



UNIVERSITAT
ROVIRA I VIRGILI
Facultat de Química



TREBALL DE FI DE GRAU

**Procés de producció clor-àlcali, mitjançant
electrolitzadors amb tecnologia de membranes**



Autora: Ainhoa Pardo Mariscal

Curs: 4t curs del Grau de Química URV – Menció Dual

Empresa: Ercros

Tutor de l'empresa: Joan Bautista Cambra Pena

Tutora acadèmica: Montserrat Diéguez Fernández

ÍNDEX

1. RESUM	1
2. OBJECTIUS	2
3. INTRODUCCIÓ	3
3.1 ERCROS S.A	3
3.2 PROCÉS CLOR-ÀLCALI	4
4. RESULTATS I DISCUSSIÓ	6
4.1 PROCÉS D'ELECTRÒLISI AMB TECNOLOGIA DE MEMBRANES	6
4.1.1 Matèria primera	6
4.1.2 Sistema de purificació	7
4.1.2.1 Tractament primari	8
4.1.2.2 Tractament secundari	9
4.1.3 L'electròlisi amb cel·les de membrana	12
4.1.3.1 Electrolitzadors	13
4.1.3.2 Estimació de la capacitat dels electrolitzadors	15
4.1.3.3 Ànode i càtode	16
4.1.3.4 Membranes d'intercanvi iònic	17
4.1.3.3.1 Composició i estructura	18
4.1.3.3.2 Permeació selectiva d'ions	19
4.1.3.3.3 Mida dels canals de membrana	20
4.1.3.3.4 Problemes químics	22
4.1.3.5 Procés d'electròlisi	24
4.1.4 Procediments d'obtenció de productes	26
4.1.4.1 Sosa càustica	26
4.1.4.2 Clor	27
4.1.4.3 Hidrogen	29
4.1.4.4 Salmora esgotada	29
4.1.6 Alternativa tecnològica	31
4.1.6.1 Tècnica de diafragma sense amiant	31

4.2 PART EXPERIMENTAL	32
4.2.1 Contingut d'anions en sosa càustica 50%	34
4.2.2 Procediments al laboratori	37
4.2.2.1 Determinació de clorurs amb potenciomètria directa	37
4.2.2.2 Determinació de clorats amb valoració per retrocés	38
4.2.2.3 Determinació de sulfats amb ICP	39
5. CONCLUSIONS	42
6. BIBLIOGRAFIA	45

1. RESUM

El sector industrial clor-àlcali produeix clor, hidròxid sòdic i hidrogen mitjançant l'electròlisi d'una solució de salmorra. L'actual tecnologia emprada majoritàriament a Europa és l'electròlisi en cel·les de membrana, utilitzant clorur sòdic, aigua desmineralitzada i electricitat com a matèries primeres.

El principal contingut d'aquesta memòria es basa en la recopilació d'informació sobre aquest procés d'electròlisi amb tecnologia de membranes de l'empresa Ercros, a la fàbrica de Vila-seca I. Es detalla de manera sistemàtica les etapes del procés clor-àlcali i es profunditza en el funcionament i composició dels electrolitzadors. Així mateix, s'analitza el paper de les membranes, la transferència de matèria i els paràmetres operatius.

Finalment, la part experimental consisteix en l'anàlisi del contingut d'anions clorurs, clorats i sulfats presents en el producte de sosa càustica un cop és recuperat, emprant diferents tècniques analítiques del laboratori. Els valors obtinguts es relacionen amb l'estat de la membrana d'intercanvi iònic de les cel·les electrolítiques.

The chlor-alkali industrial sector produces chlorine, sodium hydroxide and hydrogen by electrolysis of a brine solution. The current technology mostly used in Europe is electrolysis in membrane cells, using sodium chloride, demineralized water and electricity as raw materials.

The main content of this report is based on the compilation of information about this electrolysis process with membrane technology at the Ercros company's, in Vila-seca I plant. The stages of the chlor-alkali process are systematically detailed and the operation and composition of electrolyzers are examined. In addition, the role of membranes, material transfer and operational parameters are analyzed.

Finally, the experimental part consists of the analysis of the content of chloride, chlorate and sulphate anions present in the recovered caustic soda product, using different laboratory analytical techniques. The values obtained are related to the state of the ion exchange membrane of the electrolytic cells.

2. OBJECTIUS

Ercros és una empresa del sector químic integrada per deu fàbriques distribuïdes per Espanya, classificades segons el tipus de producció. Aquest estudi se centra en el procés clor-àlcali de la fàbrica de Vila-seca I, de la divisió de derivats del clor.

L'empresa disposa de multitud de fonts d'informació del procés d'electròlisi amb tecnologia de membranes, disperses en llibres, documents digitals, procediments... El principal objectiu de la memòria consta en elaborar un manual de recopilació del procés productiu d'aquesta fàbrica, permeten la unificació de la informació i facilitant la lectura completa.

Finalment, l'objectiu secundari consisteix en l'anàlisi de la qualitat de la sosa càustica, un cop surt com a producte de la cel·la electrolítica i és sotmesa al tractament de recuperació pertinent. Aquest procés experimental es duu a terme mitjançant la determinació d'anions clorurs, clorats i sulfats en diferents mostres de sosa càustica i emprant diverses tècniques analítiques.

3. INTRODUCCIÓ

3.1 ERCROS S.A

Ercros es va constituir en l'any 1989, resultat de la fusió de dues empreses, S.A. Cros (1904) i Explosivos Rio Tinto (ERT, 1972), les quals eren dos dels dos grups industrials químics més importants a Espanya.

Amb el temps, s'hi ha incorporat altres centres productius fins a assolir un total de deu centres situats al llarg d'Espanya. Aquests estan diversificats en tres segments d'activitat: divisió de farmàcia (Aranjuez), divisió de química intermèdia (Cerdanyola, Tortosa i Almussafes) i divisió de derivats del clor (Sabiñánigo, Monzón, Vila-seca I, Vila-seca II i Tarragona).

Segons les dades recollides de l'any passat, la producció es destina principalment al mercat nacional, el qual representa el 46% de les vendes totals. La resta s'exporta un 29% a països de la Unió Europea, i el 25% restant a la resta del món.

Pel que fa a la ubicació de l'estada, el centre d'activitat es troba al Complex Industrial de Tarragona (CIT), situat al sud del Camp de Tarragona, el qual està compost pels centres de Vila-seca I, Vila-seca II i Tarragona. Tenen lloc aproximadament uns 340 treballadors i una facturació aproximada de 306 milions d'euros, fet que representa el 37% del volum total del grup.

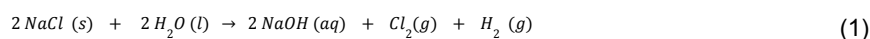
Aquest treball s'ha elaborat a la fàbrica de Vila-seca I, reconeguda com la principal productora de clor a Espanya. Aquest centre està compost per diferents unitats productives i entre elles, la planta d'electròlisi del clorur de sodi. La introducció de matèries primeres com la sal, aigua i electricitat permet obtenir mitjançant l'electròlisi productes com el clor gas, la sosa càustica i l'hidrogen. Inicialment, aquest procés d'electròlisi estava integrat per cel·les de mercuri i d'acord amb la normativa europea, a l'any 2017 es van substituir per electrolitzadors de membrana. Aquest procediment permet una millor eficiència energètica i una rendibilitat superior. A més d'aquests productes, es produeixen altres derivats del clor, com ara bé, àcid clorhídric i hipoclorit sòdic.

La fàbrica de Vila-seca II produeix policlorur de vinil (PVC), el qual s'obté de la polimerització del monòmer de clorur de vinil (VCM). Aquesta fàbrica rep clor de Vila-seca I mitjançant les canonades del Rack Dixquímics.

Actualment, el centre de Tarragona ofereix serveis, s'encarrega de suport logístic, manteniment i subministrament de productes químics a altres empreses del seu voltant.²³

3.2 PROCÉS CLOR-ÀLCALI

L'electròlisi clor-àlcali del clorur de sodi és un dels processos electroquímics industrials més antics i rellevants. En aquest procediment, una solució aquosa de clorur de sodi es descompon electrolíticament mitjançant corrent continu, donant lloc a clor gas, hidròxid sòdic i hidrogen.^{1 11 12}

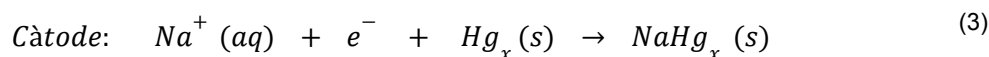


Existeixen tres processos bàsics per la conversió electrolítica, els quals es distingeixen per la naturalesa de la reacció del compartiment catòdic. Cada un d'aquests processos representa un enfocament diferent per mantenir el clor produït en l'ànode separat de la sosa càustica i l'hidrogen generat al càtode. Tanmateix, en tots els casos, la reacció catòdica implica l'oxidació de l'ió clorur.^{1 11 12}



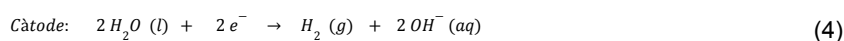
- Cel·la de mercuri: El procés d'electròlisi amb cel·la de mercuri va ser desenvolupat per l'americà Hamilton Castner i l'austríac Karl Kellner en 1892.^{11 12}

Consisteix en una sèrie de cel·les en les quals es condueix corrent elèctric a través de la salmorra alimentada. El clor es forma en l'ànode metàl·lic, situat sobre del càtode, el qual està recobert d'una fina pel·lícula de mercuri. En el compartiment catòdic es produeix el sodi, el qual es dissol en el mercuri en forma d'amalgama. L'amalgama líquida es retira de la cel·la fins a un descomponedor, on reacciona amb aigua en presència d'un catalitzador per formar l'hidrogen gas i hidròxid sòdic.^{1 11 12}



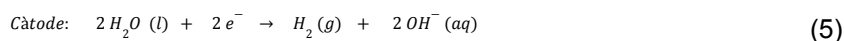
- Cel·la de diafragma: El procés de diafragma es va originar als Estats Units al voltant de l'any 1885.^{11 12}

Aquest sistema es basa en un diafragma, el qual separa el compartiment anòdic i catòdic de la cel·la. Aquest diafragma, tradicionalment fabricat per amiant, consta d'un filtre porós, el qual permet el pas d'ions de sodi i aigua, en funció de gradients de concentració i camp elèctric. La selectivitat s'aconsegueix gràcies al disseny del diafragma, el qual es basa en la mida, mobilitat i càrrega de l'ió. La salmorra s'alimenta al compartiment anòdic, on els ions de clor s'oxiden formant clor gas. Els ions de sodi hidratats flueixen a través del diafragma cap al compartiment catòdic, on l'aigua es redueix donant a lloc a hidrogen i ions hidroxils, els quals es combinen amb els ions sodi per formar la sosa càustica.^{1 5 11 12}



- Cel·la de membrana: La tecnologia de cel·la de membrana representa el mètode més modern i eficient. A mitjans dels anys quaranta van començar estudis conceptuals de membranes selectives d'ions. A finals de la dècada de 1960, la preocupació pels impactes ambientals i riscos per a la salut associats a les plantes de mercuri i diafragma va créixer i va sorgir una membrana d'intercanvi iònic perfluorada, les quals tenien una elevada resistència a l'entorn alcalí.^{11 12}

La cel·la està dividida per una membrana d'intercanvi iònic permeable als cations. La salmorra flueix a través del compartiment de l'ànode, on els ions de clorur s'oxiden generant clor gas. Els ions de sodi, juntament amb aigua, migren a través de la membrana fins al compartiment catòdic. Seguidament, l'aigua s'electrolitza al càtode, alliberant hidrogen gas i ions d'hidròxids, donant lloc a la sosa càustica.^{1 5 11 12 15}



4. RESULTATS I DISCUSSIÓ

4.1 PROCÉS D'ELECTRÒLISI AMB TECNOLOGIA DE MEMBRANES

El primer bloc d'aquest capítol consisteix en la recopilació d'informació del procés clor-àlcali amb tecnologia de membranes de la fàbrica de Vila-seca I. L'empresa disposa de diferents fonts d'informació en diversos formats i l'objectiu principal és unificar aquesta informació en un mateix treball, perquè resulti més senzilla la lectura completa del procés productiu.

Aquesta compilació d'informació del procés d'electròlisi, s'ha elaborat mitjançant la lectura de llibres teòrics per entendre el funcionament de cada etapa del procés. Seguidament, es van obtenir diferents presentacions, informes i procediments interns dels equips, els quals permeten aprofundir sobre paràmetres operatius, productes químics i errors sistemàtics, entre d'altres.

El procés clor-àlcali mitjançant cel·les de membrana consisteix a aplicar un procés d'electròlisi a la barreja d'aigua i sal en el compartiment anòdic, on s'aplica energia elèctrica amb l'objectiu de descompondre la salmorra en clor gas, sosa càustica i hidrogen. En els apartats següents, es descriuen detalladament les diferents etapes del procés d'electròlisi amb cel·les de membrana de la fàbrica de Vila-seca I, de l'empresa Ercros S.A.

