléctrico) y la difusión iónica (se produce por el movimiento de una especie bajo la influencia de un gradiente de potencial químico; por ejemplo, un gradiente de concentración).

En tanto y cuanto la velocidad de difusión sea igual a la de migración de los iones a través de la membrana, impuesta por la corriente eléctrica, se alcanzará una situación de equilibrio. Si la velocidad de migración a través de las membranas, determinada por la densidad de corriente aplicada, excede a la de difusión, la concentración de los iones en las zonas estáticas comenzará a disminuir hasta aproximarse a cero (Ochoa Gómez, 1996). En este momento se produce la polarización por concentración de la membrana. La densidad de corriente a la que se inicia se denomina densidad de corriente limitante (o corriente límite) (Ochoa Gómez, 1996; Lee *et al*., 2006; Tanaka, 2012). Se define la densidad de corriente límite como la máxima densidad de corriente (A m^{-2}) que puede circular a través de una determinada área sin que se produzca polarización de la concentración, es decir, como el primer valor de densidad de corriente para el cual la concentración del electrolito en cualquier punto de la superficie de la membrana se hace cero.

Las consecuencias de trabajar por encima de la densidad de corriente límite son un aumento brusco de la resistencia eléctrica de la celda debido al agotamiento de los iones en la capa límite en contacto con la superficie de la membrana, un incremento del consumo específico de energía del proceso y una disminución de la eficacia de la corriente, ya que se produce la disociación del agua, siendo necesario emplear un mayor área de membrana para obtener una producción determinada. En definitiva, mayores costes fijos y variables (Ochoa Gómez, 1996; Lee *et al*., 2006; Kim y Lawler, 2012). Como consecuencia de la electrohidrólisis del agua, el pH en el compartimento concentrado aumenta y el del diluido disminuye. Los iones OH^- son transferidos a través de la membrana aniónica al compartimiento concentrado, pero no así los iones H^+ a través de la membrana catiónica. Este último comportamiento es anómalo y se desconoce la causa. (Ochoa Gómez, 1996; Krol, 1997; Tanaka, 2003). Por otra parte, el aumento del pH en el compartimento concentrado puede dar lugar a la precipitación de hidróxidos insolubles en el medio si existen. Este fenómeno es conocido en la literatura anglosajona como "*scaling*" y conlleva un incremento adicional del consumo específico de energía y una disminución de la vida media de las membranas.

La intensidad de corriente límite se considera un parámetro de diseño crítico ya que determina la eficacia de un proceso de electrodiálisis (Lee *et al.*, 2006). Puede determinarse a través de la experimentación mediante el estudio de las curvas intensidad-voltaje (Strathmann, 2000; Dlugolecki *et al.*, 2010a) o a través de diferentes expresiones empíricas encontradas en la bibliografía. En esta Tesis Doctoral, para el cálculo de la densidad de corriente límite, se ha empleado la expresión en función de la velocidad de flujo lineal propuesta por Lee *et al.* (2002) y Strathmann (2010) para una celda de ED de similares características:

$$J_{lim} = aC_a u^b \tag{4.1}$$

Donde a y b son constantes, C_a es la concentración en el compartimento de la fase de alimentación y u la velocidad lineal. Tomando como referencia los valores más restrictivos para el NaCl, a=10911 A s^b m^{b-1} mol y b=0,525, y considerando los valores de los experimentos planificados en esta Tesis Doctoral en relación a la velocidad, u=0,025 m s^{-1} y a la concentración máxima de HCl, C_a=1,0 kmol m^{-3}, se obtiene una densidad de corriente límite de trabajo de J_{lim}=1750 A m^{-2} para el sistema experimental de ED que se ha empleado en esta Tesis Doctoral.

Determinada la densidad de corriente límite se llevaron a cabo los experimentos (Exp7-Exp9) en ausencia de cinc operando en modo discontinuo y por duplicado. Las condiciones de trabajo de los experimentos Exp7-Exp9 se muestran en la Tabla 4.4 y los resultados experimentales en moles, para un mejor análisis de los mismos ya que se ha trabajado con diferente volumen en las fases de alimentación y permeado en la Figura 4.6. El error absoluto promedio porcentual de los resultados de concentración para el HCl fue menor del 7,0% para los experimentos Exp7-Exp9.

Tabla 4.4. Condiciones de trabajo de los experimentos de electrodiálisis, Exp7-Exp9.

	Fase alimentación	Fase permeado	Fase electrolítica	Volumen alimentación/ permeado (m^3) 10^3	Caudal alimentación/ permeado (m^3 s^{-1}) 10^4	Densidad corriente (A m^{-2})
Exp	$[HCl]_0$ (kmol m^{-3})	$[[HCl]_0$ (kmol m^{-3})	$[H_2SO_4]_0$ (kmol m^{-3})			
7	1,0	0,1	1,0	2,0/1,0	2,5/2,5	500
8						1000
9						1500

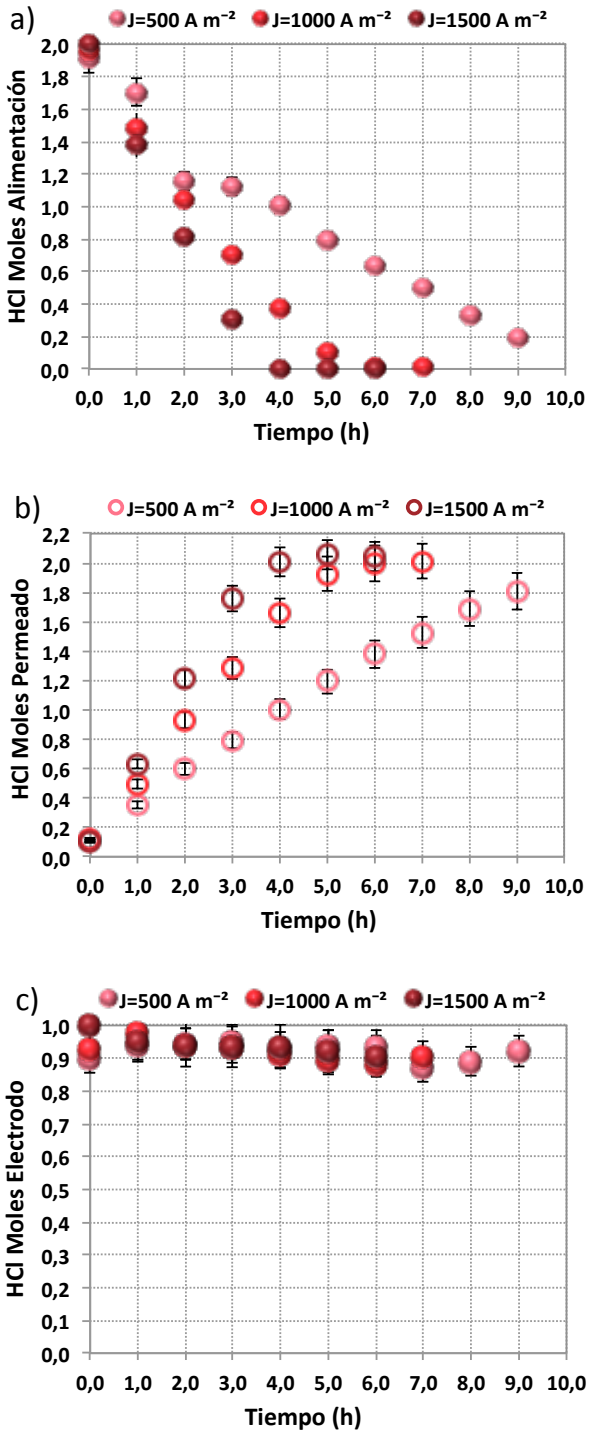


Figura 4.6. Evolución con el tiempo de los moles de HCl en a) la fase de alimentación, b) la fase de permeado y c) la fase de electrolito en los experimentos, Exp7-Exp9.

La Figura 4.6a muestra como la cantidad de moles de HCl que disminuyen en la fase de alimentación aumentan en la fase de permeado con el tiempo del experimento, siendo mayor la variación del número de moles cuanto mayor densidad de corriente se aplica en el experimento, es decir 1500 A m^{-2}. Esto es debido a que el flujo de iones es proporcional a la intensidad de corriente aplicada y por lo tanto la transferencia de HCl a través de las membranas por unidad de tiempo es mayor. Así los moles de HCl disminuyen rápidamente en la fase de alimentación hasta agotarse a las 4 y 6 horas de experimento para una densidad de corriente de 1500 A m^{-2} y 1000 A m^{-2} respectivamente. Para una densidad de corriente de 500 A m^{-2} se observa como a las 9 horas de experimento la masa de HCl disminuye un 90,0% respecto del valor inicial necesitándose mayor tiempo de operación para conseguir que el 100,0% de HCl se elimine de la fase de alimentación. Por otro lado, los moles de HCl que permean muestran la misma tendencia y velocidad que en el caso de la alimentación tal y como se observa en la Figura 4.6b. Finalmente los moles de HCl en la fase de electrolito permanecen constantes en relación a los moles iniciales (Figura 4.6c).

4.3.2. Influencia de la densidad de corriente en el comportamiento de HCl y de las especies de Zn en las mezclas HCl+$ZnCl_2$

Continuando con la misma metodología de trabajo se ha llevado a cabo el estudio de la influencia de la densidad de corriente empleando una fase acuosa de alimentación compuesta por la mezcla HCl+$ZnCl_2$. Para llevar a cabo dicho análisis se ha realizado la serie de experimentos Exp10-Exp12 cuyas condiciones de trabajo se muestran en la Tabla 4.5. Los experimentos se llevaron a cabo por duplicado con el objetivo de establecer si los mismos son reproducibles, a temperatura de 25,0ºC y densidad de corriente constante, operando en modo discontinuo. Los volúmenes y caudales de trabajo fueron los mismos que los empleados en los Exp7-Exp9 (Tabla 4.4). La concentración de la fase de alimentación empleada es un valor promedio de la obtenida en el efluente de la fase de stripping del proceso de EPT ([HCl]=1,0 kmol m^{-3}; [$ZnCl_2$]=0,4 kmol m^{-3}). El porcentaje de especies aniónicas o clorocomplejos aniónicos iniciales es del orden del 35,0% de la concentración total de especies (Figura 3.2, capítulo 3).

Tabla 4.5. Condiciones experimentales de los experimentos de electrodiálisis, Exp10-Exp12.

	Fase de alimentación		Permeado	Electrolito	Densidad de corriente
Exp	$[ZnCl_2]_0$ (kmol m^{-3})	$[HCl]_0$ (kmol m^{-3})	$[HCl]_0$ (kmol m^{-3})	$[H_2SO_4]_0$ (kmol m^{-3})	A m^{-2}
10	0,4	1,0	0,1	1,0	500
11	0,4	1,0	0,1	1,0	1000
12	0,4	1,0	0,1	1,0	1500

El análisis de los resultados se ha llevado a cabo utilizando valores medios, siendo el error absoluto promedio de los resultados experimentales del 7,0% y 2,0% para el HCl y cinc respectivamente. Los resultados experimentales correspondientes a los moles de HCl y Zn en las fases de alimentación y permeado se muestran en las Figuras 4.7 y 4.8 respectivamente. De igual forma que en el caso de estudio del HCl, para un mejor análisis, los resultados se muestran en moles ya que se ha trabajado con diferente volumen en las fases de alimentación y permeado.

En la Figura 4.7a se observa como los moles de HCl disminuyen en la fase de alimentación y aumentan en la fase de permeado (Figura 4.7b) con el tiempo como cabe esperar. De igual forma que cuando se emplea HCl solo, se observa como la densidad de corriente (500 A m^{-2}, 1000 A m^{-2}, 1500 A m^{-2}) tiene influencia en los moles de HCl que permean; cuanto mayor es la intensidad de corriente aplicada mayor es la transferencia de HCl a través de las membranas por unidad de tiempo. Así por ejemplo para una densidad de corriente de 500 A m^{-2}, 1000 A m^{-2} y 1500 A m^{-2}, a las 9 horas de experimento, el porcentaje de HCl retenido en la fase de alimentación es aproximadamente de un 61,5%, un 42,2% y un 1,0% de los moles iniciales de HCl respectivamente.

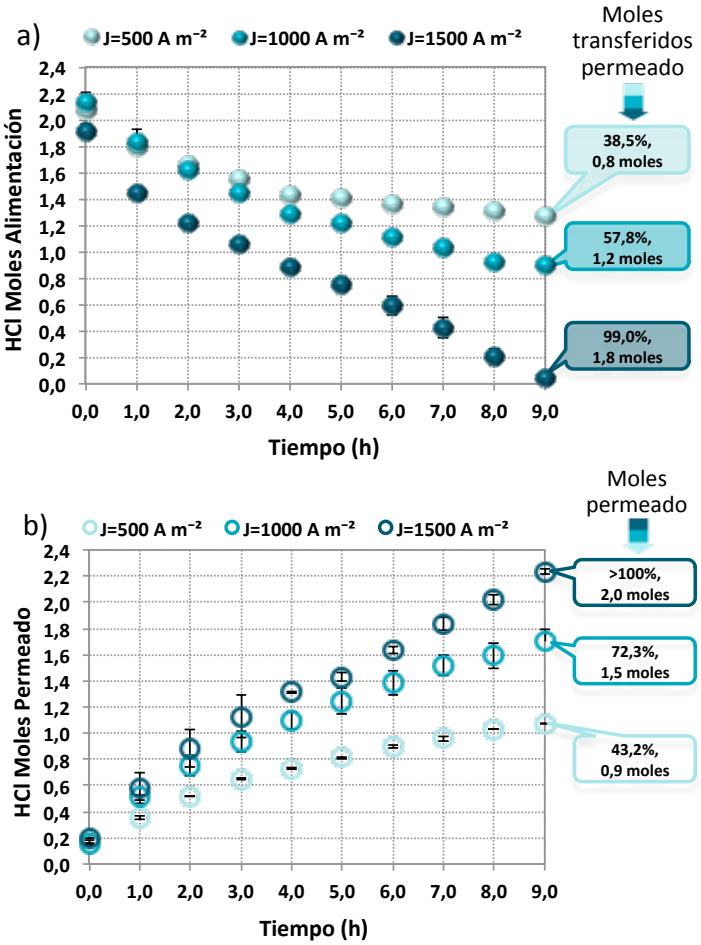


Figura 4.7. Influencia de la densidad de corriente en la variación de la masa de HCl con el tiempo en a) la fase de alimentación y b) la fase de permeado, Exp10-Exp12.

En relación a la influencia de la densidad de corriente en el porcentaje de HCl recuperado (fase de permeado), Figura 4.7b, se observa cómo cuanto mayor es la intensidad de corriente aplicada mayor es el número de moles de HCl recuperado, lógicamente en correspondencia con lo que sucede en la fase de alimentación. Cuando se aplica la máxima densidad de corriente (Exp12), el porcentaje de HCl recuperado es mayor del 100,0% de los moles iniciales de HCl después de 9 horas de trabajo. Para una densidad de corriente de 1000 A m^{-2} el HCl recuperado es mayor que el que permea, 1,5 moles frente a los 1,2 moles que desaparecen de la alimentación. Finalmente para una densidad de corriente de 500 A m^{-2} se recuperan los 0,9 moles frente a los 0,8 moles que desaparecen de la fase acuosa de alimentación, después de 9 horas de experimento. En los 3 experimentos la cantidad de HCl que se recupera es mayor que la cantidad que desaparece de la fase

acuosa de alimentación, entre un 5,0-15,0%. Esto es debido a que el cinc se va acumulando en la membrana y a la vez ocupa el lugar de los iones de intercambio; el lugar del Cl^- en la membrana aniónica y el lugar de los H^+/Na^+ en la membrana catiónica. Como consecuencia los iones de intercambio salen de la membrana y la concentración de ambas especies o de HCl en la fase de permeado aumenta.

Respecto al transporte de HCl cuando se trabaja sólo con esta especie (Figura 4.6a) y cuando se emplean las mezclas $HCl+ZnCl_2$ (Figura 4.7a) se puede observar como el hecho de que exista otra especie en el medio influye sobre el transporte del HCl, entendiendo que ejerce competencia en la permeación a través de la membrana, como se deduce de los resultados experimentales obtenidos. La cantidad de moles transferidos en el caso de emplear la mayor densidad de corriente, 1500 A m^{-2}, es prácticamente el doble, 0,5 moles h^{-1}, cuando se trabaja sólo con HCl, que cuando se emplea HCl en las mezclas, 0,22 moles h^{-1}. En términos generales la velocidad de transporte del HCl es entre 2 y 3 veces mayor cuando solo existe esta especie en el medio que cuando se encuentra en presencia de compuestos de cinc.

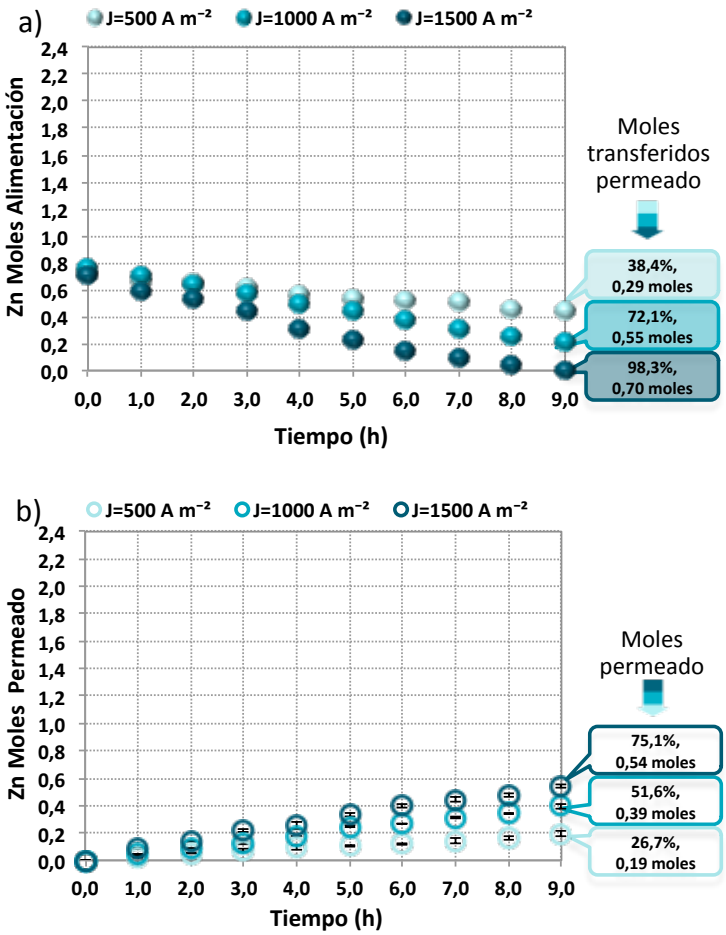


Figura 4.8. Influencia de la densidad de corriente en la masa de Zn con el tiempo en a) la fase de alimentación y b) la fase de permeado, Exp10-Exp12.

El Zn, Figura 4.8, muestra la misma tendencia que el HCl, la concentración de Zn disminuye y aumenta con el tiempo en las fases de alimentación (Figura 4.8a) y permeado (Figura 4.8b) respectivamente. Además, se observa como la densidad de corriente tiene influencia en el comportamiento de la concentración de Zn tanto en la fase de alimentación como en la fase de permeado; cuanto mayor es la intensidad de corriente aplicada mayor es la cantidad de Zn que permea. No queda prácticamente retenido el Zn en la fase de alimentación cuando se emplea una densidad de corriente de 1500 A m^{-2}, sin embargo a medida que disminuye la densidad de corriente -500 A m^{-2}- se retienen hasta 0,45 moles (61,6%) (Figura 4.8a). En la fase de permeado los moles de Zn que llegan no se corresponden con los moles de Zn que desaparecen de la fase de alimentación, entre un 11,0-23,0%, es decir se quedan en la membrana saturándola a la vez que ocupan el lugar de los

iones de intercambio, cloruros, dificultando así el proceso de transporte de la especie deseada y para cuya membrana es selectiva, el HCl, lo que conlleva a una menor selectividad del proceso. Así cuando se emplea la densidad de corriente 1500 A m^{-2} a la fase de permeado llegan 0,54 moles frente a los 0,7 moles que abandonaron la fase de alimentación. De igual forma sucede con la densidad de corriente 500 A m^{-2}, de los 0,29 moles que desaparecen de la fase de alimentación llegan al permeado 0,19 moles.

