5

CONCLUSIONES / CONCLUSIONS

-CONCLUSIONES-

La Tesis Doctoral aquí presentada tiene como objetivo el estudio de la recuperación de HCl procedente de efluentes generados en la industria del galvanizado en caliente mediante membranas de intercambio iónico. En particular, dos tecnologías de membrana ampliamente estudiadas, la diálisis y la electrodiálisis, han sido aplicadas en el tratamiento de disoluciones acuosas de mezclas $HCl+ZnCl_2$ procedentes de una etapa previa aplicada al tratamiento del efluente que tiene como fin la eliminación de hierro.

Distribución de especies cloradas de Zn en las mezclas $HCl+ZnCl_2$

En disoluciones en las que están presentes HCl y Zn existe tendencia a la formación de complejos aniónicos y catiónicos del metal con el anión cloruro también denominados clorocomplejos. En el capítulo 3 de esta Tesis Doctoral se ha calculado teóricamente, mediante el software MEDUSA-Hydra chemical equilibrium, la contribución de la concentración de cada especie al medio a partir de las reacciones estequiométricas de formación metal-ligando en equilibrio, observándose las siguientes tendencias:

- Para concentraciones iniciales de $[HCl]_0 \leq 1{,}0$ kmol m^{-3} y $[ZnCl_2]_0 \leq 1{,}0$ kmol m^{-3} las especies mayoritarias son las catiónicas (>55,0%), aumentando su presencia a medida que disminuye la concentración inicial de HCl y $ZnCl_2$.

- Para concentraciones iniciales de $1{,}0 < [HCl]_0 < 2{,}0$ kmol m^{-3} y el rango de concentraciones iniciales de $0{,}1 \leq [ZnCl_2]_0 \leq 1{,}0$ kmol m^{-3} se observa un cambio en el rango de la tendencia.

- Para $[HCl]_0 \geq 2{,}0$kmol m^{-3} y $[ZnCl_2]_0 \leq 1{,}0$ kmol m^{-3} las especies mayoritarias son las aniónicas (>65,0%) aumentando su presencia a medida que aumenta la concentración inicial de HCl y disminuye la concentración de $ZnCl_2$.

Estos resultados son debidos por una parte al hecho de que las especies catiónicas necesitan menos cloruros que los clorocomplejos aniónicos, además de la influencia que ejercen las constantes de formación según la fuerza iónica.

En correspondencia con la distribución de las especies de cinc se ha analizado el comportamiento del ión de interés en el medio, el ión Cl^-, obteniendo las siguientes conclusiones:

- Para concentraciones iniciales de $[HCl]_0 < 1{,}0$ kmol m^{-3} la concentración de Cl^- aumenta hasta 1,1 kmol m^{-3} a medida que aumentan las concentraciones iniciales de $0{,}1 \leq [ZnCl_2]_0 \leq 1{,}0$ kmol m^{-3}. Este rango de concentraciones coincide con el rango donde predominan las especies catiónicas, lo que implica un número de iones cloruro libre mayor, dado el menor grado de cloración de las especies complejas. Esto es debido a que la concentración tanto de cloruros procedentes del $ZnCl_2$ como del HCl inicial es lo suficientemente baja como para que se puedan formar especies aniónicas ya que por cada átomo de cinc se necesitan 3 o 4 cloruros dependiendo del clorocomplejo que se forme.

- Contrariamente, para concentraciones iniciales de $[HCl]_0 > 1{,}0$ kmol m^{-3} la concentración de Cl^- aumenta hasta 2,8 kmol m^{-3} a medida que disminuyen las concentraciones iniciales de $0{,}1 \leq [ZnCl_2]_0 \leq 1{,}0$ kmol m^{-3}. A pesar de ser una zona donde el porcentaje de especies aniónicas es mayor la concentración de Cl^- aumenta dadas las altas concentraciones de ácido en relación a la concentración inicial de cinc.

Separación de las mezclas HCl+$ZnCl_2$ mediante la tecnología de diálisis con membranas de intercambio iónico

En una segunda etapa de la Tesis Doctoral se ha llevado a cabo el estudio de la separación de las mezclas HCl+$ZnCl_2$, empleando agua como fase de permeado, mediante la tecnología de diálisis seleccionando dos membranas de intercambio iónico comerciales hasta el momento no empleadas en este tipo de sistemas y específicas para la recuperación de ácidos, las membranas Fumasep FAD y Ralex AMH-PES de las casas comerciales FuMA-Tech GmbH y MEGA A.S respectivamente.

Los resultados preliminares obtenidos, en un rango de concentraciones promedio estudiadas $0,1 \leq [HCl]_0 \leq 3,0$ kmol m^{-3} y $[ZnCl_2]_0=0,5$ kmol m^{-3}, permiten corroborar la adecuación del empleo de la membrana Fumasep FAD para la separación de las mezclas $HCl+ZnCl_2$ proporcionando un flujo de HCl de $3,7\times10^{-6}$ kmol m^{-2} s^{-1}, 15 veces mayor al flujo de cinc para una concentración inicial de HCl de 3,0 kmol m^{-3}.

Estudio del transporte de HCl en ausencia de $ZnCl_2$

El desarrollo metodológico de la Tesis Doctoral en relación a la tecnología de diálisis con membranas de intercambio iónico parte del estudio de la influencia de las variables de operación en el transporte de HCl en ausencia de cinc, evitando así su influencia durante el proceso de separación. Trabajando con concentraciones iniciales de $0,5 \leq [HCl]_0 \leq 2,6$ kmol m^{-3} y a caudal constante el porcentaje de HCl recuperado fue constante, en torno a un 21,0% de su concentración inicial. Trabajando con caudales de $0,3 \leq Caudal \leq 2,5\times10^{-7}$ m^3 s^{-1} y concentración de $[HCl]_0=0,5$ kmol m^{-3} el HCl recuperado fue entre un 20,0% y un 40,0% de la concentración inicial.

Análisis de la separación de las mezclas $HCl+ZnCl_2$

Sistema $HCl+ZnCl_2/AEM/H_2O$

Continuando con el desarrollo metodológico de la Tesis Doctoral, se ha estudiado la influencia de la concentración inicial de HCl y de cinc de la fase de alimentación en la recuperación (Rp), flujos (J (kmol m^{-2} s^{-1})) y selectividad (S) a través de las membranas de intercambio iónico empleando agua como fase de permeado. Finalmente se estiman los parámetros de transporte que describen el comportamiento del sistema. En la Tabla 5.1 se muestran los resultados más relevantes.

Tabla 5.1. Resultados obtenidos mediante la tecnología de diálisis con membranas de intercambio iónico.

Fase de alimentación		Fase de permeado	Rp_{HCl} (%)	Rp_{Zn} (%)	$Selectividad_{HCl/Zn}$
$[ZnCl_2]_0$ (kmol m^{-3})	$[HCl]_0$ (kmol m^{-3})				
0,1-0,25-0,5-1,0	0,5	Agua de servicio	25,0	12,0	(9,9-1,4)
	1,0		23,0		(12,7-2,5)
	2,0		17,0	(25,0-11,0)	(17,2-3,1)
	3,0		16,0	(28,0-13,0)	(**18,0**-4,1)

$J_{max,HCl}=1,4\times10^{-6}$ kmol m^{-2} s^{-1}
$J_{max,Zn}=3,0\times10^{-7}$ kmol m^{-2} s^{-1}

$Selectividad_{max(HCl/Zn)}=18,0$

De los resultados mostrados en la Tabla 5.1, teniendo en cuenta la distribución de clorocomplejos de cinc e iones cloruro realizada en la etapa previa, se obtienen las siguientes conclusiones:

- La concentración inicial de HCl influye en el porcentaje de HCl recuperado (Rp_{HCl}) no así la concentración inicial de Zn empleada. El flujo máximo de HCl ($J_{max,HCl}$) obtenido fue de $1{,}4\times10^{-6}$ kmol m^{-2} s^{-1} para $[HCl]_0$=3,0 kmol m^{-3}.

- Las concentraciones iniciales de HCl y de cinc no influyen en el porcentaje de Zn recuperado (Rp_{Zn}) para $[HCl]_0 \leq 1{,}0$ kmol m^{-3}, sin embargo si influyen para $[HCl]_0 \geq 2{,}0$ kmol m^{-3} en el intervalo de concentraciones de cinc estudiado. El flujo de cinc máximo ($J_{max,Zn}$) obtenido fue de $3{,}0\times10^{-7}$ kmol m^{-2} s^{-1} para $[HCl]_0$=3,0 kmol m^{-3}.

- La selectividad, $Selectividad_{HCl/Zn}$, de las mezclas $HCl+ZnCl_2$ aumenta a medida que aumenta la concentración inicial de HCl entre $0{,}5 \leq HCl \leq 3{,}0$ kmol m^{-3} y disminuye la concentración inicial de $ZnCl_2$ $1{,}0 \geq [ZnCl_2]_0 \geq 0{,}1$ kmol m^{-3} obteniéndose en estas condiciones una selectividad máxima del HCl respecto del cinc de 18,0.