4.1.1 Matèria primera

Per dur a terme el procés d'electròlisi, és imprescindible disposar de l'electròlit. En aquest cas, s'utilitza clorur de sodi, conegut habitualment com a sal, un producte bàsic i de relatiu baix cost. Hi ha diverses fonts d'extracció de clorur de sodi destinades a la seva posterior aplicació en l'àmbit industrial. La composició de les diferents sals varien significativament segons el seu origen.

A la fàbrica de Vila-seca I, s'adquireix sal de tipus *Vacuum*, al buit. Aquest terme s'utilitza per designar la sal cristal·lina obtinguda a partir de la salmorra saturada en cristal·litzadors evaporatius. La seva producció es duu a terme en evaporadors externs tancats, on la salmorra és deshidratada mitjançant calor o combinació amb buit.³

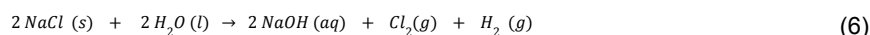
Aquest tipus de sal assoleix un grau de puresa del 99,9%, i està constituïda típicament per les següents impureses mostrades a la taula 1.

COMPONENT	SAL VACUUM
NaCl	99,95 %
Mg ²⁺	0,0001 %
Ca ²⁺	0,0012 %
SO ₄ ²⁻	0,04 %

Taula 1. Composició sal Vacuum

Addicionalment, és necessària aigua desmineralitzada com a matèria primera per tal de dissoldre el clorur de sodi i produir la salmorra. És important no incorporar impureses al procés a través de l'aigua, així doncs l'opció escollida és utilitzar aigua desmineralitzada.

Per tal de fer funcionar el sistema, es requereix energia elèctrica. Aquesta constitueix una part important del cost operatiu de la producció. La següent reacció global del procés té una energia lliure positiva de 442,2 kJ (100,9 kcal) a una temperatura de 25°C.⁵



El procés s'inicia amb la incorporació de la sal *Vacuum* en una tolva, des d'on és transportada mitjançant una cinta transportadora fins al saturador, per mesclar-se amb la salmorra esgotada d'uns 210 g/L procedent de la sortida dels electrolitzadors. Això permet assolir novament una concentració de saturació de 315 g/L. Per tal d'evitar la precipitació de la sal durant el procés, es redueix aquesta concentració mitjançant un *bypass* fins a uns 305 g/L aproximadament. El *bypass* consta d'un corrent de producte que es desvia de la principal per evitar un dany posterior.

4.1.2 Sistema de purificació

La vida útil de les membranes és determinada per les condicions de funcionament, qualitat i puresa de la salmorra alimentada als electrolitzadors. Les principals impureses presents en la sal són els cations calci, magnesi, estronci i bari. És important destacar que no només les impureses poden causar danys irreversibles a les membranes electrolítiques, sinó també la seva interacció, és a dir, la combinació sinèrgica entre elles.^{1 3 4 5 11 12}

Quan la concentració d'aquestes impureses supera els límits establerts, es produeix una disminució accelerada del rendiment de la cel·la donant com a resultat un major consum d'energia de forma irrecuperable. Un dels problemes més habituals associats a l'elevada presència d'impureses, és la reducció de la funcionalitat de la membrana de rebutjar anions, permeten el pas d'anions hidroxils del càtode a l'ànode i clorurs i altres impureses de l'ànode fins al càtode. També es pot produir l'obstrucció dels canals de la membrana que dificulten el transport de cations de sodi de l'ànode al càtode per equilibrar càrregues.^{1 4 5 11 12}

En aquest capítol, es discuteixen els processos utilitzats per portar la salmorra dins de les especificacions imposades per la tecnologia de membranes.

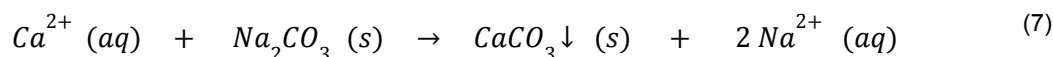
4.1.2.1 Tractament primari

L'objectiu del tractament primari consta en eliminar gran part dels contaminants, mitjançant un procés de precipitació química en dos reactors consecutius seguit d'una etapa de filtració. Els principals elements que han de ser eliminats rigorosament són els cations calci i magnesi, per evitar l'acumulació a nivells indesitjables. És fonamental tenir en compte els següents factors que poden influir en les reaccions^{4 11}:

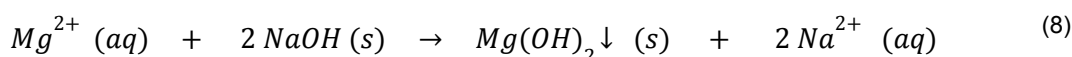
- o La velocitat de reacció. A temperatures elevades, s'incrementa la mida dels cristalls i la velocitat de sedimentació.
- o L'excés de reactius. Segons la llei de *Le Chatelier*, l'addició d'un excés de reactiu pot desplaçar la reacció cap a productes, formant els precipitants d'interès, per tal d'equilibrar la perturbació comesa.
- o Control de l'agitació. Els reactius químics han de ser barrejats completament amb la salmorra per garantir una reacció uniforme i la formació adequada de floculs. Una agitació excessiva pot provocar la fragmentació del flocul partícules més petites, donant lloc a temps de sedimentació llargs i una salmorra de baixa qualitat. Per aquest motiu, es recomana una agitació suau i preferiblement que el flux de salmorra sigui de dalt a baix.
- o Control del pH. Un control adient del pH, segons el producte a precipitar, permet la precipitació d'impureses de forma ràpida i controlada tenint en compte el producte de solubilitat corresponent.^{4 6 20}

Per poder eliminar els ions principals perjudicials, es duu a terme un procés de precipitació química en dos reactors, de la següent forma^{4 6 11 12}:

- En primer lloc, la salmorra s'introdueix en el primer reactor de purificació on s'afegeix carbonat de sodi. Es manté en agitació constant i deixant un temps de residència suficient, per arribar a l'equilibri de precipitació del calci en forma de carbonat de calci. Aquest primer reactor es troba a un pH lleugerament bàsic per no afectar a l'equilibri iònic de l'àcid carbònic.



- En segon lloc, la salmorra s'alimenta a un segon reactor de purificació, on es produeix la precipitació de l'hidròxid de magnesi. L'hidròxid magnèsic té tendència a precipitar en flòculs que serveixen per arrossegar la resta d'hidròxids metàl·lics. En cas d'agitar excessivament, els flòculs es poden trencar dificultant la decantació. Aquest segon reactor es troba a pH igual o superior a 10,5 per provocar la precipitació del metall.



- La resta de metalls precipiten de la mateixa forma. En funció del producte de solubilitat, precipitaran en forma de carbonats o hidròxids. Destacar l'ió alumini, el qual presenta un comportament amfòter i requereix mantenir un pH neutre, per aquest motiu no és fàcil la seva eliminació en aquesta etapa.⁷

Un cop precipiten el major nombre d'impureses, aquestes s'eliminen mitjançant un procés de filtració. La filtració es duu a terme en un filtre de mànigues amb teles filtrants. Aquestes teles poden estar fabricades amb PVDF (fluorur de polivinilidè), polímer el qual aporta condicions de resistència enfront compostos oxidants. Per una banda, el contingut de salmorra majoritàriament purificat continua el procés cap al tractament de purificació secundari, i per l'altra banda, els materials insolubles i les impureses separades per filtració es tracten com a residu.

4.1.2.2 Tractament secundari

Per l'ús de la tecnologia d'electròlisi amb membranes, resulta essencial purificar la salmorra a uns nivells més elevats que en altres tecnologies, amb la finalitat d'evitar el

deteriorament de les membranes de forma irreversible. És necessari un baix contingut d'ions alcalinoterris a nivells de ppb, els quals no ha estat possible eliminar-los mitjançant la precipitació química anterior. Per aquest motiu, es procedeix a una segona etapa de purificació.^{4 11 12}

L'objectiu principal d'aquest tractament de purificació secundari consisteix a eliminar la resta d'impureses mitjançant el pas per columnes d'intercanvi iònic, concretament utilitzant resines. Aquestes resines es defineixen com a intercanviadors d'ions, els recipients que les contenen estan formats per meitats: una part inferior de resina activa i una part superior de material inert per establir el llit de la resina. La salmorra es bombeja aproximadament a uns 70°C en aquest intercanviador catiònic amb resines que funcionen en sèrie. Quan l'intercanviador iònic líder s'esgota, es regenera amb àcid clorhídric i passa per un tractament de condicionament, mentre que el secundari assumeix la posició de primari.⁹

La capacitat d'intercanvi de les resines prové de la superfície, la qual està composta per resines d'àcid iminodiacètic (IDA). Aquestes resines estan formades per una matriu d'estirè-divinilbenzè que conté grups carboxilats de sodi units a grups d'iminodiacetat, com es pot observar a la figura 1. Aquests centres actius presenten una elevada selectivitat per ions de metalls alcalinoterris i, quan entren en contacte els cations de la salmorra, aquests queden retinguts pels centres negatius havent estat intercanviats pels sodis adjunts.^{8 9}

Una de les condicions necessàries per poder treballar amb aquests tipus de resines és que la solució de salmorra a tractar s'ajusti a valors de pH superiors a 9, amb l'objectiu d'ionitzar els grups carboxils i facilitar així la captura dels cations.^{8 9}

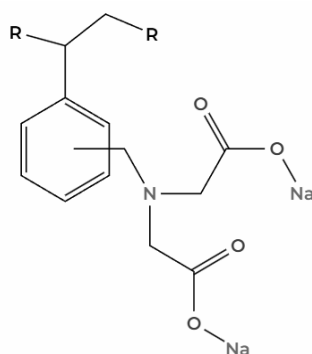


Figura 1. Àcid iminodiacètic, molècules resines d'intercanvi iònic

En la taula 2 consten les característiques del tipus de resina emprada^{8 9}:

PARÀMETRE	CONDICIONS D'OPERACIÓ
Condicions	2 columnes en el sistema, en servei una columna en sèrie i la segona en regeneració
Matriu	Estirè-divinilbenzè
Grup actiu de la matriu	Àcid Iminodiacètic
pH	8-11
Temperatura	60-80°C
Límit de Ca^{2+} i Mg^{2+}	Menor de 10 ppb
Capacitat d'operació	2,9 mEq/mL
Mida de partícula / resina	400 – 1250 μm

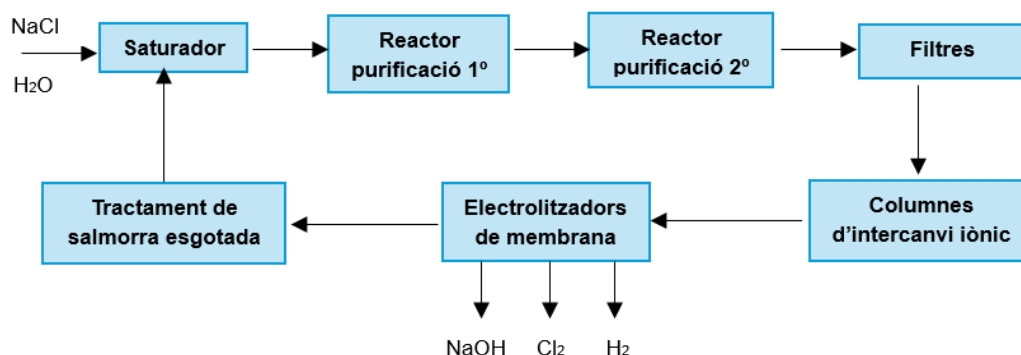
Taula 2. Característiques de les resines

Per tal de regenerar la columna i poder aprofitar-la contínuament de la mateixa forma, es fa un seguit de passos per netejar-la com es pot observar a la taula 3 ⁹:

OPERACIÓ	SOLUCIONS	CABAL	TEMPS
Desplaçament de salmorra (flux descendent)	aigua desmineralitzada	4 volum/h	60 - 90 min
Rentatge posterior (flux ascendent)	aigua desmineralitzada	-	30 min
Regeneració (flux descendent)	HCl 7,3%	4 volum/h	30 - 45 min
Rentatge (flux descendent)	aigua desmineralitzada	4 volum/h	60 min
Condicionament (flux ascendent)	NaOH 4%	4 volum/h	30 – 35 min
Rentatge (flux ascendent)	aigua desmineralitzada	4 volum/h	30 min

Taula 3. Tractament de regeneració de les resines

En el següent esquema 1 es representen les etapes del sistema de purificació descrites:



Esquema 1. Procés de purificació salmorra

Un cop la salmorra ha estat tractada amb el sistema de purificació, es garanteix que compleixen els límits de la taula 4 següent, establerts pel fabricant de la membrana, per tal de subministrar-la dins del procés d'electròlisi ¹⁰:

IMPURESA	LÍMIT	IMPURESA	LÍMIT
$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$	< 20 ppb	SO_4^{2-}	< 5 g/L
Sr^{2+}	< 100 ppb	SiO_2	< 5 ppm
I^-	< 100 ppb	Fe^{3+} (sense acidificació)	< 500 ppb
Al^{3+}	< 100 ppb	Fe^{3+} (amb acidificació)	< 50 ppb
NaClO_3	< 5 g/L	Ni^{2+}	< 10 ppb
Ba^{2+}	< 100 ppb	Sòlid en suspensió	< 0,5 mg/L

Taula 4. Valors límits d'impureses de la salmorra

Prèviament d'alimentar la salmorra a les cel·les electrolítiques, opcionalment es pot acidificar amb àcid clorhídric, ajustant el pH a valors inferiors a 6. Aquesta operació d'acidificació té com a objectiu neutralitzar la presència d'ions hidroxils i afavorir la descomposició dels ions carbonats en diòxid de carboni. Paral·lelament, es redueix la formació d'oxigen, hipoclorit i clorat, compostos generats per reaccions competitives dins la cel·la, amb la finalitat d'aconseguir una producció de clor gas d'alta puresa.^{5 12}

No obstant això, és fonamental controlar el grau d'acidificació, ja que una sobre acidificació pot afavorir la precipitació de ferro i alumini a l'interior de la membrana, o bé, pot revertir la hidròlisi dels grups carboxilats responsables de la selectivitat iònica a la membrana.¹²

4.1.3 L'electròlisi amb cel·les de membrana

La tecnologia amb electrolitzadors de membrana s'aplica a gran escala dins la indústria química per la producció de clor gas, hidròxid sòdic o potàssic i l'hidrogen, mitjançant l'electròlisi de la salmorra prèviament purificada, amb l'aportació de corrent elèctric.