En relación al cinc que permea desde la fase de alimentación (Figura 4.8b), teniendo en cuenta la configuración de la celda de electrodiálisis empleada (Figura 4.5) -cuya alimentación se encuentra dispuesta entre membranas de intercambio aniónico y catiónico-, se asume que procede tanto del cinc catiónico, Zn^{+2}, que permea a través de la membrana de intercambio catiónico como del cinc aniónico en forma de clorocomplejo, $ZnCl_4^{2-}$ y $ZnCl_3^{-}$, que pasa a través de la membrana de intercambio aniónico. Sin embargo, a pesar de que en las condiciones de partida hay mayor cantidad de Zn en forma de especies catiónicas que en forma de especies aniónicas, se desconoce cómo contribuye cada especie de cada compartimento al producto final o permeado. Esta incertidumbre está relaciona con la distribución con el tiempo y en el medio de las especies catiónicas y aniónicas de cinc en la fase de alimentación (Figura 4.9) y en la fase de permeado (Figura 4.10) de los experimentos Exp10-Exp12. La cantidad de especies se ha calculado a partir de los datos experimentales y siguiendo la metodología aplicada en el apartado 3.1.1 del capítulo 3.

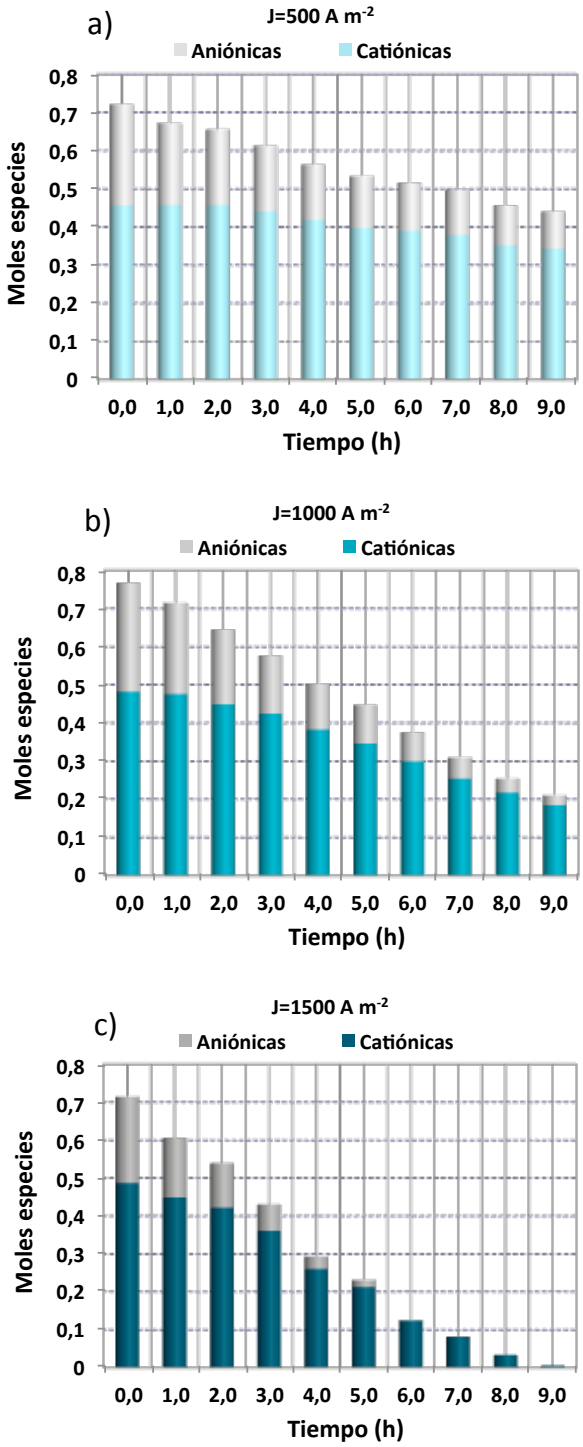
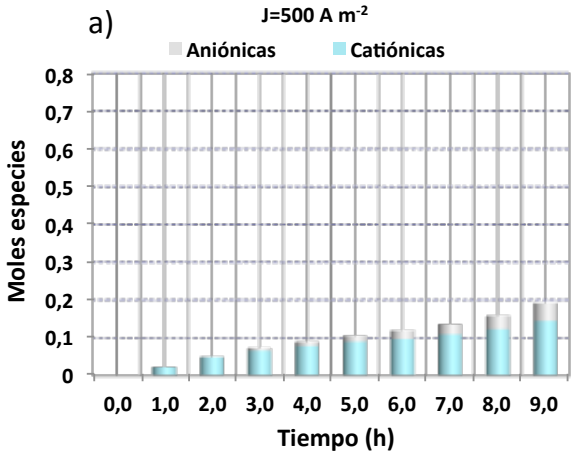
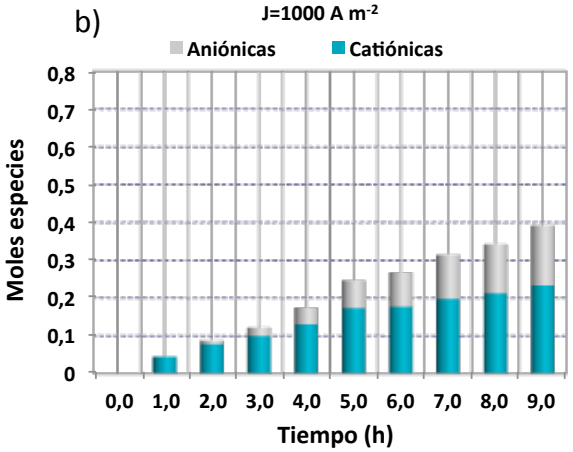


Figura 4.9. Evolución y distribución de especies catiónicas y aniónicas de cinc en la fase de alimentación, Exp10-Exp12.





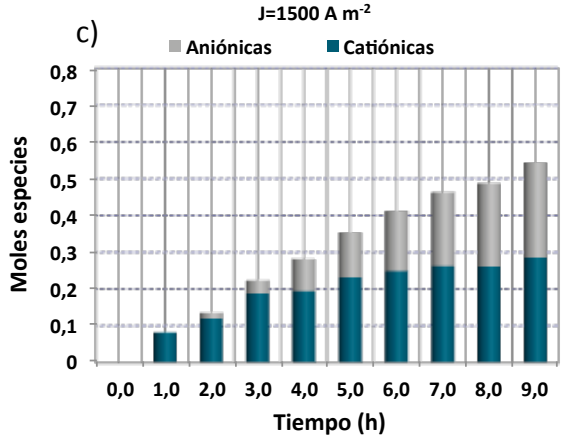


Figura 4.10. Evolución y distribución de especies catiónicas y aniónicas de cinc en la fase de permeado, Exp10-Exp12.

A pesar de que los resultados de la Figura 4.9 para las tres densidades de corriente analizadas muestran que el Zn en forma de especie catiónica (Zn^{+2}, $ZnCl^{+}$) está en mayor proporción (o número de moles), no se puede llegar a la conclusión de que sea la especie predominante que permee desde la fase de alimentación, a través de la membrana catiónica, dado que:

- Las especies que desaparecen de la fase de alimentación son las aniónicas ($ZnCl_3^{-}$, $ZnCl_4^{2-}$), lo que parece indicativo de su transporte a través de las membranas aniónicas, siendo mayor a medida que aumenta la densidad de corriente (Figura 4.9c).

- Sin embargo las especies aniónicas pueden desaparecer bien porque permean, tal y como se ha supuesto en el punto anterior, o bien porque al permear el HCl los equilibrios de las especies se redistribuyen hacia la formación de especies catiónicas ante la falta de iones cloruro, siendo entonces estas últimas las que se transportan. A modo de ejemplo en la Figura 4.9c se muestra como a partir de las 6 horas en el experimento en el que se ha empleado la mayor densidad de corriente (1500 A m^{-2}) y en el que se ha producido mayor transporte de HCl no hay especies aniónicas y las catiónicas desaparecen a las 9 horas de experimento.

Las especies de cinc que se analizan en la fase de permeado (Figura 4.10) son preferentemente catiónicas a baja (Figura 4.10a, 500 A m^{-2}) y media (Figura 4.10b, 1000 A m^{-2}) densidad de corriente y se han determinado a partir de los equilibrios de formación con las condiciones de concentración medidas en cada caso por lo que no se puede concluir que sean estas las que permean desde la fase de alimentación. Según Oh *et al*. (2000) en el tratamiento de la mezcla $HCl+ZnCl_2$ las especies negativas, $ZnCl_4^{=}$ y $ZnCl_3^{-}$, permean a través de la membrana de intercambio aniónico pasando a la fase de permeado. Sin embargo, a medida que los clorocomplejos aniónicos atraviesan la membrana, debido a la baja concentración de HCl presente en el permeado, una parte de los complejos aniónicos se convierten en complejos neutros o con carga positiva, $ZnCl_2$ y $ZnCl^{+}$, de ahí que las especies encontradas en la fase de permeado sean preferentemente catiónicas. En términos generales, a pesar de que se produce transporte de cinc, se parte de la base de que tanto las especies de Zn catiónico como de Zn aniónico tienen mayor tamaño que los H^{+} que permean por las membranas catiónicas –selectivas para esta especie– y que los Cl^{-} que permean a través de las membranas aniónicas – selectivas para esta especie–, por lo que su transporte se encuentra dificultado (Van der Bruggen *et al*., 2004). Estas observaciones permiten estudiar en un sistema tan complejo y a pesar de la dificultad, que variable o variables permiten proporcionar la máxima separación y flujo de la especie deseada, es decir, HCl.

Un detalle mayor de la evolución y distribución de cada especie de cinc para los Exp10-Exp12 en la fase de permeado, así como la evolución y relación de cada especie de cinc para los Exp10-Exp12 en las fases de alimentación y permeado se muestra en las Figuras A3.1, A3.2(a-c) y A3.3(a-c) del Anexo 3, respectivamente.

La evolución del electrolito empleado en el proceso no se ha descrito puesto que su concentración permanece constante con el tiempo de operación no observándose influencia alguna de las variables de operación empleadas durante el estudio experimental llevado a cabo. De igual forma no se ha considerado, a efectos del modelado matemático para el cálculo de los parámetros de diseño del proceso.

Flujo y selectividad en la separación de las mezclas HCl+$ZnCl_2$

Con el objetivo de cuantificar la eficacia de la tecnología de electrodiálisis al proceso se han obtenido los flujos de HCl y Zn así como la selectividad de la separación de HCl de las mezclas empleando los resultados de la evolución con el tiempo de los moles de HCl y Zn en la fase de alimentación corrrespondientes a los experimentos Exp10-Exp12. El flujo del proceso de electrodialisis trabajando en modo discontinuo se ha calculado empleando la ecuación (4.2):

$$J_i = -\frac{V}{A}\frac{dC_i}{dt} \qquad i=HCl,\ Zn \qquad (4.2)$$

donde J_i es el flujo a través de la fase de alimentación (kmol m^{-2} s^{-1}) para cada especie i, C_i es la concentración referida al HCl o al cinc total (kmol m^{-3}), A el área efectiva de la membrana en la que la transferencia tiene lugar (m^2), V el volumen del tanque a cada tiempo y t el tiempo (s). La variación de la concentración con el tiempo de la ecuación (4.2) se calcula para cada experimento, tanto para el HCl como para el Zn, mediante ajuste lineal y polinómico. Los resultados de la pendiente y coeficiente de correlación se muestran en la Tabla 4.6 para cada caso.

Tabla 4.6. Resultados del ajuste de los datos experimentales a la ecuación (4.1), Exp10-Exp12.

	Pendiente y r^2 del ajuste lineal		Pendiente y r^2 del ajuste polinómico	
Exp	**Zn**	**HCl**	**Zn**	**HCl**
10	$-1{,}2\cdot10^{-2}$ $r^2=0{,}98$	$-2{,}9\cdot10^{-2}$ $r^2=0{,}83$	$-2{,}0\cdot10^{-4}\cdot t-1{,}0\cdot10^{-2}$ $r^2=0{,}98$	$9{,}4\cdot10^{-3}\cdot t-7{,}1\cdot10^{-2}$ $r^2=0{,}97$
11	$-2{,}8\cdot10^{-2}$ $r^2=0{,}99$	$-4{,}8\cdot10^{-2}$ $r^2=0{,}94$	$-2{,}2\cdot10^{-3}\cdot t-1{,}9\cdot10^{-2}$ $r^2=0{,}99$	$8{,}4\cdot10^{-3}\cdot t-8{,}6\cdot10^{-2}$ $r^2=0{,}99$
12	$-4{,}0\cdot10^{-2}$ $r^2=0{,}99$	$-9{,}2\cdot10^{-2}$ $r^2=0{,}98$	$-4{,}0\cdot10^{-2}$ $r^2=0{,}99$	$-3{,}8\cdot10^{-3}\cdot t-7{,}5\cdot10^{-2}$ $r^2=0{,}98$

En el caso del cinc, a igualdad de coeficiente de correlación (Tabla 4.7), se ha empleado el ajuste lineal para el cálculo del flujo. En el caso del HCl se ha empleado el ajuste polinómico. En ambos casos para obtener los valores de flujo a distintos tiempos se ha empleado la ecuación (4.2), el volumen a cada tiempo y el área de membrana. Los resultados de flujo obtenidos para el HCl se muestran en la Figura 1 y para el Zn en la Figura 4.12.

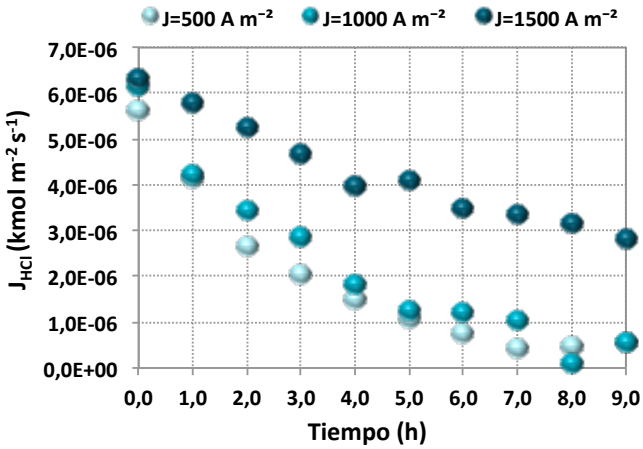


Figura 4.11. Flujo de HCl en la fase de alimentación frente al tiempo en el proceso de electrodiálisis con membranas de intercambio iónico, Exp10-Exp12.

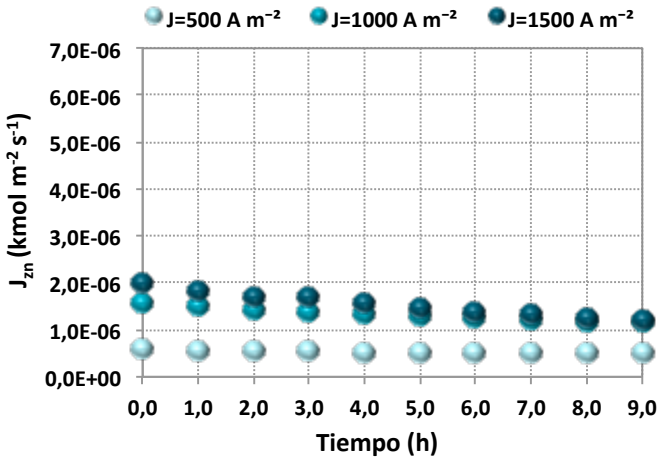


Figura 4.12. Flujo de Zn en la fase de alimentación frente al tiempo en el proceso de electrodiálisis con membranas de intercambio iónico, Exp10-Exp12.

Como se observa en la Figuras 4.11 y 4.12 tanto el flujo del HCl como el del cinc disminuyen en la fase de alimentación con el tiempo y con la densidad de corriente, es decir, un aumento en la densidad de corriente, principal fuerza impulsora del proceso, conlleva una mayor tasa de transferencia de materia a través de las membranas por unidad de tiempo. El máximo flujo alcanzado se obtiene al inicio del experimento siendo su valor para el HCl de $5{,}7\times10^{-6}$ kmol m^2 s^{-1}, $6{,}2\times10^{-6}$ kmol m^2 s^{-1} y $6{,}3\times10^{-6}$ kmol m^2 s^{-1}, para una densidad de corriente de 500 A m^{-2}, 1000 A m^{-2} y 1500 A m^{-2} respectivamente (Figura 4.11). Los valores mínimos de flujo de HCl obtenidos a un tiempo de operación de 9 horas son $5{,}7\times10^{-7}$ kmol m^2 s^{-1}, $5{,}6\times10^{-7}$ kmol m^2 s^{-1} y $2{,}8\times10^{-6}$ kmol m^2 s^{-1} para densidades de corriente de 500 A m^{-2}, 1000 A m^{-2} y 1500 A m^{-2} respectivamente. De igual forma el máximo flujo alcanzado de Zn se obtiene al inicio del experimento (Figura 4.12), siendo su valor de $6{,}0\times10^{-7}$ kmol m^2 s^{-1}, $1{,}6\times10^{-6}$ kmol m^2 s^{-1} y $2{,}0\times10^{-6}$ kmol m^2 s^{-1}, para una densidad de corriente de 500 A m^{-2}, 1000 A m^{-2} y 1500 A m^{-2} respectivamente. El flujo mínimo de Zn alcanzado fue entre 1,2-1,6 veces el flujo inicial. A pesar de que la tendencia de ambas especies es similar, la transferencia de materia de cinc es menor que la de HCl para todas las condiciones experimentales analizadas.

Esta diferencia en las velocidades de ambas especies es un aspecto clave ya que marca la posibilidad de ver en qué punto (qué condición de operación) la separacion entre ambas especies es mayor. La facilidad o dificultad con que tiene lugar el proceso se cuantifica a través del parámetro de selectividad. La selectividad, por tanto, representa la otra variable determinante a la hora de evaluar técnicamente un proceso de separación y recuperación de solutos mediante la tecnología de membranas. A través de ella, como se verá más adelante, se puede conocer en qué medida la recuperacion de HCl es viable. La selectividad se puede calcular como el cociente de flujos iniciales (Kmol m^{-2} s^{-1}) de HCl ($J^{a}_{o,HCl}$) y de Zn ($J^{a}_{o,Zn}$) en la fase de alimentación “a” mediante la ecuación (4.3):

$$\text{Selectividad}_{\text{HCl/Zn}} = \frac{J^{a}_{o,HCl}}{J^{a}_{o,Zn}} \qquad (4.3)$$

El valor del flujo inicial para cada especie y densidad de corriente se ha obtenido a partir del flujo representado en las Figuras 4.11 y 4.12 para el HCl y Zn respectivamente. Los valores de flujo inicial para ambas especies así como la selectividad del proceso de electrodiálisis se detallan en la Tabla 4.7.

Tabla 4.7. Flujo inicial de HCl y Zn y selectividad del proceso de separación de las mezclas HCl+$ZnCl_2$ mediante la tecnología de electrodiálisis.