El modelo matemático del proceso de separación del HCl del sistema $HCl+ZnCl_2$ ($HCl+ZnCl_2/AEM/H_2O$) mediante diálisis con membranas de intercambio iónico basado en el mecanismo de disolución-difusión ha permitido describir el comportamiento del sistema obteniendo mediante estimación paramétrica los valores de los coeficientes globales de transporte de materia K^{T}_{HCl}=$7{,}4\times10^{-7}$ m s^{-1} y $K^{T}_{ZnCl^{x-}_{y}}$=$4{,}8\times10^{-7}$ m s^{-1}. El valor del coeficiente global de transferencia de materia del HCl en el sistema $HCl+ZnCl_2$ fue 1,3 veces inferior al valor obtenido trabajando en ausencia de cinc ($9{,}5\times10^{-7}$ m s^{-1}), estando ambos valores dentro del rango de datos reportados en la literatura para sistemas similares.

Sistema $HCl+ZnCl_2/AEM/NaOH$

En la Tabla 5.2 se muestran los resultados más relevantes obtenidos mediante la tecnología de diálisis de Donnan con membranas de intercambio iónico, sistema $HCl+ZnCl_2/AEM/NaOH$.

Tabla 5.2. Resultados obtenidos mediante la tecnología de electrodiálisis con membranas de intercambio iónico.

Fase de alimentación		Fase de permeado	Rp_{NaCl} (%)	Rp_{Zn} (%)	Selectividad
$[ZnCl_2]_0$ (kmol m^{-3})	$[HCl]_0$ (kmol m^{-3})				
0,5-1,0	1,0	3,0 NaOH	40,0	5,0-8,0	11,7-7,3
	2,0		31,0		17,4-9,7
	3,0		28,0		**27,2**-23,7

$J_{max,NaCl}=2,3\times10^{-6}$ kmol m^{-2} s^{-1}
$J_{max,Zn}=1,25\times10^{-7}$ kmol m^{-2} s^{-1}

$Selectividad_{max(NaCl/Zn)}=27,0$

El análisis de los resultados del sistema mostrados en la Tabla 5.2, teniendo en cuenta la distribución de clorocomplejos de cinc e iones cloruro y los resultados experimentales del sistema $HCl+ZnCl_2/AEM/H_2O$, permitió extraer las siguientes conclusiones:

- La concentración inicial de HCl influye en el porcentaje de NaCl recuperado (Rp_{NaCl}) no así la concentración inicial de Zn empleada ($0,5\leq[ZnCl_2]_0\leq1,0$ kmol m^{-3}). El flujo máximo de NaCl ($J_{max,NaCl}$) obtenido fue de $2,3\times10^{-6}$ kmol m^{-2} s^{-1} para una concentración de $[HCl]_0=3,0$ kmol m^{-3}, 1,7 veces mayor que en el sistema $HCl+ZnCl_2/AEM/H_2O$.

- La concentración inicial de HCl y de cinc no influye en el porcentaje de Zn recuperado para el rango de concentraciones estudiadas. El flujo máximo de cinc ($J_{max,Zn}$) fue de $1,25\times10^{-7}$ kmol m^2 s^{-1}, 2,3 veces menor que en el sistema $HCl+ZnCl_2/AEM/H_2O$.

- La selectividad en la separación de los iones cloruro (denominada NaCl, puesto que es el producto que se forma), $Selectividad_{NaCl/Zn}$, de las mezclas $HCl+ZnCl_2$ aumenta a medida que aumenta la concentración inicial de HCl entre $1,0\leq[HCl]_0\leq3,0$ kmol m^{-3} y disminuye con la concentración inicial de $ZnCl_2$ entre $1,0\geq[ZnCl_2]_0\geq0,5$ kmol m^{-3} obteniéndose en estas condiciones una selectividad máxima de 27,2. En términos generales la selectividad cuando se utiliza NaOH como fase de permeado es entre 3,0-6,0 veces mayor que la selectividad del HCl cuando se emplea agua como fase de permeado en el rango de concentraciones mencionado.

El modelo matemático del proceso de separación del HCl del sistema $HCl+ZnCl_2$ ($HCl+ZnCl_2/AEM/NaOH$) mediante la tecnología de diálisis de Donnan con membranas de intercambio iónico basado en el mecanismo de disolución-difusión

ha permitido describir el comportamiento del sistema obteniendo mediante estimación paramétrica los valores de los coeficientes globales de transporte de materia K^{T}_{HCl}=1,1×10^{-6} m s^{-1} y $K^{T}_{ZnCl^{x-}_{y}}$=1,7×10^{-7} m s^{-1}. El valor del coeficiente global de transferencia de materia del HCl del sistema que emplea la tecnología diálisis de Donnan es 1,5 veces mayor al obtenido mediante la tecnología de diálisis y en el caso del Zn es 2,8 veces menor al obtenido mediante la tecnología de diálisis.

Separación de las mezclas HCl+$ZnCl_2$ mediante la tecnología de electrodiálisis con membranas de intercambio iónico

La última etapa de esta Tesis Doctoral se ha centrado en el estudio de la recuperación del HCl de las mezclas HCl+$ZnCl_2$ mediante la tecnología de electrodiálisis empleando las membranas comerciales de intercambio iónico Ralex AMH-PES y CMH-PES (MEGA A.S.). Trabajando con una concentración de alimentación promedio de [HCl]=1,0 kmol m^{-3} y de [$ZnCl_2$]=0,4 kmol m^{-3} y con las densidades de corriente 500 A m^{-2}, 1000 A m^{-2} y 1500 A m^{-2}, se han obtenido las siguientes conclusiones:

Estudio del transporte de HCl en ausencia de $ZnCl_2$

Partiendo de una $[HCl]_0$=1,0 kmol m^{-3} en ausencia de cinc los resultados experimentales obtenidos mostraron como a medida que aumenta la densidad de corriente (J), de 500 A m^{-2} a 1500 A m^{-2} el porcentaje de HCl recuperado aumenta pasando de un 50,0% a un 100,0%.

Análisis de la separación de las mezclas HCl+$ZnCl_2$

- De igual forma que cuando se trabaja solo con HCl, a mayor intensidad de corriente mayor es el porcentaje de HCl recuperado, entorno al 100,0% para una densidad de corriente de 1500 A m^{-2}. A pesar de que los porcentajes de recuperación de HCl son similares en los dos casos, la influencia de la $[ZnCl_2]_0$ da lugar a flujos iniciales de HCl entre 1,2-2,3 veces más bajos para el rango de 500≤J≤1500 A m^{-2}. Así para la máxima densidad de corriente que proporciona la mayor recuperación, 1500 A m^{-2}, el flujo inicial de HCl en las mezclas fue de 6,3×10^{-6} kmol m^{2} s^{-1} frente al flujo inicial de HCl –sin mezcla– 1,45×10^{-5} kmol m^{2} s^{-1}.

- De igual forma, en el caso del Zn a mayor intensidad de corriente aplicada mayor es la cantidad de Zn recuperada; Para una densidad de corriente 1500 A m^{-2} se recupera un 75,1% de los moles iniciales lo que corresponde con un flujo inicial de 2,0×10^{-6} kmol m^{2} s^{-1}. Sin embargo, entre un 11,0% y un 23,0% de los moles

iniciales se quedan saturando la membrana y ocupando el lugar de los iones de intercambio.

- La selectividad del HCl de las mezclas aumenta de 3,1 a 9,5 veces a medida que disminuye la densidad de corriente empleada, 500 A m^{-2}≤1000 A m^{-2}≤1500 A m^{-2}. El mejor valor de selectividad encontrado, 9,5, es 4,0 veces mayor que el descrito en la bibliografía para un sistema similar.

El cálculo del coeficiente de difusión de los sistemas HCl y HCl+$ZnCl_2$ se ha realizado mediante estimación paramétrica empleando el modelo matemático basado en la ecuación de Nernst-Planck, considerando una expresión de tipo exponencial para describir la variación del coeficiente de difusión con la concentración denominada correlación de Long, teniendo en cuenta el fenómeno electro-osmótico, además de la eficiencia de la separación. En el caso de las mezclas se estimó además un parámetro adicional indicativo de la resistencia al paso del HCl y del Zn que se produce como consecuencia de la acumulación de cinc en la membrana. Los parámetros estimados en el rango de concentraciones estudiadas se muestran en la Tabla 5.3 observándose como cuando solo se emplea HCl los valores de difusividad son ligeramente mayores, entre 1,4 y 2,7 veces 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. De igual forma sucede con la relación entre la difusividad del Zn y del HCl; 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 0,12 Ω para el HCl frente a 0,46 Ω para el Zn.

Tabla 5.3. Valores estimados de los parámetros de HCl y $ZnCl_2$.

	Parámetro estimado	Valor
Coeficientes de difusión (mezclas HCl+$ZnCl_2$)	D^m_{HCl} (m^2 s^{-1})	8,97x10^{-11}-2,44x10^{-10}
	D^m_{Zn} (m^2 s^{-1})	6,46x10^{-11}-6,96x10^{-11}
Resistencia membrana	$R^{\beta_{HCl}}_m$ (Ω)	0,12
	$R^{\beta_{Zn}}_m$ (Ω)	0,46
Coeficiente de difusión (HCl)	D^m_{HCl} (m^2 s^{-1})	2,42x10^{-10}-3,51x10^{-10}

Separación de las mezclas HCl+$ZnCl_2$: Diálisis de Donnan vs Electrodiálisis empleando membranas de intercambio iónico

A modo de resumen y como conclusión global de este Tesis Doctoral se muestra en la Tabla 5.4 un resumen que recoge los resultados experimentales más determinantes, así como los parámetros de transporte del proceso de separación de las mezclas HCl+$ZnCl_2$ mediante membranas de intercambio iónico, obtenidos para las tecnologías que han demostrado mayor eficacia: Diálisis de Donnan y Electrodiálisis empleando las mismas condiciones experimentales.