A partir dels productes obtinguts, es fabriquen posteriorment altres productes essencials com l'hipoclorit sòdic, l'àcid clorhídric o el polímer policlorur de vinil (PVC). Aquests productes químics tenen un impacte considerable en diverses indústries, incloent-hi la manufactura de plàstics, productes farmacèutics, tèxtils i potabilització de l'aigua.

La tecnologia emprada amb cel·les de membrana ha evolucionat per ser més eficient i respectuosa amb la salut i el medi ambient, minimitzant l'ús d'energia i reduint les emissions.

4.1.3.1 Electrolitzadors

Els electrolitzadors són equips industrials formats per un conjunt de cel·les, on tenen lloc les reaccions anteriors. La planta de membranes de la fàbrica de Vila-seca I està constituïda per varis electrolitzadors bipolars de gap zero. Cada electrolitzador està configurat per les següents parts representades en la figura 2 ²¹:

- Unitats de premsa hidràulica per la compressió de les cel·les.
- Un conjunt de cel·les bipolars.
- 2 cel·les terminals d'ànode.
- 2 cel·les terminals de càtode.
- Un conjunt de membranes d'intercanvi iònic.
- 2 subcapçaleres d'entrada per alimentar l'anòlit i el catòlit.
- 2 subcapçaleres de sortida per recollir els productes de l'anòlit i el catòlit.
- Mànegues flexibles per la connexió de cada cel·la amb les subcapçaleres.
- 2 blocs col·lectors hidràulics que controlen la pressió.

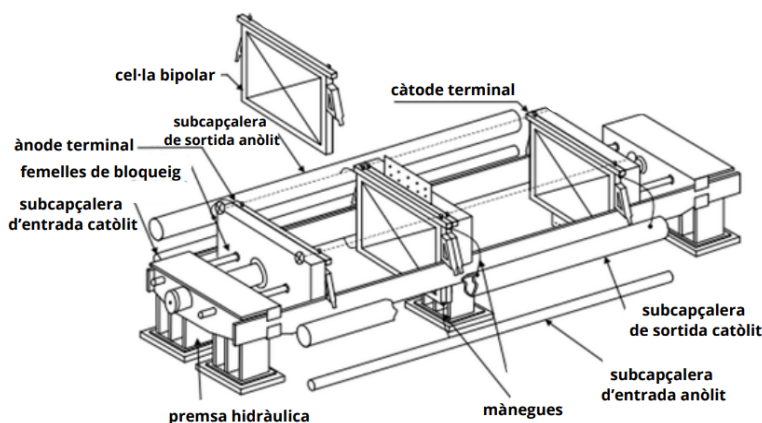


Figura 2. Parts principals de l'electrolitzador

Cada cel·la bipolar està separada pel compartiment anòlit i el compartiment catòlit, dividits per la membrana d'intercanvi iònic amb un *gap 0*, és a dir, amb el mínim espai de separació entre ells. Tots dos d'aquests compartiments es combinen amb una paret divisòria feta per una placa de titani.²¹

Els ànodes i càtodes estan soldats per punts a les costelles de cada compartiment. Cada compartiment té una entrada d'electròlit a la part inferior i una sortida de

gas/líquid a la part superior. Aquesta està connectada a les capçaleres d'entrada i sortida mitjançant mànegues.²¹

La funció de la premsa hidràulica és essencial en el sistema. Si la pressió es manté insuficient, l'electròlit pot escapar-se. En cas que la pressió sigui excessiva, la membrana i les juntes poden veure's malmeses. El cilindre hidràulic disposa d'un mecanisme de femella de bloqueig, amb l'objectiu de fixar el sistema. Aquest dispositiu de bloqueig té com a finalitat evitar una pressió excessiva sobre les membranes.²¹

A la figura 3 s'etiqueten diversos components descrits. La figura de la dreta mostra una vista frontal del marc de la cel·la. A la seva esquerra, es mostra una vista de la secció transversal de dos marcs cel·lulars amb la membrana entremig.²¹

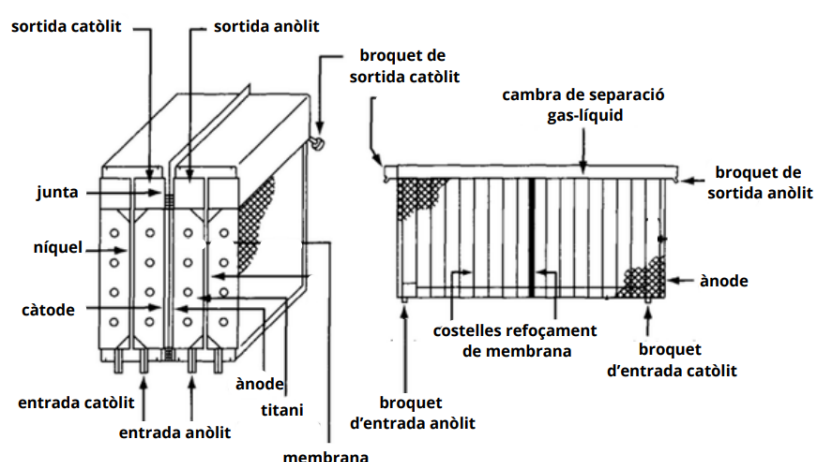


Figura 3. Components dels electrolitzadors en vista frontal i transversal

Els electrolitzadors de la fàbrica de Vila-seca I es classifiquen com a bipolars, classificació que fa referència a la seva configuració elèctrica entre les diferents cel·les. Els electrolitzadors estan formats per elements que corresponen a l'ànode, la membrana entremig i el càtode. En cas dels electrolitzadors bipolars, l'ànode d'una unitat de cel·la està connectat directament al càtode de la cel·la següent, fet que redueix la pèrdua de voltatge entre unitats. Les cel·les d'aquest tipus es col·loquen en sèrie, com s'observa a la figura 4, la qual cosa requereix una intensitat de baix corrent i un voltatge elevat. Donada aquesta configuració, el voltatge total d'un electrolitzador és la suma dels voltatges de totes les cel·les que el constitueixen.^{15 12}



Figura 4. Cel·les bipolars connectades en sèrie

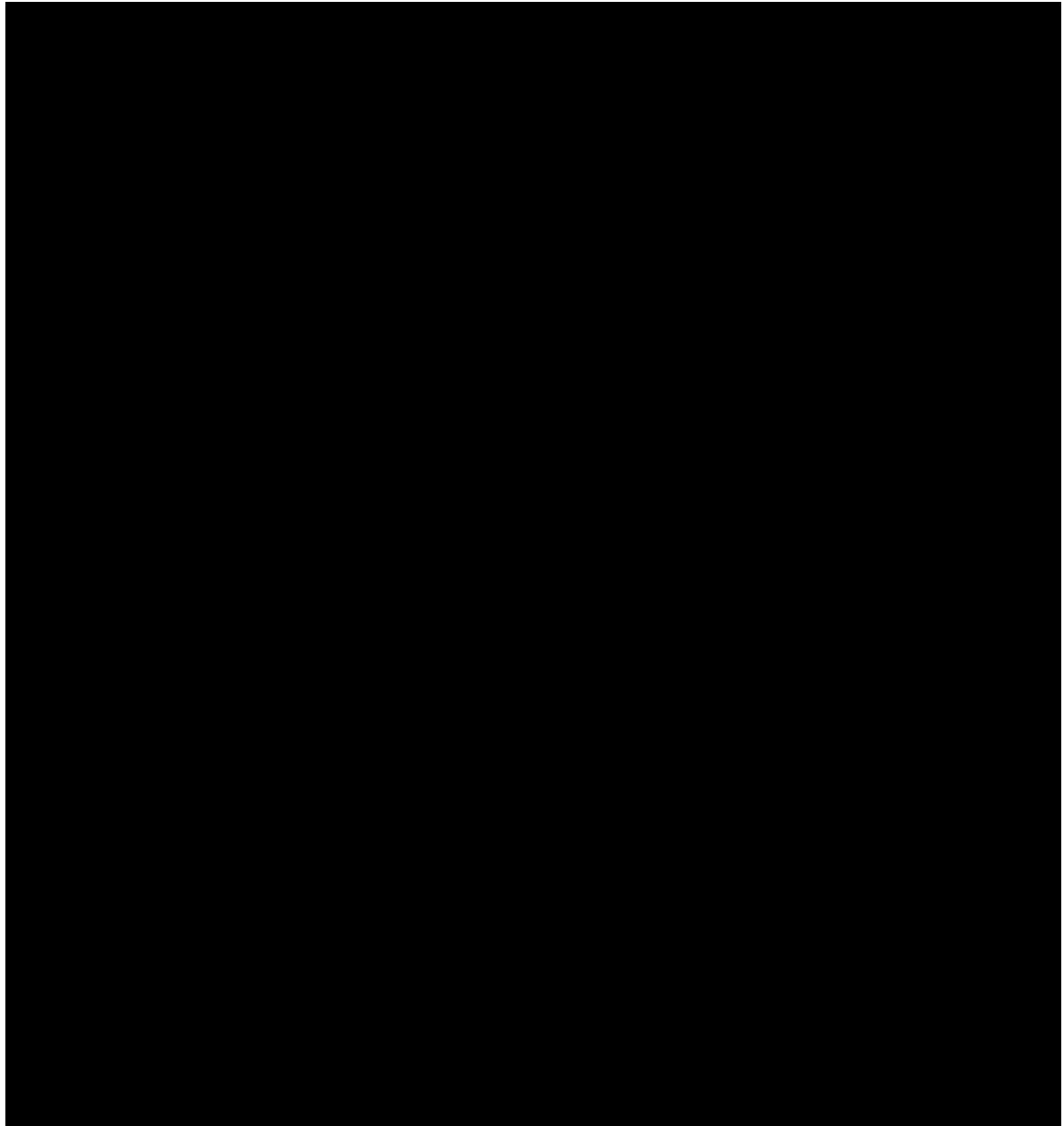
En les següents taules 5 i 6, es mostren les característiques de cada electrolitzador i les especificacions requerides per la salmorra d'entrada a aquests respectivament ^{10 14}:

Tipus de cel·la	Bipolar
Mida de cel·la	1,2 x 2,4 m
Àrea efectiva	2,7 m ²
Densitat de corrent màxima	6 kA / m ²
Corrent total màxim	16,2 kA

Taula 5. Característiques de cada electrolitzador

Concentració NaCl	305 ± 5 g/L
Temperatura	60 °C aprox.
pH	10,5 – 11,5
Pressió	Min. 3 bar g
Cabal	33 m ³ /h aprox.

Taula 6. Especificacions de la salmorra d'entrada als electrolitzadors



4.1.3.3 Ànode i càtode

Ànode

Les condicions imperants en el compartiment de l'ànode durant l'evolució del clor imposa requisits estrictes al material de l'ànode, incloent-hi:

- Estabilitat cap a l'oxidació electroquímica i atac químic d'altres compostos.
- Manteniment de la conductivitat de les capes superficials formades a potencials on es genera clor.
- Electrocatàlisi per aconseguir baixa sobretensió anòdica.

El platí, la magnetita i el carboni van ser els primers materials d'ànode emprats en la producció electrolítica del clor. El platí era car, l'ànode de magnetita va patir dificultats en la fabricació, fragilitat i pobres conductivitats i per últim el platí, tenia una vida curta, a més a més d'una contaminació del corrent de producte amb hidrocarburs clorats.