Exp	J (A m^{-2})	$J_{0,HCl}$ (kmol $m^{-2}s^{-1}$)	$J_{0,Zn}$ (kmol $m^{-2}s^{-1}$)	Selectividad
10	500	$5{,}7x10^{-6}$	$6{,}0x10^{-7}$	9,5
11	1000	$6{,}3x10^{-6}$	$1{,}6x10^{-6}$	3,9
12	1500	$6{,}3x10^{-6}$	$2{,}0x10^{-6}$	3,1

Como se puntualiza en la Tabla 4.7 la selectividad aumenta a medida que disminuye la densidad de corriente debido principalmente a que una mayor densidad de corriente implica una menor diferencia de flujos entre ambas especies. Así para una densidad de corriente de 500 A m^{-2} el flujo de Zn al inicio del experimento es 9,5 veces menor al flujo de HCl. Sin embargo esta diferencia se reduce cuando se trabaja con densidades de corriente mayores; para una densidad de corriente de 1000 A m^{-2} y de 1500 A m^{-2} el flujo de cinc es 3,9, y 3,1 veces menor al flujo de HCl respectivamente. Esta diferencia se atribuye al hecho de que un aumento de la densidad de corriente conlleva un aumento en la permeación de los iones deseados además de un aumento del paso de iones no deseados a través de las membranas de intercambio disminuyendo así la eficiencia energética del proceso como se estudiará más adelante. Entre los trabajos similares al caso de estudio encontrados en la bibliografía se encuentra el estudio realizado por Chapotot *et al*. (1995) donde empleando una densidad de corriente de 500 A m^{-2} y disoluciones de HCl+$ZnCl_2$ con concentración inicial similar a la empleada en esta Tesis Doctoral (HCl=1,0 kmol m^{-3}, $ZnCl_2$=0,4 kmol m^{-3}) obtuvieron un valor de selectividad de 2,3, es decir 4,0 veces menor a la obtenida en este estudio en las mismas condiciones de operación.

Según los resultados obtenidos, las condiciones óptimas de separación se corresponden con la menor densidad de corriente, 500 A m^{-2}, debido a que la selectividad del proceso de separación es mayor. Un aumento de la densidad de corriente conlleva un ácido más concentrado, pero no mejora la pureza del producto deseado.

Evolución del voltaje en el proceso de separación de las mezclas HCl+$ZnCl_2$

Además de los resultados relativos a la transferencia de materia en el proceso de electrodiálisis resulta adecuado el seguimiento de la influencia de la intensidad en el voltaje de la celda. En la Figura 4.13 se muestra la evolución del voltaje y de la densidad de corriente correspondiente a los experimentos Exp10-Exp12.

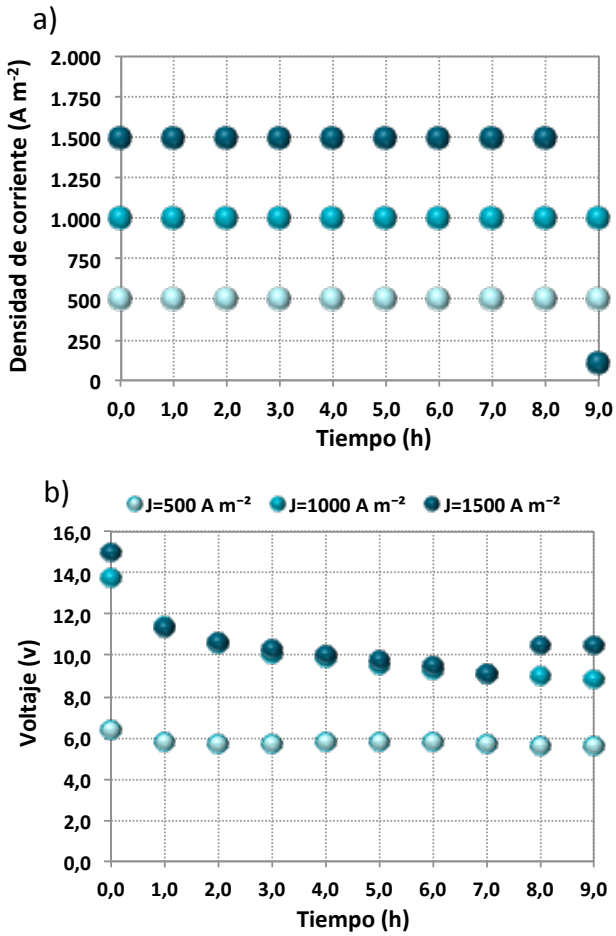


Figura 4.13. Evolución a) de la densidad de corriente y (b) del voltaje con el tiempo en los experimentos, Exp10-Exp12.

Como se observa en la Figura 4.13a la densidad de corriente permanece constante para todo el tiempo de experimentación. Esta tendencia es lógica ya que lo experimentos se llevaron a cabo a densidad de corriente constante adaptándose automáticamente la diferencia de potencial (voltaje). Sin embargo, cuando se trabajó a una densidad de corriente de 1500 A m^{-2} (Exp12) está permaneció constante hasta el momento en que se agotaron los iones de la disolución de la fase de alimentación (t=9 horas) descendiendo su valor hasta una densidad de 100 A m^{-2}.

De acuerdo a la ley de Ohm:

$$\varphi = I\, R_{medio} \tag{4.4}$$

La diferencia de potencial o voltaje φ (V, voltios) entre los electrodos de la celda electroquímica es proporcional a la Intensidad, I (A, amperios), y a la resistencia del medio, R_{medio} (Ω). Como se observa en la Figura 4.13b, dado que se trabaja a intensidad constante para todas las condiciones experimentales (Exp10-Exp12), el voltaje va disminuyendo debido a la menor resistencia del medio como consecuencia de que el proceso va finalizando con el tiempo. La resistencia del medio es la suma de varias contribuciones; la resistencia que ofrece el potencial del ánodo, el potencial del cátodo, los sobrevoltajes y la caída óhmica debida a la resistencia del electrolito, de la celda y de la membrana. Al comienzo del experimento dado que la concentración inicial de producto es muy baja (conductividad prácticamente nula), y por lo tanto no hay iones suficientes capaces de transportar la corriente en el compartimento de la fase de permeado, la resistencia global del medio aumenta para todas la condiciones experimentales alcanzándose valores de voltaje de 6,4 V, 13,9 V y 15,1 V para las densidades de corriente 500 A m^{-2}, 1000 A m^{-2} y 1500 A m^{-2} respectivamente, siendo dicho valor mayor cuanto mayor es la densidad de corriente aplicada de acuerdo a la ley de Ohm. Según avanza la operación, los compartimentos se van enriqueciendo en iones procedentes de los compartimentos adyacentes por lo que el voltaje necesario para llevar a cabo el proceso disminuye asintóticamente de forma menos pronunciada hasta 6,0 V para el caso del Exp10 y de forma más acusada hasta 10,0 V para los experimentos Exp11-Exp12. En el caso concreto de trabajar a una densidad de corriente de 1500 A m^{-2} (Exp12) se observa como el voltaje necesario que ha de aplicarse al sistema para mantener la densidad de corriente aumenta al final de la operación debido a que la alimentación se agota (la conductividad disminuye) entre las 8-9 horas de operación produciendo un aumento de la resistencia del medio.

4.3.2.1. Flujo electro-osmótico durante el proceso de separación de las mezclas

La transferencia de agua es un fenómeno a considerar de cara al desarrollo de un proceso de electrodiálisis. El flujo de agua en electrodiálisis es el resultado de la contribución de dos flujos, el flujo producido por el fenómeno osmótico como consecuencia de la diferencia de potencial químico entre dos compartimentos y el flujo electro-osmótico, es decir el flujo de agua que transportan, a través de las membranas iónicas, las especies durante su proceso de migración como consecuencia de su hidratación (Ochoa Gómez, 1996; Krol, 1997; Lee *et al*., 1998; Koter y Warszawski, 2000; Ling *et al*., 2002; Strathmann, 2004b; Fidaleo y Moresi, 2005, Gong *et al*., 2005; Rohman *et al*., 2010). La cantidad de moléculas que acompañan a los iones depende del tipo de ión transferido, es decir de su número de hidratación y de las características de la membrana ya que no todos los iones transportan agua a través de las membranas de igual modo. En la literatura se pueden encontrar abundantes valores de números de hidratación de iones en disolución acuosa. El conocimiento de los números de hidratación de los iones durante su transferencia a través de la membrana es más escaso ya que generalmente se requiere de experimentación para su determinación. Generalmente en electrodiálisis, cuando se aplica el campo eléctrico, el flujo de agua debido al fenómeno de ósmosis puede despreciarse frente al flujo electro-osmótico (Boniardi *et al*., 1997; Han *et al*., 2015).

Para el caso de estudio planteado en esta Tesis Doctoral, se ha comprobado experimentalmente a través de la variación de los volúmenes de cada uno de los compartimentos, que cuando los iones del sistema, H^+, Cl^-, Zn^{+2} y $ZnCl_y^{x-}$ migran a través de las membranas iónicas Ralex CMH y Ralex AMH se transportan moléculas de agua, es decir, se ha observado el fenómeno electro-osmótico tal y como se muestra en la Figura 4.14.

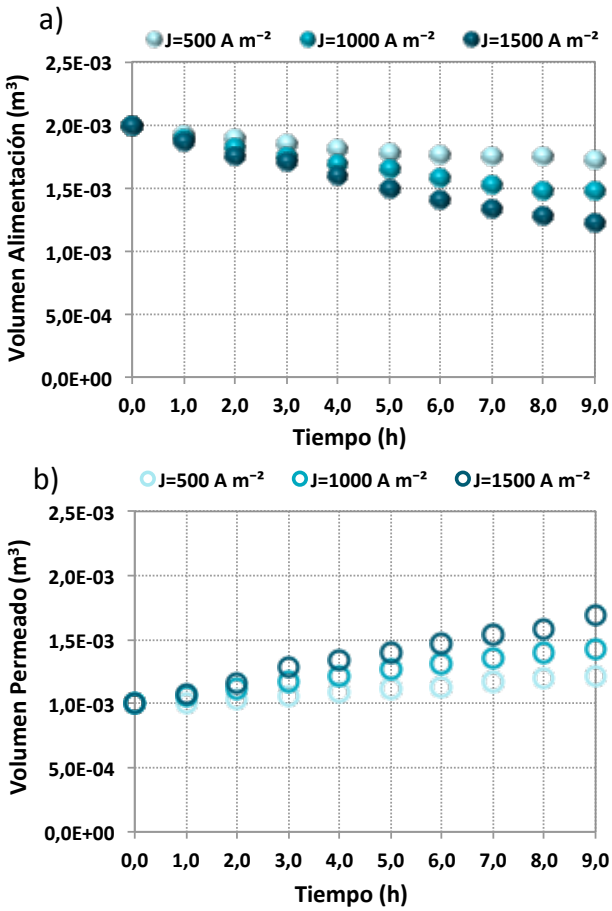


Figura 4.14. Variación de volumen en a) el compartimento de alimentación y b) en el compartimento del permeado frente al tiempo para los experimentos, Exp10-Exp12.

En la Figura 4.14 se observa como un aumento en la densidad de corriente da lugar a un aumento en el volumen de agua transferido. Este fenómeno está en consonancia con el flujo de HCl y cinc descrito (Figuras 4.11 y 4.12) para cada experimento en la fase de alimentación; al aumentar la densidad de corriente se incrementa el flujo de iones a través de las membranas y con ello de moléculas de agua, como consecuencia más rápida es la disminución de volumen (Figura 4.14a). El efecto contrario se produce en el compartimento del permeado (Figura 4.14b). Los resultados experimentales muestran una relación lineal entre el volumen y el tiempo de operación en ambos compartimentos que concuerda con los resultados publicados por otros autores (Gineste *et al.*, 1996; Lee et al., 1998; Choi *et al.*, 2002; Ling *et al.*, 2002; Strathmann, 2004b; Mier *et al.*, 2008). Las variaciones de volumen en el sistema experimental se han considerado a efectos de análisis de los resultados, así como a efectos de tratamiento de los mismos o en la determinación

de los parámetros de transporte obtenidos en base al modelo matemático que se desarrolla en el apartado final de esta Tesis Doctoral.

4.3.2.2. Eficiencia energética del proceso de separación de las mezclas

En los sistemas de electrodiálisis, la corriente o densidad de corriente necesaria para que se lleve a cabo el objetivo propuesto suele sobrepasar los valores teóricos debido, entre otros factores, a que las membranas no son perfectamente selectivas, al transporte de agua (flujo electro-osmótico) o a corrientes paralelas que se producen y no son del proceso (Aider *et al*., 2008). Por otra parte, las reacciones electródicas carecen de importancia excepto para proporcionar la fuerza impulsora del proceso. En la práctica, la reacción catódica es la evolución de hidrógeno, y la anódica, la evolución de oxígeno o de cloro y oxígeno si en el medio existen iones cloruro. Según Mazrou *et al*. (1998) la eficiencia energética, η_i, cuantifica la fracción de corriente eléctrica utilizada en la obtención del producto deseado. Para el cálculo de la eficiencia energética se ha empleado la ecuación (4.5) (Chapotot *et al*., 1995; Mazrou *et al*., 1997; Mazrou *et al*., 1998; Chmielarz y Gnot, 2001; Xu y Yang, 2002; Marder *et al*., 2004; Güler Akgemci *et al*., 2005; Zelić y Vasić-Rački, 2005; Lu *et al*., 2008; Dubrawski *et al*., 2015, Zhuang *et al*., 2013) y los datos de concentración y volumen obtenidos experimentalmente en la fase de permeado para la obtención del producto deseado, el HCl:

$$\eta_i = \frac{F\left[V_t^{r,p}\, C_{t,i}^{p} - V_0^{r,p}\, C_{0,i}^{p}\right]}{N\, I\, t} \qquad i=HCl \qquad (4.5)$$

donde $\left[V_t^{r,p}\, C_{t,i}^{p} - V_0^{r,p}\, C_{0,i}^{p}\right]$ son los equivalentes del producto generado en el tanque “r” de permeado o producto “p” como consecuencia del transporte iónico, N es el número de unidades de repetición en la celda de electrodiálisis, I es la corriente eléctrica (A), F es la constante de Faraday (C mol^{-1}) y t el tiempo (s). $C_{t,i}^{p}$ y $C_{0,i}^{p}$ son las concentraciones de la especie “i” (HCl) (kmol m^{-3}) para cada tiempo “t” y tiempo inicial “0” en la fase de permeado “p” y $V_{t,i}^{r,p}$ y $V_{0,i}^{r,p}$ son los volúmenes del depósito “r” (m^3) para el tiempo “t” e inicial “0” en el permeado “p”. Partiendo de los datos experimentales del proceso de electrodiálisis correspondientes a los experimentos Exp10-Exp12 se ha representado en la Figura 4.15 la eficiencia del proceso de separación de las mezclas HCl+$ZnCl_2$ frente al tiempo de operación.

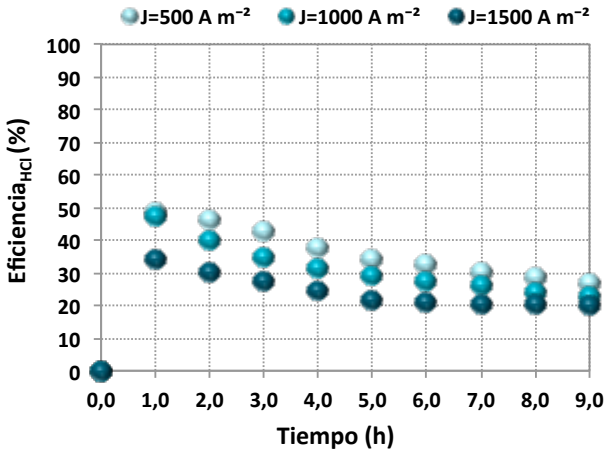


Figura 4.15. Eficiencia de la corriente del proceso de producción de HCl frente al tiempo, Exp10-Exp12.

Como se muestra en la Figura 4.15, el rendimiento de la corriente disminuye con el tiempo por lo que se ajusta a las tendencias típicas recogidas en la bibliografía, restringiendo así la posibilidad de obtener una alta concentración de ácido (Xu y Yang, 2002). Con el tiempo de experimento la magnitud de la eficiencia del HCl disminuye al aumentar la densidad de corriente, concretamente para un tiempo de operación de 1,0 hora la eficiencia del HCl es de 48,7%, 47,7% y 34,2% y para un tiempo de 9,0 horas la eficiencia es de 26,9%, 23,0% y 20,2% para densidades de corriente de 500 A m^{-2}, 1000 A m^{-2} y 1500 A m^{-2} respectivamente. Para todas las condiciones de operación estudiadas la eficiencia energética para la producción de HCl fue mayor que la correspondiente eficiencia de la generación de cinc, siendo del 10,0% para todos los tiempos de operación. La interpretación teórica se basa en el transporte iónico y en la difusión molecular a diferentes densidades de corriente. Tal y como se muestra en las Figuras 4.7b y 4,8b, al trabajar con densidades de corriente elevadas (1500 A m^{-2}) la concentración de los productos aumenta más rápidamente. En estas condiciones la intensidad de corriente se emplea para transportar además del HCl, cinc por lo que la eficiencia del HCl disminuye. Según Mazrou *et al*. (1998) un aumento de la densidad de corriente conlleva un aumento del paso de iones no deseados a través de las membranas disminuyendo así la eficiencia energética del proceso. A este hecho se le añade el cambio de volumen de la disolución que se produce en los compartimentos de alimentación y permeado durante los experimentos, siendo esta variación mayor a mayor densidad de corriente contribuyendo de este modo a que la eficiencia del sistema sea menor (ecuación (4.5)).

Algunos estudios como los realizados por Chapotot *et al*. (1995) con disoluciones ácidas en presencia de sales divalentes como las mezclas $HCl+ZnCl_2$, $HCl+CuCl_2$, $HCl+NiCl_2$, $H_2SO_4+CuSO_4$, $HCl+NiSO_4$ o $HCl+ZnSO_4$ empleando electrodiálisis con membranas fabricadas por Solvay muestran como un incremento de la densidad de corriente conduce a la obtención de un ácido más concentrado; sin embargo, la pureza del mismo no mejoraba con la densidad de corriente. La eficiencia energética de estas mezclas varía en el rango 50,0%-100,0% excepto para las disoluciones ácidas en las que están presentes $HCl+ZnCl_2$. El tratamiento de disoluciones en las que están presentes $HCl+ZnCl_2$, en similares condiciones de concentración inicial (HCl=1,0 kmol m^{-3}, $ZnCl_2$=0,5 kmol m^{-3}) a las empleadas en esta Tesis Doctoral y operando a una densidad de corriente de 500 A m^{-2}, se encontró obstaculizado por la presencia de clorocomplejos de cinc que competían con el ión cloruro provocando que la eficiencia de la corriente para la producción de ácido disminuyese. Autores como Chmielarz y Gnot (2001) estudiaron las condiciones de conversión electrodialítica de $ZnCl_2$ en $ZnSO_4$ utilizando membranas de intercambio iónico, aniónicas y catiónicas (no comerciales). Además, realizaron estudios preliminares donde estudiaron la influencia de la concentración de ácido clorhídrico y de la carga eléctrica en la efectividad del proceso. Los experimentos se llevaron a cabo utilizando una concentración inicial de HCl de entre 5,0–5,2 gr L^{-1} (aprox. 0,14 kmol m^{-3}) y de Zn de entre 80,0–82,0 gr L^{-1} (aprox. 1,24 kmol m^{-3}) en la fase de alimentación y una concentración inicial de H_2SO_4 de 94,8-97,0 gr L^{-1} (aprox. 0,97 kmol m^{-3}) en la fase de permeado. Los resultados obtenidos mostraron como la eficiencia del proceso disminuye a medida que aumenta la intensidad de corriente. Así la eficiencia de la corriente para el rango de densidades de corriente de 140 A m^{-2} y 325 A m^{-2} fue de 52,1% y 46,5% respectivamente. Para una comparación rigurosa hay que tener en cuenta la diferencia de concentraciones, y con ello la diferencia de especies aniónicas y catiónicas existentes en el medio, además de la diferencia entre las densidades de corriente empleadas.

Por lo tanto, la eficiencia energética del proceso no sólo está determinada por los gradientes de concentración que se establecen en la interfase de la membrana y por la energía disipada debido a la resistencia eléctrica de las membranas y las disoluciones sino que disminuye debido a que las membranas no son 100,0% selectivas y al transporte de moléculas de agua a su través. Además, a la hora de diseñar y operar el sistema se deben considerar otros fenómenos como fugas de corriente, disociación de agua o pérdidas hidráulicas.