Tabla 5.4. Resultados experimentales y parámetros globales de la separación de las mezclas HCl+$ZnCl_2$: Diálisis de Donnan vs Electrodiálisis.

	Diálisis de Donnan	Electrodiálisis
Recuperación de NaCl/HCl	40,0%	40,0%
Recuperación de Zn	7,0%	25,0%
Flujo NaCl/HCl (kmol m^{-2} s^{-1})	$1{,}18\times10^{-6}$	$5{,}7\times10^{-6}$
Flujo Zn (kmol m^{-2} s^{-1})	$1{,}0\times10^{-7}$	$6{,}0\times10^{-7}$
Selectividad$_{(NaCl/HCl)/Zn}$	11,8	9,5
D^{m}_{HCl} (m^2 s^{-1})	$9{,}9\times10^{-11}$	$1{,}67\times10^{-10}$
D^{m}_{Zn} (m^2 s^{-1})	$1{,}53\times10^{-11}$	$6{,}71\times10^{-11}$
E (kWh/mol producto)	-	12,14

En términos generales la tecnología de electrodiálisis frente a la tecnología de diálisis de Donnan presenta mejores valores de flujos de HCl, coeficientes de difusión más altos para ambas especies, pero menores selectividades. En contraposición hay que tener en cuenta en la tecnología de electrodiálisis el consumo energético y en la tecnología de diálisis de Donnan que el producto obtenido sea NaCl que habría que volver a tratar para obtener HCl, objetivo del proceso. En este sentido, aunque la tecnología de diálisis de Donnan empleando membranas de intercambio iónico se presenta como una opción atractiva, ya que proporciona mejores resultados desde el punto de vista de selectividad y menor consumo energético, habría que evaluarla en trabajos futuros junto con una etapa posterior de recuperación de HCl del NaCl mediante la tecnología de electrodiálisis. Posteriormente definida la tecnología se debe evaluar el comportamiento del sistema a largos tiempos de operación estableciendo protocolos de limpieza y mantenimiento de las membranas y abordar la integración con la etapa de separación de hierro mediante la tecnología de pertracción en emulsión y el cambio de escala del proceso.

-CONCLUSIONS-

The main goal of the Doctoral Thesis is to analyze the recovery of HCl from the effluents generated in the hot-dip galvanizing industrial processes using ion-exchange membrane technologies. Particularly, two well-known membrane technologies namely dialysis and electrodyalisis have been applied for the treatment of mixed aqueous solutions of $HCl+ZnCl_2$ originated in a previous treatment stage for iron removal.

Chloride-Zn species distribution in the mixture containing $HCl+ZnCl_2$

In solutions containing HCl and Zn, the generation of anionic and cationic complexes between the metal and chloride anions occurs, leading to the formation of the so-called chlorocomplexes. The concentration contribution of each species to the medium has been theoretically calculated in Chapter 3 with MEDUSA-Hydra chemical equilibrium software according to the stoichiometric reactions for the metal-ligand equilibrium, showing the following tendencies:

- For initial concentrations of $[HCl]_0 \leq 1.0$ kmol m^{-3} and $[ZnCl_2]_0 \leq 1.0$ kmol m^{-3}, the main species in the solution are cationic chlorocomplexes (>55.0%); it was also observed that their concentrations proportionally increase when the HCl and $ZnCl_2$ initial concentration decrease.
- For initial concentrations varying from $1.0<[HCl]_0<2.0$ kmol m^{-3} and $0.1 \leq [ZnCl_2]_0 \leq 1.0$ kmol m^{-3}, a trend change is observed.
- For $[HCl]_0 \geq 2.0$kmol m^{-3} and $[ZnCl_2]_0 \leq 1.0$ kmol m^{-3}, the complexes formed are mainly anionics (>65.0%), and their concentrations increase when both the initial HCl and $ZnCl_2$ concentrations decrease.

The observed results are explained by the less amount of chloride needed to form cationic species as compared to anionic chlorocomplexes. Also, the equilibrium is strongly influenced by the ionic strength.

Based on the Zn species distribution, the analysis of the ion Cl^- behaviour in the solution rendered the following conclusions:

- For initial concentrations $[HCl]_0$<1.0 kmol m^{-3}, the Cl^- concentration increases up to 1.1 kmol m^{-3} as the $ZnCl_2$ initial concentration increases from $0.1 \leq [ZnCl_2]_0 \leq 1.0$ kmol m^{-3}. This concentration range agrees with the range where the cationic species are dominant, implying a high number of free Cl^- ions in the solution owing to the low chlorination grade of the complexes. This is also due to the fact that the initial chloride concentration (in both species) is not high enough to lead to the formation of anionic complexes because 3 or 4 Cl^- atoms are needed per atom of Zn order to form a chlorocomplex.
- On the contrary, for initial concentrations $[HCl]_0$>1.0 kmol m^{-3}, the Cl^- concentration increases up to 2.8 when the initial concentration decreases $0.1 \leq [ZnCl_2]_0 \leq 1.0$ kmol m^{-3}. Despite that, anionic species are predominant in this zone, the Cl^- concentration increases owing to the high acid concentrations compared to the Zn initial concentration.

$HCl+ZnCl_2$ mixture separation by diffusion dialysis with ion exchange membrane technologies

In a second stage of this thesis, the separation of $HCl+ZnCl_2$ mixtures was carried out by dialysis technology employing two ion exchange commercial membranes that have not been used for the separation of this mixture before but are specific for acids recovery, i.e. Fumasep FAD and Ralex AMH-PES from FuMA-Tech GmbH and MEGA A.S, respectively, and water was employed as permeate phase. The preliminary results obtained, in an average concentration range of $0.5 \leq [HCl]_0 \leq 3.0$ kmol m^{-3} and $[ZnCl_2]_0$=0.5 kmol m^{-3}, confirmed that Fumasep FAD membrane is suitable for the separation of the mixture under study, since the HCl flux through the membrane reached the value of 3.7×10^{-6} kmol m^{-2} s^{-1}, 15 times greater than the flux reported for Zn when the HCl initial concentration employed was kept constant at 3.0 kmol m^{-3}.

HCl transport studies in the absence of $ZnCl_2$

The methodology followed during this thesis in relation to the diffusion dialysis technology with ion exchange membranes begins with the study of the operating

variables that influence the HCl transport in the absence of Zn in order to neglect its influence during the process. Employing initial HCl concentrations in the range of $0.5 \leq [HCl]_0 \leq 2.6$ kmol m^{-3} and a constant flow rate, the percentage of the recovered acid was constant, around 21.0%. However, when the flow rate varied from 0.3 to 2.5×10^{-7} m^3 s^{-1} and the initial acid concentration was kept constant to 0.5, the observed percentage increased from 20.0 to 40.0% of its initial value.

Analysis of the HCl+ $ZnCl_2$ mixtures separation

HCl+$ZnCl_2$/AEM/H_2O system

Following the aforementioned methodology, the influence of HCl and Zn initial concentrations in the feed phase on the HCl and Zn fluxes through the ion exchange membrane and the acid recovery and the selectivity rates, employing water as the permeate phase was analyzed. Finally, the transport parameters that describe the system performance were estimated with the previous results. The most relevant results are shown in Table 5.1.

Table 5.1. Diffusion dialysis with ion exchange membranes technology results.

Feed phase		Permeate phase	Rp_{HCl} (%)	Rp_{Zn} (%)	$Selectivity_{HCl/Zn}$
$[ZnCl_2]_0$ (kmol m^{-3})	$[HCl]_0$ (kmol m^{-3})				
0.1-0.25-0.5-1.0	0.5	Water	25.0	12.0	(9.9-1.4)
	1.0		23.0		(12.7-2.5)
	2.0		17.0	(25.0-11.0)	(17.2-3.1)
	3.0		16.0	(28.0-13.0)	(**18.0**-4.1)

$J_{max,HCl}=1.4\times10^{-6}$ kmol m^{-2} s^{-1}
$J_{max,Zn}=3.0\times10^{-7}$ kmol m^{-2} s^{-1}

$Selectivity_{max(HCl/Zn)}=18.0$

From the results shown in Table 5.1, and taking into account the Zn chlorocomplexes and Cl^- ions distribution discussed in the previous section, the following conclusions were reached:

- The HCl initial concentration influenced the HCl recovery rate (Rp_{HCl}), however, the initial Zn concentration did not show any impact on the system performance. The maximum flux ($J_{max,HCl}$) obtained for HCl was 1.4×10^{-6} kmol m^{-2} s^{-1} when $[HCl]_0=3.0$ kmol m^{-3}.

- The initial concentrations of HCl and Zn did not exert a significant influence on the percentage of zinc that was recovered (Rp_{Zn}) when the acid concentration was below $[HCl]_0 \leq 1.0$ kmol m^{-3}, however, they influence the process performance when the concentration of $[HCl]_0 \geq 2.0$ kmol m^{-3} under the Zn concentration range under study. The Zn flux ($J_{max,Zn}$) reached the value of 3.0×10^{-7} kmol m^{-2} s^{-1} for $[HCl]_0=3.0$ kmol m^{-3}.