Els metalls del grup del platí són conductors elèctrics i estables a l'entorn anòlit. Per aquest motiu, després de diversos estudis fracassats, es va donar lloc al descobriment de $\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2$, recobriments basats en substrats de titani. Aquest tipus de recobriment és estable gràcies a la seva resistència a la degradació enfront del clor.

El rendiment de l'ànode depèn de la qualitat de la salmorra i dels paràmetres de funcionament. La contribució de l'ànode a la ineficiència de la cel·la, està directament relacionada amb les pèrdues derivades de la reacció secundària d'evolució d'oxigen i indirectament per formació de clorat.^{1 11 12}

Càtode

La reacció electroquímica principal del càtode a les cel·les de membrana és la producció d'hidrogen a partir de solucions alcalines.

Un dels principals èxits de la indústria cloro-alcalina a principis dels anys seixanta, va ser la introducció de càtodes metàl·lics. El canvi de càtodes revestits de carboni a metalls nobles, va donar lloc a un estalvi de tensió, una vida útil més llarga d'aquest i menor consum d'energia. Els càtodes fabricats amb base de níquel mostren excel·lent resistència a la corrosió en solucions a elevades temperatures, concentrades i alcalines.^{1 11 12}

4.1.3.4 Membranes d'intercanvi iònic

El tipus de membranes d'intercanvi iònic utilitzades a la fàbrica de Vila-seca I, corresponen a marques referencials. Aquestes membranes s'ubiquen separant l'ànode i el càtode de cada cel·la. La seva funció principal és permetre un transport selectiu d'ions de sodi hidratats entre compartiments, i paral·lelament, separar els productes generats a l'ànode dels del càtode.²

Les membranes són especialment sensibles a les alteracions químiques i físiques del procés, per aquest motiu, han de presentar una elevada resistència mecànica i una excel·lent estabilitat davant dels productes. L'eficiència de corrent, el voltatge de la

cel·la, i en conseqüència, el consum d'energia depenen en gran manera de la seva qualitat. La vida útil de les membranes és habitualment d'uns quatre anys.

Una membrana ideal d'intercanvi iònic ha de presentar les següents característiques:

- Elevada selectivitat pel transport d'ions sodi.
- Transport baixos d'ions clorur, hipoclorit, clorat i hidròxids.
- Baixa resistència elèctrica.
- Bones propietats mecàniques i estabilitat a llarg temps.

4.1.3.3.1 Composició i estructura

Les membranes estan exposades d'una banda, al clor, i de l'altra, a una solució d'hidròxid sòdic a elevada temperatura, cosa que exigeix una elevada estabilitat. Ateses aquestes severes condicions, les membranes estan constituïdes per dues capes de polímers perfluorats que contenen grups adjunts amb propietats d'intercanvi iònic. Una d'aquestes capes conté un polímer perfluorocarboxílic, adjacent al costat catiònic. L'altra capa està composta per un polímer perfluorosulfonat, localitzat al costat anòdic. A la següent figura 5, es pot observar cadascuna de les dues fases mencionades.^{1 11 12 15}

Els beneficis del polímer perfluorocarboxilat rau en l'elevada selectivitat pel transport d'ions sodi, evitant la migració d'anions. Paral·lelament, el polímer perfluorosulfonat garanteix una bona resistència mecànica i una elevada conductivitat elèctrica.^{1 5 11 12}

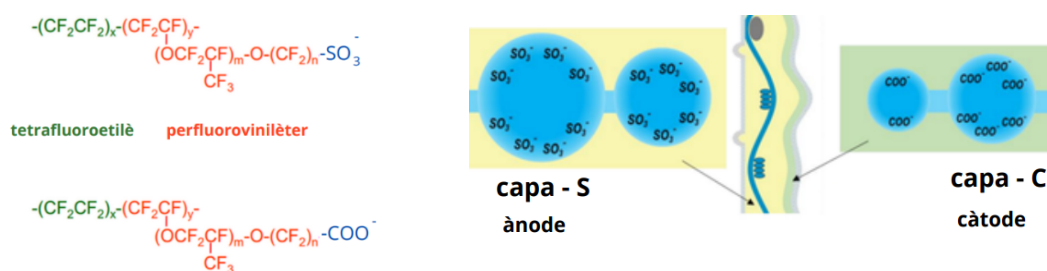


Figura 5. Composició de les dues fases que componen la membrana

Cal destacar que aquesta membrana mostra un rendiment superior quan els grups carboxilats es mostren en la forma aniònica, permeten la repulsió d'impureses. En cas de trobar-se en forma protonada, no funcionen adequadament com a membrana d'intercanvi iònic. Per aquesta raó, és fonamental mantenir un nivell d'acidesa en l'anòlit.^{12 16}

A més, és necessària una agitació vigorosa a l'anòlit per garantir el transport d'ions a través de la membrana, així com assegurar una superfície de membrana plana i rígida durant l'electròlisi. Qualsevol curvatura en la superfície pot generar estancament local de l'electròlit, deformant la seva distribució. Per assolir aquesta rigidesa, s'incorpora un teixit de fibres de polímer tetrafluoroetilè (PTFE), material estable per reforçar l'interior de la membrana.^{1 11}

En el disseny d'una cel·la de membrana, la reducció de la caiguda del voltatge a través de l'electròlit s'aconsegueix aproximant els elèctrodes. No obstant això, una separació massa petita pot incrementar el voltatge a causa de l'acumulació de bombolles de gas entre els elèctrodes i la membrana. Per tal d'evitar aquest fenomen, es recobreix ambdós costats de la membrana amb una capa fina d'un material inorgànic porós, millorant així la capacitat de la membrana per alliberar els gasos generats.¹¹ En la figura 6 es mostra de forma esquemàtica les parts descrites de la membrana ¹²:

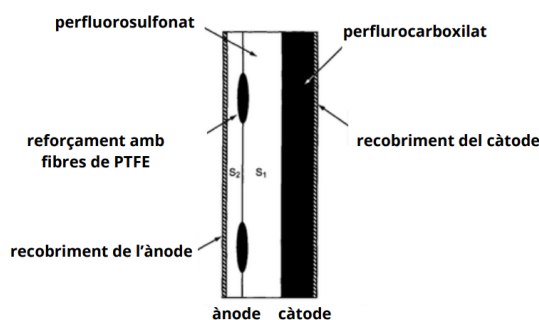


Figura 6. Parts de la membrana selectiva d'ions

4.1.3.3.2 Permeació selectiva d'ions

La característica desitjada de la membrana d'intercanvi catiónic és la capacitat de repel·lir anions i permetre només el transport de cations. El grau de selectivitat iònica de la membrana és determinat pel nombre de grups d'intercanvi i, per tant, per la concentració d'ions fixos que conté la membrana. Els ions de sodi hidratats des del compartiment anòlit es transfereixen a través de la membrana fins al compartiment catòlit, a causa de la seva afinitat amb la membrana degut a la seva selectivitat, mitjançant el camp elèctric.

La zona de la membrana formada per perfluorocarboxilat és responsable de la migració selectiva d'ions a través de la membrana. Els ions clorur i hidroxils tenen càrregues elèctriques negatives semblants a la dels grups carboxilats, de forma que són repulsats per aquesta resultant complicada travessar-la. En la figura 7 es pot observar la seva funció. Tot i això, la membrana té una permeabilitat residual

apreciable d'aquests anions, permeten un mínim pas. La permeabilitat de l'hidrogen, oxigen i clor gas a través de la membrana pot influir en la puresa dels productes.

A més a més, la membrana no és completament impermeable a l'aigua donant lloc al pas de l'ió sodi hidratat, de forma que es transfereix una part d'aigua des del compartiment anòlit fins al catòlit a causa de l'electroosmosi. La relació d'aigua respecte clorur de sodi és de 3,5 – 4,5 mols d'aigua per 1 mol d'ions de sodi, considerant-se l'esfera d'hidratació dels ions sodi que migren.¹¹

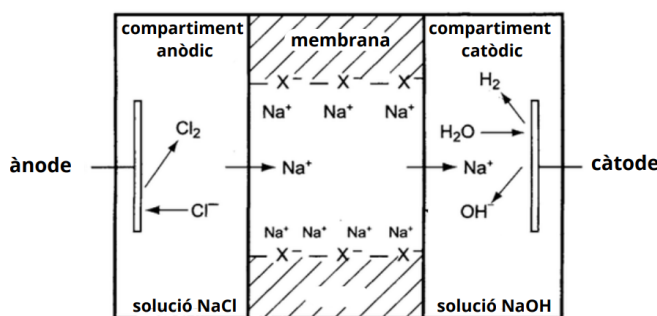


Figura 7. Representació de la funció de la membrana selectiva d'ions

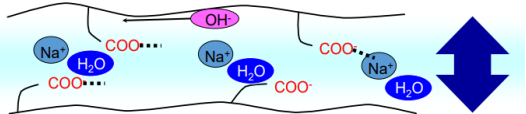
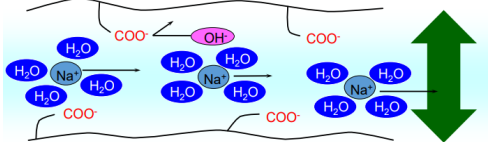
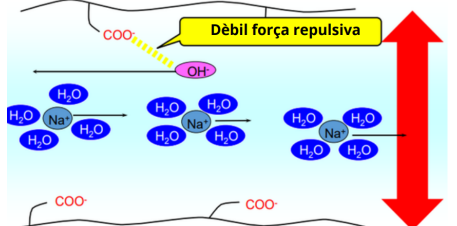
4.1.3.3.3 Mida dels canals de membrana

La mida del canal de la capa de carboxilat és un factor rellevant a considerar, ja que està estretament relacionada amb el pas d'impureses anióniques. La funció principal d'aquesta capa, és generar una repulsió de càrregues negatives entre els anions hidròxids i clorurs amb els grups carboxilats de l'estructura, impedit-ne així el pas cap als compartiments anòdic i catòdic respectivament. Aquesta acció contribueix a evitar els efectes negatius que es descriuen a continuació, mostrats en les taules 8 i 9^{17 19}:

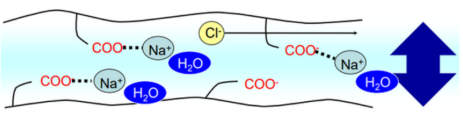
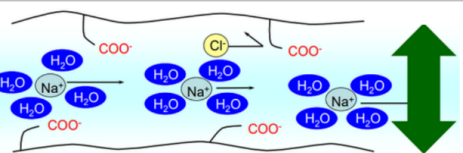
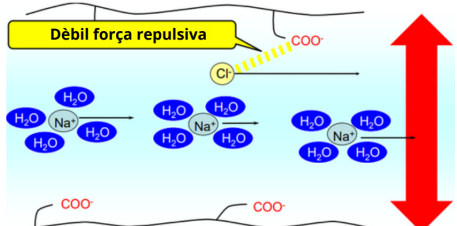
- Una mida reduïda del canal, en què els ions de sodi es trobin envoltats d'una quantitat menor d'aigua, assumint un estat deshidratat, comporta una major interacció d'aquests amb els grups carboxilats. En conseqüència, els ions hidròxids i clorurs passaran a través de la membrana amb menys impediments. Per una banda, el pas d'ions hidroxils al compartiment anòdic provoca una disminució de l'eficiència de corrent. Per altra banda, la presència d'ions clorurs al compartiment catòdic provoca que el producte de sosa càustica sigui de menor qualitat.
- Una mida excessiva del canal, suposa separació més gran entre els grups funcionals de la membrana, donant com a resultat una dèbil o nul·la repulsió entre els grups carboxilats de la capa carboxílica respecte als anions hidroxils i

clorurs, permeten el pas d'aquests últims. Això dona lloc als mateixos efectes descrits en el punt anterior.

- Una mida òptima del canal, assegura una hidratació adequada dels ions sodi, i alhora permeten que els anions hidroxils i clorurs siguin repel·lits de manera efectiva. En aquest escenari, tant l'eficiència del procés com la qualitat de la sosa càustica final serà significativament superior.

MIDA DEL CANAL	REPRESENTACIÓ	EFICIÈNCIA DE CORRENT
Mínima		Baixa
Òptima		Elevada
Màxima		Baixa

Taula 8. Representació de la mida del canal amb el pas d'anions hidroxils, relacionada amb l'eficiència de corrent

MIDA DEL CANAL	REPRESENTACIÓ	QUALITAT DE LA SOSA CÀUSTICA
Mínima		Baixa
Apropiada		Elevada
Màxima		Baixa

Taula 9. Representació de la mida del canal amb el pas d'anions clorurs, relacionada amb la qualitat de la sosa càustica

4.1.3.3.4 Problemes químics

Les membranes bicapes emprades en les cel·les de membrana presenten una certa propensió a deteriorar-se. Les formes més habituals de degradació són la formació de forats i les butllofes.