4.3.2.3. Consumo energético del proceso de separación de las mezclas

Una vez analizada la influencia de la densidad de corriente en la separación de HCl de mezclas HCl+$ZnCl_2$ y determinadas las condiciones óptimas del proceso de separación, se lleva a cabo un estudio de los requerimientos energéticos con el fin de determinar las mejores condiciones, de entre las estudiadas, desde el punto de vista de consumo energético. El consumo energético mide la corriente eléctrica que fluye a través de las diferentes celdas que componen el módulo por cantidad de producto producido o agua tratada, supuesta una eficacia de la corriente del 100,0% -razón por la cual los consumos de energía son bajos-, estando usualmente comprendidos entre 0,2-1,5 kwh kg^{-1} de producto o 1,0-3,0 kwh m^3 de agua tratada (Ochoa Gómez, 1996).

El consumo energético es la suma de dos componentes, la energía eléctrica necesaria para transferir los iones a través de las membranas y la energía necesaria para bombear las disoluciones a través de los compartimentos del módulo. Cuando la concentración de los iones en la alimentación es elevada, predomina el primer término, que depende de la resistencia de los diferentes componentes del módulo de electrodiálisis**:** potencial de equilibrio del ánodo y del cátodo*,* sobrepotenciales del cátodo y del ánodo*,* resistencia eléctrica de las disoluciones electrolíticas, membranas de intercambio y circuito eléctrico el cual incluye la resistencia debida a los propios materiales electródicos y las conexiones eléctricas a los electrodos y al rectificador en las membranas. Cada uno de estos componentes contribuye al voltaje total del módulo de electrodiálisis, φ. Entre dichas contribuciones las principales son la resistencia eléctrica de las membranas y la resistencia eléctrica de los compartimentos diluidos y concentrados. Dado que en un módulo de electrodiálisis la función de los electrodos se limita a porporcionar el campo eléctrico necesario para que se produzca el proceso, el consumo energético debido a la reacciones electródicas es insignificante con respecto al transporte de iones a través de las membranas (Bockris y Reddy, 1979; Ochoa Gómez, 1996).

El cálculo de la energía consumida por cantidad de HCl generado, no considerándose la energía de impulsión de los fluidos ya que esta variará en gran medida al realizar el cambio de escala, se ha obtenido empleando la ecuación (4.6) (Zhang *et al*., 2012):

$$E= \int_{t_0}^{t_f} I\ \varphi\ dt \qquad (4.6)$$

Donde E es el consumo de energía (kWh), I la intensidad de la corriente (A) y φ la diferencia de potencial (V). En la Tabla 4.8 se muestra el consumo energético necesario por cantidad de producto generado en los experimentos de separación de las mezclas $HCl+ZnCl_2$, Exp10-Exp12.

Tabla 4.8. Consumo energético empleado en la producción de HCl, Exp10-Exp12.

Exp	Fase de alimentación		Producto generado $[HCl]_0$ (kmol m^{-3})	J (A m^{-2})	E (kWh/mol producto)
	$[ZnCl_2]_0$ (kmol m^{-3})	$[HCl]_0$ (kmol m^{-3})			
10	0,4	1,0	0,9	500	2,63
11			1,5	1000	5,45
12			2,0	1500	7,0

Los resultados de la Tabla 4.8 muestran como la cantidad de producto generada es proporcional, en torno 3-4 veces, al consumo energético en el intervalo de concentraciones iniciales de HCl y $ZnCl_2$ y densidades de trabajo empleadas. Por otro lado se observa como el consumo de energía incrementa proporcionalmente con el número de moles generados; 2,0 moles generados requieren un consumo energético de 7,0 kWh/mol producto, frente a 2,63 kWh/mol necesarios para producir 0,9 moles, es decir 2,5.

4.4. MODELO MATEMÁTICO PARA LA DESCRIPCIÓN DEL TRANSPORTE DE MATERIA DEL SISTEMA HCl+$ZnCl_2$

Realizado el análisis de viabilidad de la separación de HCl de las mezclas HCl+$ZnCl_2$ mediante electrodiálisis con membranas de intercambio iónico, en esta Tesis Doctoral se da un paso más de cara al diseño del proceso a través de la descripción del modelo matemático y de los parámetros característicos capaces de predecir el comportamiento experimental del sistema. En el apartado 4.3.1 se realiza la caracterización del transporte de materia en el proceso de electrodiálisis a través de membranas de intercambio iónico y se lleva a cabo el estudio del modelo matemático que describe el proceso de separación de HCl de las mezclas HCl+$ZnCl_2$. Posteriormente en los apartados 4.3.2 y 4.3.3 se determinan los parámetros de transporte del HCl y del sistema HCl+$ZnCl_2$ respectivamente mediante la herramienta de estimación paramétrica del software Aspen Custom Modeler.

Un paso importante en el avance de toda tecnología es el desarrollo de un modelo matemático que describa el transporte de materia bajo diferentes condiciones de operación de cara a la determinación del diseño óptimo del proceso. El transporte iónico que se produce a través de un proceso de electro-membrana depende principalmente de las propiedades fisicoquímicas de las membranas utilizadas, de la transferencia de materia dentro y fuera de la membrana y de las condiciones hidrodinámicas del sistema (Rohman y Aziz, 2008). Por otro lado, la transferencia de masa o transporte de los iones o componentes de una disolución en un proceso de separación con membranas de intercambio iónico viene determinado por la cinética además de por parámetros termodinámicos. Los parámetros cinéticos se expresan a través de la movilidad o difusividad de los iones en la membrana y en el medio. Los parámetros termodinámicos implican las fuerzas de conducción que se deben aplicar para superar la fricción de un componente mientras se mueve a través de la disolución o de la membrana y se caracterizan por las funciones de estado termodinámicas como la energía libre de Gibbs (Strathmann, 2004a, b).

La modelización de los procesos de ED ha sido ampliamente estudiada en los últimos años (Wesselingh *et al*., 1995; Shaposhnik *et al*., 1997; Larchet *et al*., 2004; Fidaleo y Moresi, 2005; Firdaous *et al*., 2005; Ortiz, J.M. *et al*., 2005; Lee *et al*., 2006; Berezina *et al*., 2008; Rohman y Aziz, 2008; Dlugolecki, 2009; Gaou *et al*., 2009; Tanaka, 2011; Tanaka *et al*., 2012). En la Figura 4.16 se muestra la clasificación de los diferentes modelos matemáticos utilizados en la bibliografía para describir el transporte iónico en electrodiálisis.

Modelos matemáticos de Electrodiálisis

TRANSPORTE EN LA MEMBRANA

Transporte a través de las membranas

Termodinámica irreversible
No consideran estructura membrana

- Maxwell-Stefan (MS)
  (Wesselingh *et al.*, 1995; Kraaijeveld *et al.*, 1995; Heintz *et al.*, 1997)
- Nernst-Planck (NP)
- Nernst-Einstein (NE)
  (Pourcelly *et al.*, 1996)
- Kedem-Katchalsky
  (Kedem y katchalsky, 1963)

Modelos cinéticos
Consideran estructura membrana

Homogénea

- Donnan, gel
  (Lakshminarayanaiah, 1969)
- NP+tortuosidad membrana
  (Higa y Kira, 1994)
- MS+tortuosidad membrana Marshall fracción de huecos
  (Wesselingh *et al.*, 1995)

No homogénea

Escala submicroscópica	Escala de microfase
• NP+Poison, fase casi homogénea (Selvey y Reiss, 1985)	• NP+membrana de dos o más fases (gel-intergel) (Zabolotsky y Nikonenko, 1993)
• Membranas. conjunto de redes y canales. (Hsu y Gierke,1983)	• NE+membrana de tres fases (Tugas *et al.*,1993)

TRES CAPAS

Membranas + capas límite

- NP extendido+densidad de corriente límite en las dos capas límite
  (Tanaka, 2003)
- NP+Poisson, difusión-poro
  (Zabolotsky et al., 2002)
- NP+Donnan,
  (Nikonenko et al,. 2003)
- NP+disociación de agua en las dos capas límite
  (Tanaka, 2002)

FLUIDODINÁMICO

Flujo hidraúlico

2D

- Convección+Difusión, Naver-Stockes, 2D flujo uniforme
  (Shaposhnik *et al.*, 1997)
- Convección+Difusión, Fanning y Bernoulli, 2D flujo no uniforme
  (Tanaka, 2004)
- Convección+Difusión, Factor de pulsación, 2D flujo pulsado
  (Heranz et al., 1999)

3D

- Convección+Difusión Continuidad, 3D
  (Tanaka, 2004)

Figura 4.16. Clasificación de los diferentes modelos matemáticos utilizados para describir el transporte iónico en electrodiálisis.

Como se muestra en la Figura 4.16 los modelos matemáticos más empleados para describir el transporte de materia de los iones en electrodiálisis pueden clasificarse, atendiendo al lugar donde se realiza el transporte en:

1) *Modelos de transporte en la membrana (modelos microscópicos)*: Se centran en estudiar el transporte de iones en el interior de las membranas de intercambio iónico. Dentro de estos modelos se pueden encontrar dos enfoques diferentes, aquellos que no tienen en cuenta la estructura de la membrana como los basados en la termodinámica de los procesos irreversibles (TI), y aquellos que tienen en cuenta la estructura de la membrana denominados modelos de estructura cinética o modelos cinéticos.

2) *Modelos de tres capas (modelos microscópicos)*: Consideran que el sistema está formado por tres capas y por tanto se centran en estudiar además del transporte a través de la membrana, el transporte de iones y de agua en las dos capas límite adyacentes a las membranas.

3) *Modelos Fluidodinámicos (modelos macroscópicos)*: Se centran en estudiar el flujo hidráulico de los iones y agua en una celda de ED en dos (2D) y tres (3D) dimensiones considerando transporte difusional y convectivo. Proporcionan una representación más realista del sistema. Debido a la extremada complejidad de los procesos que plantean estos modelos, su resolución numérica presenta elevada dificultad por lo que no suelen ser utilizados para llevar a cabo la descripción del transporte de materia en electrodiálisis.

Modelos de transporte en la membrana

Modelos basados en la termodinámica irreversible

La aproximación de la teoría de la TI es efectiva para describir el transporte de los iones y de agua a través de las membranas tratando a éstas como “cajas negras” por lo que su estructura no se tiene en cuenta cuando se pretende modelizar los procesos de ED siguiendo esta aproximación. En los modelos basados en la TI aplicados a procesos con membranas se combinan las fuerzas conductoras del proceso con los flujos de permeación a través de las membranas empleando la función termodinámica de disipación, que implica el incremento de entropía del proceso como consecuencia de la espontaneidad típica de los procesos de membrana considerados procesos irreversibles. En este sentido la TI representa la herramienta matemática más sencilla para relacionar el flujo de especies a través de las membranas con la concentración de estas especies en la interfase membrana-

disolución y con la fuerza externa impulsora del proceso (corriente eléctrica en el caso de la ED).

Dentro de los modelos de la termodinámica irreversible destacan los que emplean la ecuación de Maxwell-Stefan (MS) y su ecuación simplificada, la ecuación de Nernst-Planck (NP), la ecuación de Nernst-Einstein (NE) y los modelos que emplean la ecuación de Kedem-Katchalsky (KK). La *ecuación de Maxwell-Stefan (MS)* se encuentra implementada dentro de los modelos de la termodinámica irreversible para sistemas multicomponentes que requieren el conocimiento del coeficiente de difusividad o de fricción para cada par de componentes de la mezcla objeto de estudio como si fuesen coeficientes de transporte. La fuerza conductora de la ecuación de MS está en función del gradiente de potencial de electricidad, actividad, presión, etc (Wesselingh *et al*., 1995). El modelado de electrodiálisis aplicando la ecuación de MS se ha empleado para la descripción de diversos sistemas, tales como HCl+NaCl, aminoácidos glicina+ácido y ácido aspártico+ácido glutámico (Kraaijeveld *et al*., 1995), o para el cálculo de coeficientes de difusión de sistemas compuestos por pares de iones como cloruro/bromuro y cloruro/sulfato (Heintz *et al*., 1997).

En relación a la ecuación de Nernst-Planck (NP), muy utilizada en las últimas décadas, constituye una visión simplificada de la ecuación de MS y proporciona unas expresiones matemáticas prácticas y fáciles de utilizar en el modelado de las membranas de intercambio iónico. La ecuación de NP contiene tres términos que reflejan la contribución de la difusión, la electro-migración en el transporte iónico y la convección. Esta ecuación suele combinarse con otras expresiones que describen las condiciones hidrodinámicas y el transporte de los iones en las capas límites y en el seno de las disoluciones, proporcionando de esta manera la descripción del proceso global en una celda de ED. Si se tiene en cuenta el transporte convectivo, la ecuación de NP extendida incluye la velocidad de la disolución. En la Tabla 4.9 se muestra una descripción de procesos recogidos en la literatura que aplican la tecnología de electrodiálisis con membranas de intercambio iónico y describen su comportamiento empleando la ecuación de NP.

Tabla 4.9. Procesos recogidos en la literatura que aplican la tecnología de electrodiálisis con membranas de intercambio iónico y describen su comportamiento empleando la ecuación de NP.

Autor	Aplicación	Membranas	Modelo
Huang y Juang, 1986	Recuperación de H_2SO_4 de una mezcla que contiene H_2SO_4+glucosa+xilosa	Selemion CMV y AMV (Asahi Glass)	**Ecuación de Nersnt Planck 1D.** Ecuación de continuidad. Coeficiente de difusión iónico: ecuación de Nernst Einstein.
Taky *et al.*, 1996	Mezclas $ZnSO_4$, $CaCl_2$, $MgCl_2$; $ZnSO_4$+H_2SO_4; $CaCl_2$+HCl; $MgCl_2$+HCl	Selemion CMV (Asahi Glass) Ara (Solvay Co.)	**Ecuación de Nersnt Planck+Poisson (NPP).**
Mazrou *et al.*, 1997	Generación de NaOH y HCl de NaCl	Neosepta ACM (Tokuyama Soda Co., Ltd.) Morgane ARA (Solvay S.A)	**Nernst Planck** (Transporte a través de la membrana) Coeficiente de difusión iónico: ecuación de Nernst Einstein.
Moon *et al.*, 2004	Modelado del transporte de KCl	Neosepta AM-I Neosepta CM-I	**Nernst Planck 1D.** **Nernst Planck 2D** (Velocidad superficial en las capas límite y transporte a través de la membrana y las fases diluidas y concentradas).
Koter, 2008	Separación de H_2SO_4 y CH_3COOH	Neosepta CMX y Neosepta ACM (Tokuyama Soda Co., Ltd.)	**Nernst Planck extendido+equilibrio de Donnan**: Coeficiente de difusión iónico: ecuación de Nernst Einstein. Considera Polarización.
Koter y Kultys, 2008	Transporte de H_2SO_4	Neosepta ACM (Tokuyama Soda Co., Ltd.) Selemion AAV (Asahi Glass)	**Nernst Planck extendido+equilibrio de Donnan** (polarización+parámetros de la membrana.
Danielson *et al.*, 2009	Modelo de la disociación del agua (NaCl+H_2O)	Membrana aniónica no comercial	**Ecuación de Nersnt Planck 1D**. Modelo de 3 capas.
Filadeo y Moresi, 2010	Recuperación electrodialítica de itaconato disódico	Selemion CMV y AMV (Asahi Glass, Japón)	**Nernst Planck+condiciones hidrodinámicas.**
Koter *et al.*, 2011	Estudio del transporte de las mezclas H_2SO_4+H_3PO_4	Neosepta ACM (Tokuyama Co) Selemion AAV (Asahi Glass)	**Nernst Planck extendido+equilibrio de Donnan** (Capa de polarización+membrana).

Tabla 4.9. Procesos recogidos en la literatura que aplican la tecnología de electrodiálisis con membranas de intercambio iónico y describen su comportamiento empleando la ecuación de NP (continuación).

Autor	Aplicación	Membranas	Modelo
Koter *et al.*, 2012	Concentración de una disolución de NaOH mediante electrodiálisis	CEM-1 y AEM-1 (FuMA-Tech GmbH) Nafio 901 y 961 (Dupont)	**Nernst Planck extendido+equilibrio de Donnan** (Capas de polarización+parámetros de membrana).
Dydo, 2012	Mecanismo de transporte del H_3BO_3 (ácido bórico) del proceso de desalinización	AMX y CMX (Neosepta,) AMV y CMV (Selemiom) PC-SA yPC-SK (PCA,) AM(H) y CM(H) (Ralex)	**Nernst Planck extendido** (Transporte difusivo y convectivo).
Kim *et al.*, 2012	Separación de cationes monovalentes ($[KCl]_0$=10mM) y divalentes ($[CaCl_2]_0$=10mM)	Selemion CMV y AMV (Asahi Glass)	**Nernst Planck 1D**. Modelo de 3 capas. Coeficiente de difusión iónico: ecuación de Nernst Einstein. **Nernst Planck 2D**: Balance al flujo de agua.
Koter *et al.*, 2014	Modelado del transporte de ($MgSO_4$, $ZnSO_4$, Na_2SO_4)	Selemion AAV (Asahi Glass) Neosepta BP-1 (Tokuyama Co)	**Nernst Planck extendido+equilibrio de Donnan.** Aplica la ecuación de continuidad.
Zhang *et al.*, 2014	Modelado del sistema Na_2SO_4+H_2SO_4	DF-120 (Shandong Tianwei Membrane Technology Co. Ltd.)	**Nernst Planck** (Disolución ideal, desprecia el transporte convectivo y el espesor de la capa límite.

Puesto que en el modelo matemático basado en la ecuación de NP no se consideran las interacciones ión-ion ni ión-disolvente, tan sólo se necesita un coeficiente de difusión para cada especie iónica y para cada fase. En ocasiones, para una adecuada descripción del mismo, es necesario incluir la ecuación de *Nernst-Einstein (NE)* simultáneamente con la de NP. La ecuación de NE relaciona la conductividad molar de cada ión con su coeficiente de difusión, siendo éste, a su vez, función de la movilidad del ión. En este sentido Pourcelly *et al*. (1996) emplearon la ecuación de NE para el cálculo de los coeficientes de difusión de los iones sodio y calcio del sistema $NaCl+CaCl_2$ empleando membranas de intercambio iónico Nafion.

Finalmente la ecuación de *Kedem-Katchalsky (KK)* aplica un tratamiento termodinámico para el cáculo de la permeabilidad de la membrana considerando a ésta como una región de transición entre dos compartimentos homogéneos. En este caso, se asume que el flujo de iones a través de la membrana viene dado por la diferencia de concentración y de presión entre los compartimentos. Las ecuaciones que describen el transporte de los electrolitos a través de las membranas se denominan fenomenológicas y constan de un conjunto de coeficientes que, en su mayoría, deben ser calculados experimentalmente (Kedem y katchalsky, 1963).

En términos generales la mayoría de los trabajos encontrados en la bibliografía implementan la ecuación de NP, dado que es relativamente fácil de acoplar con otras que describen condiciones hidrodinámicas y transporte de iones en la disolución, reacciones químicas en la disolución y en la membrana, análisis del transporte en la capa límite, etc. Por otro lado, aunque las ecuaciones de KK y MS no presentan restricciones no suelen ser empleadas debido al gran número de coeficientes que dependen fuertemente de la concentración de soluto y que son necesarios conocer para la descripción global del proceso.

Modelos cinéticos

A diferencia de los modelos explicados anteriormente, en los denominados modelos cinéticos (o modelos cinéticos basados en la estructura) se tiene en cuenta la estructura de la membrana para describir el transporte de materia en su interior relacionando la estructura y parámetros locales fisico-químicos con las propiedades globales fisico-químicas de la membrana.

