

59

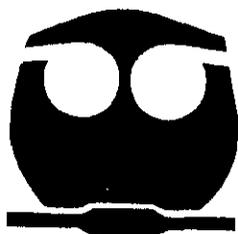


UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

REACTORES ELECTROQUIMICOS Y SU
APLICACION EN LA RECUPERACION DE
METALES PESADOS

TRABAJO MONOGRAFICO DE
ACTUALIZACION
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
PRESENTA:
CUAUHTEMOC GUERRERO ORTEGA



MEXICO, D.F.



012091

2000



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

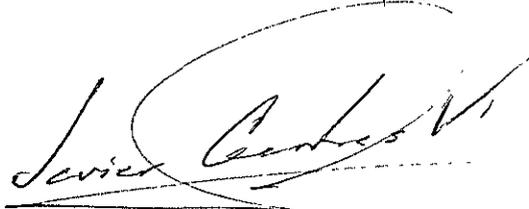
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado:

Presidente: Prof. Mauricio Castro-Acuña
Vocal: Profra. Aurora de los Angeles Ramos Mejia
Secretario: Prof. Francisco Javier Garfias Vázquez
1er. suplente: Prof. Ramón Tamayo Ortega
2°. Suplente: Prof. Carlos Rodríguez-Rivera.

Sitio donde se desarrollo el tema:

Facultad de Química: U.N.A.M.



Asesor del tema:

Dr. Francisco Javier Garfias Vázquez

Sustentante:

Cuauhtémoc Guerrero Ortega

RECONOCIMIENTOS

A mis padres:

Por todo el apoyo y cariño que me han dado

A mis amiguitas Claudia y María Luz:

Por ayudarme a sonreír en todos momentos

A mi mama Maria y abuelito Cuauhtémoc:

Aunque no están mas entre nosotros, sus consejos y los momentos que pasamos juntos siempre los tendré presentes ya que al recordarlos continuamente me impulsan a seguir adelante sin importar las circunstancias.

A mis abuelitos Higinia E Isidro:

Por su ternura cariño

AGRADECIMIENTOS

A mis tíos:

Por todo el apoyo y la amistad con la que siempre hemos convivido

A mis amigos:

Todos ocupan un lugar muy especial dentro de mi pensamiento. Muchas gracias por haberme acompañado en esos momentos buenos y malos que nos han ayudado a unirnos cada vez mas.

Al Dr. Garfias

Muchas gracias por su ayuda y paciencia

Introducción	5
Objetivos	6
Resultados esperados	7

Capítulo 1 Fundamentos Teóricos

1.1 Reacciones de oxido-reducción	8
1.2 Electroquímica	9
1.3 Celdas electroquímicas	9
1.4 Celdas galvánicas	10
1.5 Celdas Electrolíticas	10
1.6 Leyes de Faraday	11
1.7 Movilidad eléctrica	14
1.8 Movilidad iónica	16

Capítulo 2 Ingeniería Electroquímica

2.1 Definición de Ingeniería Electroquímica	22
2.2 Elementos de la Ingeniería Electroquímica	25
2.3 Reactores Electroquímicos	
2.3.1 Definición de reactor electroquímico	25
2.3.2 Evolución de los reactores electroquímicos para la recuperación de metales	27
2.3.3 Usos y aplicaciones de los reactores electroquímicos	31
2.3.4 Clasificación general de los reactores electroquímicos	32
2.3.5 Clasificación de los reactores electroquímicos de acuerdo a su geometría y modo de operación	35

2.4 Balance de materia en un reactor continuo de mezcla perfecta cerrado	38
2.5 Balance de materia en un reactor de flujo pistón	40
2.6 Balance de materia en un reactor pistón con recirculación	42
2.7 Diseño de un reactor electroquímico de cilindros concéntricos	44
2.8 Correlaciones para calcular coeficientes de transferencia de masa.	22

Capítulo 3 Reactores de electrodos bidimensionales

3.1 Características	50
3.2 Ventajas	54
3.3 Desventajas	54
3.4 Condiciones de operación	54
3.5 Celdas comerciales	55
3.6 Consideraciones para el diseño	56
3.7 Diseño	57
3.8 Usos y aplicaciones específicas	59

Capítulo 4 Reactores de electrodos rotatorios

4.1 Características	60
4.2 Ventajas	64
4.3 Desventajas	64

4.4 Condiciones de operación	65
4.5 Tipos de reactores existentes	65
4.6 Diseño de reactores de electrodos rotatorios	67
4.7 Modos de operación	69
4.8 Usos y aplicaciones	71

Capítulo 5 Reactor de volumen

5.1 Características	72
5.2 Clasificación	73
5.3 Ventajas	75
5.4 Desventajas	75
5.5 Tipos de reactores existentes	76
5.6 Usos y aplicaciones	77

Capítulo 6 Otros tipos de reactores electroquímicos

6.1 Reactores de electrodo poroso percolado pulsado (E3P)	79
6.2 Características	79
6.3 E3P de configuración axial	79
6.4 Ecuaciones de diseño de un reactor E3P de configuración axial	80
6.5 E3P de configuración radial	82
6.6 Diseño	84
6.7 Correlaciones para determinar la caída de potencial en un reactor de tipo E3P	87
6.8 Ventajas	88
6.9 Condiciones de operación	89
6.10 Usos y aplicaciones	89
6.11 Sonoelectrorreactores	89
6.12 Fundamentos	89

Capítulo 7 Celdas de combustible

7.1 Características	92
7.2 Historia	93
7.3 Tipos de celdas de combustible	95
7.4 Celda de combustible de ácido fosfórico	95
7.5 Celda de combustible de carbonato fundido	97
7.6 Celda de combustible de óxido sólido (SOFS)	100
7.7 Celda de combustible de membrana de intercambio protónico	102

Capítulo 8 Aspectos económicos relacionados con los procesos electroquímicos	104
---	-----

Capítulo 9 Aspectos ambientales relacionados con los reactores electroquímicos

9.1 Procesos de purificación electroquímica	109
9.2 Purificación de gases	109
9.3 Purificación de aguas de desecho	110

Capítulo 10 Ejemplos de diseño de reactores electroquímicos

10.1 Cálculo teórico de la producción de un reactor electroquímico de cilindros concéntricos a escala industrial	112
10.2 Diseño de un reactor electroquímico más eficiente para la recuperación de plata	118
Resultados generales	125
Conclusiones	127
Nomenclatura	128
Bibliografía	133

Introducción

A lo largo de este trabajo se desarrollarán temas que nos permitan comprender los fenómenos electroquímicos necesarios para conocer el estado actual de la ingeniería electroquímica así como el uso de los reactores electroquímicos en la recuperación de metales pesados y su posible utilización en otras áreas de la ingeniería química.

En los primeros capítulos se desarrollarán los fundamentos teóricos necesarios en la ingeniería electroquímica para entender los fenómenos que se llevan a cabo dentro de un reactor electroquímico así como su funcionamiento.

Posteriormente se hace un análisis de los diferentes tipos de reactores electroquímicos que existen para conocer sus características y aplicaciones con el propósito de dar las bases para establecer una comparación entre ellos.

Además se muestran otras aplicaciones de los reactores electroquímicos como son el uso de estos equipos en la generación de energía eléctrica por medio de celdas de combustible y su uso en distintos procesos de purificación de corrientes industriales.

Por último se realizan ejemplos numéricos con el fin de establecer una comparación del desempeño de los diferentes tipos de reactor lo que nos servirá de referencia para elegir el mejor tipo de equipo en condiciones de proceso reales.

Objetivos

- Presentar un panorama general de las aplicaciones en las que se encuentra involucrada la ingeniería electroquímica.
- Dar a conocer la herramientas y principios que utiliza la ingeniería electroquímica en el análisis de los reactores electroquímicos para la recuperación de metales.
- Mostrar la evolución que han presentado los reactores electroquímicos hasta la fecha.
- Presentar usos y aplicaciones alternativos de estos equipos.
- Evaluar las características de los reactores electroquímicos E3P y compararlas contra las de un equipo convencional.

Resultados esperados

Con lo expuesto a través de este trabajo, esperamos dar un panorama de los alcances y el desempeño que ha tenido la ingeniería electroquímica hasta nuestros días, así como presentar las características de los diferentes reactores electroquímicos existentes con el propósito de conocer sus aplicaciones y establecer el equipo mas adecuado en la recuperación de un metal pesado.

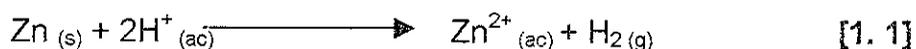
Además queremos mostrar otros campos de aplicación de los reactores electroquímicos con el fin de tomar en consideración a este tipo de equipos para otras alternativas de uso.