En primer lloc, es poden identificar les butllofes, també conegudes pel terme anglès *blisters*. Aquest tipus de defecte es manifesta com una protuberància a la superfície de la membrana. El motiu principal de la formació de butllofes és l'alteració en l'equilibri del transport d'aigua a través de les dues capes de la membrana, que provoca una acumulació d'aigua dins d'aquesta. Quan la força de la sal és baixa, es transporta més aigua a través de la capa de sulfonat, afavorint una acumulació de líquid a la membrana, ja que la capa de carboxilat no permet el pas de més aigua a causa del seu menor pes molecular¹¹. Aquest fenomen acaba generant una zona de pressió elevada, provocant la formació de la butllofa, tal com s'il·lustra a la figura 8^{11 18}:

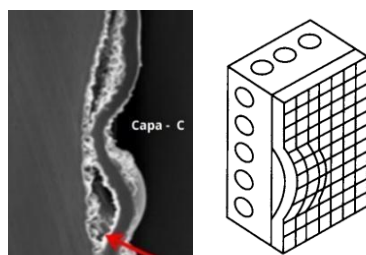


Figura 8. Simulació de butllofes en la membrana

Es poden classificar diferents tipus de butllofes en funció de la seva causa¹⁸:

- Butllofa de sal: resultat de la precipitació de clorur de sodi cristal·litzat en la capa carboxílica, i a la interfície amb la capa sulfònica, a causa del clor gas estancat.
- Butllofa d'aigua: ampolla formada per aigua, originada per l'acumulació de líquid, deguda a la pressió elevada a la interfície entre les capes C i S, juntament amb una baixa concentració de clorur sòdic a la salmorra, la qual incrementa la densitat de corrent.
- Acidesa anòlit: sorgeix quan l'acidesa de l'anòlit és elevada. Quan el pH de l'anòlit és inferior a 2, la capa de carboxilats es protona en forma d'àcid. Aquest fet augmenta la tensió i la pressió interna formant butllofes a la capa de carboxilat.

- Butllofa causada per la instal·lació inversa: En cas d'implementar el corrent de forma contrària per culpa de la inversa col·locació de les membranes, hi ha un desequilibri del transport de materials. Aquest estrenyiment del flux provoca l'acumulació de materials a la interfície S i C.
- Butllofa d'impureses: Provocada per la precipitació d'impureses en la interfície S i C.

En segon lloc, es troben els forats generats a les zones perimetrals de la membrana, tal com es mostra en la figura 9. Aquests es produeixen quan cristal·litza el clorur de sodi de la salmorra dins la membrana. El clor reacciona amb anions hidròxid formant ió hipoclorit, compost el qual és inestable i acaba formant ions clorur. Aquest anió reacciona amb els sodis cristal·litzant, en cas que la concentració superi la solubilitat de la sal. També poden formar-se a causa de fluctuacions excessives de pressió diferencial o per la precipitació d'impureses, debilitant la membrana.^{11 18}

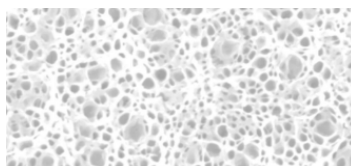


Figura 9. Simulació de forats en la membrana

Per tal de detectar els danys esmentats en les membranes provocant fugues de determinada magnitud, es duen a terme dos tests:

- El test ràpid consisteix a pressuritzar una banda de l'electrolitzador. Mitjançant un monòmetre es mesura la pressió de l'altra banda. En cas que la pressió en disminueixi d'un determinat valor en un determinat temps, vol dir que hi hauria una fuga considerable en alguna membrana, o varies fuites petites en diferents membranes.
- Un cop s'ha detectat una fuga general a l'electrolitzador, es fa el test de bombolla per detectar la membrana malmesa. Consisteix a pressuritzar el catòlit, i mantenir l'anòlit buit. Seguidament, es recobreixen les sortides amb sabó i aigua i es fa passar nitrogen gas per l'electrolitzador. En cas que es generi una bombolla amb un cabal superior a un determinat valor, hi hauria una fuga considerable en la membrana testejada.

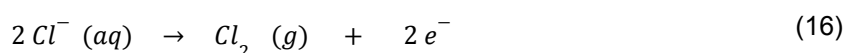
4.1.3.5 Procés d'electròlisi

El següent apartat presenta una visió més específica dels passos de processament clor-àlcali amb tecnologia de membranes. El procés d'electròlisi es pot dividir en les següents seccions:

Circulació de l'anòlit

La salmorra purificada és alimentada a la subcapçalera d'entrada de l'anòlit de cada electrolitzador mitjançant una bomba i posteriorment, se subministra a cada compartiment d'anòlit a través de *tubings*, mànegues flexibles de plàstic.

A continuació, la salmorra purificada s'electrolitza en aquest compartiment. D'una banda, els clorurs s'oxiden en l'ànode perdent electrons, generant clor gas. Per l'altra banda, els ions sodi hidratats es transfereixen al compartiment catòdic a través de la membrana selectiva.

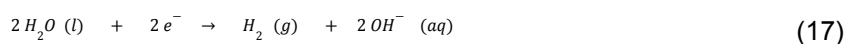


La barreja final de clor gasós i de salmorra esgotada en aquest compartiment anòdic, surt a través de les mànegues i arriba a la subcapçalera de sortida. La mescla se separa per gravetat mitjançant l'estat físic de cada producte. Per una banda, el clor gas s'allibera per la part superior i, per l'altra banda, la salmorra esgotada aproximadament a uns 205 g/L en estat líquid surt per la part inferior de la subcapçalera de sortida.²¹

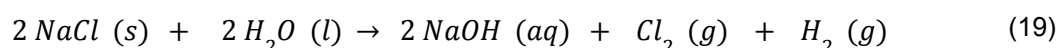
Circulació del catòlit

L'hidròxid sòdic a una concentració de 30% en pes s'alimenta a la subcapçalera d'entrada de cada electrolitzador a través d'una bomba. Posteriorment, se subministra a cada compartiment catòdic mitjançant mànegues d'entrada.

Durant el procés d'electròlisi, l'aigua es redueix mitjançant els electrons proporcionats pel corrent electrolític, obtenint hidrogen gas i ions hidroxils en el compartiment del càtode. Aquests anions es combinen amb els cations sodi que han passat a través de la membrana produint la sosa càustica i augmentant la concentració d'aquesta al catòlit.²¹

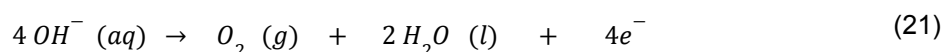
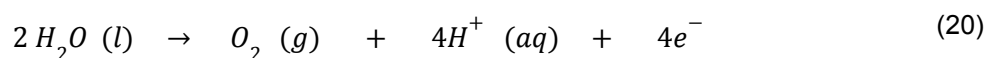


Aquesta barreja de productes es descarrega a través de mànegues cap a la subcapçalera de sortida. De la mateixa manera que anteriorment, l'hidrogen en estat gas s'allibera pel compartiment superior, i la sosa càustica en estat líquid al 32%, surt pel compartiment inferior. La reacció global del procés d'electròlisi consta de ²¹:

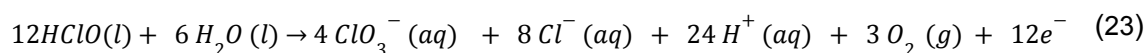
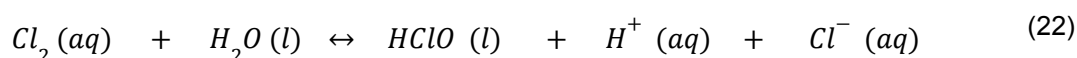


Durant l'electròlisi, cal destacar que es poden produir reaccions secundàries que provoquen pèrdua d'eficiència. Per tal de reprimir-les, es redueix el valor de pH de la salmorra d'entrada dels electrolitzadors amb àcid clorhídric, tal com s'ha comentat en l'anterior apartat.^{5 12}

- A l'ànode es produeix l'oxidació de l'aigua a oxigen, i la reacció inversa a la formació d'àcid hipoclorós a clorat de la següent forma ^{5 12}:



- A l'ànode també es pot produir l'oxidació de l'àcid hipoclorós a clorat. Aquest àcid hipoclorós es forma per la dismutació del clor a l'aigua ^{5 12}:



Finalment, s'obtenen els productes següents del procés d'electròlisi. En les taules 10, 11, 12 i 13 es mostren les condicions de sortida de cada producte ¹⁴:

Sosa càustica	
[NaOH]	32 ± 1 % en pes
Contingut NaCl	20 ppm
Temperatura	80 – 87 °C

Taula 10. Condicions de sortida de l'electrolitzador de la sosa càustica

Clor gas	
Puresa	98,7 % en volum
Contingut O ₂	1,3 % en volum
Temperatura	85 °C
Contingut H ₂ O	Saturat
Pressió	200 mbar g

Taula 11. Condicions de sortida de l'electrolitzador del clor gas

Hidrogen gas	
Puresa	99,9 % en volum
Contingut O ₂	0,03 % en volum
Temperatura	80 – 87 °C
Contingut H ₂ O	Saturat
Pressió	240 mbar g

Taula 12. Condicions de sortida de l'electrolitzador de l'hidrogen

Salmorra esgotada	
[NaCl]	205 ± 5 g/L (a 15°C)
Temperatura	85 °C
pH	4 – 4,5
SO ₄	6,5 g/L aprox.
Cabal	25 m ³ /h aprox.

Taula 13. Condicions de sortida de la salmorra esgotada

4.1.4 Procediments d'obtenció de productes

Les següents seccions aborden el processament dels productes derivats de l'electròlisi de la fàbrica de Vila-seca I, els quals requereixen ser tractats per tal de donar-los diferents finalitats.

4.1.4.1 Sosa càustica

La sosa càustica es comercialitza tant en forma de solució al 32%, 50% i com en estat sòlid amb una puresa del 99,9%.

L'hidròxid de sodi s'obté dels electrolitzadors a una concentració del 32%, i a continuació, se sotmet a un procés d'evaporació per augmentar la concentració fins al 50%. Aquest procediment es realitza a la planta d'evaporació de la sosa, la qual disposa de tres evaporadors, operant a diferents pressions augmentant progressivament la concentració. L'últim evaporador treballa en condicions de buit reduint significativament la temperatura d'ebullició.

Per a l'obtenció de l'hidròxid sòdic en forma de perles amb una concentració del 99,9%, es fa mitjançant sals tèrmiques en un procés evaporatiu de dos efectes. Aquestes sals s'utilitzen per escalfar i concentrar la sosa evaporant l'aigua fins a assolir la concentració desitjada. Aquest procés es representa en l'esquema 2 que es mostra a continuació.^{2 11}



Esquema 2. Processos per concentrar la sosa càustica

4.1.4.2 Clor

El processament complet del clor gas requereix diverses etapes de refredament, assecat, compressió, liquació i gasificació. L'ús dels dos últims processos depèn del grau desitjat de puresa del clor. El clor gas procedent dels electrolitzadors es troba a elevada temperatura, saturat d'aigua i altres impureses com oxigen, hidrogen, diòxid de carboni i altres gasos.

El clor és un material notòriament corrosiu, especialment en presència d'humitat. Per aquest motiu, la selecció acurada de materials de construcció és molt important en el processament del clor, i en general hi ha una distinció entre el clor sec i el clor humit. La majoria dels metalls són resistents al clor sec, l'acer al carboni és el material que s'utilitza habitualment per aquestes condicions. Respecte al clor humit, ataca els materials metàl·lics més comuns, amb l'excepció d'alguns metalls com el tàntal i el titani, sent aquest últim una opció de referència a les plantes clor-àlcali.

Durant el primer procés de refredament, el gas es divideix en dues etapes per reduir gradualment la seva temperatura i el seu contingut d'humitat. La primera etapa de refredament es realitza en intercanviadors de calor, on el gas es refreda de 90 a 40°C, eliminant fins al 90% de calor aproximadament i el contingut en aigua. Addicionalment,

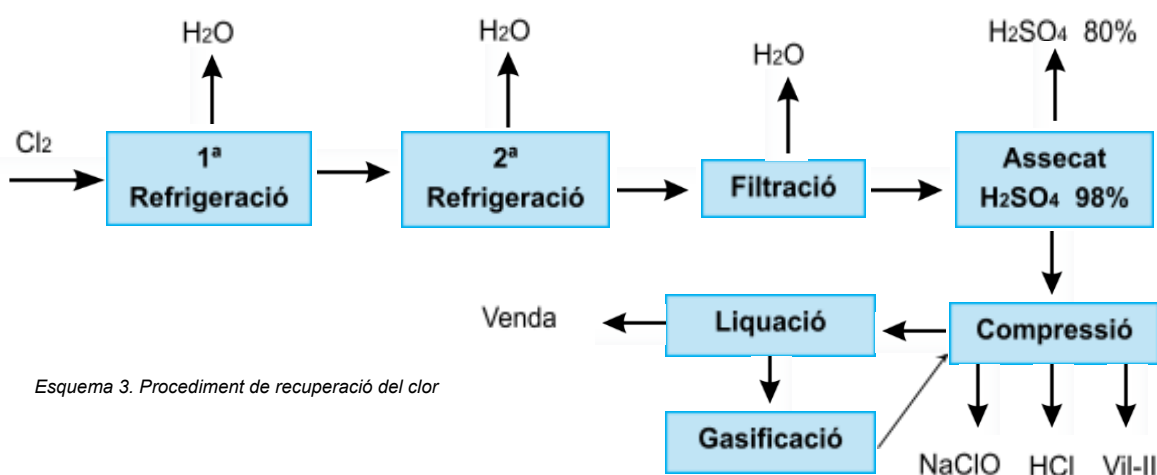
s'inclou una segona etapa de refredament, reduint el gas al voltant dels 15°C, eliminant la resta de calor i reduint significativament la humitat del clor. No es recomana una temperatura del gas inferior als 13°C, a causa de la formació d'hidrats de clor els quals poden obstruir les canonades i elements filtrants.