- The selectivity, $Selectivity_{HCl/Zn}$, of the mixtures $HCl+ZnCl_2$ increased when both the HCl initial concentration increased in the range of $0.5 \leq HCl \leq 3.0$ kmol m^{-3} and the $ZnCl_2$ initial concentration decreased in the range of $1.0 \geq [ZnCl_2]_0 \geq 0.1$ kmol m^{-3} , obtaining a maximum selectivity value of HCl over Zn around 18 under the selected working conditions.

The mathematical modelling of the HCl separation process from the system $HCl+ZnCl_2$ ($HCl+ZnCl_2/AEM/H_2O$) by diffusion dialysis based on the dissolution-diffusion mechanism allowed the description of the system performance obtaining through parametric estimation the global mass transfer coefficients $K^T_{HCl}=7.4\times10^{-7}$ m s^{-1} y $K^T_{ZnCl^{x-}_y}=4.8\times10^{-7}$ m s^{-1}. The value of the global mass transfer coefficient of HCl in the system $HCl+ZnCl_2$ was 1.3 times smaller than the value reported by the system when no zinc was present in the solution (9.5×10^{-7} m s^{-1}). Both values are in agreement with values reported in the literature for similar systems.

$HCl+ZnCl_2/AEM/NaOH$ system

In Table 5.2 the most relevant results obtained by Donnan dialysis technology with ion exchange membranes are reported for the system $HCl+ZnCl_2/AEM/NaOH$.

Table 5.2. Donnan dialysis with ion exchange membranes technology results.

Feed phase		Permeate phase	Rp_{NaCl} (%)	Rp_{Zn} (%)	Selectivity
$[ZnCl_2]_0$ (kmol m^{-3})	$[HCl]_0$ (kmol m^{-3})				
0.5-1.0	1.0	3.0 NaOH	40.0	5.0-8.0	11.7-7.3
	2.0		31.0		17.4-9.7
	3.0		28.0		27.2-23.7

$J_{max,NaCl}=2.3\times10^{-6}$ kmol m^{-2} s^{-1}
$J_{max,Zn}=1.25\times10^{-7}$ kmol m^{-2} s^{-1}

$Selectivity_{max(NaCl/Zn)}=27.0$

The analysis of the results for this system reported in Table 5.2, lead to the following conclusions when both the distribution of Zn chlorocomplexes and Cl^- ions and the experimental results for the system $HCl+ZnCl_2/AEM/H_2O$ were taken into account:

- The HCl initial concentration influenced the NaCl recovery rate (Rp_{NaCl}); however, the initial concentration of Zn ($0.5 \leq [ZnCl_2]_0 \leq 1.0$ kmol m^{-3}) did not have a significant influence on this result. The maximum flux of NaCl ($J_{max,NaCl}$) was 2.3×10^{-6} kmol m^{-2} s^{-1} for $[HCl]_0=3.0$ kmol m^{-3}, being this value 1.7 times greater than what was observed with the $HCl+ZnCl_2/AEM/H_2O$ system.

- The HCl and Zn initial concentrations did not pose any effect on the Zn recovery (Rp_{Zn}) rate for the concentration range under study. The maximum flux of Zn ($J_{max,Zn}$) was 1.25×10^{-7} kmol m^2 s^{-1}, 2.3 greater than the values obtained with the $HCl+ZnCl_2/AEM/H_2O$ system.

- The selectivity related to the chloride separation (namely here as NaCl since this is the generated product), $Selectivity_{NaCl/Zn}$, of the mixtures $HCl+ZnCl_2$ increased when both the initial HCl concentration increased in the studied range $1.0 \leq [HCl]_0 \leq 3.0$ kmol m^{-3} and the $ZnCl_2$ initial concentration decreased $1.0 \geq [ZnCl_2]_0 \geq 0.5$ kmol m^{-3}, obtaining a maximum selectivity value of 27.2 under these conditions. The observed selectivity using NaOH as the permeate phase is high, i.e. between 3 and 6 times higher than the observed selectivity when only water was employed as the permeate phase for the same working conditions.

The mathematical modelling of the HCl separation process for the system $HCl+ZnCl_2$ ($HCl+ZnCl_2/AEM/NaOH$) by Donnan dialysis technology with ion exchange membranes based on the dissolution-diffusion mechanism has allowed the description of the system performance obtaining through parametric estimation the global mass transfer coefficients $K^T_{HCl}=1.1\times10^{-6}$ m s^{-1} and $K^T_{ZnCl_y^{x-}}=1.7\times10^{-7}$ m s^{-1}. The HCl global mass transfer coefficient value for the system that employs Donnan dialysis technology is 1.5 greater than the reported by the dialysis technology, whereas the same coefficient in the case of Zn is 2.8 smaller than what was observed with dialysis.

$HCl+ZnCl_2$ mixtures separation by electrodialysis technology with ion exchange membranes

The last stage of this Doctoral Thesis was focused on the study of the HCl recovery from $HCl+ZnCl_2$ mixtures by electrodialysis technology employing commercial ion exchange membranes, i.e. Ralex AMH-PES and CMH-PES (MEGA A.S.). Working with an average feed concentration of 1.0 kmol m^{-3} and 0.4 kmol m^{-3} for HCl and $ZnCl_2$, respectively, and current densities of 500 A m^{-2}, 1000 A m^{-2} and 1500 A m^{-2}, the following conclusions were obtained:

HCl transport studies in the absence of $ZnCl_2$

Starting with a HCl initial concentration of $[HCl]_0$=1.0 kmol m^{-3} the experimental results obtained showed that, as the applied current density increased from 500 A m^{-2} to 1500 A m^{-2}, the HCl recovery increased from 50.0 to 100,0% in the absence of $ZnCl_2$.

Analysis of the $HCl+ZnCl_2$ mixtures separation

- The trend showed above for the monocomponent solutions was observed here, since the HCl recovery increased with the current density, obtaining almost 100.0% when the applied density was 1500 A m^{-2}. Despite the similar results obtained for both cases, the $[ZnCl_2]_0$ influenced the HCl initial flux, i.e. between 1.2 and 2.3 times smaller for the current density range under study 500≤J≤1500 A m^{-2}, as well as the maximum current density required for obtaining the highest recovery, i.e. 1500 A m^{-2}, where the initial HCl flux observed was only 6.3×10^{-6} kmol m^2 s^{-1} for the multicomponent solution whereas it resulted to be around 1.45×10^{-5} kmol m^2 s^{-1} for the monocomponent system.

- Similarly, the higher the applied current density, the greater amount of recovered Zn recovered. For a current density of 1500 A m^{-2}, 75.1% of the initial mass of Zn was recovered, which gives an initial flux of 2.0×10^{-6} kmol m^2 s^{-1}, however, between 11.0% y 23.0% of the initial amount remained in the membrane exchange sites thus affecting the system performance.

- The HCl selectivity increased from 3.1 to 9.5 times when the density applied decreased in the range of 500 A m^{-2}≤1000 A m^{-2}≤1500 A m^{-2}. The best value was found to be 9.5, which is 4.0 times greater than what is reported in the literature for similar systems.

The diffusion coefficients for the HCl and HCl+$ZnCl_2$ systems were calculated by parametric estimation employing the mathematical model based on the Nerst-Planck equation, considering an exponential-type equation for describing the diffusion coefficient dependency with the concentration, the so-called Long correlation, taking into account both the electro-osmotic phenomenon as well as the separation efficacy. For mixtures, an additional parameter that indicates the resistance ejected by the membrane for the HCl and Zn fluxes as a consequence of the Zn accumulation on the surface, was estimated. The estimated parameters for the concentration range under study are shown in Table 5.3. As seen in the table, when only HCl was present in the feed phase, the diffusion coefficients were slightly higher, i.e. between 1.4 y 2.7 times, than what is reported for HCl in the case of mixtures, as it was expected owing to the higher resistance on the membrane, which varied from 0.09 Ω to 0.12 Ω, as a consequence of the accumulation and interference of Zn on its surface. A similar trend was observed with the diffusivity ratio between Zn and HCl; Zn diffusivity was between 1.4 and 3.5 times smaller than the value reported for HCl, as it was expected, due to the increase in the membrane resistance which resulted to be 0.12 Ω for HCl compared to the value reported for Zn, 0.46 Ω.

Table 5.3. Estimated parameter values for HCl y $ZnCl_2$.

	Estimated parameter	Value
Diffusion Coefficients (mixtures HCl+$ZnCl_2$)	D^m_{HCl} ($m^2\ s^{-1}$)	8.97×10^{-11}-2.44×10^{-10}
	D^m_{Zn} ($m^2\ s^{-1}$)	6.46×10^{-11}-6.96×10^{-11}
Membrane resistence	$R^{\beta_{HCl}}_m$ (Ω)	0.12
	$R^{\beta_{Zn}}_m$ (Ω)	0.46
Diffusion Coefficient (HCl)	D^m_{HCl} ($m^2\ s^{-1}$)	2.42×10^{-10}-3.51×10^{-10}

HCl+$ZnCl_2$ mixtures separation; Donnan dialysis vs electrodialysis employing ion exchange membranes

Briefly, and as a global conclusion of this Doctoral Thesis, Table 5.4 collects the most relevant experimental results obtained, as well as the main transport parameters for the HCl+$ZnCl_2$ separation process with ion exchange membranes, obtained by the most efficient technologies described here in terms of efficacy: Donnan dialysis and electrodialysis, when the same working conditions were applied.