Capítulo 1 Fundamentos Teóricos

1.1 Reacciones de oxido-reducción

En la química existen diferentes tipos de reacciones de entre las cuales, las reacciones más comunes e importantes son aquellas en las que se involucran cambios en el estado de oxidación de los átomos.

Por ejemplo en la reacción:



El estado de oxidación del zinc aumenta de 0 en $\text{Zn}_{(s)}$ a +2 en $\text{Zn}^{2+}_{(ac)}$ mientras que el hidrógeno disminuye de +1 a 0. Las reacciones químicas en las que este estado de oxidación de una o más sustancias cambia, reciben el nombre de reacciones de oxido - reducción.

Esto se debe a que en este tipo de reacciones una de las especies es oxidada (pierde electrones) y la otra especie queda en forma reducida (gana electrones); es importante hacer notar, que los fenómenos de oxidación y reducción solo pueden ser posibles si son simultáneos y no pueden existir estos procesos de manera aislada. Así, en la ecuación 1.1 los electrones son transferidos de los átomos de zinc a los iones de hidrógeno oxidándose el zinc y reduciéndose el hidrógeno.

La transferencia de electrones que ocurre durante las reacciones de óxido-reducción puede ser utilizada para producir energía en forma de electricidad y en otros casos, este tipo de energía puede ser suministrada a la reacción para llevar a cabo cambios que no sean espontáneos en otros tipos de procesos químicos.

1.2 Electroquímica

Los procesos de óxido-reducción son estudiados por la electroquímica. La cual es la ciencia que estudia las interacciones entre la corriente eléctrica y los sistemas químicos.

El principal interés de la electroquímica, se encuentra en los procesos y los factores que influyen en el transporte de cargas entre dos fases distintas. Una de estas fases es un electrólito, en el cual las cargas eléctricas son transportadas por el movimiento de iones siendo los electrólitos sustancias que al encontrarse disueltas en un líquido producen iones. Un ión es un átomo o molécula que ha adquirido una carga eléctrica. Un ión con carga positiva es llamado catión y un ión con carga negativa es llamado anión.

La otra fase estudiada es un electrodo, fase en la cual se lleva a cabo el transporte de las cargas a través del movimiento de electrones. Dependiendo del tipo de reacción llevada a cabo en el electrodo, éste será de dos tipos: se le llamará cátodo en el caso de que se lleve a cabo en su superficie una reacción de reducción y ánodo para el caso de una reacción de oxidación.

1.3 Celdas electroquímicas

Generalmente los procesos electroquímicos se llevan a cabo en celdas electroquímicas también llamados reactores electroquímicos, las cuales están constituidas por arreglos entre las interfases de los electrodos y los electrólitos, encontrándose la mayoría de las veces dispuestas por dos electrodos separados por un electrólito.

Básicamente, podemos agrupar a estas celdas, en dos tipos: galvánicas y electrolíticas.

1.4 Celdas galvánicas

Las celdas galvánicas son aquellas en las que las reacciones químicas se producen espontáneamente en los electrodos los cuales son conectados al exterior de la celda por medio de conductores. Estas celdas son utilizadas para convertir la energía química en energía eléctrica. Dentro de la clasificación de celdas galvánicas tenemos tres subclasificaciones en las que se encuentran las celdas no recargables o pilas, las celdas recargables o baterías y las celdas de combustible. Un ejemplo clásico de las celdas recargables, es la celda de plomo, de uso común en los vehículos automotores [9].

1.5 Celdas Electrolíticas

Las celdas electrolíticas son celdas en las que las reacciones son efectuadas con la energía aplicada por una fuente externa de energía eléctrica y constan de dos electrodos inmersos en una sal fundida o en una solución acuosa (electrolito). La celda es activada por un acumulador o alguna otra fuente de corriente eléctrica directa. Este acumulador actúa como una bomba de electrones impulsándolos a través de un electrodo y atrayéndolos por el otro electrodo. La pérdida de electrones en un electrodo le da a éste una carga positiva y la adición de electrones al otro electrodo hace que éste sea negativo. En la electrólisis del NaCl fundido por ejemplo (ver fig. 1.1), los iones Na^+ toman

celda electrolítica. Este tipo de reacciones fueron estudiadas por el científico inglés Michael Faraday a partir de 1830. Como resultado de sus estudios, Faraday enuncia dos leyes las cuales establecen las relaciones cuantitativas entre la cantidad de corriente que pasa a través de una solución y la cantidad de cambio químico que produce.

Así, las leyes de Faraday se resumen de la siguiente manera:

- La cantidad de cualquier sustancia liberada o depositada en un electrodo es directamente proporcional a la cantidad de electricidad que pasa a través de la celda.
- Las masas de diferentes sustancias liberadas o depositadas en cada electrodo por la misma cantidad de electricidad son directamente proporcionales a los pesos equivalentes de las sustancias.

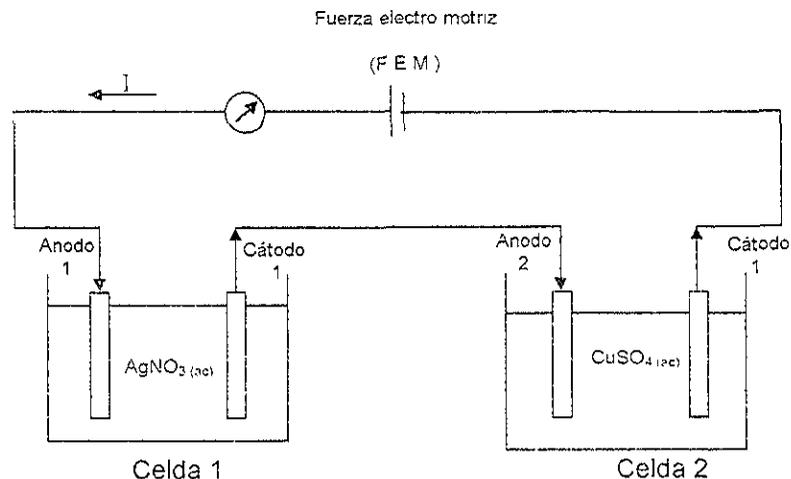


Figura 1. 2 Diagrama de dos celdas electrolíticas en serie.

Es decir, si tenemos una celda electrolítica (ver fig 1.2) en la cual se hace pasar una corriente I durante un intervalo de tiempo t a través de sus electrodos, podemos determinar la cantidad de sustancia depositada que acompaña el

paso de la cantidad de corriente, $I t$ en Coulomb (Ampere/ segundo) a través de cada celda obteniendo:

$$\text{Masa de plata depositada en g/mol} = I t / F$$

$$\text{Masa de cobre depositado en g/mol} = I t / 2F$$

Donde F es la constante de Faraday igual a 96478 Coulomb/equivalente.

El número de equivalentes para la plata y el cobre corresponden a su carga, es decir, +1 y +2 respectivamente.

Reacciones involucradas por celda:

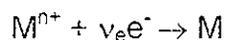
Celda 1



Celda 2



En forma general, para la reducción,



la masa depositada del metal M en g/mol, estará dada por:

$$m = I t / v_e F \quad [1. 2]$$

Siendo v_e el número de electrones intercambiados por la reacción.

1.7 Movilidad eléctrica

Para lograr el flujo de una corriente a través de una celda electrolítica, se debe suministrar energía al sistema. Esta energía dependerá de la resistencia eléctrica R del material por el cual pase la corriente eléctrica. La resistencia eléctrica de un material está medida en ohms (Ω).

De la ley de Ohm $E=I R$, podemos relacionar la cantidad de corriente I y la resistencia R con el potencial eléctrico o la diferencia de potencial E , el cual es la fuerza conductora o motriz de la corriente a través de la resistencia. La unidad de diferencia de potencial es el volt (V).

El valor del potencial se obtienen a partir de la suma de los potenciales de dos semi-reacciones que se llevan a cabo en el interior de la celda. El potencial de semi-celda en el ánodo se llama potencial de oxidación E_{ox} y el potencial asociado al cátodo se conoce como potencial de reducción E_{red} .

$$E= E_{ox}+ E_{red}.$$

Si todos los reactivos se encuentran en condiciones estándar, los potenciales de las semi-celdas se llaman potencial de oxidación estándar E_{ox}° y potencial de reducción estándar E_{red}° y la suma de estos es igual al potencial estándar de la reacción

Como ya mencionamos, la diferencia de potencial de una celda es una medida de la espontaneidad de la reacción que se lleva a cabo en su interior, ya que el potencial es el trabajo necesario para conducir una unidad de carga desde el infinito (seno de la solución) hasta el punto de nuestro interés (en este

caso la superficie del electrodo) de esta forma dependiendo del signo del potencial de la celda podemos determinar si una reacción es o no espontánea:

E	Reacción de la celda
+	Reacción espontánea (es el caso de las baterías)
-	Reacción no espontánea (es el caso de las celdas electrolíticas)
0	Reacción en equilibrio

Para las celdas electrolíticas, la reacción no es espontánea por lo que es necesario adicionar a la celda una diferencia de potencial con el fin de que se lleve a cabo la reacción deseada.