Se sabe que las membranas de intercambio iónico no presentan una estructura uniforme; esta no uniformidad provoca variaciones en muchas de las propiedades físico-químicas de los sistemas de intercambio iónico y en sus características operacionales. Dependiendo del grado de no uniformidad considerado se

distinguen tres subtipos de modelos matemáticos cinéticos empleados para describir el transporte en procesos de electrodiálisis con membranas de intercambio iónico: i) modelos de membrana homogénea ii) modelos de membrana no homogénea a escala submicroscópica iii) modelos de membrana no homogénea a escala de microfase.

i) Las teorías clásicas consideran la membrana como una *fase homogénea* formada por cadenas de polímero, iones fijos y móviles, y agua. Estos modelos se basan en las ecuaciones de la TI. El modelo de gel clásico es el modelo más simple ya que asume como homogénea la estructura de la membrana. La condición de electroneutralidad entre el número de iones en la disolución y en la membrana se describe a través de la ecuación de Donnan, ecuación independiente de la capacidad de intercambio de la membrana y de los coeficientes de actividad medios (Lakshminarayanaih, 1969). Autores como Higa y Kira (1994) proponen un modelo de membrana homogénea para los sistemas KCl, LiCl, $CaCl_2$ y $LaCl_3$, basado en la ecuación de NP teniendo en cuenta la tortuosidad de la membrana (no comercial). Wesselingh *et al.*, 1995 implementan la ecuación de MS corrigiéndola también con el factor de tortuosidad para cuantificar el número de transporte de los iones en el interior de las membranas en los sistemas NaCl+HCl y aminoácidos glicina+ácido, ácido aspártico+ácido glutámico. Este enfoque de membrana homogénea es bastante general. Sin embargo, los coeficientes fenomenológicos dependientes de la concentración son muy difíciles de predecir a priori.

ii) La segunda clase de modelos trata con membranas de estructura *no homogénea a escala submicroscópica.* Selvey y Reiss (1985) modelan el transporte iónico a través de membranas casi homogéneas, tipo Nafion (casa comercial), en las que las causas de no uniformidad son atribuidas a una distribución no lineal de la carga fija, lo que influye en la descripción de las ecuaciones de flujo de transporte de los iones dado que no se puede asumir la electroneutralidad del sistema. En este trabajo se hace uso de las ecuaciónes de NP y Poisson y de la teoría perturbacional, considerando pequeñas fluctuaciones en la densidad de carga fija para obtener las disoluciones analíticas de las ecuaciones de perturbación. Hsu y Gierke (1983) en el sistema cloro álcali, asemejan las membranas perfluoradas Nafion a un conjunto de redes y canales describiendo el movimiento de los iones en su interior como un movimiento por percolación. Esta aproximación submicroscópica permite explicar el fenómeno de selectividad de las membranas de intercambio iónico. Sin embargo, no tiene en cuenta la estructura y diversidad de fases dentro de la membrana, por lo que el modelo dar lugar a imprecisiones.

iii) El tercer tipo de modelos estudia la *no homogeneidad de las membranas a escala de microfase*. En este caso, las membranas son tratadas como sistemas de dos o más fases y se considera que la conductividad depende de las propiedades de cada fase. Zabolotsky y Nikonenko (1993) proponen un modelo de membrana microheterogénea describiéndola como un sistema bifase: una fase gel, tratada como una fase uniforme y granulada de iones fijos y móviles con la matriz polimérica incluida y una fase de disolución electroneutra, constituida por el interior de los poros, los canales y las cavidades. Emplean la expresión de NP para cada fase. La conductividad de la disolución en la membrana se calcula como una función dependiente de la fase. El modelo se aplica a estudios realizados con membranas homogéneas perfluoradas (MF-4SC), heterogéneas (MA-41 y MC-40) y homogénas de poliestireno (MA-100 y MC-100) para el sistema NaCl. Tugas *et al*. (1993) formulan un modelo de membrana de tres fases; una fase polimérica, una fase intersticial y una fase funcionalizada (donde se realiza el intercambio). El modelo incorpora las pérdidas de co-iones para el sistema HCl+NaCl y las membranas comerciales AAV Selemion (Asahi Glass Co., Ltd), ACM Neosepta (Tokuyama Soda Co., Ltd) y ARA (Morgane). El coeficiente de conductividad molar para los diferentes iones se calcula mediante la relación de NE. Aplicando este modelo aproximado pueden calcularse los coeficientes de transporte en una fase heterogénea.

Todos los modelos de estructura cinética propuestos han sido empleados para rangos muy pequeños de concentración (alimentación diluida) y su implementación es realmente complicada. La ventaja que presentan frente a la aproximación que emplea la termodinámica de los procesos irreversibles es el cálculo más preciso de los coeficientes de transporte en el interior de la membrana. Sin embargo, la tarea de modelado y de medición de los coeficientes de estructura locales para validar los modelos es de elevada dificultad.

Modelo de tres capas

El modelo de tres capas tiene en cuenta, además del transporte a través de las membranas, el transporte de los iones y de agua en las dos capas límites adyacentes a las membranas. Se sabe que variaciones de las concentraciones en la interfase membrana-disolución provocan variaciones en los flujos a través de las membranas. Por tanto, resulta interesante considerar el efecto de la polarización de la concentración, el de la disociación del agua y el de la intensidad de corriente límite puesto que estos fenómenos influyen en el valor de las concentraciones en la superficie de las membranas y, por consiguiente, influyen en el transporte de los iones y del agua a lo largo de toda la celda (Manzanares *et al*., 1993). Autores como

Tanaka (2003) presentan un modelo en el que se considera el efecto de la intensidad de corriente límite para una disolución de NaCl y las membranas comerciales Aciplex K-172 (Asahi Chemical Co., Ltd). Asumiendo que las membranas son homogéneas y haciendo uso de la ecuación extendida de NP, el modelo permite calcular el espesor de las capas límite, así como el perfil de concentraciones y el flujo de iones en estas regiones. En otro trabajo, Tanaka (2002) propone el mismo modelo aplicado al estudio de la disociación del agua como consecuencia de trabajar con densidades de corriente superiores al límite, lo que da lugar a la formación de una capa adicional entre la membrana y la capa límite contigua a la disolución. Para el estudio emplea las membranas comerciales aniónicas y catiónicas Aciplex-102.

Zabolotsky *et al*. (2002) proponen un modelo matemático que describe el transporte electro-convectivo basándose en la ecuación de NP y Poisson en un sistema de 3 capas, la membrana y dos capas difusionales. En el estudio emplearon la membrana de intercambio catiónico Russian MK-40 con el electrolito tipo $CaCl_2$+NaCl. Por otro lado, Nikonenko *et al*. (2003) describen un modelo de tres fases empleando la ecuación de Nernst-Plank para el sistema $NaHCO_3/H_2CO_3$ y membranas de intercambio aniónico teniendo en cuenta la exclusión de Donnan de los protones. En el modelo se consideran las reacciones químicas de hidrólisis en la capa difusional externa y la disolución interna del poro.

En términos generales el modelo de tres capas se ha empleado en numerosos trabajos recogidos en la bibliografía (Manzanares *et al*., 1993; Tanaka, 2003; Tanaka, 2002; Zabolotsky *et al*., 2002; Nikonenko *et al*., 2003) asumiendo siempre homogeneidad en la estructura de las membranas. Los estudios encontrados en los que se combina el modelo de tres capas con el empleo de membranas de estructura heterogénea, dada la complejidad del modelo resultante y con ello los cálculos a realizar y datos necesarios de partida para su implementación, son menores.

Modelos Fluidodinámicos

Estos modelos macroscópicos consideran el transporte por convección y por difusión, en 2 dimensiones (2D) y en 3 dimensiones (3D), en la disolución que circula entre las membranas que separan el compartimento diluido y el compartimento concentrado. El modelo convección-difusión permite determinar las curvas corriente-voltaje para un par de celdas en un proceso de ED, la distribución de las concentraciones y el potencial en los compartimentos diluido y concentrado así como la distribución longitudinal de la densidad de corriente, la velocidad y la presión.

En este sentido Shaposhnik *et al*. (1997) propone un modelo en 2D en la celda de ED despreciando la estructura de la membrana y considerando flujo laminar. El perfil de velocidad obtenido, de acuerdo con la ecuación de Navier-Stokes, permite obtener perfiles de concentración y densidad de corriente en los compartimentos de alimentación y permeado y el espesor de la capa límite. El estudio se ha llevado a cabo para disoluciones de NaCl, CH_3COONa y HCl y membranas de intercambio iónico MC-40. Tanaka (2004a), presenta también un modelo en 2D el cual tiene en cuenta la no uniformidad de la velocidad de la disolución y la densidad de corriente debida a la distribución de la presión en una celda de ED. El modelo incorpora la ecuación de KK para contabilizar el transporte de iones a través de una membrana homogénea y la ecuación de Fanning para el cálculo del coeficiente de fricción. Los cambios de presión, velocidad y fricción vienen dados por el teorema de Bernoulli. El estudio se ha realizado en una celda de ED partiendo de agua de mar y empleando membranas de intercambio iónico Aciplex CK-2 y CA-3 obteniéndose datos de coeficientes de fricción, coeficiente de distribución de la velocidad de disolución y densidad de corriente. En otros trabajos, Pérez-Herranz *et al*. (1999) proponen un modelo también de 2D, pero con la condición de flujo pulsante. El modelo presenta el efecto de la frecuencia de pulsación, la amplitud de la pulsación y la velocidad del fluido. La transferencia de masa a través de la membrana se calcula numéricamente para diferentes parámetros de pulsación (frecuencia, amplitud y velocidad del fluido) resolviendo la ecuación del balance de masa. Como consecuencia de la pulsación mejora la transferencia de masa a través de una membrana de intercambio iónico debido a la renovación periódica del líquido en la pared de la capa límite.

Finalmente en relación a los modelos fluidodinámicos en tres dimensiones destaca el trabajo realizado por Tanaka (2004b) quien desarrolló un modelo de convección-difusión en 3D acoplando el transporte de masa descrito mediante la ecuación de NP con los fenómenos naturales de convección en la capa límite empleando la ecuación de continuidad para describir la polarización en una celda de desalación de ED empleando las membranas comerciales Aciplex K-172 y A-172. El flujo iónico en la capa límite se divide en los flujos de difusión, migración y convección y la velocidad de la disolución en la capa límite en las velocidades de electro-ósmosis, concentración-ósmosis y convección natural. El modelo convección-difusión por tanto acopla el sistema hidrodinámico con la membrana y el modelo de 3 capas.

Como se deriva de los tipos de modelos matemáticos capaces de interpretar un proceso de ED con membranas de intercambio iónico la aplicación de uno u otro depende del conocimiento del sistema que se tiene en relación por ejemplo a la estructura de la membrana, coeficientes fenomenológicos, etc., así como del grado

de descripción que se quiera dar al mismo, microscópico o macroscópico. A pesar de estas consideraciones cabe destacar que la mayor parte de los trabajos encontrados en la bibliografía emplean la ecuación de NP ya que es capaz de describir el transporte en un proceso de ED acoplándose a otro tipo de ecuaciones, por ejemplo fluidodinámicas, cuando el proceso así lo requiere.

En relación al sistema objeto de estudio de esta Tesis Doctoral, en la actualidad no se ha desarrollado un modelo riguroso capaz de predecir el transporte de ácido clorhídrico en presencia de cloruro de cinc a través de membranas de intercambio iónico empleando la tecnología de ED. En este sentido, esta Tesis da un paso más en el diseño del proceso ya que proporciona un modelo matemático capaz de describir los fenómenos de transporte de materia que tienen lugar en el sistema de ED donde están presentes mezclas de $HCl+ZnCl_2$. El modelo matemático propuesto se basa en el empleo de la ecuación de Nernst-Planck no convectiva, ya que la ecuación a pesar de ser de aplicación sencilla es capaz de proporcionar resultados fiables en un amplio rango de variables tal y como se ha determinado en el siguiente apartado.

4.4.1. Caracterización del transporte de materia en procesos de electrodiálisis con membranas de intercambio iónico

Como se describe en el apartado 4.4 y se recoge en la Tabla 4.9, son numerosos los estudios que emplean la ecuación simplificada de Maxwell-Stefan, denominada ecuación de Nernst-Planck, para describir la separación de mezclas de ácidos o de ácidos y sales cuando se aplica la tecnología de electrodiálisis mediante membranas de intercambio iónico. La ecuación de MS asume que cuando hay un flujo constante del componente "i", las fuerzas impulsoras que actúan sobre el componente son iguales a la suma de las fricciones entre el componente "i" y el resto de componentes del sistema tal y como se muestra en la ecuación siguiente:

$$\underbrace{-\frac{d\mu_i}{dz}}_{\text{Fuerza impulsora}} = \underbrace{\sum_j x_j \frac{RT}{Đ_{ij}}(\upsilon_i - \upsilon_j)}_{\text{Término de fricción}} \tag{4.7}$$

Donde μ_i (J mol^{-1}) es el potencial químico, z es el espesor de la membrana (m), x la fracción molar, R es la contante de los gases (J mol^{-1} k^{-1}), T la temperatura absoluta (K), υ es la velocidad lineal de las especies (m s^{-1}) y $Đ_{ij}$ el coeficiente de difusión de Maxwell-Stefan (m^2 s^{-1}). Los subíndices i y j se refieren a los componentes individuales en el sistema. El lado izquierdo de la ecuación es la fuerza impulsora que actúa sobre los componentes individuales de un sistema expresada como la

variación de potencial químico con el espesor de la membrana. A su vez el potencial se puede subdividir según se requiera en términos separados, por gradientes de actividad, gradientes eléctricos, gradientes de presión u otros gradientes, tal y como se muestra en la ecuación:

$$-\frac{d\mu_i}{dz} = -RT\frac{d\ln(\gamma x)_i}{dz} - Fz_i\frac{d\varphi}{dz} - V_i\frac{dp}{dz} \tag{4.8}$$

donde γ es el coeficiente de actividad, F la constante de Faraday (C mol^{-1}), z_i la carga del componente bajo consideración, φ el potencial eléctrico (V), V_i el volumen parcial molar de i (m^3 mol^{-1}) y p es la presión (Pa) (Wesselingh *et al*., 1995).

En relación al lado derecho de la ecuación (4.7), éste contiene términos que describen la fricción que los componentes tienen que superar cuando se desplazan por la disolución y a través de las membranas de intercambio iónico. En una mezcla ternaria, por ejemplo, la fuerza de fricción en "1" es la ejercida por "2" y por "3", etc. La fricción, por tanto es proporcional a la cantidad o fracción molar del otro componente y a la diferencia de velocidad entre "1" y el resto de las especies.

Considerando la ecuación de flujo de un componente "i", J_i (mol m^2 s^{-1}),

$$J_i = x_j \upsilon_i C_i \tag{4.9}$$

Donde C_i es la concentración del componente "i" (mol m^{-3}). Sustituyendo la ecuación (4.8) en la ecuación (4.7) junto con la ecuación de flujo (4.9) se obtiene la ecuación (4.10) denominada ecuación de Nernst-Planck (extendida) en la que se ha despreciado el efecto de la no idealidad del sistema, es decir el coeficiente de actividad, además del gradiente de presión:

$$J_i = \underbrace{-D_i\frac{dC_i}{dz}}_{\text{Difusión}} \underbrace{- D_i\frac{z_i F C_i}{RT}\frac{d\varphi}{dz}}_{\text{Migración}} \underbrace{+ C_i \upsilon_k}_{\text{Convección}} \tag{4.10}$$

Donde D_i es la difusividad del ión "i" o coeficiente de difusión de Fick (m^2 s^{-1}) que engloba al coeficiente de difusión de Maxwell-Stefan $Đ_{ij}$ y a los coeficientes fenomenológicos relativos al flujo y a la fuerza conductora (Strahmanm, 2004b). El subíndice i se refiere a un componente dado y k al medio.

La ecuación de NP considera tres modos de transporte de materia a través de las membranas de intercambio iónico, difusión, migración y convección. La difusión iónica es el movimiento de las moléculas debido a la diferencia de concentración que se establece a ambos lados de la membrana. La migración iónica es el movimiento de los iones que se produce debido al gradiente de potencial que se establece a ambos lados de la membrana como consecuencia de la aplicación de una diferencia de voltaje. Finalmente el mecanismo de convección es el movimiento de la masa debido a vibración y agitación o a gradientes de temperatura, densidad o presión. Generalmente en los procesos de membrana, como la electrodiálisis, la diferencia de presión a través de la membrana se mantiene lo más baja posible a fin de minimizar el flujo viscoso. Por lo tanto, la contribución al flujo por transporte convectivo con velocidades lineales de circulación de los fluidos perpendiculares a la membrana puede despreciarse resultando la ecuación de NP expresada según la ecuación (4.11) (Strahmanm, 2004b):

$$J_i = -D_i \frac{dC_i}{dz} - D_i \frac{z_i F C_i}{RT} \frac{d\varphi}{dz} \tag{4.11}$$

Empleando como base del transporte de materia la ecuación de NP, a continuación se desarrolla el modelo matemático capaz de describir el comportamiento de las diferentes especies involucradas en el proceso de separación de las mezclas $HCl+ZnCl_2$ mediante electrodiálisis con membranas de intercambio iónico que se ha llevado a cabo en esta Tesis Doctoral. La Figura 4.17 muestra el flujo de los iones de interés (Cl^-, H^+) y el flujo de los iones no deseados ($ZnCl_y^{x-}$, Zn^{+2}) durante la realización de un experimento de ED.

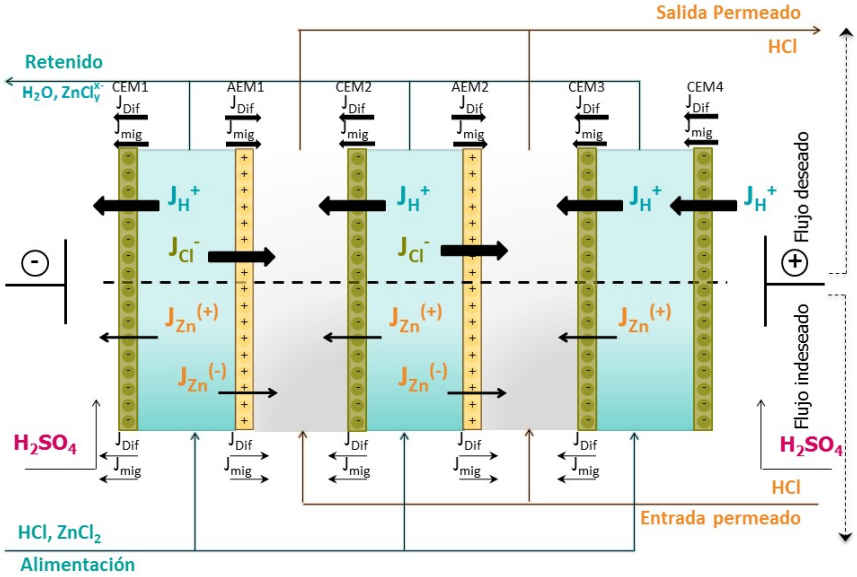


Figura 4.17. Representación de los flujos de difusión y migración en la celda de electrodiálisis para el sistema HCl+$ZnCl_2$.

En base al transporte de iones propuesto en la Figura 4.17 el desarrollo del modelo matemático se ha llevado a cabo teniendo en cuenta las siguientes hipótesis:

- El flujo de HCl se produce como consecuencia de la migración de un anión Cl^- que permea a través de las membranas de intercambio iónico y un catión H^+ que permea por las membranas de intercambio catiónico para mantener la electo-neutralidad del sistema y por afinidad de las membranas hacia estas especies. El área de flujo considerado es la dada por las dos membranas por la que se produce el transporte de las especies, es decir, un área total de 0,02 m^2.

- Las especies competitivas y no deseadas Zn^{+2}, $ZnCl_3^-$ y $ZnCl_4^{2-}$ ($ZnCl_y^{x-}$) permean, para mantener la electo-neutralidad, tanto por las membranas catiónicas como por las aniónicas (con mayor dificultad dado su tamaño y la no selectividad de las membranas hacia ellas). Se desconoce el porcentaje de especies permea a través de cada tipo de membrana. En este sentido, dado que el seguimiento a nivel experimental de las mismas se lleva a cabo a través del análisis de la concentración total de Zn en el modelado matemático, se plantea el análisis del flujo de Zn total. Para esta especie el área de flujo considerado corresponde a 4 membranas con un área total de 0,04 m^2.