Un cop refredat, el clor gas passa per un procés de filtració. El gas refrigerat i saturat de vapor d'aigua conté boira de salmorra restant que s'ha d'eliminar per evitar la formació de sulfat de sodi, durant l'asseccament de clor posterior amb àcid sulfúric. El gas es filtra a través d'elements de llana de vidre o similars, resistents al clor. S'afegeix aigua per aconseguir la saturació constant del gas amb el vapor d'aigua. Les partícules es posen en contacte formant pel·lícules líquides en les fibres del llit, i es drenen per baix per gravetat.

A continuació, el clor continua estant humit. Per tant, el següent pas és l'asseccament amb contacte directe a contracorrent del gas amb àcid sulfúric concentrat al 98%, en tres torres d'absorció que funcionen en sèrie. Aquest procés permet reduir el contingut d'humitat del clor mitjançant la forta acció dessecant. Es requereix un intercanviador de calor, ja que tracta d'una reacció molt exotèrmica.

Posteriorment, el gas segueix un procés de compressió abans del seu ús, ja sigui per a la producció d'àcid clorhídric, hipoclorit, o bé, a la fàbrica de Vila-seca II per a la producció de PVC. Aquesta etapa es realitza mitjançant compressors d'anell líquid amb àcid sulfúric. Per a la separació final de l'àcid del gas es disposa de diferents equips per retenir les boires de sulfúric.

En cas de necessitat d'emmagatzemar o purificar més el clor, aquest se sotmet a un procés de liquació. El propòsit de la liquèfacció és condensar la major part del gas amb una combinació d'augment de pressió i reducció de temperatura. A l'esquema 3 adjunt, es mostren els processos de manipulació del clor.^{1 5 11 12 22}



Esquema 3. Procediment de recuperació del clor

4.1.4.3 Hidrogen

L'hidrogen electrolític presenta una puresa elevada, suficient per a la majoria d'aplicacions. Aquest gas és sotmès a un procés de refredament amb l'objectiu d'eliminar el vapor d'aigua, hidròxid de sodi i la sal present. El refredament de l'hidrogen es duu a terme en intercanviadors de calor. Fruit de reduir la temperatura, es condensa la major part d'aigua que conté l'hidrogen.

El gas s'emmagatzema en un gasòmetre. Es tracta d'un equip d'emmagatzematge a pressió constant i volum variable. Aquest tanc conté aigua fins a la meitat, de forma que l'hidrogen s'emmagatzema a la part superior del tanc. A la part superior es troba una campana amb uns pesos determinats, de manera que aquest sostre s'eleva o baixa mantenint la pressió determinada. Aquest recipient està integrat en el sistema per minimitzar les fluctuacions de pressió de l'hidrogen. El gasòmetre es manté sempre pressuritzat per evitar entrada d'aire.

L'hidrogen s'utilitza principalment com a reactiu per produir àcid clorhídric o com a combustible en substitució del gas natural.^{5 11 12}

Els passos de processament implicats en el tractament d'hidrogen de les cel·les electrolítiques es mostren en l'esquema 4.



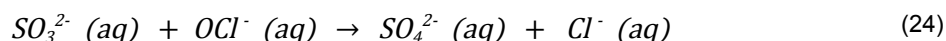
Esquema 4. Procediment de recuperació de l'hidrogen

4.1.4.4 Salmora esgotada

Al procés clor-àlcali, la salmorra esgotada que surt de les cel·les electrolítiques es tracta i es recicla, constituint així un sistema tancat.

Aquesta salmorra es troba físicament saturada amb clor i productes clorats. Aquests valors de clor en la salmorra podria portar diferents problemes de procés en la saturació i en les resines de purificació. Aquestes resines no resisteixen productes oxidants com el clor, per la qual cosa la salmorra ha de ser totalment declorada. Inicialment, es realitza un procés de decloració física mitjançant buit, temperatura i acidificació fins a un pH aproximat de 2-2,5.¹

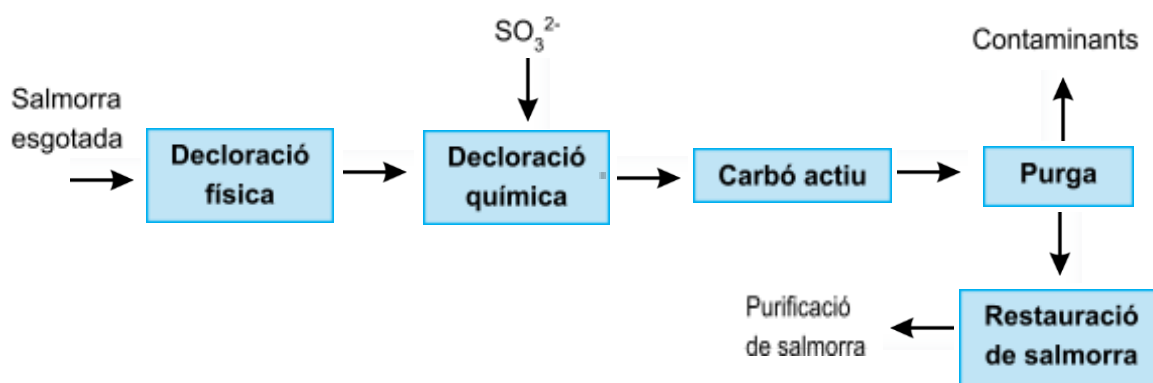
A la sortida de la decloració física, encara hi ha valors de clor que no són admissibles pel procés. Això fa necessària una segona etapa de decloració anomenada decloració química. La completa decloració s'aconsegueix mitjançant agents reductors i l'addició d'hidròxid de sodi per tal d'incrementar el pH, i permetre eliminar el clor lliure. L'agent reductor emprat pot ser sulfit, aigua oxigenada o altres reactius reductors. Per una banda, el sulfit s'oxida a sulfat, i per altra banda, l'hipoclorit es redueix fins a clorur seguint la reacció¹:



Posteriorment, la salmorra esgotada és dirigida cap a un tanc que conté carbó actiu, on en cas que hi hagués encara clor lliure, es produiria una quimiosorció d'aquest. Normalment, aquests equips no actuen i tracten d'equips de seguretat per garantir l'eliminació total del clor de la salmorra.

Seguidament, la salmorra ha de sotmetre's a una etapa d'eliminació de sulfats i altres impureses, per evitar-ne l'acumulació per sobre dels límits especificats. Hi ha diferents processos per eliminar aquestes impureses. Al procés estudiat, aquest pas es duu a terme mitjançant un sistema de purga. Així doncs, en el tractament global de la salmorra, s'aconsegueix eliminar el clor lliure residual, a més de traces de components afegits per la sal o generats en l'electròlisi^{11 12}. A l'esquema 5 adjunt es descriu el procés descrit.

Finalment, per tal de reincorporar la salmorra al procés, aquesta s'ha de resaturar utilitzant sal sòlida per arribar a valors pròxims de 305 g/L, per subministrar-la novament al procés.



Esquema 5. Procediment de recuperació de la salmorra esgotada

4.1.6 Alternativa tecnològica

Les oportunitats per millorar la indústria química són rellevants i es basen en la modernització de processos de producció, així com l'adaptació a tecnologies més eficients. Aquest capítol descriu una tècnica específica, juntament amb el seguiment associat, considerant el seu potencial per aconseguir un nivell de protecció ambiental i de salut.

4.1.6.1 Tècnica de diafragma sense amiant

L'objectiu de la tecnologia de diafragma sense amiant és eliminar completament les emissions d'aquest material i els seus residus. La indústria ha dut a terme una àmplia investigació i desenvolupament amb la finalitat de substituir l'amiant per altres materials més segurs. Aquest sistema es compon d'un ànode i un càtode separats per un diafragma fabricat amb fibres de politetrafluoroetilè (PTFE) i òxids metàl·lics.

A la dècada de 1970, va aparèixer al mercat el politetrafluoroetilè (PTFE), un polímer que presenta propietats superiors pel que fa a l'estabilitat contra el clor, la sosa i altres productes químics. A causa d'aquestes característiques, el PTFE es va considerar una alternativa ideal front l'amiant, especialment en sectors on requereix una operació eficient i baix consum energètic. A partir de l'any 2011, es van aplicar els diafragmes sense amiant a escala industrial, principalment a la Unió Europea.¹¹

El procés de preparació del diafragma comença amb la col·locació d'una malla de niló sobre el càtode, que posteriorment és submergit amb una suspensió de fibres de PTFE. Aquesta suspensió se sotmet a una aspiració al buit i les fibres es dipositen a la malla de niló com es pot observar a la figura 10. Posteriorment, el càtode és tractat amb un assecatge i enduriment progressiu a uns 350°C, en el qual en aquesta temperatura les fibres de PTFE es fonen a la superfície adherint-se. Un cop refredat, l'ànode es col·loca sobre el càtode. El disseny es basa en un ànode expansible, que dona lloc a un buit final d'1mm aproximadament, reduint el consum d'electricitat.¹²



Figura 10. Diafragma de PTFE

Esquemàticament, el diafragma es compon de:

- Capa base: conté fibres de PTFE que formen la base. A més, conté microfibrilles de PTFE que proporcionen la porositat adequada. Per acabar, les resines d'intercanvi iònic perfluorades retenen i preserven la humitat de la base de PTFE.
- Capa superior: formada per partícules inorgàniques amb òxids metàl·lics, proporciona permeabilitat i uniformitat.
- Dopant: formen una capa de gel per millorar el rendiment.¹²

Els beneficis ambientals que comporta serien:

- Prevenció d'emissions d'amiant.
- Reducció del consum elèctric.
- Prevenció de generació de residus d'amiant.¹²

Els diafragmes sense amiant han demostrat una sèrie d'avantatges respecte als d'amiant en el procés cloro-àlcali:

- Vida útil de cinc anys, mentre que els d'amiant rondava els 200-500 dies.
- Estabilitat per carregar variacions i interrupcions.
- Estalvi energètic.
- Estalvi econòmic, reducció de costos relacionats amb el seu manteniment i canvi.
- Compliment de la legislació ambiental, seguretat i salut laboral.¹²

4.2 PART EXPERIMENTAL

La membrana selectiva d'ions de les cel·les electrolítiques, són un dels components clau en l'electròlisi de la salmorra. Com s'ha comentat al llarg de l'informe, consta d'una membrana selectiva d'ions de sodi hidratats i rebutja el pas d'anions d'un compartiment a l'altre, gràcies a la química de les seves molècules adjuntes. Amb aquesta part experimental es vol caracteritzar el transport d'alguns ions a través de la

membrana, per a determinades condicions de procés. Aquest transport d'alguns anions afecta a la qualitat de l'hidròxid sòdic resultant.

El segon bloc d'aquest capítol consisteix a determinar experimentalment la quantitat d'anions clorurs, clorats i sulfats en mostres de sosa càustica de 50%. Aquesta sosa càustica s'ha sotmès a un procés d'evaporació i s'ha extret de dos tancs diferents. Per dur a terme aquestes determinacions, s'ha emprat diferents tècniques analítiques per cadascun dels anions.

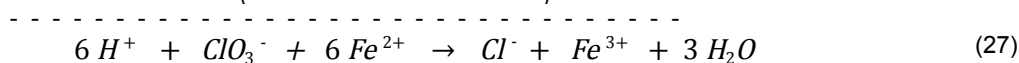
Determinació ions clorurs

La determinació d'ions clorurs en sosa càustica s'ha realitzat mitjançant la tècnica de potenciometria, emprant un elèctrode de treball de plata i un elèctrode de referència de plata/clorur de plata.

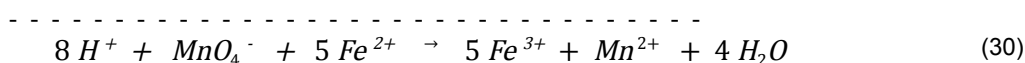
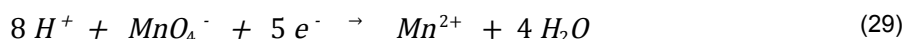
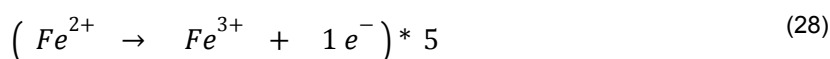
Es basa en una valoració automàtica dels clorurs amb nitrat de plata en un medi àcid, darrere la neutralització de la sosa càustica amb àcid nítric. La solubilitat del clorur de plata és molt petita i es produeix la precipitació de la sal. El punt final de la valoració es proporciona mitjançant el canvi brusc de senyal obtingut en desaparèixer clorur soluble del sistema.