Si consideramos una celda de en la cual sus electrodos son cilíndricos. la resistencia se obtiene en función de su área transversal y su longitud:

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad [1.3]$$

Donde l (cm) es la longitud del electrodo,

ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$) es la resistividad electrolítica característica del electrólito, y

A (m^2) es el área transversal de la celda.

La conductividad de una solución, depende de la naturaleza de sus iones, de su concentración y de su carga. Así para un ión i con un número de carga v_i a una concentración C_i ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$), su conductividad electrolítica será:

$$k_i = \lambda_i |v_e| C_i \quad [1. 4]$$

Si consideramos la totalidad de los iones contenidos en la solución electrolítica, la expresión anterior será:

$$k = k_1 + k_2 + k_3 + \dots + k_n = \sum_{i=1}^n \lambda_i |v_e| C_i \quad [1. 5]$$

Donde, n es el número de especies presentes en la solución y λ_i la conductividad iónica de cada especie (expresada en $S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$).

Dado que la conductividad iónica varía con la concentración (en las soluciones concentradas las interacciones iónicas reducen la movilidad de los iones que transportan la corriente), es necesario establecer el concepto de conductividad iónica límite, λ_i^0 ($S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$). Es decir, el valor máximo de la conductividad a las condiciones de trabajo es:

$$\lambda_i^0 = \lambda_i + a_i \sqrt{|v_e| C_i} \quad [1. 6]$$

Donde a_i es una constante que depende de la naturaleza del ión i . Puede ser obtenida experimentalmente de la aplicación de una regresión lineal a los datos obtenidos de λ_i^0 , a las concentraciones estudiadas, siendo a_i la pendiente de la recta y λ_i la ordenada al origen

1.8 Movilidad iónica

Cuando un ión de número de carga v_e en un campo eléctrico \vec{E} es sometido a una fuerza eléctrica $v_e e \vec{E}$ (siendo e la carga del electrón) se provoca que la acción de esta fuerza desplace al ión en la solución. La

viscosidad de la solución es el factor que se opone al desplazamiento del ión y la fuerza de fricción resultante de este desplazamiento es proporcional a la velocidad del ión. Cuando estas dos fuerzas se equilibran, el ión se desplaza a una velocidad constante \vec{v}_i (velocidad límite) la que resulta en:

$$\alpha \vec{v}_i = e v_e \vec{E} \quad [1. 7]$$

Siendo α la fuerza debida a la fricción y $e=1.60219 \times 10^{-19} \text{C}$ la carga del electrón.

De la igualdad anterior se obtiene la velocidad límite \vec{v}_i :

$$\vec{v}_i = \frac{e}{\alpha} v_e \vec{E} \quad [1. 8]$$

Esta velocidad, también es igual a:

$$\vec{v}_i = u_i \vec{E} \quad [1. 9]$$

Donde u_i es la movilidad experimental del ión en $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$.

Si $u_i > 0$ entonces ($v_e > 0$), \vec{v}_i y \vec{E} son del mismo signo y los cationes se desplazan en el sentido del campo eléctrico aplicado.

Si $u_i < 0$ entonces ($v_e < 0$), \vec{v}_i y \vec{E} son de signos contrarios y los aniones se desplazan en el sentido opuesto al campo eléctrico de la celda.

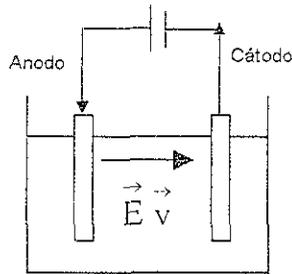


Figura 1.3 Ejemplo del movimiento del campo eléctrico dentro de la celda.

La movilidad se puede calcular en una primera aproximación por medio de la ley de Stokes debido a la fuerza de fricción que se encuentra involucrada en el medio.

$$6\pi\eta r v_i = e|z_i| E \quad [1. 10]$$

$$u_i = \frac{v_i}{E} = \frac{v_i z_i e}{6\pi\eta r} \quad [1. 11]$$

Donde η es la viscosidad dinámica del medio y r el radio iónico.

El paso de la corriente en la solución es resultado del movimiento de los diferentes iones. Siendo estos movimientos independientes unos de otros, la conductividad de la solución electrolítica es la suma de las contribuciones de cada una de las especies cargadas. La contribución de cada ión es proporcional a su concentración. Así la conductividad electrolítica de la solución dependerá del valor absoluto de la movilidad de su carga y de la constante de Fárdaday según:

$$k = F \sum v_i u_i C_i \quad [1. 12]$$

Así también, podemos obtener la conductividad iónica λ_i de la relación:

$$\lambda_i = F u_i \quad [1. 13]$$

En las tablas [1.1] y [1.2] se muestran algunos valores de la conductividad iónica límite a condiciones estándar (1atm, 25° C).

Tabla 1.1- Conductividades iónicas límites λ^0 , a 25° C (S cm² mol⁻¹) de cationes [10].

H ⁺	349.8	Cr ³⁺	67	Mg ²⁺	53.1	N(C ₃ H ₇) ₄ ⁺	23
Ag ⁺	61.9	Cs ⁺	77.3	Mn ²⁺	53.5	N ₂ H ₅ ⁺	59
Al ³⁺	63	Cu ²⁺	56.6	Na ⁺	50.1	Pb ²⁺	70
Ba ²⁺	63.6	Fe ²⁺	53	NH ₄ ⁺	73.4	Rb ⁺	77.8
Be ²⁺	45	Fe ³⁺	68	Ni ²⁺	54	Sn ²⁺	59.5
Ca ²⁺	59.5	Hg ₂ ²⁺	68.6	N(CH ₃) ₄ ⁺	43.6	Sr ²⁺	59.5
Cd ²⁺	54	Hg ²⁺	63.6	N(CH ₃) ₃ ⁺	42	Tl ⁺	74.7
Ce ³⁺	69.9	K ⁺	73.5	N(C ₂ H ₅) ₄ ⁺	42.2	UO ₂ ²⁺	51
Co ²⁺	55	La ³⁺	69.8	(C ₂ H ₅) ₃ N ⁺		Zn ²⁺	52.8
Co(NH ₃) ₆ ³⁺	102.3	Li ⁺	38.7	N +	29.1		
				/			
				\			
				C ₄ H ₉			

Tabla 1.2- Conductividades iónicas límites λ_i^0 a 25° C (S cm² mol⁻¹) de aniones [10].

HO ⁻	197.6	CO ₃ ²⁻	69.3	o-phthalate ²⁻	52	PO ₄ ³⁻	92.8
DO ⁻	119	(CN ₂)N ⁻	54.3	Citrate ³⁻	71.5	P ₂ O ₇ ⁴⁻	95.9
H ₂ AsO ₄ ⁻	34	HC ₂ O ₄ ⁻	74.2	Salicylate ⁻	35	P ₃ O ₉ ³⁻	83.6
Br ⁻	78.1	C ₂ O ₄ ²⁻	40.2	F ⁻	55.4	P ₃ O ₁₀ ³⁻	109
BrO ₃ ⁻	55.7	HCO ₂ ⁻	54.6	Fe(CN) ₆ ³⁻	99.1	P ₄ O ₁₂ ⁴⁻	93.7
Cl ⁻	76.3	CH ₃ CO ₂ ⁻	40.9	Fe(CN) ₆ ⁴⁻	111	ReO ₄ ⁻	55
ClO ₂ ⁻	52	ClCH ₂ CO ₂ ⁻	39.8	I ⁻	77	HS ⁻	65
ClO ₃ ⁻	64.6	Cl ₂ CHCO ₂ ⁻	38	IO ₃ ⁻	40.7	HSO ₃ ⁻	58
ClO ₄ ⁻	67.4	Cl ₃ CCO ₂ ⁻	35	IO ₄ ⁻	54.5	SO ₃ ²⁻	72
Co(CN) ₆ ³⁻	98.9	CNCH ₂ CO ₂ ⁻	41.8	MnO ₄ ⁻	61	HSO ₄ ⁻	52
CrO ₄ ²⁻	83	CH ₃ CH ₂ CO ₂ ⁻	35.8	MoO ₄ ²⁻	74.5	SO ₄ ²⁻	80
CN ⁻	82	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CO ₂ ⁻	32.6	N ₃ ⁻	69.5	S ₂ O ₃ ²⁻	87.4
CON ⁻	64.6	C ₆ H ₅ CO ₂ ⁻	32.3	NO ₂ ⁻	72	S ₂ O ₄ ²⁻	66.5
CNS ⁻	66	Picrate ⁻	31.4	NO ₃ ⁻	71.4	SeO ₄ ²⁻	75.7
HCO ₃ ⁻	44.5	Tartrate ²⁻	59.6	H ₂ PO ₄ ⁻	36	H ₂ SbO ₄ ⁴⁻	31
				HPO ₄ ²⁻	57	WO ₄ ²⁻	69.4

Capítulo 2 Ingeniería Electroquímica

2.1 Definición de Ingeniería Electroquímica

Desde principios de siglo, la industria electroquímica ha ocupado un lugar importante, esto gracias a la necesidad de producción electrolítica de especies tales como cloro y aluminio, a la aparición de nuevos dominios de aplicación e investigación (bioelectroquímica, fotoelectroquímica, electrosíntesis orgánica e inorgánica, descontaminación de metales pesados en aguas residuales, etc.).