- Las membranas de los electrolitos se emplean únicamente como barreras separadoras de la alimentación, no influyendo en el flujo de ninguna de las

especies a evaluar. Los protones que permean desde el ánodo (positivo) hasta la alimentación se compensan con los protones que permean desde la fase acuosa de alimentación hasta el cátodo (negativo), permaneciendo prácticamente constantes (apartados 4.3.1 y 4.3.2). La concentración de cinc en el electrolito es prácticamente despreciable (apartado 4.3.2).

- Como se describe en el apartado 4.3.1. se trabaja por debajo de la densidad de corriente límite por lo que se ha considerado que la resistencia al transporte en la película difusional adyacente a la membrana es despreciable.

Modelo Matemático del proceso de Electrodiálisis

El flujo de los iones a través de la membrana se ha calculado empleando la ecuación de NP integrada considerando las siguientes hipótesis de cara a su integración para un espesor z de la membrana:

- En relación al término de difusión, los límites de integración se establecen entre las concentraciones a ambos lados de la membrana, considerando estas concentraciones las de fase de alimentación y permeado, dado que se han despreciado las resistencias en las películas difusionales.

- En relación al término de migración, puesto que se desconoce el voltaje a ambos lados de la membrana ya que el sistema experimental a través de la fuente de alimentación proporciona valores de voltaje del sistema completo, es decir de la celda de ED (es imposible medir el voltaje a ambos lados de la membrana a menos que se disponga en la celda de un dispositivo en ambas caras de la membrana), se ha considerado que la variación de voltaje en la membrana se puede aproximar a la ley de Ohm (ecuación (4.4)). Los valores de resistencia suelen venir reflejados en las hojas de especificación de producto de las membranas comerciales.

Integrando la ecuación de NP (4.11) junto con la ley de ohm, ecuación (4.4), teniendo en cuenta la eficiencia eléctrica (cuantifica la fracción de corriente eléctrica utilizada en la obtención del producto deseado) de la especie "i", η_i, calculada a partir de los resultados experimentales en el apartado 4.3.2.2 mediante la ecuación (4.5):

$$\eta_i = \frac{F\left[V_t^{r,p}\, C_{t,i}^{p} - V_0^{r,p}\, C_{0,i}^{p}\right]}{N\, I\, t} \qquad i=HCl \qquad (4.5)$$

se obtiene la ecuación (4.12):

$$J_i^m = D_i^m \frac{\left(C_{t,i}^a - C_{t,i}^p\right)}{L_m} - \eta_i D_i^m \frac{z_i F \bar{C}_i^m}{RT} \frac{I\, R_m}{L_m} \qquad \text{i=HCl, Zn} \qquad (4.12)$$

Donde J_i^m es el flujo del ión "i" en la membrana (mol m^2 s^{-1}), $C_{t,i}^a$ es la concentración de la especie "i" en la fase de alimentación "a" para cada tiempo "t", $C_{t,i}^p$ es la concentración de la especie en la fase de producto o permeado "p" para cada tiempo, $\bar{C}_i^m$ es la concentración en la membrana y L_m el espesor de la membrana (m). Se considera que tanto la concentración de la fase de alimentación como la concentración de la fase de permeado en los compartimentos de la celda (concentración bulk) es igual a la concentración de cada tanque.

El parámetro D_i^m (m^2 s^{-1}) de la ecuación de Nernst-Planck, representa al coeficiente de difusión de Fick del componente "i" (en relación a la disolución de alimentación/permeado considerando agua) en la membrana bajo estudio. Cuando el coeficiente de difusión no es constante, se ha observado que aumenta exponencialmente con la concentración local en la membrana (Kraaijeveld *et al*., 1995; Wesseling *et al*., 1995 Alcaraz *et al*., 2001). Para el sistema bajo estudio, en el que se dan cambios de concentraciones de hasta 1,0 kmol m^{-3}, se ha propuesto una expresión de tipo exponencial para describir la variación del coeficiente de difusión con la concentración denominada correlación de Long:

$$D_i^m = D_{0,i} \exp(-\tau_i \bar{C}_i^m) \qquad \text{i=HCl, Zn} \qquad (4.13)$$

Donde $D_{0,i}$ es el coeficiente de difusión límite (m^2 s^{-1}) y τ_i una constante a determinar en cada sistema (m^3 mol^{-1}). Esta expresión ha sido utilizada previamente por diversos autores para la descripción de sistemas (Prager y Long, 1951; Marais *et al*., 2000; Ortiz, I. *et al*., 2005). Asimismo, la propuesta de una ecuación de tipo exponencial para realizar esta descripción está respaldada por la tendencia de los datos experimentales mostrados en este capítulo.

En relación a la concentración en el interior de cada membrana, $\bar{C}_i^m$, ésta se calcula como una media entre los valores de la concentración a ambos lados de la membrana bajo consideración tal como muestra la ecuación:

$$\bar{C}_i^m = \frac{1}{2}\left(C_{t,i}^a + C_{t,i}^p\right) \qquad \text{i=HCl, Zn} \qquad (4.14)$$

Donde $C_{i,t}^a$ es la concentración de la especie "i" en la alimentación "a" con el tiempo.

Además de la contribución al flujo de los contra-iones y de los co-iones del sistema, hay que tener en cuenta la contribución que representa a los iones que escapan del sistema por diversas causas (evaporación, pérdidas del sistema, etc.). Este flujo se representa mediante $J_{pérdidas,i}$ (mol m^{-2} s^{-1}) y ha de tenerse en cuenta en los balances de materia. Para calcular los valores de $J_{pérdidas,i}$ se emplea la siguiente ecuación:

$$J_{pérdidas,i} = \frac{n^{global}_{inicial,i} - n^{global}_{final,i}}{t} \qquad i=HCl, Zn \qquad (4.15)$$

Siendo $n^{global}_{inicial,i}$ el número de moles totales iniciales de la especie "i" en el sistema y $n^{global}_{final,i}$ el número de moles totales finales de la especie "i" en el sistema y t el tiempo de experimentación.

Para sistemas en discontinuo es necesario plantear una ecuación que describa la acumulación de los componentes en cada uno de los depósitos del sistema. Esta variación de moles con el tiempo en cada compartimento se describe a través de un balance de masas:

$$-\frac{1}{A}\frac{dn^{a}_{t,i}}{dt} = \sum_{i=1}^{n} \pm J^{m}_{i} \qquad i=HCl, Zn \qquad (4.16)$$

$$\frac{1}{A}\frac{dn^{p}_{t,i}}{dt} = \sum_{i=1}^{n} \pm J^{m}_{i} - J_{pérdidas,i} \qquad i=HCl, Zn \qquad (4.17)$$

Donde A es el área de la membrana (m^2), $n^{a}_{t,i}$ los moles de la fase de alimentación "a" para cada tiempo "t" y especie "i" y $n^{p}_{t,i}$ los moles de la fase de permeado "p" para cada tiempo "t" y especie "i". El término izquierdo de la ecuación (4.16) representa la cantidad del componente "i" en el tanque de alimentación con el tiempo mientras que el término derecho de la ecuación representa el flujo del componente "i" que entra y sale de dicho tanque a través de las membranas que lo delimitan. De igual forma en la ecuación (4.17) el término izquierdo representa la cantidad del componente "i" en el tanque de permeado mientras que el término derecho de la ecuación representa el flujo del componente "i" que entra y sale de dicho tanque a través de las membranas que lo delimitan menos las pérdidas.

En cada uno de los depósitos, el número total de moles de cada ión, n_i, se calcula según:

$$n^{a}_{t,i} = C^{a}_{t,i} V^{r,a}_{t} \qquad i=HCl, Zn \qquad (4.18)$$

$$n_{t,i}^{p} = C_{t,i}^{p} V_{t}^{r,p} \qquad i=HCl, Zn \qquad (4.19)$$

El volumen del tanque "r" de alimentación "a" es $V_t^{r,a}$ (m^3) y $V_t^{r,p}$ es el volumen del tanque "r" de permeado "p" que cambia a medida que progresa la operación. El volumen cambia de forma lineal con el tiempo a medida que transcurre la operación, debido principalmente al flujo electro-osmótico tal y como se ha observado y descrito experimentalmente en el apartado 4.3.2.1. La variación de volumen con el tiempo sigue la relación:

$$V_t^{r,a} = V_0^{r,a} + k^{r,a} t \qquad (4.20)$$

$$V_t^{r,p} = V_0^{r,p} + k^{r,p} t \qquad (4.21)$$

donde $V_0^{r,a}$ es el volumen inicial del tanque de alimentación (m^3) y $V_0^{r,p}$el volumen inicial del tanque de permeado (m^3), $k^{r,a}$ (m^3 s^{-1})es una constante de ajuste de los datos experimentales para el tanque de alimentación y $k^{r,p}$ para el tanque de permeado.

Las ecuaciones (4.12) a (4.21) junto con las ecuaciones (4.4) y (4.5) constituyen el modelo matemático propuesto para la descripción del transporte de materia en el sistema $HCl+ZnCl_2$ mediante la tecnología de ED. Se trata de un conjunto de ecuaciones de tipo diferencial y algebraico que se han resuelto de forma simultánea empleando el software de simulación comercial Aspen Custom Modeler de la casa Aspen Technology. Al aplicar el modelo matemático propuesto al caso de estudio se genera un sistema de 20 ecuaciones con 20 variables y 4 incógnitas a estimar. En la Tabla 4.10 se muestra un resumen de las ecuaciones y parámetros que componen el modelo matemático empleado para la descripción del sistema de separación de $HCl+ZnCl_2$ mediante ED empleando membranas de intercambio iónico.

Tabla 4.10. Modelo matemático empleado para describir el sistema HCl+$ZnCl_2$ mediante ED: Ecuaciones, parámetros e incógnitas.

Ecuaciones	
Flujo (2)	$J^m_{HCl} = D^m_{HCl}\frac{(C^a_{t,HCl}-C^p_{t,HCl})}{L_m} - \eta_{HCl}D^m_{HCl}\frac{z_{HCl}F\bar{C}^m_{HCl}}{RT}\frac{IR_m}{L_m}$ $J^m_{Zn} = D^m_{Zn}\frac{(C^a_{t,Zn}-C^p_{t,Zn})}{L_m} - \eta_{Zn}D^m_{Zn}\frac{z_{Zn}F\bar{C}^m_{Zn}}{RT}\frac{IR_m}{L_m}$
Difusión (2)	$D^m_{HCl} = D_{0,HCl}\exp(-\tau_{HCl}\bar{C}^m_{HCl})$ $D^m_{Zn} = D_{0,Zn}\exp(-\tau_{Zn}\bar{C}^m_{Zn})$
Concentración membrana (2)	$\bar{C}^m_{HCl} = \frac{1}{2}(C^a_{t,HCl} + C^p_{t,HCl});\ \bar{C}^m_{Zn} = \frac{1}{2}(C^a_{t,Zn} + C^p_{t,Zn})$
Balance de pérdidas (2)	$J_{pérdidas,HCl} = \frac{n^{global}_{inicial,HCl} - n^{global}_{final,HCl}}{t}$ $J_{pérdidas,Zn} = \frac{n^{global}_{inicial,Zn} - n^{global}_{final,Zn}}{t}$
Balances de materia celda (4)	$-\frac{1}{A}\frac{dn^a_{t,HCl}}{dt} = \sum_{i=1}^{n} \pm J^m_{HCl}$ $\frac{1}{A}\frac{dn^p_{t,HCl}}{dt} = \sum_{i=1}^{n} \pm J^m_{HCl} - J_{pérdidas,HCl}$ $-\frac{1}{A}\frac{dn^a_{t,Zn}}{dt} = \sum_{i=1}^{n} \pm J^m_{Zn}$ $\frac{1}{A}\frac{dn^p_{t,Zn}}{dt} = \sum_{i=1}^{n} \pm J^m_{Zn} - J_{pérdidas,Zn}$
Balances de materia tanques (4)	$n^a_{t,HCl} = C^a_{t,HCl}V^{r,a}_t;\ n^p_{t,HCl} = C^p_{t,HCl}V^{r,p}_t$ $n^a_{t,Zn} = C^a_{t,Zn}V^{r,a}_t;\ n^p_{t,Zn} = C^p_{t,Zn}V^{r,p}_t$
Variación de volumen (2)	$V^{r,a}_t = V^{r,a}_0 + k^{r,a}t;\ V^{r,p}_t = V^{r,p}_0 + k^{r,p}t$
Eficiencia (2)	$\eta_{HCl} = \frac{F[V^{r,p}_0\, C^p_{0,HCl} - V^{r,p}_t\, C^p_{t,HCl}]}{N\, I\, t}$ $\eta_{Zn} = \frac{F[V^{r,p}_0\, C^p_{0,Zn} - V^{r,p}_t\, C^p_{t,Zn}]}{N\, I\, t}$
Parámetros y variables	
Variables	J^m_{HCl}, J^m_{Zn}, D^m_{HCl}, D^m_{Zn}, $C^a_{t,HCl}$, $C^a_{t,Zn}$, $C^p_{t,HCl}$, $C^p_{t,Zn}$, $\bar{C}^m_{HCl}$, $\bar{C}^m_{Zn}$, $n^a_{t,HCl}$, $n^p_{t,HCl}$, $n^a_{t,Zn}$, $n^p_{t,Zn}$, $V^{r,a}_t$, $V^{r,p}_t$, η_{HCl}, η_{Zn}, $n^{global}_{final,HCl}$, $n^{global}_{final,Zn}$
Variables iniciales	$C^a_{0,HCl}$, $C^a_{0,Zn}$, $C^p_{0,HCl}$, $C^p_{0,Zn}$, $J_{pérdidas,HCl}$, $J_{pérdidas,Zn}$, $k^{r,a}$, $k^{r,p}$, $V^{r,a}_0$, $V^{r,p}_0$, $n^a_{0,HCl}$, $n^p_{0,HCl}$, $n^a_{0,Zn}$, $n^p_{0,Zn}$
Parámetros	A, F, N, R, T, z_{HCl}, z_{Zn}, L_m, R_m
Incógnitas a estimar	$D_{0,HCl}$, $D_{0,Zn}$, τ_{HCl}, τ_{Zn}

4.4.2. Determinación de los parámetros de transporte del HCl

El cálculo del coeficiente de difusión del HCl, D^{m}_{HCl}, se ha realizado mediante estimación paramétrica empleando el modelo matemático detallado en la Tabla 4.10 (ecuaciones del HCl) y los resultados de los experimentos Exp7-Exp9. Los parámetros del sistema a estimar $D_{HCl,0}$ y τ_{HCl} relativos al coeficiente de difusión del HCl en la membrana (ecuación 4.14) se estiman a través de la herramienta de simulación (estimación) paramétrica del software Aspen Custom Modeler (ACM) de la casa Aspen Technology descrita en el capítulo 2. El ajuste de la concentración de HCl para los tres experimentos en ambas fases se muestra en la Figura 4.18a para la fase de alimentación y Figura 4.18b para la fase de permeado.

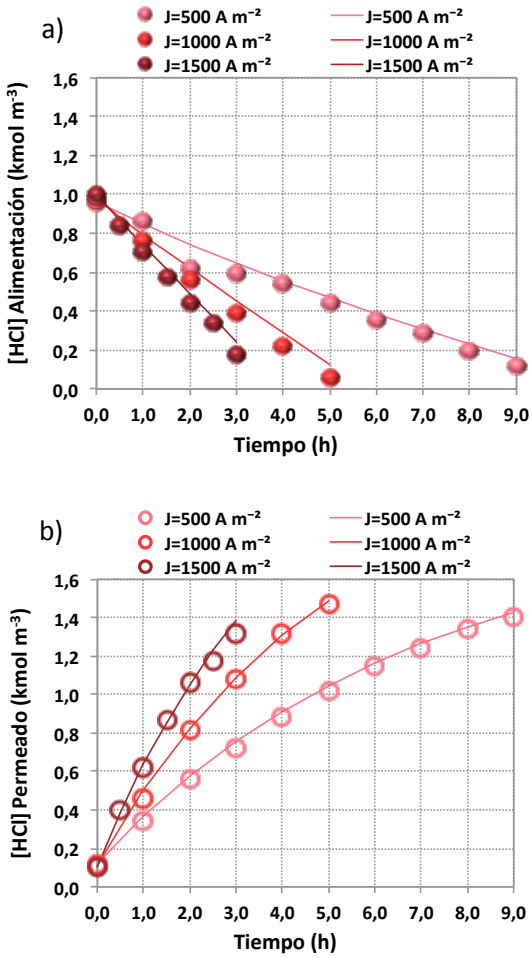


Figura 4.18. Evolución de la concentración de HCl experimental y simulada (línea continua) frente al tiempo en la a) fase de alimentación y en la b) fase de permeado, Exp7-Exp9.

Como se observa en la Figura 4.18 el ajuste entre los datos experimentales y simulados (línea continua) tanto para la fase de alimentación como para la fase permeado o producto y para las tres densidades de corriente empleadas es satisfactorio. Los valores de los parámetros estimados para dicho ajuste fueron $D_{HCl,0}$=8,50x10^{-10} m^2 s^{-1}, y τ_{HCl}=1,64x10^{-3} m^3 mol^{-1}. Teniendo en cuenta que la concentración $\overline{C}^{m}_{HCl}$ se encuentra en el rango de entre 540,0-765,0 mol m^{-3} los valores de la difusividad del HCl en la membrana, D^{m}_{HCl}, se encuentran en el rango de 3,51x10^{-10}-2,42x10^{-10} m^2 s^{-1}, disminuyendo el valor a medida que aumenta la concentración promedio. Aunque en la bibliografía no se han encontrado valores del coeficiente de difusividad en la membrana para el HCl cuando se emplea ED, si existen datos de referencia de otros ácidos que proporcionan valores menores de difusividad como por ejemplo para los sistemas H_3PO_4-membrana Neosepta ACM $D^{m}_{H_3PO_4}$=4,08x10^{-12} m^2 s^{-1}, H_3PO_4-membrana Selemion AVV $D^{m}_{H_3PO_4}$=1,8x10^{-12} m^2 s^{-1}, H_2SO_4-membrana Neosepta ACM $D^{m}_{H_2SO_4}$ =2,9x10^{-11} m^2 s^{-1}, H_2SO_4-membrana Selemion AVV D^{m}_{H2SO4}=8,5x10^{-12} m^2 s^{-1} (Koter y Kultys, 2010), H_3BO_3-membrana Neosepta AMX $D^{m}_{H_3BO_3}$ =3,7x10^{-11} m^2 s^{-1}, H_3BO_3-membrana Neosepta CMX $D^{m}_{H_3BO_3}$=6,0x10^{-12} m^2 s^{-1} (Dydo, 2012).

La Figura 4.19 muestra los gráficos de paridad para la fase de alimentación (Figura 4.19a) y para la fase de permeado (Figura 4.19b), obtenidos para un error relativo porcentual del 10,0%.

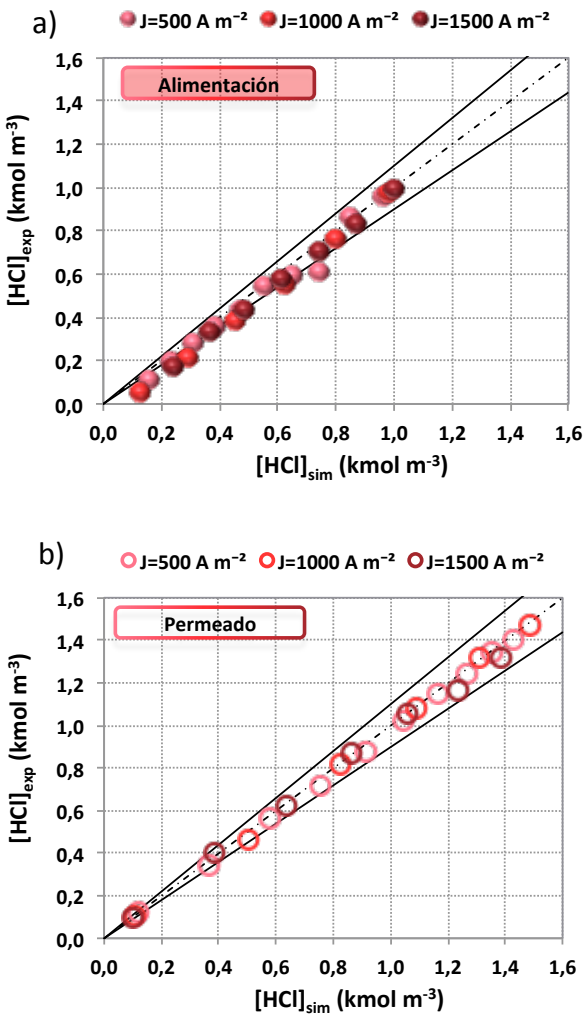


Figura 4.19. Gráficos de paridad del HCl de los Exp7-Exp9 para un error del 10,0% en la a) fase de alimentación y en la b) fase de permeado.