Table 5.4. Experimental results and global parameter of the separation of the mixtures HCl+$ZnCl_2$: Donnan dialysis vs Electrodialysis.

	Donnan dialysis	Electrodialysis
Recovery of NaCl/HCl	40.0%	40.0%
Recovery of Zn	7.0%	25.0%
FluxNaCl/HCl (kmol m^{-2} s^{-1})	$1.18x10^{-6}$	$5.7x10^{-6}$
FluxZn (kmol m^{-2} s^{-1})	$1.0x10^{-7}$	$6.0x10^{-7}$
$Selectivity_{(NaCl/HCl)/Zn}$	11.8	9.5
D^{m}_{HCl} (m^2 s^{-1})	9.9×10^{-11}	$1.67x10^{-10}$
D^{m}_{Zn} (m^2 s^{-1})	1.53×10^{-11}	$6.71x10^{-11}$
E (kWh/product mol)	-	12.14

In general, terms, the electrodyalisis technology reported greater HCl fluxes and higher diffusion coefficients for both species but smaller selectivities in comparison with the Donnan dialysis technology. On the contrary, it should be noted that electrodialysis technology requires power to carry out the process and Donnan dialysis generates NaCl instead of HCl, which in turn, would require an additional treatment process in order to obtain the product of interest, i.e. HCl. Although Donnan dialysis employing ion exchange membranes is presented here as an attractive choice owing to its better performance in terms of selectivity and power consumption, it should be evaluated in a further stage in combination with an additional treatment method for the recovery of HCl from NaCl solutions through electrodialysis technology. Once that the technology is defined, the long-term performance of the system should be evaluated, including the establishment of cleaning and maintenance protocols for the membranes, and the integration of this process with the previous stage, i.e. the iron removal through emulsion pertraction technology, as well as the process scale-up, should be accordingly designed.

6

ANEXOS

-ANEXOS-

ANEXO I. Información adicional del capítulo 1

Tabla A1.1. Correspondencia entre la clasificación de las actividades industriales: RAMI y CNAE-2009.

	Grupo de actividad RAMI	Grupo CNAE-2009
1	**Minerales energéticos**	05+06+19.1+09.1
2	**Refino de petróleo**	19.2
3	**Energía eléctrica, agua y gas** 3.1. Suministro de energía eléctrica, gas, vapor y aire	35
5	**Metálicas básicas**	24
	5.1. Siderurgia y primera transformación 5.2. Metales no férreos 5.3. Fundición	24.1 a 24.3 24.4 24.5
6	**Minerales no metálicos**	8 y 9.9
7	**Productos de minerales no metálicos**	23
	7.1. Vidrio y productos de vidrio 7.2. Productos cerámicos 7.3 Cemento, cal y yeso 7.4. Otros productos de minerales no metálicos	23.1 23.2 23.3 y 23.4 23.5 y 23.6 23.7 y 23.9
8	**Química (con productos farmacéuticos)**	20 y 21
	8.1. Productos farmacéuticos 8.2. Química básica	21 20.1
9	**Productos metálicos**	25
10	**Maquinaria y equipo mecánico**	28
11	**Electrónica y TIC**	26
12	**Maquinaria eléctrica**	27
13	**Vehículos**	29
	13.1. Vehículos a motor 13.2. Componentes	29.1 29.2 y 29.3
14	**Otro material de transporte**	30
	14.1. Construcción aeronáutica y espacial. 14.2. Construcción naval. 14.3. Material ferroviario	30.3 30.1 30.2

Tabla A1.1. Correspondencia entre la clasificación de las actividades industriales: RAMI y CNAE-2009 (continuación).

	Grupo de actividad RAMI	Grupo CNAE-2009
15	**Alimentación, bebidas y tabaco**	10,11 y 12
	15.1. Alimentación	10
	15.2. Bebidas	11
	15.3. Tabaco	12
16	**Textil y confección**	13 y 14
	16.1. Textil	13
	16.2. Confección	14
17	**Cuero**	15.1
18	**Calzado**	15.2
19	**Madera y corcho y muebles**	16 y 31
	19.1. Madera y corcho	16
	19.2. Muebles	31
20	**Papel, artes gráf. y repr. sop. Grabados**	17 y 18
	20.1. Pasta papelera y papel	17
	20.2. Artes gráficas y reprod.sop.grabados	18
21	**Caucho y plásticos**	22
22	**Otras industrias manufactureras**	32
	22.1. Joyería y bisutería	32.12 y 32.13
	22.2. Juegos y juguetes	32.4

Tabla A1.2. Sector "fabricación de productos metálicos".

Variables básicas	Unidad	Valor en 2012	% Total industria
Nº de empresas	Unidades	24.069	19,80
Producción	Miles €	28.546.619	5,00
Cifra de negocios	Miles €	28.171.187	5,52
Valor añadido (VA)	Miles €	9.583.321	7,64
Ocupados	Unidades	222.730	11,59
Tamaño medio[a]	Unidades	9,25	0,59*
Remuneraciones por asalariado	Miles €	34,2	0,91*
Productividad (VA/ocupados)	Miles €	43,0	0,66*
Coste laboral unitario[b]	Porcentaje %	79,5	1,37*
Intensidad Inversora[c]	Porcentaje %	5,9	0,44*
Exportaciones X	Millones €	6.682,8	3,30
Importaciones M	Millones €	4.909,3	2,00
Saldo comercial (SC = Exp - Imp)	Millones €	1.773,5	-
Índice Ventaja Comparativa[d]	-	0,15	-

[a]Cociente entre número de ocupados y el número de empresas

[b]Cociente entre la remuneración por asalariado y la productividad

[c]Inversión en maquinaria y equipo respecto al valor añadido (4) = SC / (Exp + Imp)

*Índice respecto a la media de la variable en el conjunto de la industria (tanto por uno)

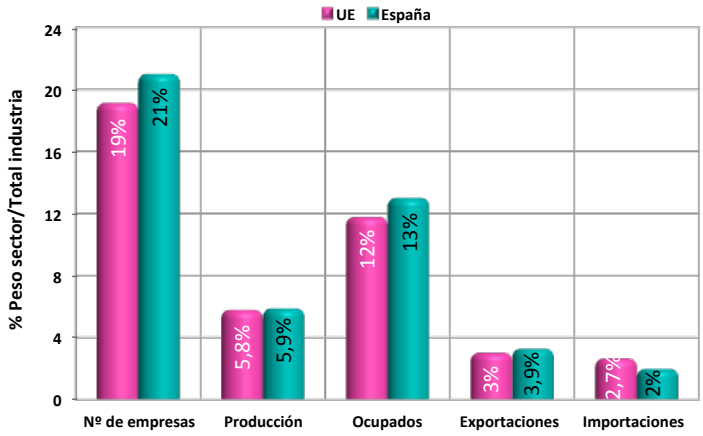

Figura A1.1. Contribución del sector "productos metálicos" a la industria en España y en la UE (2012).

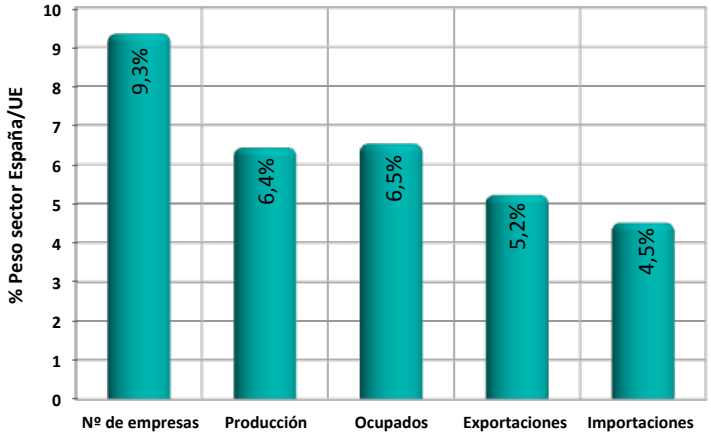

Figura A1.2. Contribución del sector "fabricación productos metálicos" al total europeo en 2012.

Tabla A1.3. Principales fabricantes de membranas de intercambio iónico.