Como resultado, una nueva disciplina nació hace aproximadamente tres décadas, la Ingeniería Electroquímica [23].

El objetivo primordial de la Ingeniería Electroquímica es la puesta en operación de procesos electroquímicos, donde exista una conversión de formas química y eléctrica de energía, bajo condiciones económica y técnicamente óptimas.

La concepción, el dimensionamiento, la modelización de celdas electroquímicas, su optimización energética y económica, su extrapolación a pequeña y gran escala, constituyen los objetivos esenciales de la Ingeniería Electroquímica, apoyándose siempre en las operaciones unitarias de la Ingeniería Química, dada la complejidad de los sistemas industriales.

La frontera entre la Electroquímica y la Ingeniería Electroquímica aparece por lo anterior, de la siguiente manera:

- En Electroquímica, se estudian las condiciones experimentales óptimas de una reacción, de tal forma que cada proceso elemental es estudiado separadamente.
- En Ingeniería Electroquímica, es necesario tomar en cuenta de forma global los fenómenos que se producen simultáneamente al centro del reactor.

A continuación, presentamos los elementos sobre los cuales reposa el análisis racional de los sistemas electroquímicos.

2.2 Elementos de la Ingeniería Electroquímica

La ingeniería electroquímica, necesita de los siguientes elementos para poder desarrollarse de una forma completa [3].

- Termodinámica Electroquímica. Esta ciencia nos indica, en que momento un proceso es o no espontáneo, además de indicarnos el potencial mínimo necesario para que se lleve a cabo un proceso electrolítico.
- Balances de materia y energía. Como anteriormente mencionamos, un balance de masa y energía de reactivos, intermediarios o productos se basa en la cantidad de producción deseada, en la estequiometría de la reacción, es decir, la relación que existe entre los reactivos para lograr la cantidad deseada de productos y la energía eléctrica que se necesita agregar o retirar al sistema para que se lleve a cabo la reacción.

- Cinética electroquímica. La cinética electroquímica, nos relaciona el grado de corriente que ha pasado por la reacción a través de una interfase con respecto al tiempo.
- Fenómenos de transporte. Determinan la relación con la cual, las especies y la energía del sistema pueden estar disponibles en la región de la interfase.
- Distribución de corriente y potencial. Determina el flujo de corriente entre los electrodos y la variación de potencial a través de la superficie de los electrodos.
- Factores de escalamiento. Los factores y leyes de escalamiento permiten dimensionar la operación y los equipos necesarios para que un sistema trabaje desde una escala de laboratorio hasta una escala industrial.
- Diseño de planta y celdas. Es el arte de combinar todos los elementos de la ingeniería electroquímica y de seleccionar los materiales y geometría adecuados para dar de este modo una planta o unidad útil.
- Estudio económico. Para determinar la viabilidad de un proyecto o para encontrar el diseño y la tecnología más económica y eficiente.
- Experimentación. Este recurso es de gran importancia cuando uno o la combinación de varios de los elementos no puede ser determinada mediante cálculos o cuando no existe información dentro de la literatura.
- Control de procesos. Nos permite encontrar, prevenir y corregir errores en la operación de un proceso.

2.3 Reactores Electroquímicos

2.3.1 Definición de reactor electroquímico

Un reactor o celda electroquímica es un dispositivo constituido de al menos dos electrodos (ánodo y cátodo), de un electrólito y de forma opcional puede contar con un diafragma (fig. 2.1). En el reactor, una o más especies químicas

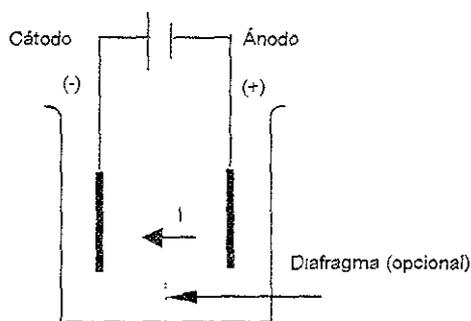


Figura 2.1 Diagrama básico de un reactor electroquímico

son transformadas a estados alternativos con un cambio asociado a su energía a través de reacciones de oxidación y reducción. La reacción electroquímica total que se lleva a cabo en el interior del reactor resulta de la suma de dos medias reacciones involucrando entre ellas la transferencia de electrones a través de superficies conductoras (electrodos). De esta forma, los electrones deben ser considerados como reactivos en una de las dos medias reacciones (reacción de electro-reducción) y como productos en la segunda media reacción (reacción de electro-oxidación).



Como veremos más adelante, los reactores electroquímicos caen en las mismas configuraciones que las usadas en la práctica de la ingeniería química: lotes (batch), flujo tapón, alimentación continua, tanque agitado, etc. La principal diferencia es que en los procesos electroquímicos un cambio de potencial les provee de una fuerza motriz adicional, la cual se debe tomar en cuenta para propósitos de diseño ya que de ello dependerá el grado de conversión de los reactivos alimentados a productos obtenidos dentro del equipo.

Dentro de un reactor electroquímico, los electrodos pueden ser arreglados de dos formas diferentes de acuerdo a como se transporta la corriente entre ellos: en configuración monopolar y bipolar. En una configuración monopolar, cada electrodo es conectado separadamente de la fuente de corriente manteniendo así el signo de la carga en ambas superficies. En un arreglo bipolar, la fuente de energía no es conectada a los electrodos intermedios de la celda, sino que a través de una conexión a los electrodos que se encuentran en los extremos de la celda se logra una polarización de los electrodos intermedios.

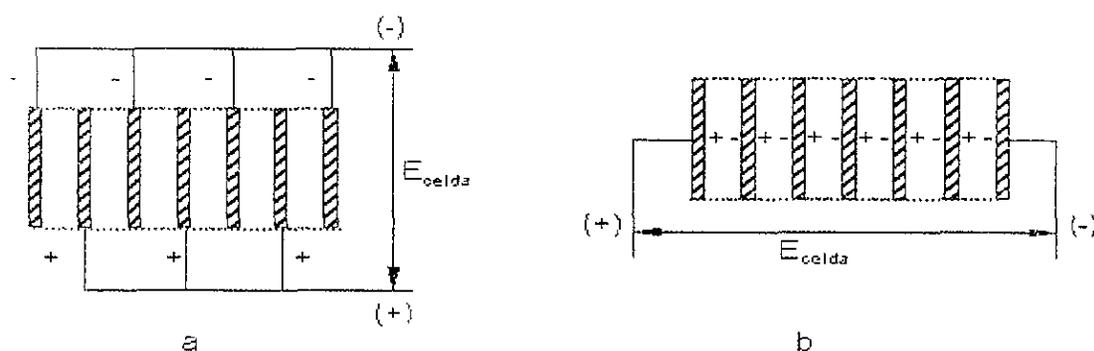


Figura 2.2 Diferentes modos de conexión eléctrica: a) monopolar, b) bipolar.

Un componente de los reactores electroquímicos que es raramente encontrado en un reactor convencional es el separador o diafragma, el cual tiene la función de mantener separados los constituyentes de la reacción en el compartimiento anódico y catódico con el fin de evitar la mezcla de los reactivos en el interior del reactor impidiendo de esta forma que reacciones secundarias se lleven a cabo en el electrodo de trabajo (para nuestro caso el cátodo). Debido a que estos componentes encarecen los costos de construcción y operación por permitir altas resistencias eléctricas, los separadores tienden a ser actualmente componentes indeseables dentro de los reactores electroquímicos.