Determinació ions clorat

La determinació d'ions clorats en sosa càustica es basa mitjançant una valoració redox per retrocés. L'addició de sulfat ferrós a una solució amb clorats produeix l'oxidació de Fe^{2+} a Fe^{3+} , com es mostra a la següent reacció:



La quantitat de clorat present es podrà deduir en valorar el sulfat ferrós en excés, romanent en la dissolució, amb permanganat potàssic seguint la reacció següent:



Determinació ions sulfats

La determinació d'anions sulfats en sosa càustica, la qual ha estat neutralitzada amb àcid nítric concentrat i portada a una matriu salina per poder ser detectats mitjançant l'espectrometria de plasma acoblat (ICP). En aquestes condicions, els anions dissolts són susceptibles d'identificar-se i quantificar-se espectrofotomètricament. Per aquesta anàlisi s'ha emprat dues mostres de sosa càustica del 50%, extretes de dos tancs diferents. Per tal d'optimitzar el mètode, es va dur a terme un mètode de calibratge exclusivament de sulfats i calcular així el límit de detecció al qual pot arribar.

A més a més, destacar que cadascuna de les mostres a analitzar s'ha elaborat amb un mínim de tres anàlisis per tal d'assegurar precisió i reproductibilitat.

4.2.1 Contingut d'anions en sosa càustica 50%

Els resultats experimentals de la determinació d'ions clorurs, clorats i sulfats en sosa càustica del 50%, extreta del procés d'electròlisi de la salmorra seguida d'un procés d'evaporació, han estat els següents.

En primer lloc, la tècnica de potenciometria directa mitjançant una valoració automàtica ha permès extreure les següents concentracions de clorurs adjuntes en la següent taula 14. Les anàlisis s'han dut a terme per triplicat i s'ha fet la mitjana aritmètica.

Mostra	Clorurs (ppm)
Sosa càustica 50%	28,50
Sosa càustica 50%	32,00

Taula 14. Resultats experimentals de clorurs en sosa càustica

En segon lloc, en la determinació de clorats mitjançant una valoració per retrocés no es van obtenir els resultats esperats. Tot i estandarditzar les solucions, i comprovar el mètode amb la solució d'1g/L de NaClO_3 , es va extreure valors propers als 200 ppm a les mostres de sosa càustica del 50%. A la mostra dopada amb 500 ppm en contenia menor quantitat. Aquests valors són molt elevats en comparació amb les mostres analitzades amb cromatografia a Sabiñánigo, per aquest motiu es va arribar a la conclusió que les mostres analitzades no estaven correctament condicionades. Aquests valors es poden visualitzar a la taula 15.

Mostra	Clorats	Clorats
	Vila-seca I (ppm)	Sabiñánigo (ppm)
Sosa càustica 50%	182,01	19,40
Sosa càustica 50%	-	16,40
Sosa càustica 50% + 500 ppm NaClO ₃ ,	-136,92	-

Taula 15. Resultats experimentals de clorats en sosa càustica

En tercer lloc, la determinació de sulfats mitjançant l'espectrometria de plasma acoblat s'ha permès obtenir la concentració adjunta en la taula 16. Ambdues anàlisis s'ha emprat una longitud d'ona de 181,972, la qual comporta a una de les més intenses d'aquest anió i la que no té al voltant cap més d'altres ions d'igual intensitat.

Mostra	Sulfats (ppm)
Sosa càustica 50%	6,54
Sosa càustica 50%	5,98

Taula 16. Resultats experimentals de sulfats en sosa càustica

Els valors obtinguts experimentalment indiquen que el procés d'electròlisi no correspon a un sistema ideal, ja que permet el pas d'una mínima quantitat d'anions a través de la membrana selectiva d'ions. A la següent taula 17 es mostra una comparativa dels anions entre el compartiment anòdic un cop entren al compartiment anòdic i el compartiment catòdic el qual s'ha fet la mitja dels valors extrets experimentalment. Es pot observar com aquesta transferència d'anions és petita i no afecta a la qualitat del producte de sosa càustica.¹⁰

Compartiment anòdic (ppm)			Compartiment catòdic (ppm)		
Cl ⁻	ClO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	ClO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
185.000	< 5.000	< 5.000	30,25	17,90	6,26

Taula 17. Comparativa resultats d'anions en els compartiments

D'una banda, els ions clorurs es formen en el compartiment de l'ànode durant el procés d'electròlisi del clorur de sodi. Una part important d'aquests ions clorurs s'oxiden a l'ànode, donant lloc a la formació de clor gas. No obstant això, una fracció molt petita d'aquests anions pot travessar la membrana i desplaçar-se cap al compartiment catòdic, on es genera l'hidròxid sòdic final. En aquestes circumstàncies, el rendiment de la membrana és inferior al cent per cent.

D'altra banda, els ions clorats es formen mitjançant reaccions secundàries. El clor gas reacciona amb l'aigua formant àcid hipoclorós, que pot oxidar-se fins a formar clorat al compartiment anòdic. De manera similar als ions clorur, a causa del baix rendiment de la membrana, aquests anions aconseguixen travessar-la i arribar al compartiment catòdic on es barreja amb el producte d'hidròxid sòdic.

Finalment, l'anió sulfat prové principalment de la sal emprada. Una part d'aquests sulfats precipita durant l'etapa de tractament primari de purificació, concretament en el procés d'eliminació de cations metàl·lics. Altres sulfats es formen i es mantenen dissolts en les reaccions que tenen lloc durant aquesta fase. A continuació, les columnes d'intercanvi catiònic no estan dissenyades per retenir anions, i per tant, aquests poden incorporar-se al procés electrolític. Un cop a l'interior de la cel·la, i a causa del baix rendiment de la membrana, aquests anions poden ser transportats fins al compartiment catòdic juntament amb l'hidròxid de sodi.

Per una banda, aquesta presència pot ser causada per diversos paràmetres associats als electrolitzadors, membranes o cel·les electrolítiques, provocant que la sosa càustica obtinguda com a producte final presenti una qualitat inferior. Un dels factors principals que provoca el pas d'aquests anions és el rendiment de la membrana. Les membranes són molt sensibles i susceptibles a patir danys fàcilment. Algunes formes de dany físic, poden derivar-se de la precipitació d'impureses provinents de la salmorra. Aquestes precipitacions poden generar ampolles i perforacions en la membrana, permeten així el pas d'ions no desitjats entre compartiments de la cel·la electrolítica. Altres condicions que poden comportar un baix rendiment de la membrana són les situacions en què els grups iònics adjacents a aquesta no generen una repulsió suficient per impedir el pas d'anions entre compartiments.

Per altra banda, els anions són transportats del compartiment anòdic al catòdic mitjançant processos de difusió i flux electroosmòtic. El transport a través de la membrana està influenciat per diversos factors, entre els quals destaca la força impulsora, determinada per la diferència de potencial químic entre l'anòlit i el catòlit. A causa de la major concentració de clorurs a l'anòlit en comparació amb altres ions, aquest es troba en major quantitat al compartiment catòdic. La mida dels anions també juga un paper rellevant, el clorur per tenir menor mida travessa la membrana amb més facilitat, mentre que el sulfat, de majors dimensions troba més dificultats per fer-ho. Tot i aquests factors, s'ha de tenir en compte que els anions clorats es formen mitjançant reaccions secundàries i els sulfats es van eliminant durant el reciclat de salmorra.

Per aquest motiu, s'apliquen diversos processos, prèviament comentats, amb l'objectiu d'evitar l'acumulació excessiva d'anions en la salmorra de reciclatge. Les tècniques emprades inclouen la decloració física i química, seguida del pas per filtres de carbó actiu per eliminar el clor i els seus derivats. Finalment, s'aplica una purga, per garantir que les impureses es mantinguin dins dels nivells establerts abans de reincorporar la salmorra al procés.

4.2.2 Procediments al laboratori

4.2.2.1 Determinació de clorurs amb potenciometria directa

Per determinar la concentració de clorurs, prèviament s'ha verificat el bon funcionament del mètode passant diferents patrons amb concentracions conegudes de clorur. Un cop s'ha establert la relació entre el senyal i la concentració d'anió, es mesuren tres mostres de cadascun dels electrolitzadors.

Reactius, materials i instruments ²⁴:

REACTIUS	MATERIALS	INSTRUMENTS
Nitrat de plata 0,02N	Vasos de precipitats $\cong$ 200 mL	Balança analítica
Àcid nítric 60%	Pipeta aforada	Titroprocesador
	Matràs aforat de 100 mL	Elèctrode de plata, amb referència Ag/AgCl

Taula 17. Reactius, materials i instruments per la determinació de clorurs en sosa càustica

Límits i interferències ²⁴:

- En les condicions de la mostra, no hi ha presència d'interferències degudes a anions diferents de clorurs, que poden afectar al senyal de l'elèctrode.
- Es pot determinar fins a 5 ppm.

Procediment ²⁴:

- Pesar 20 grams de sosa càustica líquida al vas de precipitats de 200 mL.
- Afegir uns 125 mL d'aigua destil·lada, cosa que produirà calor per la dissolució.
- Introduir el vas de precipitats al bany de refrigeració per refredar.

Càlculs ²⁴:

L'equació a seguir és la següent. En cas d'utilitzar un valorador automàtic, aquest ofereix els resultats de forma directa.

$$\text{clorurs (ppm)} = V \text{ mL} * \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} * \frac{0,02 \text{ (eq-gr)}}{1 \text{ L}} * \frac{35,5 \text{ gr Cl}^-}{1 \text{ (eq-gr) AgNO}_3} * \frac{10^6}{P \text{ mostra gr}} \quad (31)$$

On:

- V = Volum consumit de AgNO₃ 0,02 N en mL.
- P = Pes de la mostra en gr.

4.2.2.2 Determinació de clorats amb valoració per retrocés

Per determinar la quantitat de clorat i poder confirmar que es tracta d'un mètode efectiu, es van analitzar dues mostres de dos tancs diferents. A més a més, es va afagar en un cas la mateixa quantitat de mostra i es va dopar amb 500 ppm de solució de NaClO₃, per tal de verificar el resultat.

Reactius, materials i instruments ²⁴:

REACTIUS	MATERIALS	INSTRUMENTS
Àcid sulfúric ≅ 20%	Erlenmeyer 500 mL	Balança analítica
Solució de sulfat ferrós 0,1N		Bureta
Reactiu de <i>Zimmermann-Reinhardt</i>		
Solució de permanganat potàssic 0,01M		
Solució 1g/L NaClO ₃		

Taula 18. Reactius, materials i instruments per la determinació de clorats en sosa càustica

Límits i interferències ²⁴:

- El límit de detecció del mètode analític és de 5 ppm de clorat sòdic.
- S'utilitza el reactiu de *Zimmermann-Reinhardt* per evitar que en la permanganimetria es produeixi l'oxidació de clorurs interferint en la determinació.

Procediment ²⁴:

- a) Pesar mostres de 20 grams i afegir-ho a un erlenmeyer de 500 mL. En una d'elles, dopar-la amb 10 mL de dissolució 1g/L de NaClO₃.

- b) Addicionar 100 mL d'aigua destil·lada i portar-ho al bany de refrigeració.
- c) Neutralitzar amb àcid sulfúric fins al punt final, emprant fenolftaleïna com a indicador. Afegir uns 20 mL més d'excés.
- d) Introduir 10 mL de la solució de sulfat ferrós.
- e) Portar-ho a ebullició durant 10 minuts. Refredar i diluir-ho fins a 300 mL amb aigua destil·lada.
- f) Afegir 10 mL del reactiu de *Zimmermann-Reinhard*.
- g) Valorar amb la dissolució de permanganat potàssic 0,01 N fins al punt final, on apareix una coloració rosa.

Càlculs ²⁴:

$$NaClO_3 (ppm) = \left(10 \text{ mL} * N_1 (eq/L) - V \text{ mL} * 0,01 (eq/L) \right) * \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} * \frac{106,5 \text{ gr l}}{6 \text{ eq}} \quad (32)$$

On:

- N_1 = Normalitat de la solució de sulfat ferrós.
- V = Volum en mL de permanganat 0,01N consumit en la valoració.
- P = Pes de la mostra valorada en gr.

4.2.2.3 Determinació de sulfats amb ICP

El principi del mètode instrumental es tracta de la determinació espectroscòpica per emissió. L'ICP és capaç de generar la suficient energia i produir transicions electròniques dels elements del seu estat fonamental als seus estats excitats. A la tornada al seu nivell fonamental, emeten energia a una determinada freqüència. Gràcies al sistema òptic, permet quantificar la intensitat de l'emissió per cadascuna de les línies emeses i correlacionar-les amb la concentració.²⁴

Per tal d'optimitzar el mètode, es va dur a terme un mètode de calibratge exclusivament de sofre pesant-los com sulfats i calcular així el límit de detecció al qual pot arribar.