Casa comercial	Tipo de membrana	Marca comercial	Ubicación
Asahi Glass Col. Ltd	Homopolares y bipolares	Selemion	Tokio, Japón
DuPont Co.	Homopolares	Nafion	EEUU
FuMA-Tech GmbH	Homopolares y bipolares	Fumasep	Alemania
Gelman sciences	Homopolares	SB	EE.UU
GE water & Process Technology	Homopolares	AR, CR	EE.UU
LanXess Sybron Chemicals	Homopolares	Ionac	EEUU
MEGA A.S	Homopolares	RALEX	República Checa
PCA GmbH	Homopolares	PC	Heusweller, Alemania
Sybron Chemicals Inc.	Homopolares	Ionac	EE.UU
Solvay S.A	Homopolares y bipolares	Morgane	Francia
Tianwei Membrane Co. Ltd	Homopolares y bipolares	Twaed	China
Tokuyama Soda Co. Ltd	Homopolares y bipolares	Neosepta	Tokio, Japón

ANEXO II. Información adicional del capítulo 3

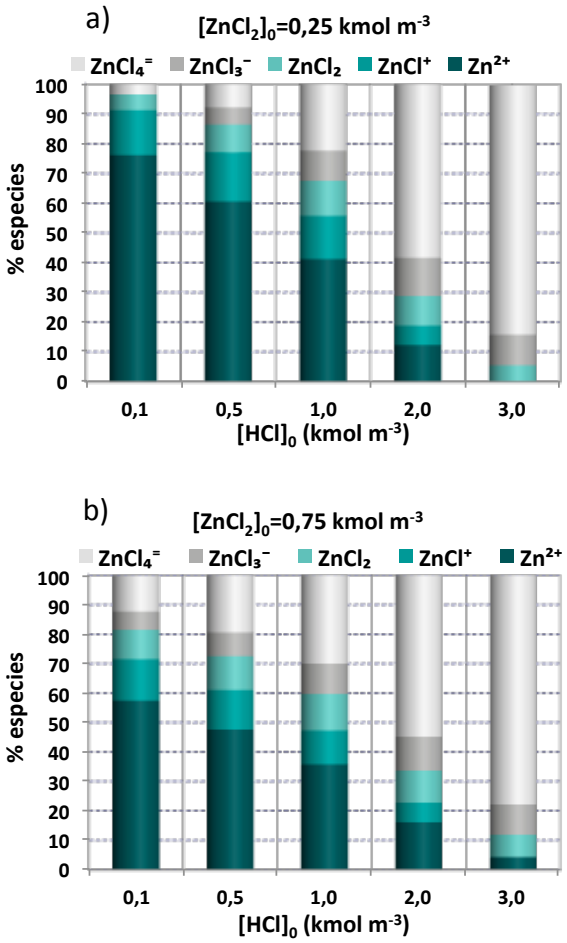

Figura A2.1. % de cada clorocomplejo de cinc catiónico, neutro y aniónico en la disolución de alimentación para diferentes concentraciones iniciales de $ZnCl_2$ frente a la concentración inicial de HCl.

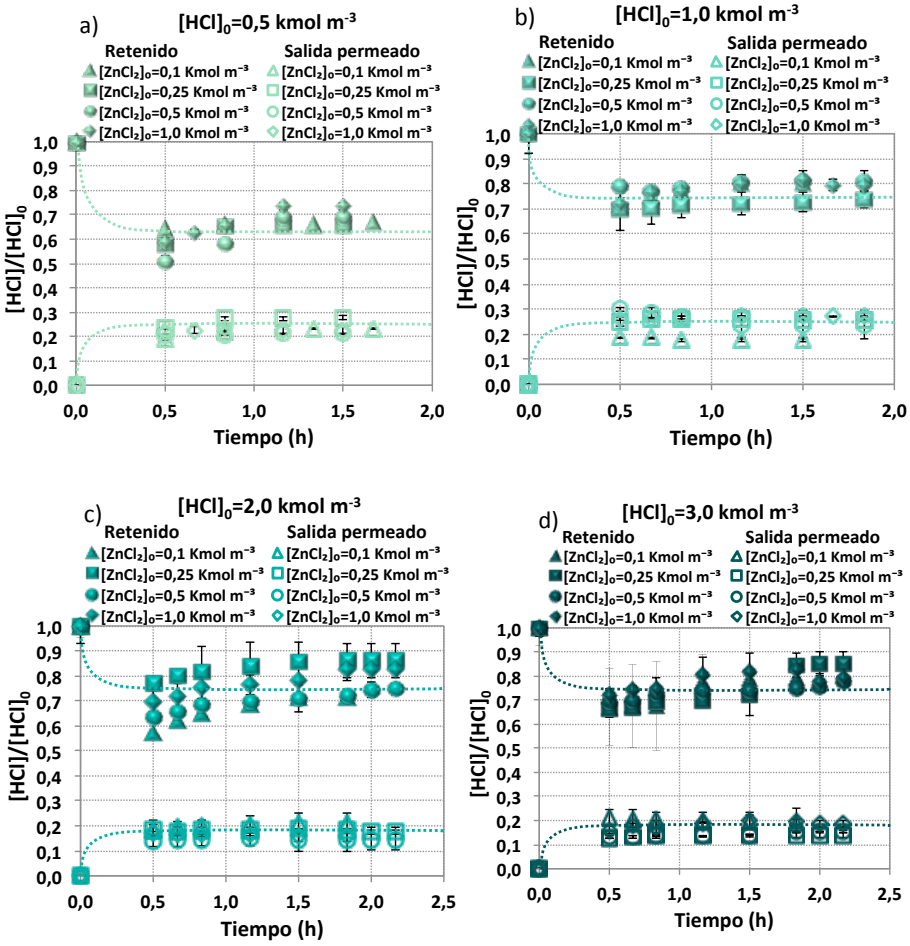

Figura A2.2. Evolución de la concentración de HCl frente al tiempo en las fases de retenido y salida de permeado para diferentes concentraciones iniciales de HCl y $ZnCl_2$, Exp14-29.

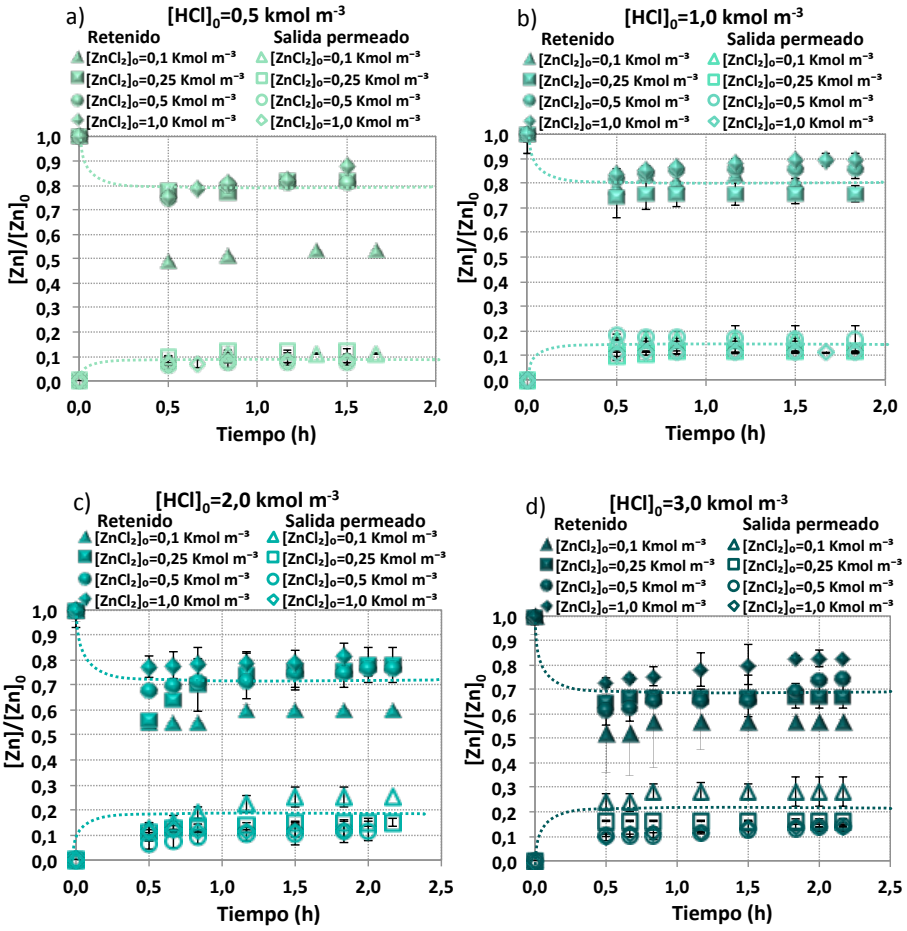

Figura A2.3. Evolución de la concentración de Zn frente al tiempo en las fases de retenido y salida de permeado para diferentes concentraciones iniciales de HCl y $ZnCl_2$, Exp14-29.

ANEXO III. Información adicional del capítulo 4

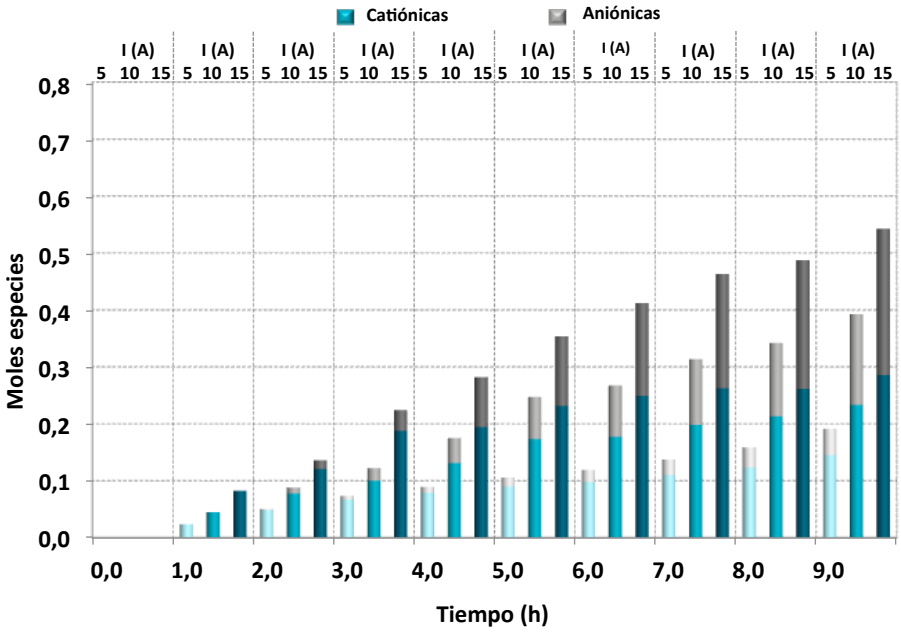

Figura A3.1. Evolución y distribución de los clorocomplejos catiónicos (y especie neutra) y aniónicos de cinc en la disolución de permeado para diferentes intensidades de corriente, Exp10-Exp12.