2.3.2 Evolución de los reactores electroquímicos para la recuperación de metales

Los primeros desarrollos de celdas electroquímicas fueron hechos por Volta en 1795 y después por Sir Humphry Davy y Faraday, a principios del siglo XIX. Sin embargo, no solo ellos trabajaron en el desarrollo de este tipo de equipos ya que durante el siglo XIX se realizaron los primeros experimentos sobre el desarrollo de celdas de combustible con los experimentos sobre la electrólisis del agua de Sir William Grove y el desarrollo de la primera patente de un electrodo poroso en 1893 por Paul L. Hulin [15].

La recuperación de metales por métodos electroquímicos se conoce desde hace mucho tiempo, pero era poco utilizada debido a que existían métodos de recuperación más eficientes y la abundancia de metales en aquel tiempo no justificaba su recuperación. A medida que el precio de los metales fue en

ascenso. se retomó el uso de los reactores electroquímicos como una forma de recuperación eficiente. Los reactores electroquímicos existentes en ese tiempo no recuperaban la totalidad de los metales disueltos en los electrolitos usados, debido a que los electrodos eran planos, es decir, el área de transferencia entre el electrodo y el electrolito solo se da sobre la superficie de los electrodos.

A finales de la década de los 50's del siglo XX, se propuso trabajar con electrodos porosos (los cuales se definen en el capítulo 5), pero estos sólo eran utilizados como herramientas analíticas para la determinación de cationes metálicos. Estos electrodos, también fueron propuestos posteriormente para su aplicación como electrodos en celdas de combustible. Una década después, se comenzó a trabajar en celdas electrolíticas de lecho fluidizado, llevándose a cabo una gran cantidad de experimentos y encontrándose así, para estas celdas muchas nuevas aplicaciones, como por ejemplo, para electrosíntesis orgánicas e inorgánicas y para la remoción de metales pesados tóxicos en las corrientes de las plantas de proceso. La desventaja de este tipo de celdas era que una vez fluidizado el lecho, la resistencia al paso de corriente a través de la solución aumentaba y la eficiencia de la celda disminuía considerablemente.

En 1964, Nalco Chemical Co.'s [30] ocupa este tipo de reactores para la producción de tetraetilo de plomo a partir de la disolución electrolítica de placas de plomo en una corriente de reactivo de Grignard. A mediados de los años 70's, la compañía Kennecott [31] buscó nuevas formas de recuperar cobre contenido en diversas soluciones, las cuales contenían en promedio entre 0.4 y 8.0 g/L de cobre y fue así como diseñó un reactor de electrodos de cama

empacada, que permitía obtener una transferencia de materia en tres dimensiones haciendo así al proceso más atractivo, ya que al tener una mayor área de transferencia se lograba optimizar la cantidad de corriente enviada a la solución (ver figura 2.3).

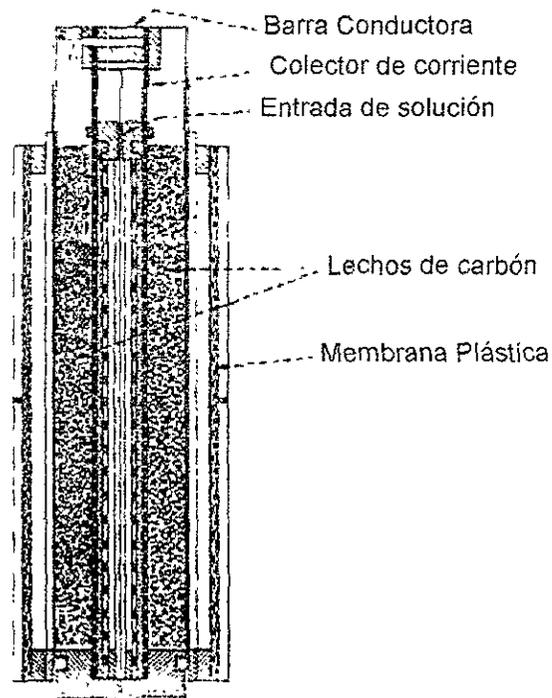


Figura 2.3 Reactor para recuperación de cobre Kennecott.

El electrodo utilizado tiene la ventaja de que puede ser fabricado a partir de diferentes materiales, típicamente se utiliza carbón, que es un material de bajo costo. Finalmente el cobre obtenido de esta operación tiene una proporción de 2:1 en masa recuperada con respecto a la cantidad de carbón alimentado en el electrodo, es decir, por cada gramo de carbón alimentado se obtenían 2 gramos de cobre [30].

En 1975 se diseñó un sistema muy eficiente para la recuperación de cobre en soluciones diluidas, esta tecnología se conoce como Electrólisis de Superficie Extendida (ESE) [32]. Este reactor se compone de cátodos de acero inoxidable y ánodos de titanio cubiertos por óxidos de metales preciosos y forrados por un cuerpo de poliéster como separador. El paquete de electrodos, consiste de cátodos y ánodos alternados en una configuración de sándwich, la cual ocupa un volumen menor a 1ft^3 . De esta forma se recupera hasta un 80% del metal alimentado, esto gracias al aumento del área de transferencia en combinación con grandes tiempos de residencia del electrólito en el reactor.

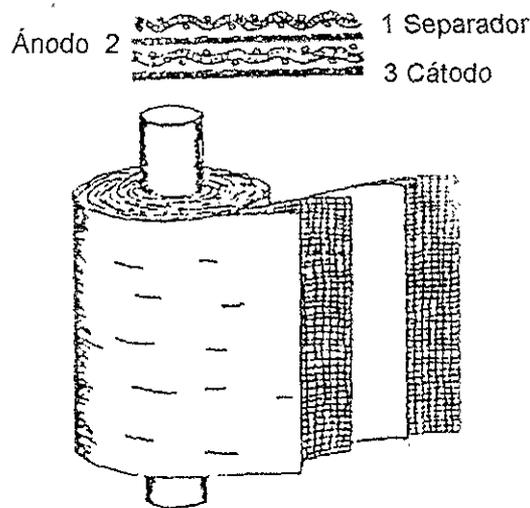


Figura 2.4 Diagrama de un reactor de superficie extendida

A la fecha se han diseñado diversos tipos de reactores electroquímicos, los cuales se basan en el principio de la utilización de electrodos de volumen. Estos electrodos, están formados por camas de partículas porosas o granulares las cuales proveen al electrodo de un área de transferencia mucho mayor en comparación con un electrodo plano.

Muchas son las compañías que fabrican en la actualidad este tipo de reactores, como por ejemplo Du Pont, Akzo Zout Chemie y Chemelec entre otros.

2.3.3 Usos y aplicaciones de los reactores electroquímicos

Las aplicaciones de los reactores electroquímicos, son muy variadas y pueden encontrarse en el desarrollo de diferentes tecnologías, como por ejemplo:

a) La generación de energía de una forma más limpia: Mediante la aplicación de celdas de combustible, en las cuales un combustible tiende a proporcionar energía eléctrica sin desprender energía a los alrededores, ni producir contaminantes. Debiéndose esto a que las celdas de combustible transforman directamente la energía química de un hidrocarburo a energía eléctrica sin la necesidad de una combustión lo que provoca pérdidas de energía en forma de calor [16].

Básicamente existen cuatro tipos de celdas de combustible, las cuales difieren en las reacciones químicas que se desarrollan en su interior y en los materiales empleados en su construcción. Mas adelante describimos con mas detalle su forma de operación y sus diferentes usos.

b) La síntesis de compuestos de forma selectiva y limpia: Con lo cual se obtendrá el uso más eficiente de los reactivos involucrados en una reacción química sin la generación de productos indeseables o contaminantes. A través de la electroquímica, se pueden sustituir reactivos tóxicos o peligrosos y emplear condiciones de trabajo cercanas a las ambientales.

c) La generación in-situ de compuestos tóxicos o peligrosos: El uso de la electroquímica nos permite diseñar equipos de diversos tamaños para la generación de compuestos tóxicos como el cloro y el peróxido de hidrógeno en el lugar de su uso con el fin de disminuir riesgos para el personal que labora en una planta y evitar posibles efectos nocivos al medio ambiente.

d) El mejoramiento de la calidad del agua: Por medio de los procesos electroquímicos existentes para la remoción de sales y bacterias, por ejemplo, los equipos para la producción de cloro y ozono.

e) En la industria: Permite el reciclado de corrientes para recuperar reactivos saturados, ácidos y bases a partir de sales, remover iones metálicos o compuestos orgánicos a partir de las diferentes corrientes de un proceso.

f) Tratamiento de efluentes: Mediante el uso de reactores o celdas electroquímicas para la eliminación de iones metálicos y partículas orgánicas así como para la remoción de partículas y corrientes ácidas provenientes de gases de chimenea.