Tal y como se muestra en los gráficos de paridad de la Figura 4.19, el 90,0% de los datos simulados para ambas fases se encuentran en el intervalo de $[HC]_{sim}$±10,0%$[HC]_{exp}$. Con los resultados obtenidos se considera que el modelo matemático planteado describe el proceso de recuperación de HCl mediante la tecnología de electrodiálisis con intercambio iónico.

4.4.3. Determinación de los parámetros de transporte del sistema HCl+$ZnCl_2$

Aplicando la misma metodología que en el caso del HCl se han determinado los parámetros de transporte del sistema HCl+$ZnCl_2$; $D_{HCl,0}$ y τ_{HCl} relativos al coeficiente de difusión del HCl y $D_{Zn,0}$ y τ_{Zn} relativos al coeficiente de difusión del Zn en la membrana (ecuación 4.14). Para ello se ha empleado el modelo matemático detallado en la Tabla 4.10, donde se ha tenido en cuenta el fenómeno de acumulación de Zn en la membrana (Figura 4.20) en la resistencia eléctrica de la misma, los resultados de los experimentos Exp10-Exp12 y la herramienta de simulación (estimación) paramétrica del software Aspen Custom Modeler.

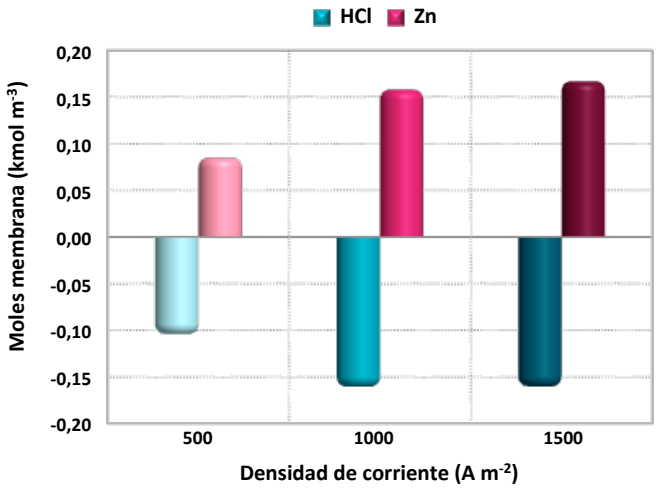


Figura 4.20. Moles de HCl y Zn en la membrana, Exp10-Exp12.

Como se observa en la Figura 4.20 a medida que aumenta la intensidad de corriente aumenta la cantidad de Zn acumulado en la membrana (entre un 11,0-23,0% de la concentración inicial de Zn). El Zn va ocupando el lugar del ión de intercambio, en el caso de las membranas catiónicas el Zn^{2+} y el $ZnCl^{+}$ ocupan el lugar del Na^{+} o H^{+} (a medida que transcurre el experimento) y en el caso de las membranas aniónicas los clorocomplejos de cinc $ZnCl_y^{x-}$ ocupan el lugar del Cl^{-}. Como consecuencia de este fenómeno, los iones de intercambio H^{+} y Cl^{-} abandonan la membrana y en su lugar, los nuevos iones de intercambio, Zn^{+2} y $ZnCl_y^{x-}$, debido a su mayor tamaño provocan un aumento de la resistencia en la membrana al paso del estos iones, además de la pérdida de efectividad de la misma. De cara al modelo matemático este escenario se ha contemplado considerando un parámetro que permite describir la influencia del paso de los iones sobre la resistencia de la membrana, expresándose

matemáticamente como a través de los coeficientes β_{HCl} para el caso del flujo de HCl, luego la resistencia es igual a $R_m^{\beta_{HCl}}$, y β_{Zn} para el caso del flujo de Zn, siendo la resistencia igual a $R_m^{\beta_{Zn}}$. Las ecuaciones de flujo de ambas especies quedan expresadas entonces de la siguiente forma:

$$J_{HCl}^{m} = D_{HCl}^{m} \frac{\left(C_{HCl,t}^{a} - C_{HCl,t}^{p}\right)}{L_m} - \eta_{HCl} D_{HCl}^{m} \frac{z_{HCl} F \bar{C}_{HCl}^{m}}{RT} \frac{I\, R_m^{\beta_{HCl}}}{L_m} \tag{4.22}$$

$$J_{Zn}^{m} = D_{Zn}^{m} \frac{\left(C_{Zn,t}^{a} - C_{Zn,t}^{p}\right)}{L_m} - \eta_{Zn} D_{Zn}^{m} \frac{z_{Zn} F \bar{C}_{Zn}^{m}}{RT} \frac{I\, R_m^{\beta_{Zn}}}{L_m} \tag{4.23}$$

El ajuste de los datos experimentales de HCl y del Zn, para los tres experimentos en ambas fases, empleando el modelo matemático descrito en la Tabla 4.11 (a excepción de las dos ecuaciones de flujo) y las ecuaciones de flujo (4.22) y (4.23) se muestra en las Figuras 4.21 y 4.22 para el HCl y para el Zn respectivamente.

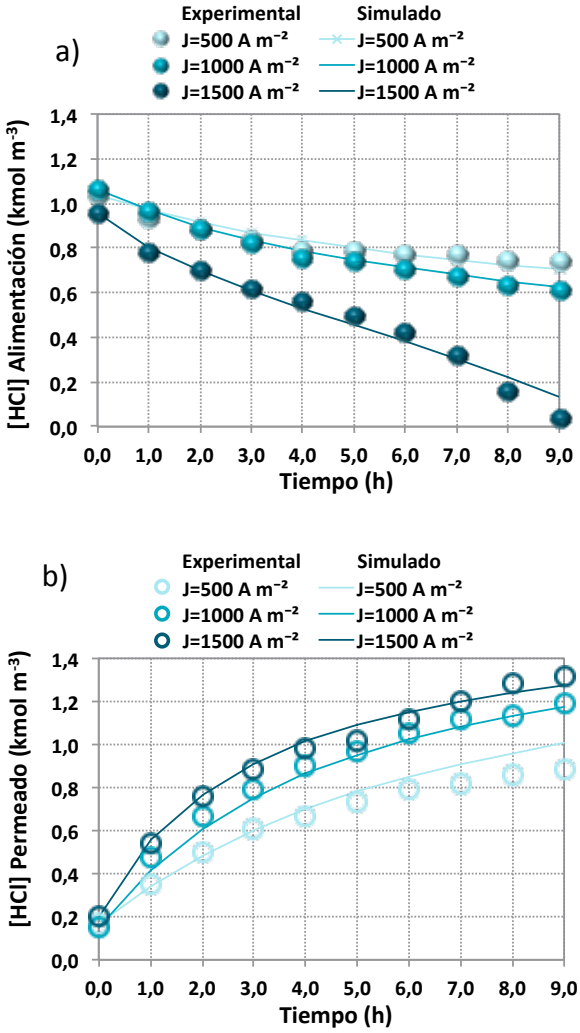


Figura 4.21. Evolución de la concentración de HCl experimental y simulada (línea continua) frente al tiempo en la a) fase de alimentación y en la b) fase de permeado, Exp10-Exp12.

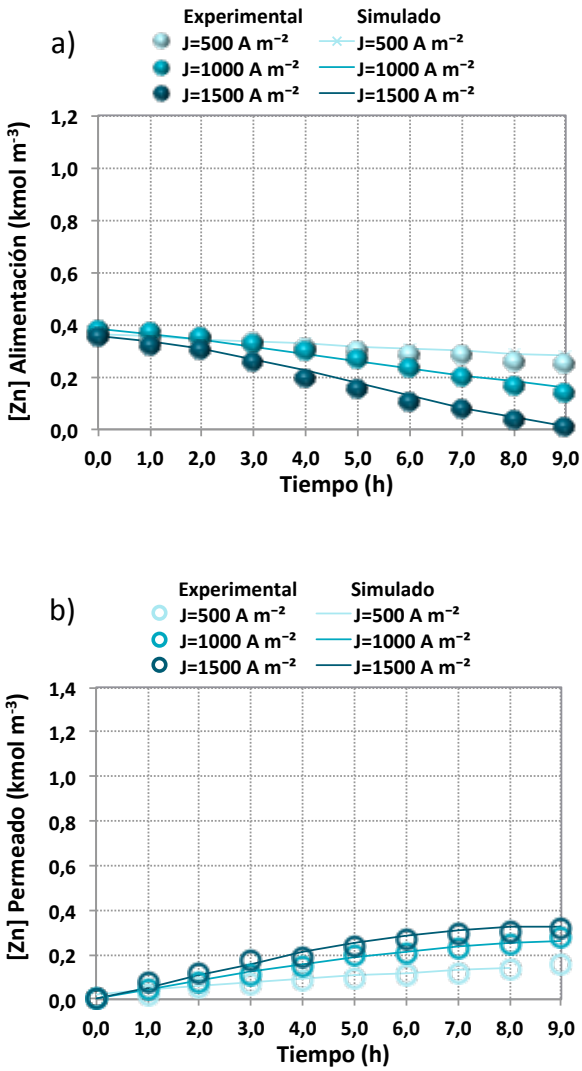


Figura 4.22. Evolución de la concentración de Zn experimental y simulada (línea continua) frente al tiempo en la a) fase de alimentación y en la b) fase de permeado, Exp10-Exp12

Como se observa en las Figura 4.20 y 4.21 el ajuste entre los datos experimentales y simulados tanto para la fase de alimentación como para la fase permeado o producto y para las tres densidades de corriente empleadas es satisfactorio al igual que ocurre con en el caso del HCl. Los valores de los parámetros estimados para dicho ajuste junto con los datos de D^{m}_{HCl} y D^{m}_{Zn} teniendo en cuenta la concentración $\overline{C}^{m}_{i}$ para cada especie se muestran en la Tabla 4.11.

Tabla 4.11. Valores estimados de los parámetros de HCl y $ZnCl_2$ en el módulo de ED.

		Valor
Parámetros estimados	$D_{0,HCl}$ (m^2 s^{-1})	$1{,}50x10^{-9}$
	τ_{HCl} (m^3 mol^{-1}).	$3{,}13x10^{-3}$
	β_{HCl}	0,88
	$D_{0,Zn}$ (m^2 s^{-1})	$1{,}09x10^{-10}$
	τ_{Zn} (m^3 mol^{-1})	$2{,}49x10^{-3}$
	β_{Zn}	0,32
Rangos de concentración media	$\bar{C}^{m}_{HCl}$ (mol m^{-3})	580,0-900,0
	$\bar{C}^{m}_{Zn}$ (mol m^{-3})	180,0-210,0
Coeficientes de difusión (mezclas HCl+$ZnCl_2$)	D^{m}_{HCl} (m^2 s^{-1})	$2{,}44x10^{-10}$-$8{,}97x10^{-11}$
	D^{m}_{Zn} (m^2 s^{-1})	$6{,}96x10^{-11}$-$6{,}46x10^{-11}$
Resistencia membrana	$R^{\beta_{HCl}}_{m}$ (Ω)	0,12
	$R^{\beta_{Zn}}_{m}$ (Ω)	0,46
Coeficiente de difusión (solo HCl)	D^{m}_{HCl} (m^2 s^{-1})	*$3{,}51x10^{-10}$-$2{,}42x10^{-10}$*

La Tabla 4.11 muestra los valores de los parámetros estimados para dicho ajuste, que en el caso del HCl son $D_{HCl,0}$=$1{,}50x10^{-9}$ m^2 s^{-1} y τ_{HCl}=$3{,}13x10^{-3}$ m^3 mol^{-1}. Teniendo en cuenta que la concentración $\bar{C}^{m}_{HCl}$ se encuentra entre 580,0-900,0 mol m^{-3}, los valores de difusividad del HCl en la membrana, D^{m}_{HCl}, están en el rango de $2{,}44x10^{-10}$-$8{,}97x10^{-11}$ m^2 s^{-1} (valores en gris). Cuando solo se emplea HCl, los valores de la difusividad son ligeramente mayores, entre 1,4 y 2,7 veces (en cursiva al final de la Tabla 4.11) a los valores de difusividad del HCl en las mezclas, tal y como se espera, dado el aumento de la resistencia en la membrana, 0,09 Ω frente a 0,12 Ω, como consecuencia de la acumulación e interferencia de Zn en la misma. En la literatura se encuentran estudios sobre el aumento de la resistencia en la membrana para diferentes sistemas como consecuencia de la concentración de los iones de la disolución de partida, tipo de medio o contenido en agua (Berezina *et al.*, 2008, Dlugolecki *et al.*, 2010b, Garrido *et al.*, 2012, Galama *et al.*, 2016).

En el caso del Zn, la Tabla 4.11 muestra los valores de los parámetros estimados para dicho ajuste, $D_{Zn,0}$=$1{,}09x10^{-10}$ m^2 s^{-1} y τ_{Zn}=$2{,}49x10^{-3}x10^{-3}$ m^3 mol^{-1}. Teniendo en cuenta que la concentración $\bar{C}^{m}_{Zn}$ se encuentra entre 180,0-210,0 mol m^{-3} los valores de difusividad del Zn en la membrana, D^{m}_{Zn}, están en el rango de $6{,}96x10^{-11}$-$6{,}46x10^{-11}$ m^2 s^{-1} (valores en gris). Comparando los coeficientes de difusividad HCl-Zn, la difusividad del Zn es 1,4 y 3,5 veces menor, tal y como se espera, dado el aumento de la resistencia en la membrana al paso del Zn; 0,12 Ω para el HCl frente a 0,46 Ω para el Zn. Estos resultados son coherentes con el hecho de que las membranas comerciales empleadas son selectivas para HCl y que el Zn y todas sus especies son

de mayor tamaño, sin olvidar que se trata de un sistema dinámico en el que continuamente están cambiando las especies (Zn^{2+}, $ZnCl_2^{4-}$, $ZnCl_2^{3-}$, $ZnCl^+$, $ZnCl_2$), (Oh *et al.*, 2000) y que además justifican los resultados experimentales obtenidos; mayor flujo de HCl lo que da lugar a mayor selectividad de las mezclas.

En relación a los valores de coeficiente de difusividad en la membrana para mezclas $HCl+ZnCl_2$, en la bibliografía no se han encontrado referencias. Sin embargo, si existen datos para otros sistemas menos complejos donde no se da la problemática de la especiación asociada al sistema de estudio de esta Tesis Doctoral, que proporcionan valores similares de difusividad como por ejemplo para los sistemas $H_2SO_4+ZnSO_4$-membrana Selemion AVV+membrana Neosepta BP-1 siendo la difusividad del ácido $1{,}10x10^{-11}$ m^2 s^{-1} y la del Zn^{2+} $2{,}80x10^{-13}$ m^2 s^{-1}, $H_2SO_4+MgSO_4$-membrana Selemion AVV+membrana Neosepta BP-1 con una difusividad para el ácido de $1{,}10x10^{-11}$ m^2 s^{-1} y para el Mg^{2+} de $3{,}02x10^{-13}$ m^2 s^{-1}, $H_2SO_4+Na_2SO_4$-membrana Selemion AVV+membrana Neosepta BP-1 siendo la difusividad del ácido $9{,}70x10^{-11}$ m^2 s^{-1} y la del Na^+ $6{,}66x10^{-13}$ m^2 s^{-1}, todo ello suponiendo un espesor de membrana de $1{,}0x10^{-3}$ m (Koter *et al*, 2014).

Finalmente, en la Figura 4.23 se muestran los gráficos de paridad para la fase de alimentación y para la fase de permeado en el caso del HCl, obtenidos para un error absoluto porcentual del 6,0% y en la Figura 4.24 los gráficos de paridad para la fase de alimentación y para la fase de permeado en el caso del Zn, obtenidos para un error absoluto porcentual del 7,0%.

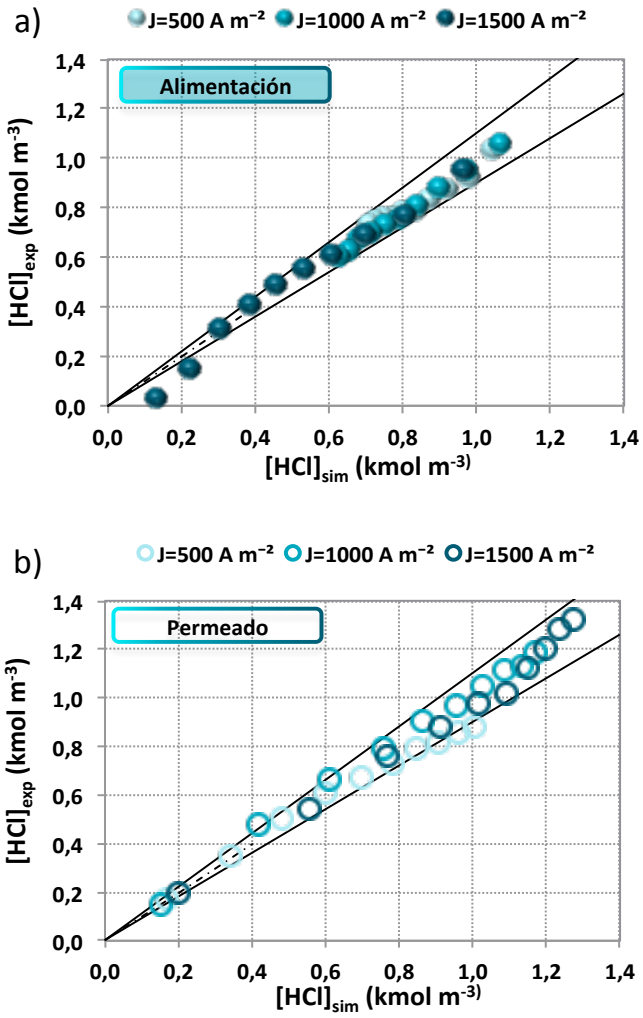


Figura 4.23. Gráficos de paridad del HCl de los Exp10-Exp12 para un error del 6,0% en la a) fase de alimentación y en la b) fase de permeado.

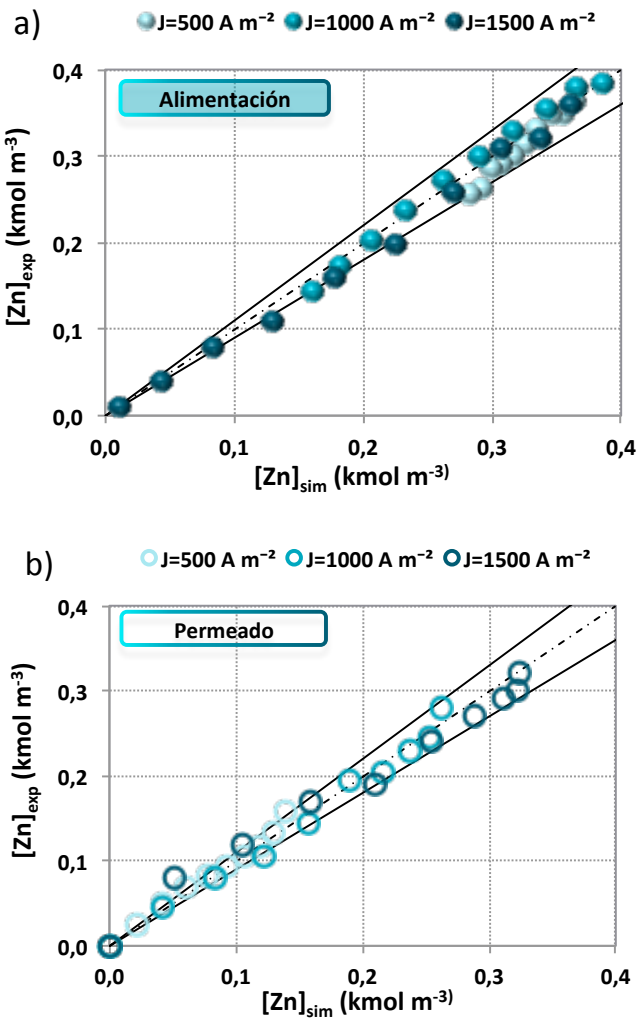


Figura 4.24. Gráficos de paridad del Zn de los Exp10-Exp12 para un error del 7,0% en la a) fase de alimentación y en la b) fase de permeado.