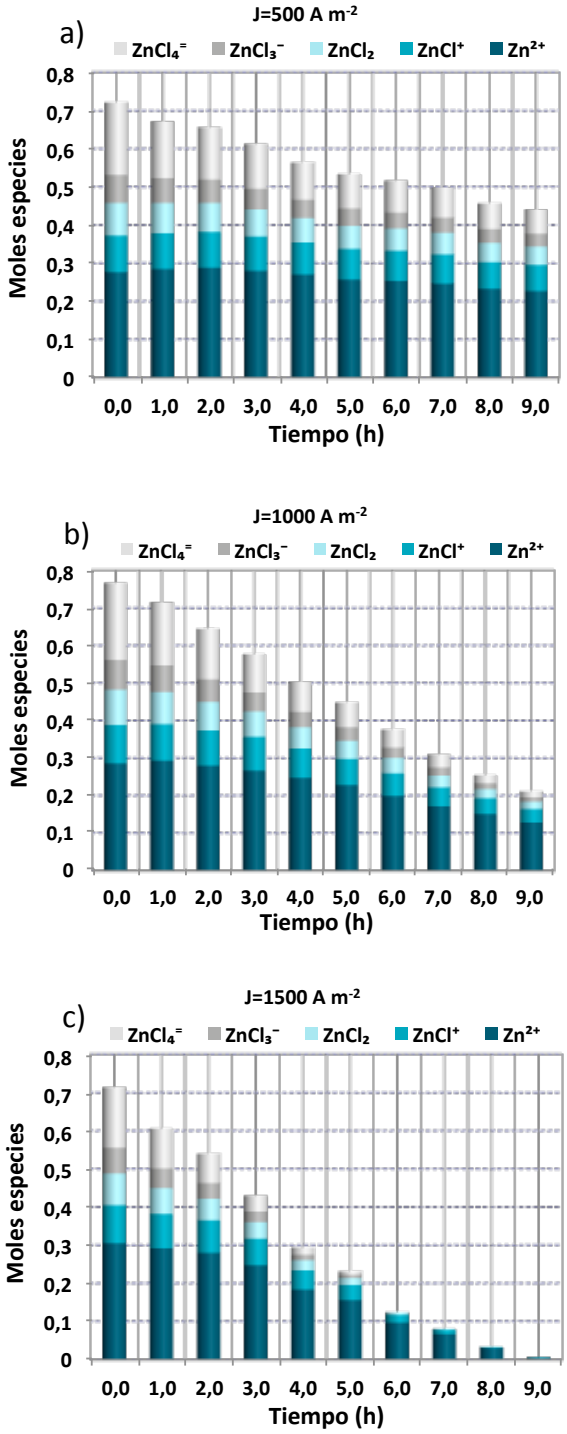

Figura A3.2. Evolución y relación de cada especie de cinc en la fase de alimentación, Exp10-Exp12.

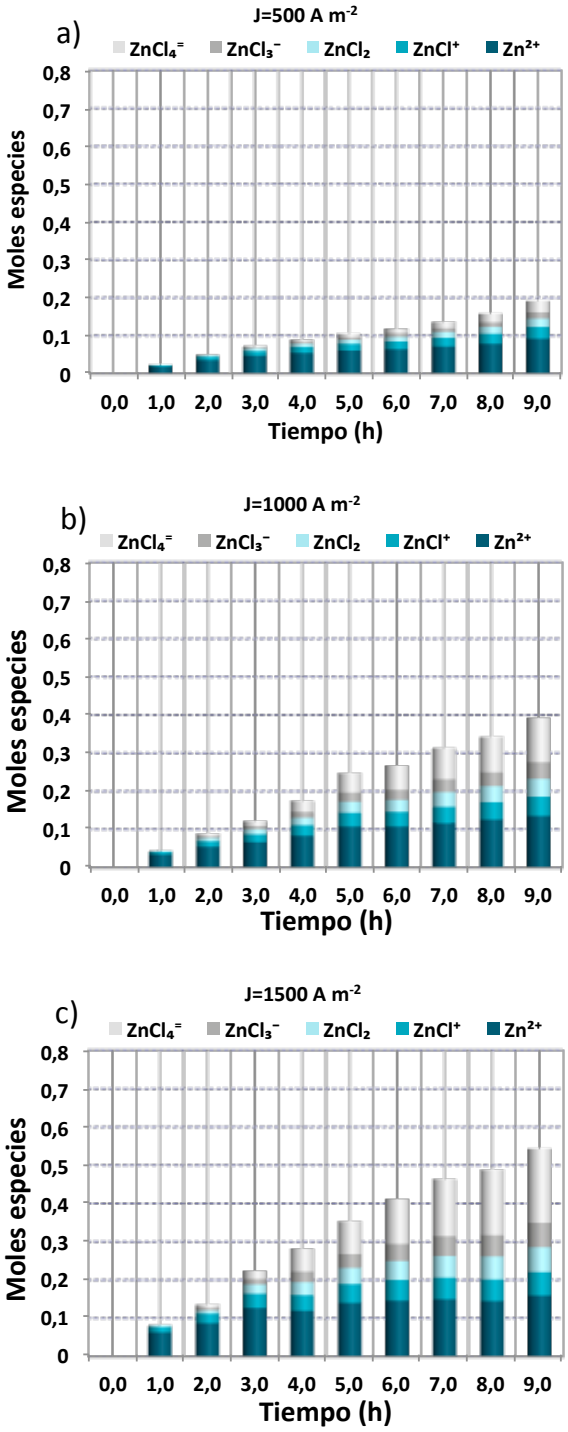

Figura A3.3. Evolución y relación de cada especie de cinc en la fase de permeado, Exp10-Exp12.

ANEXO IV. Nomenclatura y acrónimos

Acrónimos

ACM	Aspen Custom Modeler
AEM	Anion Exchange Membrane
ATEG	Asociación Técnica Española de Galvanización
BAT's	Best Available Techniques
CA	Comunidades Autónomas
CEM	Cation Exchange Membrane
CNAE	Clasificación Nacional de Actividades Económicas
DD	Diffusion Dialysis
ED	Electrodialysis
BM	Bipolar Membranes
EDI	Electrodeionization
EDR	Electrodialysis Reversal
EED	Electro-Electrodialysis
EIX	Electrochemical Ion Exchange
E-PRTR	European Pollutant Release and Transfer Register
EPT	Emulsion Pertraction Technology
IEM	Membranas de Intercambio Iónico
INE	Instituto Nacional de Estadística
KK	Kedem-Katchalsky
MBR	Membrane Bioreactor
MEDUSA	Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms
MS	Maxwell-Stefan
MTD's	Mejores Técnicas Disponibles
NE	Nernst-Einstein
NP	Nernst-Planck
PA	Poliamida
PEEK	Poliéter Éter Cetona
PET	Tereftalato de Polietileno
PPO	Polióxidos de Fenileno
PRTR España	Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes
PVA	Alcoholes Polivinílicos
PVDF	Fluoruro de Polivinilideno
Pymes	Pequeñas y medianas empresas
RAMI	Ramas Industriales
RED	Reverse Electrodialysis
SPS	Spent Pickling Solutions

TBP	Tributilfosfato
TI	Termodinámica de los Procesos Irreversibles

Nomenclatura

a	Actividad de la especie, (kmol m^{-3})
A	Área efectiva de la membrana, (m^2)
b_{MX}	Parámetro que contempla las interacciones de corto alcance, (kg mol^{-1})
C	Concentración, (kmol m^3)
$\overline{C}$	Concentración media en la membrana, (kmol m^{-3})
D	Difusividad, (m^2 s^{-1})
D_0	Constante de difusividad, (m^2 s^{-1})
E	Consumo de energía, (Kw h/mol de producto)
F	Constante de Faraday, (C mol^{-1})
F_M^+	Concentración de los iones fijos en la membrana, (kmol m^{-3})
h	Altura del canal de flujo, (m)
H	Coeficiente de reparto, (-)
I	Fuerza iónica de la disolución, (mol kg^{-1})
I	Intensidad de corriente eléctrica, (A)
J	Flujo molar, (kmol m^{-2} s^{-1})
J	Densidad de corriente, (A m^{-2})
J_{lim}	Densidad de corriente límite, (A m^{-2})
$J_{pérdidas}$	Flujo molar de iones perdidos, (kmol m^{-2} s^{-1})
k	Coeficiente de transporte de materia, (m s^{-1})
k	Constante, (m^3 s)
ℓ, z, L_m	Espesor de la membrana, (m)
L_e	Longitud efectiva de la celda de diálisis, (m)
n	Número de moles, (mol)
$n^{globales}$	Número de moles globales, (mol)
N	Número de unidades de repetición en la celda de electrodiálisis, (-)
p	Presión, (Pa)
Q	Caudal, (m^3 s^{-1})
R	Constante de los gases, (J mol^{-1} K^{-1})
R_{medio}	Resistencia del medio, (Ω)
Rp	Cantidad recuperada (permeado), (-)
Rt	Cantidad retenida (rechazo), (-)
S	Selectividad, (-)
T	Temperatura absoluta, (K)

t	Tiempo, (s)
V	Volumen del tanque, (m^3)
W	Anchura de la celda de diálisis, (m)
x	Fracción molar, (-)
Z	Carga iónica, (-)
$Đ_{ij}$	Coeficiente de diffusion de Maxwell-Stefan, (m^2 s^{-1})
$\dot{\alpha}$	Diámetro efectivo del ión hidratado, (cm)
μ	Potencial químico, (J mol^{-1})
u	Velocidad lineal, (m s^{-1})
α	Relación de coeficientes de reparto entre permeado y retenido, (-)
β	Constante de formación de complejos aniónicos, (-)
γ	Coeficiente de actividad, (-)
η	Eficiencia energética, (a m^{-2})
τ	Constante, (m^3 mol^{-1})
ϕ	Diferencia de potencial o voltaje, (V)