2.3.4 Clasificación general de los reactores electroquímicos

Las celdas o reactores electroquímicos se clasifican de acuerdo a la geometría del electrodo y al estado estático o dinámico del mismo en:

- Electroodos bidimensionales.
- Electroodos rotatorios.
- Electroodos de volumen.

A continuación se da una breve descripción de cada uno de ellos, sus ventajas y desventajas y algunas aplicaciones.

Electrodos bidimensionales

Estos electrodos se caracterizan por estar en forma de placas. Debido a que son los reactores más baratos desde el punto de vista de su construcción, son ampliamente utilizados en la industria y en laboratorio. Estos reactores pueden presentarse separados o no por una membrana o separador y son operados la mayoría de las veces en forma bipolar. Generalmente consisten de un par de electrodos sumergidos en una solución de electrólito, que al recibir una carga de electrones a través del ánodo (electrodo con carga positiva), se deposita el metal disuelto en la superficie del cátodo (electrodo de carga negativa). Son muy utilizados en la recuperación de iones muy concentrados en solución, presentando un buen rendimiento. Sin embargo, no son recomendados en el caso de soluciones muy diluidas donde se requieren de grandes superficies y bajas densidades de corriente haciendo muy costosa la recuperación.

Electrodos Rotatorios

Estos electrodos son muy utilizados a nivel laboratorio en electrosíntesis orgánica y en la recuperación de metales provenientes de efluentes, en los cuales el hecho de que exista una rotación en el electrodo provoca que el metal disuelto se deposite en forma de polvo u hojuelas. Gracias a la rotación del

cátodo, se favorece la transferencia de masa entre el electrodo y la solución. sin necesidad de bombear o añadir energía extra al reactor (figura 2.5).

Algunos ejemplos que podemos citar son la celda Eco (Eco-Cell) [14] y la celda de bombeo Pump Cell, basada en la celda de espacios capilares de Ashworth [60].

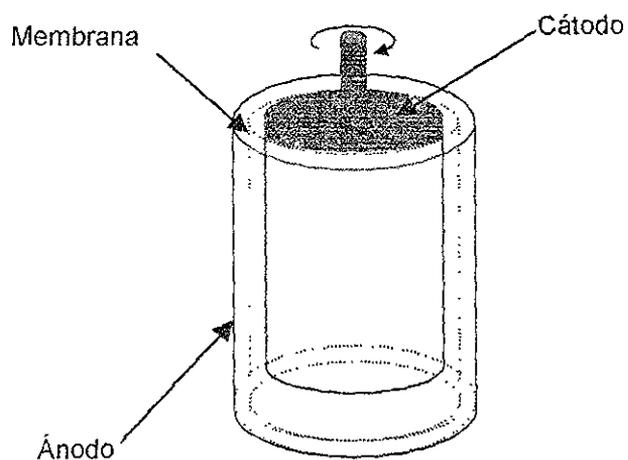


Figura 2.5 Electrodo cilíndrico rotatorio.

Electrodos de volumen

Existen diferentes tipos de electrodos de volumen, clasificados de acuerdo a su modo de operación y a los materiales o configuración del electrodo. Así, podemos encontrar el electrodo de volumen o electrodo poroso constituido por camas esféricas de metal o carbón, formando camas estáticas o semiestáticas. Algunos otros están contruidos a partir de mallas o telas enrolladas alrededor de un centro metálico. También existen electrodos porosos contruidos por espumas que en su interior contienen metales tales como níquel cobre y otros metales pesados. En este caso, la parte porosa tiene el

papel de cátodo y en ella se recuperan los metales disueltos en la solución de electrólito. Muchos de estos reactores trabajan en forma intermitente, ya que resulta difícil recolectar continuamente el metal recuperado y agregar al medio, de forma continua, el material poroso que es descargado del reactor junto con el metal.

Otra función de la parte porosa del electrodo, consiste, en actuar como promotor de turbulencia con el fin de aumentar la transferencia de masa al aumentar la velocidad interna del electrólito.

2.3.5 Clasificación de los reactores electroquímicos de acuerdo a su geometría y modo de operación

En el diseño de un reactor que se adapte a las necesidades particulares de un proceso electroquímico es necesario tomar en cuenta tres tipos de reactores ideales. Los reactores ideales se utilizan como estándar para compararlos entre sí con los reactores reales con el objeto de determinar el mejor funcionamiento de estos en diferentes condiciones de operación, de este modo se pueden obtener los factores de corrección adecuados que después se aplicarán a las condiciones de diseño.

Estos tres tipos de reactores son:

- El reactor de mezcla perfecta cerrado (batch).
- El reactor de mezcla perfecta abierto.
- El reactor de flujo pistón.

Reactores de mezcla perfecta cerrado

Un reactor de mezcla perfecta cerrado, es aquel que se carga con el reactivo requerido de concentración inicial C_{AE} para que la reacción se lleve a cabo y una vez finalizada, éste se vacía obteniendo el producto. La concentración final C_{As} es función del tiempo de residencia y presentará una concentración uniforme en todo su volumen. Existen dos tipos de reactores de mezcla perfecta cerrados: sin recirculación y con recirculación de electrólito.

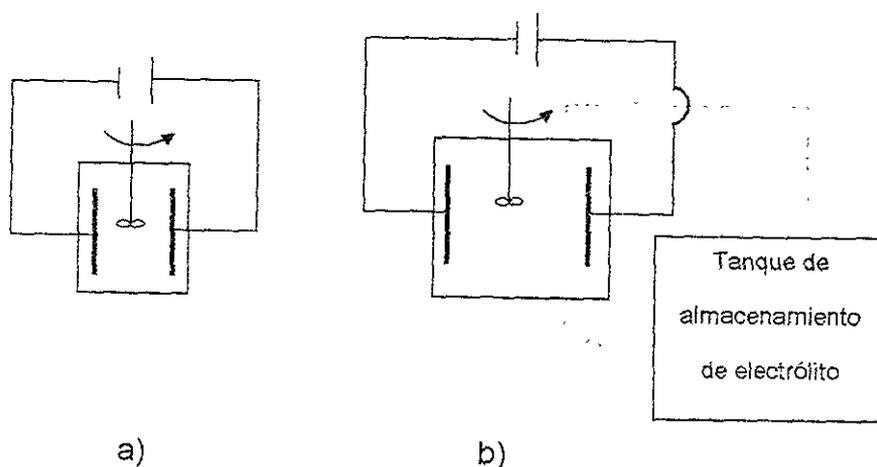


Figura 2.6 Diagrama de funcionamiento de un reactor cerrado de mezcla perfecta. a) sin recirculación. b) con recirculación.

Reactor de mezcla perfecta abierto (alimentación continua)

Este tipo de reactor está destinado a procesos que demandan un gran volumen de productos. Estos equipos los encontramos principalmente en procesos inorgánicos y de tratamiento de efluentes.

En los reactores de alimentación continua se presenta una baja tasa de conversión de reactivos a productos por lo que se les conecta en serie para mejorar su eficiencia, sin embargo, los reactores de alimentación continua sencillos se siguen utilizando debido a que sus costos de operación y mantenimiento son menores. Otra forma para obtener una mayor conversión es el operar el reactor con una corriente de recirculación, lo cual aumentará el tiempo de residencia de los reactivos en el reactor y tendrá como consecuencia una mayor conversión.