Reactius, materials i instruments ²⁴:

REACTIUS	MATERIALS	INSTRUMENTS
----------	-----------	-------------

Patró de sulfat 1000 ppm	Pipeta aforada	ICP
Aigua ultrapura tipus miliQ	Matràs aforat 100 i 250 mL	
Patró de lantà 1000 ppm en àcid nítric diluït		
Mostres de sosa 50% preparades prèviament		

Taula 19. Reactius, materials i instruments per la determinació de sulfats en sosa càustica

Límits i interferències ²⁴:

- El disseny del mètode analític pot estar afectat per interferències espectrals. Amb l'elecció de les línies espectrals d'emissió correctes s'evita aquest efecte.
- S'utilitza un patró intern de lantà, el qual corregeix el diferent comportament entre mostres i patrons.
- La concentració límit de detecció d'aquest mètode es troba al voltant de 2 ppm.
- La longitud d'ona més intensa i aïllada d'interferències amb altres ions és 181,972 nm.
- El nombre de repeticions per mostra és de 10, el qual el programa fa la mitja d'aquest nombre per extreure el resultat final.

Procediment ²⁴:

- Preparar diferents patrons de 1000, 100, 50, 25, 10 ppm i blanc en aigua ultrapura, a partir de la solució de sulfat de sodi de 1000 ppm, per reproduir la corba de calibració.
- Preparar les diferents mostres de sosa. Neutralitzar-les amb àcid nítric i afegir un excés d'aquest, i posteriorment enrasar el matràs amb aigua destil·lada.
- Enregistrar la longitud d'ona més intensa a la qual s'excita el sulfat en l'ICP.
- Fer passar els patrons per l'ICP i seguidament les mostres.

Càlculs ²⁴:

El límit de detecció obtingut del mètode per la determinació de sulfats en sosa mitjançant l'espectrometria de plasma acoblat ha estat de 2 ppm.

$$LOD = \frac{(RSD*3) + ordenada a l'origen}{pendent} \quad (33)$$

On:

- RSD: desviació estàndard del senyal del blanc

L'informe de l'ICP proporciona els resultats tenint en compte la correcció amb lantà i el factor de dilució corresponent.

5. CONCLUSIONS

El procés clor-àlcali mitjançant tecnologia de cel·les de membrana es va desenvolupar com a alternativa als sistemes amb cel·les de mercuri i de diafragma, a causa dels importants impactes ambientals i riscos per a la salut associats a aquestes tecnologies més tradicionals. Aquesta tècnica presenta nombrosos avantatges enfront de les anteriors tecnologies, entre ells, el menor consum d'energia, l'eliminació de materials tòxics i l'elevada puresa dels productes obtinguts.

El procés d'electròlisi de la fàbrica de Vila-seca I es duu a terme dins d'un procés tancat que s'inicia amb la introducció de les matèries primeres: sal, aigua i electricitat. Atès que les membranes emprades en l'electròlisi són especialment sensibles a determinats contaminants, la salmorra ha de ser sotmesa a un rigorós sistema de tractament d'impureses compost en dues fases.

La planta de membranes es divideix en tres plantes equipades amb electrolitzadors de tipus bipolar de gap zero. Cada electrolitzador disposa d'un determinat nombre de cel·les en sèrie des del punt de vista elèctric i en paral·lel segons el punt de vista de procés. Cada cel·la disposa d'un compartiment anòdic i un catòdic on tenen lloc les reaccions d'oxidació i reducció, separats per la membrana d'intercanvi iònic.

La salmorra purificada s'alimenta als electrolitzadors pel compartiment anòdic, on els ions clorurs s'oxiden generant clor gas, mentre que els ions sodi hidratats són transportats a través de la membrana cap al compartiment catòdic. En aquest darrer compartiment, les molècules d'aigua es redueixen donant lloc a hidrogen i ions hidroxils, els quals es combinen amb els ions sodi per formar la sosa càustica.

Finalment, el clor gas, l'hidrogen i la sosa càustica són sotmesos a un procés de purificació per a la seva posterior utilització, emmagatzematge o comercialització. La salmorra esgotada també es recicla per tal de ser enriquida de nou en clorur sòdic, passant prèviament per etapes d'eliminació d'alguns compostos no desitjats.

Les conclusions extretes de la part pràctica han estat que, la membrana es va deteriorant progressivament amb el pas del temps i a causa de l'exposició continuada als productes químics. Aquest deteriorament comporta un augment en el pas d'anions entre compartiments. L'anàlisi de la sosa càustica realitzada al laboratori mitjançant diverses proves analítiques, ha confirmat aquesta transferència d'anions cap al compartiment catòdic, fet que pot afectar lleugerament la qualitat de la sosa produïda. El transport a través de la membrana, entre altres factors, depèn de la força impulsora,

la qual consta de la diferència entre els potencials químics entre l'anòlit i el catòlit. Atès al fet que la concentració de clorurs a l'anòlit és més elevada que per altres ions, l'anió que es transporta en majors quantitats és aquest. Un altre factor és la mida de l'anió, sent de menor mida l'ió clorur el qual li permet un pas més accessible a través de la membrana i sent de major mida l'ió sulfat, dificultant el seu pas. A la fi, la combinació de diferents efectes caracteritzarà el transport de cada un dels anions. Tot i això, les quantitats d'anions detectades es mantenen dins dels límits establerts, fet que garanteix que la sosa càustica sigui apta per al seu ús.

The chlor-alkali process using membrane cell technology was developed as an alternative to mercury and diaphragm cell systems, due to the significant environmental impacts and health risks associated with these more traditional technologies. This technique offers numerous advantages over the previous technologies, including lower energy consumption, the elimination of toxic materials and the high purity of the products obtained.

The electrolysis process at the Vila-seca I center is carried out as a part of a tanned process that begins with the introduction of the raw materials: salt, water and electricity. As the membranes used in electrolysis are particularly sensitive to certain impurities, the brine has to be subjected to a rigorous two-stage impurity treatment system.

The membrane plant is divided into three plants equipped with bipolar zero-gap electrolyzers. Each electrolyser has a certain number of cells in series from the electrical point of view and in parallel based on the process. Each cell has an anodic and a cathodic compartment where oxidation and reduction reactions take place, separated by the ionic exchange membrane.

The purified brine is fed to the electrolyzers from the anodic compartment, where the chloride ions are oxidised to generate chlorine gas, while the hydrated sodium ions are transported through the membrane to the cathodic compartment. In this compartment, the water molecules are reduced, giving rise to hydrogen and hydroxyl ions, which combine with the sodium ions to form caustic soda.

Finally, the chlorine gas, hydrogen and caustic soda are subjected to a purification process for their use, processing or marketing. The spent brine is also recycled in order to be enriched again in sodium chloride, after going through stages of elimination of some unwanted compounds.

The conclusions drawn from the practical part were that the membrane gradually deteriorated over time and due to continuous exposure to chemicals. This deterioration leads to an increase in the transfer of anions between compartments. Laboratory analysis of the caustic soda using various analytical tests has confirmed this transfer of anions to the cathodic compartment, a fact that may slightly affect the quality of the soda produced. The transport across the membrane, among other factors, depends on the driving force, which is the difference between the chemical potentials between the anode and cathode. Since the concentration of chlorides in the anode is higher than that of other ions, it is this anion that is transported in greater quantities. Another factor is the size of the anion, with the chloride ion being smaller, allowing a more accessible transport through the membrane, and the sulphate ion being larger, making its transport more difficult. In the end, the combination of different effects will characterise the transport of each of the anions. However, the amounts of anions detected remain within the established limits, ensuring that the caustic soda is suitable for use.

6. BIBLIOGRAFIA

- ¹ Schmittinger, P. *Chlorine: Principles and Industrial Practice* [online]; 2007. <https://doi.org/10.1002/9783527613380>. (Accedit el 21 de març, 2025).
- ² Minz, F.-R. Sodium Hydroxide. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* [online]; 2000. https://doi.org/10.1002/14356007.a24_345. (Accedit el 25 de març de 2025).
- ³ Westphal, G.; Kristen, G.; Wegener, W.; Ambatiello, P.; Geyer, H.; Epron, B.; Bonal, C.; Steinhäuser, G.; Götzfried, F. Sodium Chloride. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* [online]; 2010. https://doi.org/10.1002/14356007.a24_317.pub4. (Accedit el 25 de març de 2025).
- ⁴ Donald Elliott. Primary Brine Treatment Operations, *Technology Bridge to the Millennium* [online]. Treball no publicat, Cleveland, Ohio, 1999. (Accedit el 27 de març de 2025).
- ⁵ Curlin, L. C.; Bommaraju, T.V.; Hansson, C. B. Alkali and Chlorine Products, Chlorine and Sodium Hydroxide. *Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2000. <https://doi.org/10.1002/0471238961.0308121503211812.a01>. (Accedit el 2 d'abril de 2025).
- ⁶ Toral, J. Mota; E. Campoy; G. Navarro; J.M Pló; J. García Pons; J. Blanc; J.LI. Preparación de la salmuera de alimentación a celdas, libro de proceso. *Electrólisis Fábrica de Flix*. Trabajo no publicado, Barcelona, Septiembre 1992. (Accedit el 4 d'abril de 2025).
- ⁷ Joan Cambra Pena. *Estudio de los parámetros de proceso que influyen en la generación de hidrógeno en el cátodo de las celdas de mercurio*; Technical Report 10JC_08; 11 de juny de 2010. Treball no publicat, 2010. (Accedit el 4 d'abril de 2025).
- ⁸ Dr. Jenny Barbier. New Advances in Brine Purification by Novel Chelating Resins. Lanxess Deutschland GmbH. Treball no publicat, 2018. (Accedit el 8 d'abril de 2025).
- ⁹ Bayer, Lewatit. Selective Ion Exchange Treball no publicat. (Accedit el 8 d'abril de 2025).
- ¹⁰ Departamento de producción. Celdas membranas, formación guardias. Treball no publicat, 2018. (Accedit el 9 d'abril de 2025).
- ¹¹ Thomas F. O. Brien, Tilak V. Bommaraju, Fumio Hine. *Handbook of Chlor-Alkali Technology* [online]; 2004; Volume I: Fundamentals. <https://doi.org/10.1007/b113786>. (Accedit el 9 d'abril de 2025).
- ¹² Thomas Brinkmann, Germán Giner Santonja, Frauke Schorcht, Serge Roudier, Luis Delgado Sancho. *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Chlor-alkali* [online]; Luxembourg, 2014. [Best Available Techniques Reference Document for the Production of Chlor-alkali](#) (Accedit el 11 d'abril de 2025).
- ¹³ Joan Cambra. *Capacity of electrolyzers (estimation)*; Technical Report QBIT1776; 26 de gener de 2017. Treball no publicat, 2017. (Accedit el 15 d'abril de 2025).
- ¹⁴ Asahi Kasei Corporation, Japan and Ercros, S.A, Spain. *Substitution of Existing Electrolyzers (UHDE BM)*. Treball no publicat, January 2020. (Accedit el 15 d'abril de 2025).
- ¹⁵ Wendt, H.; Vogt, H.; Kreysa, G.; Goldacker, H.; Jüttner, K.; Galla, U.; Schmieder, H. Electrochemistry, 2. Inorganic Electrochemical Processes. In *Ullmann's Encyclopedia of*

Industrial Chemistry; [online]; 2011; pp 3-7. https://doi.org/10.1002/14356007.o09_o03. (Accedit el 16 d'abril de 2025).

¹⁶ Strathmann, H. Membrane Separation Processes, 3. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* [online]; pp 14-17. https://doi.org/10.1002/14356007.o16_o04. (Accedit el 18 d'abril de 2025).

¹⁷ Asahi Glass CO; LTD, AGC Chemicals. Characteristics of Flemion (1). Treball no publicat, 2012. (Accedit el 18 d'abril de 2025).

¹⁸ Asahi Glass CO; LTD, AGC Chemicals. Characteristics of Flemion (2). Treball no publicat, 2012. (Accedit el 18 d'abril de 2025).

¹⁹ AGC Chemicals Company. Characteristics of FLEMION. Treball no publicat, 2018. (Accedit el 21 d'abril de 2025).

²⁰ Soichi Sakaki, Asahi Kasei Corporation. Brine Purification: Specific Topics in Europe and How to Improve. Treball no publicat, 2019. (Accedit el 21 d'abril de 2025).

²¹ Asahi Kasei Corporation. Standard Operation Instructions for Membrane Chlor, Alkali Plant. Treball no publicat, Ercros Vilaseca 2017. (Accedit el 21 d'abril de 2025).

²² C. Gerrath. *Recent Developments in Chlorine Processing* [online]; [Recent developments in chlorine processing.PDF](#) (Accedit el 24 d'abril de 2025).

²³ Centros de Producción Ercros S.A. [Centros de producción | Ercros](#) (Accedit el 30 d'abril de 2025)

²⁴ Sistema de Gestión de Sostenibilidad, instrucciones laboratorio, Sosa cáustica. (Accedit el 5 de maig de 2025)