Subíndices y Superíndices

I	Capa difusional en la fase alimentación
II	Capa difusional en la fase de permeado
0, inicial	Inicial
1	Interfase retenido-membrana
2	Interfase membrana-permeado
a,f	Fase de alimentación
final	Final
i	Especie química
in	Entrada
j	Cualquier otra especie química del sistema
L	Fase acuosa del sistema
m	Membrana
out	Salida
p	Fase de permeado/producto
r	Tanque o depósito
t	Tiempo
T	Total/global

ANEXO V. Contribuciones científicas

Publicaciones en Revistas Internacionales

San Román, M.F., Ortiz Gándara, I., Bringas, E., Ortiz, I.
Intensified separation of the diffusive dialysis of HCl and $ZnCl_y^{x-}$ by tailoring the permeate, Separation Science and Tecnology (enviado, Noviembre 2015).

Carrillo-Abad, J., Garcia-Gabaldón, M., Ortiz-Gándara, I., Bringas, E., Urtiaga, A.M., Ortiz I., Pérez-Herránz., V. Selective recovery of zinc from spent pickling baths by the combination of membrane-based solvent extraction and electrowinning technologies, Separation and Purification Technology 151 (2015) 232–242.

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, Journal of Membrane Science 415-416 (2012) 616–623.

Rodríguez-Jasso, R.M., Ortiz, I., Mussatto, S.I., Pastrana, L., Aguilar, C.N., Teixeira, J.A. Optimization of sulphated polysaccharides recovery from brown seaweeds by microwave-assisted extraction, Journal of Biotechnology 150S (2010) S394–395.

Contribuciones a congresos

I International Congress of Chemical Engineering "Innovating to Build the Future" ANQUE

Sevilla, España
24-27 Junio 2012

Ortiz Gándara, I., San Román, M.F., Ortiz, I.
"Recovery of HCl from Hot-dip Galvanizing Effluents by Membrane Technology"
Tipo de participación: Póster

20th International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA 2012

Praga,
República Checa
25-29 Agosto 2012

Ortiz Gándara, I., San Román, M.F., Ortiz, I.
"Recovery of hydrochloric acid from hot-dip galvanizing effluents. Comparison of diffusion dialysis and electrodialysis membrane technologies"
Tipo de participación: Póster

Euromembrane 2012

Londres, Inglaterra
23-27 Septiembre
2012

Ortiz Gándara, I., San Román, M.F., Ortiz, I., Irabien, A.
"Competitive Transport of HCl and Zinc Chloride through Diffusion Dialysis and Electrodialysis Membranes. Recovery of Spent Pickling Solutions"
Tipo de participación: Póster

XXXIV Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química

Santander, España,
15-18 Septiembre
2013

Ortiz Gándara, I., San Román, M.F., Ortiz, I.
"Comparison of the Performance of Membrane Dyalisis and Electrodialysis in the recovery of Hydrochloric acid from spent pickling solutions"
Tipo de participación: Póster

IX Ibero-American Congress On Membrane Science And Technology

Santander, España,
25-28 Mayo 2014

Ortiz Gándara, I., San Román, M.F., Ortiz, I.
"Mass Transport Kinetics of HCl and Zinc Chloride through Diffusion Dialysis and Electrodialysis Membranes"
Tipo de participación: Póster

II International Congress of Chemical Engineering ANQUE

Madrid, España ,
1-4 Julio 2014

Ortiz Gándara, I., San Román, M.F., Ortiz, I., Irabien, A.
"HCl and $ZnCl_2$ Mass Transfer Analysis in Diffusion Dialysis"
Tipo de participación: Póster

10th International Congress on Membrane and Membrane Processes ICOM 2014

Suzhou, China,
20-25 Julio 2014

Ortiz Gándara, I., San Román, M.F., Ortiz, I.
"Recovery of HCl from Spent Pickling Effluents by Electrodialysis"
Tipo de participación: Póster

10th European Symposium on Electrochemical Engineering

Cerdeña, Italia,
28 Septiembre- 2 Octubre 2014

Carrillo, J., García, M., **Ortiz, I.,** Bringas, E., Urtiaga, A.M, Ortiz, I., Pérez, V.
"Influence of iron on the recovery of zinc by the integration of membranes and electrochemical reactors"
Tipo de participación: Póster

10th European Congress of Chemical Engineering

Niza, Francia,
27 Septiembre- 1 Octubre 2015

Ortiz Gándara, I., San Román, M.F., Ortiz, I.
"Improved diffusive dialysis separation of HCl and Zn"
Tipo de participación: Póster

SOBRE EL AUTOR

Nací en Santander (España) el 27 de Junio de 1984. En 2007, obtuve el título de Ingeniera Técnica Industrial especialidad en Química Industrial en la Universidad de Cantabria, complementando la formación en 2010 con el grado Ingeniería Química. Inicié los estudios de doctorado en el grupo de investigación Procesos Avanzados de Separación bajo la supervisión de la Prof. Dra. Inmaculada Ortiz y la Dra. Mª Fresnedo San Román San Emeterio, tras finalizar en 2011 el Máster en Ingeniería Química "Producción y Consumo Sostenible" de la Universidad de Cantabria. En 2013 realicé una estancia breve de investigación en el Departamento de Ingeniería Química y Nuclear de la Universidad Politécnica de Valencia (España) bajo la supervisión del Prof. Dr. Valentín Pérez y la Dra. Montserrat García. Un año más tarde, en 2014, llevé a cabo otra estancia en el grupo de investigación de Ingeniería Química y Medioambiente de la Universidad de Oulu (Finlandia), bajo la supervisión de la Prof. Dra. Riita Keiski. Actualmente soy co-autora de cuatro artículos científicos, así como de 8 contribuciones a congresos internacionales y 1 a congresos nacionales.

ABOUT THE AUTHOR

I was born in Santander (Spain) on 27th of June, 1984. In 2007, I obtained a Bachelor Degree in Industrial Engineering specialising in Industrial Chemistry at the University of Cantabria. In 2010, I complemented my training with a Bachelor Degree in Chemical Engineering. I started the PhD studies in the research group Advanced Separation Processes under the supervision of Prof. Dra. Inmaculada Ortiz and Dra. Mª Fresnedo San Román San Emeterio, after concluding in 2011 the Master in Chemical Engineering "Sustainable Production and Consumption" at the University of Cantabria. In 2013, I performed a short research stage in the Department of Chemical and Nuclear Engineering at Universidad Autónoma de Valencia (Spain) under the supervision of Prof. Dr. Valentín Pérez and Dra. Montserrat García. One year later, in 2014, I got another research stage in the Environmental and Chemical Engineering Research Group at the University of Oulu (Finland), under the supervision of Prof. Dra. Riita Keiski. Currently, I am the co-author of four scientific articles, as well as 8 contributions in international conferences and 1 in national conferences.

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA

El presente trabajo es parte de un proceso integral encaminado a separar para su posterior reutilización los componentes de los efluentes de disoluciones agotadas procedentes de las etapas de densegrase, lavado, decapado y mordentado del proceso de galvanizado por inmersión en caliente. Estos efluentes se caracterizan por contener principalmente elevadas concentraciones de cinc, hierro y cloruro, en medio fuertemente ácido, además de otros metales como manganeso, plomo, aluminio, cadmio, cromo, níquel, cobalto, etc., que están presentes como impurezas. En una investigación previa del grupo, en una primera etapa, se aplica la tecnología de membranas líquidas selectivas denominada pertracción en emulsión (EPT) al efluente obteniéndose dos corrientes diferentes: una fase de retenido enriquecida en hierro y una fase de stripping constituida por una mezcla de HCl y $ZnCl_2$ con concentraciones y características dependientes del diseño del proceso. Considerando los antecendentes, el segundo paso y **objetivo global de esta Tesis Doctoral, es llevar a cabo la recuperación del HCl** obtenido en el proceso de EPT **con la finalidad de su reutilización como agente decapante** contribuyendo de esta manera a aumentar la sostenibilidad de los procesos industriales. **Para ello se han seleccionado dos tecnologías basadas en membranas de intercambio iónico,** que permiten mejorar las limitaciones o inconvenientes de otras tecnologías de tratamiento hasta ahora utilizadas: **la tecnología de diálisis y la tecnología de electrodiálisis.**

Sosprocan ASP Advanced Separation Processes