Tal y como se muestra en los gráficos de paridad de las Figuras 4.23 y 4.24 el 94,0% de los datos simulados para ambas fases se encuentran en el intervalo de $[HC]_{sim}$±6,0%$[HC]_{exp}$ y 93,0% de los datos simulados para ambas fases se encuentran en el intervalo de $[HC]_{sim}$±7,0%$[HC]_{exp}$.

Los resultados obtenidos permiten validar al modelo matemático planteado en este capítulo para describir el transporte de HCl y de Zn cuando se trabaja con mezclas $HCl+ZnCl_2$ empleando la tecnología de electrodiálisis y las membranas de intercambio catiónico RALEX CM(H)-PES y aniónico RALEX CM(H)-PES de la casa comercial MEGA A.S. y trabajando con rangos de concentración que suponen 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 35% de la concentración total de especies: [HCl]=1,0 kmol m^{-3} y $[ZnCl_2]$=0,4 kmol m^{-3}. La presencia de especies de cinc da lugar a un aumento de su concentración en las membranas iónicas lo que tiene como consecuencia el aumento de la resistencia a la permeación de las especies. Este efecto es más notorio en la permeación de las especies de cinc que en las correspondientes al ácido sin embargo aconseja profundizar en un protocolo de operación que combine ciclos de separación con ciclos de limpieza y mantenimiento de las membranas a fin de alargar la vida útil de las mismas y mantener la eficacia del proceso.

4.5. BIBLIOGRAFÍA

Aider, M., Brunet, S., Bazinet, L. Effect of pH and cell configuration on the selective and specific electrodialytic separation of chitosan oligomers, *Sep. Purif. Technol.* 63 (2008) 612–619.

Alcaraz, A., Wilhelm, F.G., Wessling, M., Ramirez, P. The role of the salt electrolyte on the electrical conductive properties of a polymeric bipolar membrane, *J. Electroanal. Chem.* 513 (2001) 36-44.

Berezina, N.P., Kononenko, N.A., Dyomina, O.A., Gnusin, N.P. Characterization of ion-exchange membrane materials: Properties vs structure, *Adv. Colloid Interf. Sci.* 139 (1-2) (2008) 3-28.

Białek, R., Mitko, K., Dydo, P., Turek, M. Electrodialytic separation of boric and hydrochloric acids, *Desalination* 342 (2014) 29–34.

Bockris, J. O'M., Reddy, A. K. N. Electroquímica moderna, *Ed. Reverté*, 1979

Boniardi, N., Rota, R., Nano, G., Mazza, B. Lactic acid production by electrodialysis Part II: Modelling, *J. Appl. Electrochem. 27* (2) (1997) 135-145.

Chapotot, A., Lopez, V., Lindheimer, A., Aouad, N., Gavach C. Electrodialysis of acid solutions with metallic divalent salts: cation-exchange membranes with improved permeability to protons, *Desalination* 101 (1995) 141-153.

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, *Hydrometallurgy* 61 (2001) 21–43.

Choi, E., Choi, J., Moon, S. An electrodialysis model for determination of the optimal current density, *Desalination* 153 (1-3) (2002) 399–404.

Danielson, C., Dahlkild, A., Velin, A., Behm, M. A model for the enhanced water dissociation on monopolar membranes, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 2983-2991.

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.

Dlugolęcki, P. E. Mass transport in reverse electrodialysis for sustainable energy generation, Ph.D. Thesis, *University of Twente*, 2009.

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

Długołecki, P., Ogonowski, P., Metz, S.J., Nijmeijer, K., Wessling, M. On the resistances of membrane, diffusion boundary layer and double layer in ion exchange membrane transport, J. Membr. Sci. 349 (1-2) (2010b) 369–379.

Dubrawski, M., Czaplicka, M., Mrozowski, J. The application of electrodialysis to the treatment of industrial copper and zinc electrolytes, *Desalin. Water Treat. 55* (2) (2015) 389-400.

Dydo, P. The mechanism of boric acid transport during an electrodialytic desalination process, *J. Membr. Sci.* 407–408 (2012) 202–210.

Fidaleo, M., Moresi, M. Optimal strategy to model the electrodialytic recovery of a strong electrolyte, *J. Membr. Sci.* 260 (1-2) (2005) 90–111.

Fidaleo, M., Moresi, M. Application of the nernst planck approach to model the electrodialytic recovery of disodium itaconate, *J. Memb. Sci.* 349 (2010) 339–404.

Firdaous, L., Saheb, T., Schlumpf, J.-P., Malériat, J.-P., Bourseau, P., Jaouen, P. A mathematical model of multicomponent mass transfer in electrodialysis, SIMS2005 – Scandinavian Conference on Simulation and Modelling, 2005.

Galama, A.H., Hoog, N.A., Yntema, D.R. Method for determining ion exchange membrane resistance for electrodialysis systems, *Desalination* 380 (2016) 1–11.

Gaou, L., Liu, D., Yang, J. Modeling of a three-compartment membrane electrodialysis in H_2SO_4-$(NH_4)_2SO_4$-$NH_3{\cdot}H_2O$ system, *J. Membr. Sci.* 344 (1-2) (2009) 252-257.

Garrido, L., Pozuelo, J., Lopez-Gonzalez, M., Yan, G., Fang, J., Riande, E. Influence of the water content on the diffusion coefficients of Liþ and water across naphthalenic based copolyimide cation-exchange membranes*, J. Phys. Chem. B* 116 (2012) 11754-11766.

Gineste, J.L., Pourcelly, G., Lorrain, Y., Persin, F., Gavach, C. Analysis of factors limiting the use of bipolar membranes: a simplified model to determine trends, *J. Membr. Sci.* 112 (1996) 199–208.

Gong, Y., Wang, X., Li-xin, Y. Process simulation of desalination by electrodialysis of an aqueous solution containing a neutral solute, *Desalination* 172 (2005) 157–172.

Güler Akgemci, E., Ersöz, M., Atalay, T. Transport of formic acid through anion exchange membranes by diffusion dialysis and electro-electro dialysis, *Sep. Sci. Technol.* 39 (1) (2005) 165-184.

Han, L., Galier, S., Balmann, H.R. Ion hydration number and electro-osmosis during electrodialysis of mixed salt solution, *Desalination* 373 (2015) 38-46.

Heintz, A., Wiedemann, E., Ziegler, J. Ion exchange diffusion in electromem- branes and its description using the Maxwell–Stefan formalism, *J. Membr. Sci.* 137 (1-2) (1997) 121–132.

Higa, M., Kira, A. A new equation of ion flux in a membrane: inclusion of frictional force generated by the electric field, *J. Phys. Chem.* 98 (25) (1994) 6339-6342.

Hsu, W.Y., Gierke, T.D. Ion transport and clustering in nafion perfluorinated membranes, J. Membr. Sci. 13 (3) (1983) 307-326.

Huang, T., Juang, R. Recovery of sulfuric acid with multicompartment electrodialysis, *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.* 25 (2) (1986) 537–542.

Kedem, O., Katchalsky, A. Permeability of composite membranes. Part 1.-Electric current, volume flow and flow of solute through membranes, *Trans. Faraday Soc.* 59 (1963) 1918-1930.

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.

Kim, Y., Lawler, D.F. Overlimiting current by interactive ionic transport between space charge region and electric double layer near ion-exchange membranes, *Desalination* 285 (2012) 245–252.

Kim, Y., Walker, W.S, Lawler, D.F. Competitive separation of di- vs. mono-valent cations in electrodialysis: effects of the boundary layer properties, *Water Res.* 46 (7) (2012) 2042–2056.

Koter, S., Warszawski, A. Electromembrane processes in environment protection, *Pol. J. Environ. Stud.* 9 (2000) 45‑56.

Koter, S. Separation of weak and strong acids by electro-electrodialysis—experiment and theory, *Sep. Purif. Technol.* 60 (3) (2008) 251–258.

Koter, S., Kultys, M. Electric transport of sulfuric acid through anion-exchange membranes in aqueous solutions, *J. Membr. Sci.* 318 (1-2) (2008) 467–476.

Koter, S., Kultys, M. Modeling the electric transport of sulfuric and phosphoric acids through anion-exchange membranes, *Sep. Purif. Technol.* 73 (2) (2010) 219–229.

Koter, S. Ion-exchange membranes for electrodialysis. A patents review, *Recent Pat. Chem. Eng.* 4 (2011) 141–160.

Koter, S., Kultys, M., Gilewicz-Lukasik, B. Modeling the electric transport of HCl and H_3PO_4 mixture through anion-exchange mebranes, *Membr. Water Treat*. 2 (3) (2011) 187-205.

Koter, S., Cuciureanu, A., Kultys, M., Michałek, J. Concentration of sodium hydroxide solutions by electrodialysis, *Sep. Sci. Technol.* 47 (9) (2012) 1405–1412.

Koter, S., Kultys, M., Gilewicz-Lukasik, B., Koter, I. Modeling the transport of sulfuric acid and its sulfates ($MgSO_4$, $ZnSO_4$, Na_2SO_4) through an anion- exchange membrane, *Desalination* 342 (2014) 75–84.

Kraaijeveld, G., Sumberova, V., Kuindersma, S., Wesselingh, H. Modelling electrodialysis using the Maxwell-Stefan description, *Chem. Eng. J. Bioch. Eng.* 57 (2) (1995) 163-176.

Krol, J.J. Monopolar and bipolar ion-exchange membranes. Mass transport limitations, Ph.D.Thesis, *University of Twente*, 1997.

Lakshminarayanaiah, N., Transport Phenomena in Membranes, *Academic Press*, New York, 1969.

Larchet, C., Auclair, B., Nikonenko, V. Aproximate evaluation of water transport number in ion-exchange membranes, *Electrochim. Acta* 49 (11) (2004) 1711-1717.

Lee, E.G., Moon, S.H., Chang, Y.K., Yoo, I.K., Chang, H.N. Lactic acid recovery using two-stage electrodialysis and its modelling, *J. Membr. Sci.* 145 (1998) 53-66.

Lee, H.J., Safert, F., Strathmann, H., Moon, S.H. Designing of an electrodialysis desalination plant, *Desalination* 142 (3) (2002) 267–286.

Lee, H.J., Strathmann, H., Moon, S.H. Determination of the limiting current density in electrodialysis desalination as an empirical function of linear velocity, *Desalination* 190 (1-3) (2006) 43-50.

Ling, L.P., Leow, H.F., Sarmidi, M.R. Citric acid concentration by electrodialysis: ion and water transport modelling, *J. Membr. Sci.* 199 (1-2) (2002) 59–67.

Linnikov, O.D., Anokhina, E.A., Scherbakov, V.E. Investigation on purification of hydrochloric acid by membrane method, *Desalination* 132 (1-3) (2000) 299-306.

Lu, Y.C., Yi, S.S., Luo, G.S. Modeling of the mass transfer and conduction behavior in electro-electrodialysis with oil/water emulsion as the catholyte, *J. Membr. Sci.* 322 (2008) 265–274.

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 (2011) 97–102.

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.

Manzanares, J.A., Murphy, W.D., Mafé, S., Reiss, H. Numerical simulation of the nonequilibrium diffuse double layer in ion-exchange membranes, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 8524-8530.

Marais, S., Metayer, M., Nguyen, T.Q., Labbe, M., Saiter, J.M. Diffusion and permeation of water through unsaturated polyester resins – influence of resin curing, *Eur. Polym. J.* 36 (2000) 453-462.

Marder, L., Bernardes, A.M., Ferreira, J.Z. Cadmium electroplating wastewater treatment using a laboratory-scale electrodialysis system, *Sep. Purif. Technol.* 37 (2004) 247–255.

Mazrou, S., Kerdjoudj, H., Cherif, A.T., Molenat, J. Sodium hydroxide and hydrochloric acid generation from sodium chloride and rock salt by electro-electrodialysis, *J. App. 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., Ibáñez, R., Ortiz, I. Influence of ion concentration on the kinetics of electrodialysis with bipolar membranes, *Sep. Purif. Technol.* 59 (2008) 197-205.

Moon, P., Sandi, G., Stevens, D., Kizilel, R. Computational modeling of ionic transport in continuous and batch electrodialysis, *Sep. Sci. Technol.* 39 (2004) 2531–2555.

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

Nikonenko, V., Lebedev, K., Manzanares, J.A., Pourcelly, G. Modelling the transport of carbonic acid anions through anion-exchange membranes, *Electrochim. Acta* 48 (24) (2003) 3639-3650.

Ochoa Gómez, J.R. Electrosíntesis y Electrodiálisis: Fundamentos, aplicaciones tecnológicas y tendencias. *McGraw Hill*, Madrid, 1996.

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., Gorri, D., Casado, C., Urtiaga, A. Modelling of the pervaporative flux through hydrophilic membranes, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 80 (2005) 397-405.

Ortiz, J.M., Sotoca, J.A., Expósito, E., Gallud, F., García-García, V., Montiel, V., Aldaz, A. Brackish water desalination by electrodialysis: batch recirculation operating model, *J. Membr. Sci.* 252 (1-2) (2005) 65-75.

Pérez-Herranz, V., Guiñón, J.L., García-Antón, J. Analysis of mass and momentum transfer in an annular electrodialysis cell in pulsed flow, *Chem. Eng. Sci.* 54 (11) (1999) 1667-1675.

Pourcelly, G., Sistat , P., Chapotot, A., Gavach ,C., Nikonenko, V. Self diffusion and conductivity in Nafion membranes in contactwith NaCl + $CaCl_2$ solutions, *J. Membr. Sci.* 110 (1996) 69-78.

Prager, S., Long, F.A. Diffusion of Hydrocarbons in Polyisobutylene, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 4072-4075.

Rohman, F.S., Aziz, N. Mathematical model of ion transport in electrodialysis process, *Bull. Chem. React. Eng. Catal.* 3 (1-3) (2008) 3–8.

Rohman, F.S., Othman, M.R., Aziz, N. Modeling of batch electrodialysis for hydrochloric acid recovery, *Chem. Eng. J.* 162 (2) (2010) 466–479.

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

Selvey, C., Reiss, H. Ion transport in inhomogenous ion exchange membrane, *J. Membr. Sci.* 23 (1985) 11-27.

Shaposhnik, V.A., Kuzminykh, V.A., Grigochick, O.V., Vasil'eva, V.I. Analytical model of laminar flow electrodialysis with ion-exchange membranes, *J. Membr. Sci.* 133 (1997) 27-37.

Strathmann, H. Electrodialysis, in: Encyclopedia of Separation Science, vol. 4, *Academic Press,* London, 2000.

Strathmann, H. Assessment of electrodialysis water desalination process costs, International Conference on Desalination Costing, Limassol, Cyprus, Dec. 6–8 2004a.

Strathmann, H. Ion-exchange Membrane Separation Processes, first ed., *Elsevier*, Amsterdam, The Netherlands, 2004b.

Strathmann, H. Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications, *Desalination* 264 (3) (2010) 268-288.

Taky, M., Pourcelly, G., Elmidaoui, A. Transport properties of a commercial cation-exchange membrane in contact with divalent cations or proton-divalent cation solutions during electrodialysis, *Hydrometallurgy* 43 (1-3) (1996) 63-78.

Tanaka, Y. Water dissociation in ion-exchange membrane electrodialysis, *J. Membr. Sci.* 203 (1-2) (2002) 227-244.

Tanaka, Y. Concentration polarization in ion-exchange membrane electrodialysis—the events arising in a flowing solution in a desalting cell, *J. Membr. Sci.* 216 (1-2) (2003) 149-164.

Tanaka, Y. Pressure distribution, hydrodynamics, mass transport and solution leakage in an ion- exchange membrane electrodialyzer, *J. Membr. Sci.* 234 (1-2) (2004a) 23–39.

Tanaka, Y. Concentration polarization in ion- exchange membrane electrodialysis. The events arising in an unforced flowing solution in a desalt- ing cell, J. Membr. Sci. 244 (1-2) (2004b) 1-16.

Tanaka, Y. Ion-exchange membrane electrodialysis for saline water desalination and its application to seawater concentration, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (12) (2011) 7494-7503.

Tanaka, Y. Mass transport in a boundary layer and in an ion exchange membrane: mechanism of concentration polarization and water dissociation, *Russ. J. Electrochem.* 48 (2012) 665–681.

Tanaka, N., Yamaki, T., Asano, M., Maekawa, Y., Terai, T., Onuki, K. Effect of temperature on electro-electrodialisys of $HI-I_2-H_2O$ mixture using ion exchange membranes, *J. Membr. Sci*. 411-412 (2012) 99-108.

Tugas, I., Pourcelly, G., Gavach, C. Electro- transport of protons and chloride ion in anion ex- change membranes for the recovery of acids. Part I. Equilibrium properties. Part II. Kinetics of ion transfer at the membrane-solution interface*, J. Membr. Sci.* 85 (1993) 183-204.

Valero, F., Barcelo, A., Arbós, R. (2011). Electrodialysis technology. Theory and applications, Desalination, Trends and Technologies, Michael Schorr (Ed.), In Tech, Disponible en: http://cdn.intechweb.org/pdfs/13751.pdf

Van der Bruggen, B., Koninckx, A., Vandecasteele, C. Separation of monovalent and divalent ions from aqueous solution by electrodialysis and nanofiltration, *Water Res.* 38 (5) (2004) 1347–1353.

Wesselingh, J.A., Vonk, P., Kraaijeveld, G. Exploring the Maxwell‑Stefan description of ion exchange, *Chem. Eng. J. Bioch. Eng.* 57 (2) (1995) 75‑89.

Wiśniewski, J., Wiśniewska, G. Water and acid recovery from the rinse after metaletching operations, *Hydrometallurgy* 53 (1999) 105–119.

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.

Xu, T.W., Yang, W.H. Effect of cell configurations on the performance of critic acid production by a bipolar membrane electrodialysis, *J. Membr. Sci.* 203 (1-2) (2002) 145–153.

Zabolotsky, V.I., Nikonenko, V.V. Effect of structural membrane inhomogeneity on transport properties, *J. Membr. Sci.* 79 (2-3) (1993) 181–198.

Zabolotsky, V.I., Manzanares, J.A., Nikonenko, V.V., Lebedev, K.A., Lovtsov, E.G. Space charge effect on competitive ion transport through ion- exchange membranes, *Desalination* 147 (1-3) (2002) 387-392.

Zelić, B., Vasić-Rački, Đ. Process development and modeling of pyruvate recovery from a model solution and fermentation broth, *Desalination* 174 (3) (2005) 267–276.

Zhang, X., Li, C., Wang, X., Wang, Y., Xu, T. Recovery of hydrochloric acid from simulated chemosynthesis aluminum foils wastewater: an integration of diffusion dialysis and conventional electrodialysis, *J. Membr. Sci. 409-410* (2012) 257-263.

Zhang, X., Wang, X., Li, C., Feng, H., Li, Q., Wang, Y., Wang, G., Xu, T. A preliminary study on electrically assisted diffusion dialysis, *Sep. Purif. Technol.* 122 (2014) 331-340.

Zhuang, J. X., Chen, Q., Wang, S., Zhang, W. M., Song, W. G., Wan, L. J., Ma, K.S., Zhang, C. N. Zero discharge process for foil industry waste acid reclamation: Coupling of diffusion dialysis and electrodialysis with bipolar membranes, *J. Membr. Sci. 432* (2013) 90-96.