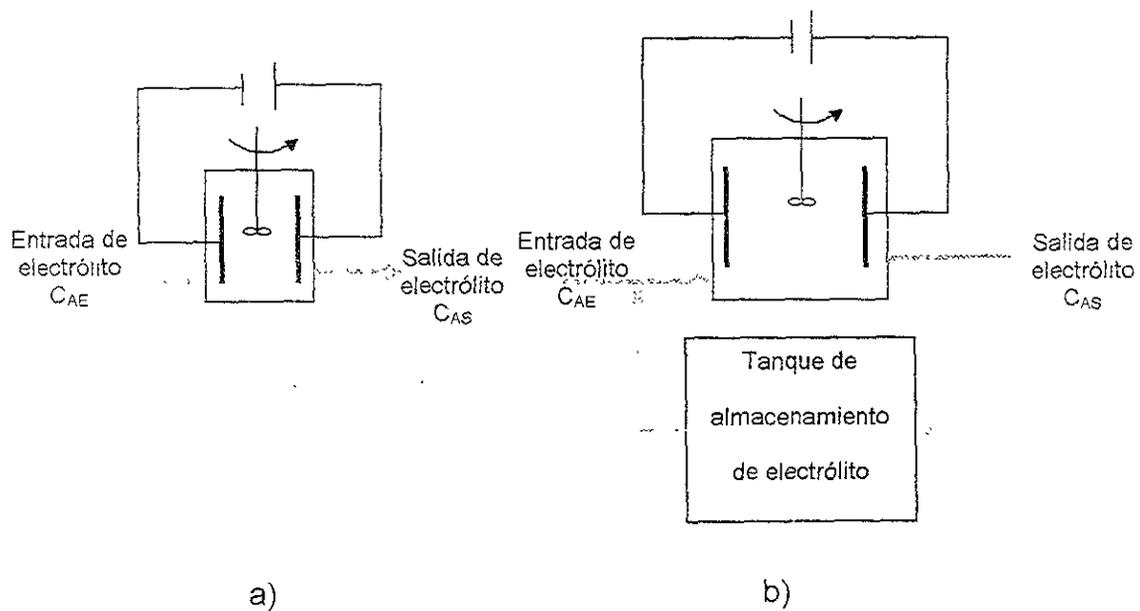


Figura 2.7 Diagrama de funcionamiento de un reactor cerrado de mezcla perfecta. a) sin recirculación. b) con recirculación

Reactor de flujo en pistón

En este tipo de equipo el reactivo se desplaza a la misma velocidad uniforme como lo hace un pistón en un cilindro. Todos los elementos del

electrólito permanecen el mismo tiempo en el interior del reactor y la concentración del reactivo C_{AE} cambia en función de la distancia recorrida en el interior del reactor, hasta llegar a una concentración de salida C_{AS} .

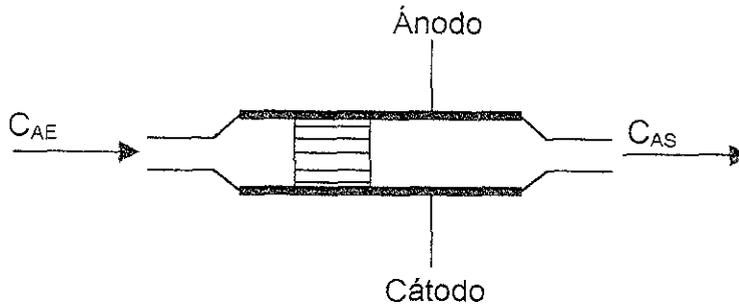


Figura 2. 8 Diagrama de funcionamiento de un reactor de flujo pistón.

2.4 Balance de materia en un reactor continuo de mezcla perfecta cerrado

A continuación presentamos un balance de materia para un reactor continuo de mezcla perfecta de un componente **A** en el cual se introduce al compartimiento catódico un caudal volumétrico Q_v a una concentración de entrada C_{AE} . De esta forma, el caudal de iones **A** que entran al sistema es:

$$Q_v C_{AE} \quad [2. 1]$$

El caudal de iones **A** a la salida del sistema será entonces:

$$Q_v C_{AS} \quad [2. 2]$$

Donde C_{AS} es la concentración de iones **A**, a la salida del reactor.

También debemos considerar el caudal de iones **A** transformados electroquímicamente dentro del reactor el cual se encuentra expresado por:

$$|I_L| / (v_e F) \quad [2. 3]$$

Donde I_L es la corriente límite

Considerando que el sistema trabaja en condiciones de corriente límite el caudal de iones **A** transformados es igual a:

$$\bar{k}_d A_e C_{AS} \quad [2. 4]$$

Donde k_d es el coeficiente de transferencia de masa

A_e es el área de depósito del electrodo.

De esta forma, al reunir los términos de las ecuaciones [2.1], [2.2] y [2.4] en una expresión, el balance de masa para el sistema está dado por:

$$(Q_v C_{AE}) - (k_d A_e C_{AS}) = Q_v C_{AS} \quad [2. 5]$$

Rearreglando la expresión anterior obtenemos la relación que existe entre la concentración de entrada y salida al reactor:

$$\frac{C_{AS}}{C_{AE}} = \left[1 + \frac{1}{k_d A_e} \right] \quad [2. 6]$$

Por medio de esta expresión, podemos calcular la fracción convertida de los iones **A** en el compartimiento catódico, la cual es conocida como grado de conversión.

$$X_A = (C_{AE} - C_{AS}) / C_{AE} \quad [2. 7]$$

$$X_A = \frac{k_d A_e / Q_v}{1 + k_d A_e / Q_v} \quad [2. 8]$$

2.5 Balance de materia en un reactor de flujo pistón

Para el caso de un reactor de flujo pistón es necesario considerar que la concentración del electrólito utilizado cambiará a medida que este electrólito avance a lo largo del reactor llamémosle eje x.

De esta forma, a la entrada del reactor tenemos:

$$Q_v C_{A(x)} \quad [2. 9]$$

En la salida del reactor el flujo será igual a:

$$Q_v = \left[C_{A(x)} + \frac{dC_{A(x)}}{dx} dx \right] \quad [2. 10]$$

Y el término de conversión a lo largo del reactor:

$$k_d l dx C_{A(x)} \quad [2. 11]$$

donde $A_e = l dx$

l es el ancho del electrodo

dx es la longitud del electrodo en el eje x.

Así el balance global de masa es,

$$Q_v C_{A(x)} = Q_v \left[C_{A(x)} + \frac{dC_{A(x)}}{dx} dx \right] + k_d l dx C_{A(x)} \quad [2. 12]$$

Para obtener el grado de conversión dividimos la cantidad convertida de iones A entre la cantidad de iones A alimentados, lo cual involucra al término de conversión:

$$\frac{dC_{A(x)}}{C_{A(x)}} = \frac{k_d l}{Q_v} dx \quad [2. 13]$$

posteriormente integramos la ecuación 2.20 y obtenemos:

$$\frac{C_{A(x)}}{C_{AE}} = \exp \left[-\frac{k_d l}{Q_v} x \right] \quad [2. 14]$$

De esta forma, el grado de conversión lo obtendremos a partir de:

$$X_A = 1 - \exp \left[-\frac{k_d l}{Q_v} x \right] \quad [2. 15]$$

Otra forma de expresar la conversión se obtiene de considerar que $A_e = l x$:

$$\frac{C_{A(x)}}{C_{AE}} = \exp \left[-\frac{k_d A_e}{Q_v} \right] \quad [2. 16]$$

$$X_A = 1 - \exp \left[-\frac{k_d A_e}{Q_v} \right] \quad [2. 17]$$

2. 6 Balance de materia en un reactor pistón con recirculación

Una forma de mejorar el funcionamiento de una celda electroquímica, consiste en recircular una fracción del flujo q_v , a la salida de concentración C_{AS} .

Si definimos $fr = \frac{q_v}{Q_v}$ como la razón o tasa de recirculación, el balance de

masa de la especie A en el punto de mezcla M es (ver Figura 2. 9):

$$C_{AE} + fr C_{AS} = (1 + fr) C_{A(x)} \quad [2. 18]$$

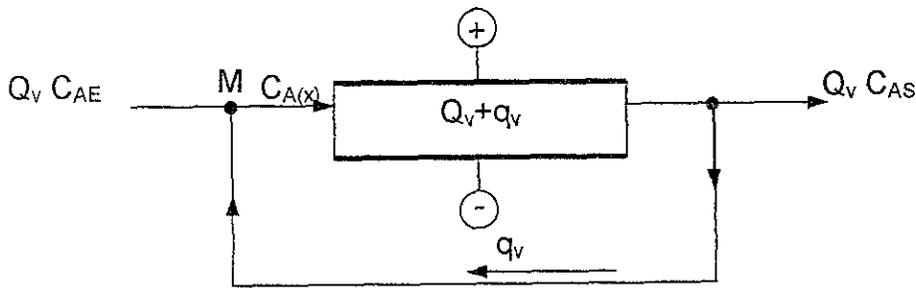


Figura 2. 9 Reactor de Flujo pistón con recirculación de electrolito.

Las concentraciones $C_{A(x)}$ y C_{AS} a la entrada y a la salida del reactor con un flujo igual a $Q_v (1 + fr)$ pueden ser introducidas en la expresión 2.16,

$$\frac{C_{AS}}{C_{A(x)}} = \exp \left[- \frac{k_d A_c}{Q_v (1 + fr)} \right] \quad [2. 19]$$

La tasa de conversión global X_A del reactor en presencia de reciclado está definido en [2.7].

Combinando las tres últimas ecuaciones,

$$1 + fr (1 - X_A) = (1 + fr) (1 - X_A) \cdot \exp \left[\frac{k_d A_c}{Q_v (1 + fr)} \right] \quad [2. 20]$$

Finalmente, despejando obtenemos la conversión global X_A para un reactor de flujo pistón con recirculación,

$$X_A = 1 - \frac{1}{(1 + fr) \exp\left[\frac{k_d A_e}{Q_v(1 + fr)}\right] - fr} \quad [2. 21]$$

A continuación presentamos en las figuras 2.10 y 2.11 la influencia de fr sobre la tasa de conversión y la influencia de fr sobre la relación de superficies A_e/A_{e0} (X_A fijo).

La conversión en ausencia de recirculación está expresada por la ecuación:

$$X_0 = 1 - \exp\left[-\frac{k_d A_{e0}}{Q_v}\right] \quad [2. 22]$$

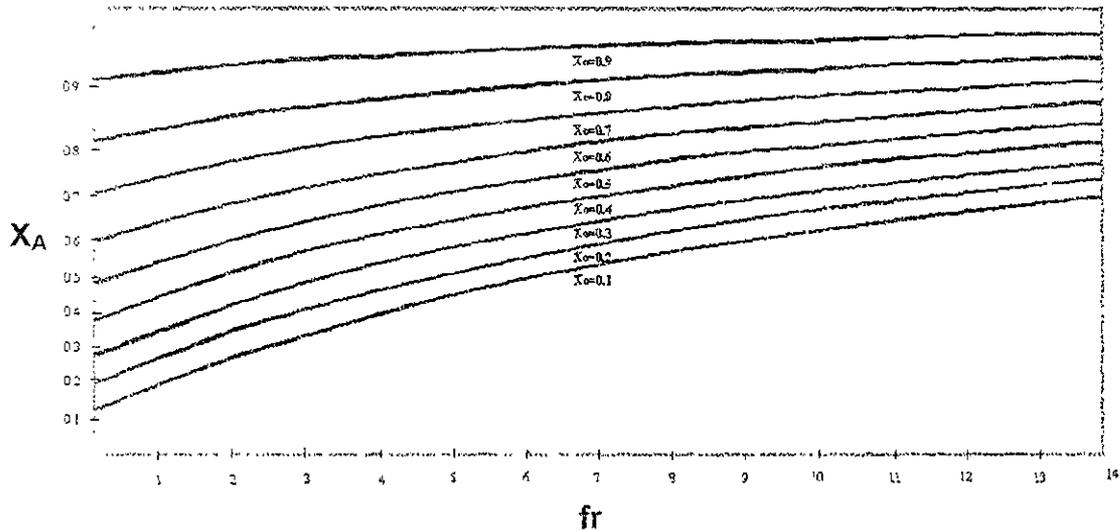


Figura 2. 10 Influencia de fr sobre la tasa de conversión ($A_e = cte$)

Observamos en la figura 2.10 que para A_e fijo, la tasa de conversión aumenta con la recirculación fr .

2.7 Diseño de un reactor electroquímico de cilindros concéntricos

En este tipo de reactores, el electrólito fluye a través de dos electrodos cilíndricos fijos, por lo que es necesario determinar el área que existe entre los dos electrodos con el fin de calcular la velocidad a la cual se transportará el electrólito dentro del reactor.

Esta área es calculada por medio de la resta de las áreas de cada uno de los electrodos:

$$A_{\text{flujo}} = \frac{\pi}{4} (D_{\text{catodo}}^2 - D_{\text{ánodo}}^2) \quad [2. 23]$$

Con la utilización del flujo volumétrico al cual va a operar el equipo y el área obtenida de la ecuación 2.23 encontramos la velocidad del líquido en el interior del reactor:

$$\bar{V} = \frac{Q_v}{A_{\text{flujo}}} \quad [2. 24]$$

A continuación necesitamos calcular el número de Reynolds, para lo cual necesitamos conocer el diámetro hidráulico d_h .

$$Re = \frac{d_h * \bar{V}}{\nu} \quad [2. 25]$$

El cálculo de los números adimensionales de Reynolds y Schmidt nos permitirá calcular el coeficiente de transferencia de materia.

$$Sc = \frac{\nu}{D_A} \quad [2. 26]$$

$$\frac{k_d * d_h}{D_A} = 1.614 \left(\text{Re} * \text{Sc} \frac{dh}{L_{\text{anodo}}} \right)^{\frac{1}{3}} \quad [2. 27]$$

Este tipo de correlaciones puede ser encontrado en la literatura y varia de acuerdo al tipo de flujo que se esté manejando.

Lo que resta por calcular, es la cantidad de masa obtenida por el equipo, la cual estará dada por N_A . Este se obtiene a partir del calculo de la densidad de corriente límite.

$$|i_L| = v_s * F * k_d * C_{A\infty} \quad [2. 28]$$

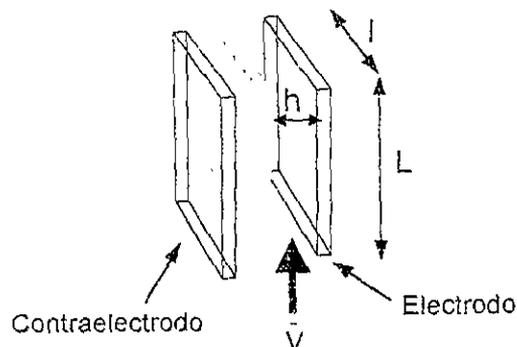
$$N_A = \frac{|i_L|}{v_e F} \quad [2. 29]$$

2.8 Correlaciones para calcular coeficientes de transferencia de masa.

A continuación presentamos un resumen de correlaciones obtenidas experimentalmente para determinar el coeficiente de transferencia de masa. Estos se encuentran expresados según su geometría, el tipo de régimen (laminar o turbulento) y el flujo [1], [3].

Reactores de electrodos bidimensionales.

Flujo entre dos placas paralelas:



$$d_h = \frac{2lh}{l+h}$$

$$Sh = \frac{h d_h}{D_A} ; Re = \frac{\bar{V} d_h}{\nu}$$

Flujo laminar: ($75 < Re < 7000$ y $0.05 < d_h/L < 20$)

$$Sh = F \left[Re Sc \frac{d_h}{L} \right]^{1/3}$$

$$F = \left\{ \begin{array}{ll} 1.85 & \text{(solución de Leveque)} \\ 1.85B & \text{(donde B se encuentra dado en función de } h/l) \\ 1.467 \left(\frac{2}{1+h/l} \right)^{1/3} & \end{array} \right\}$$

Flujo turbulento: ($Re > 4000$)

$$Sh = 0.023 Re^{0.8} Sc^{1/3}$$

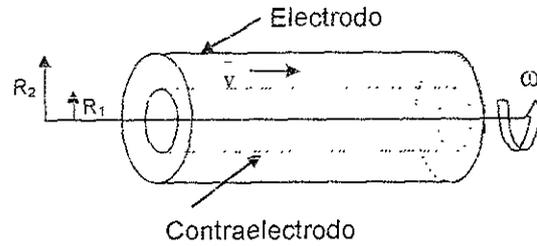
$$Sh = 0.058 (f/2)^{1/2} Re Sc^{1/3}$$

$$\text{donde } f/2 = 0.039 \left[\frac{\bar{V} d_h}{\nu} \right]^{-1/4}$$

$$\frac{k_d d_h}{D_A} = 0.023 \left[\frac{\bar{V} d_h}{\nu} \right]^{0.8} Sc^{1/3}$$

$$\frac{k_d d_h}{D_A} = 0.275 \left[\frac{\bar{V} d_h}{\nu} \right]^{0.58} Sc^{1/3} \left(\frac{d_h}{L} \right)^{1/3}$$

Flujo entre dos cilindros concéntricos.



$$Re_z = \frac{\bar{V} 2(R_2 - R_1)}{\nu} \quad \text{Número de Reynolds axial}$$

$$Re_\omega = \frac{2R_1^2 \omega}{\nu} \quad \text{Número de Reynolds de rotación}$$

$$d_h = 2(R_2 - R_1) \quad \text{Diámetro hidráulico}$$

Flujo laminar con remolinos: ($\bar{V} = 0$ y $\omega \neq 0$)

$$\frac{k_d L}{D_\lambda} = 1.0174 \left[\frac{L^2 \omega}{1 - \left(\frac{R_1}{R_2} \right)^2 \nu} Sc \right]^{1/3} + 0.2 \frac{L}{R_1}$$

Flujo turbulento con remolinos:

$$10^3 < Re_\omega = \frac{2R_1^2 \omega}{\nu} < 10^5$$

$$\frac{k_d 2R_1}{D_\lambda} = 0.0791 \left[\frac{2R_1^2 \omega R_1}{\nu R_2} \right]^{0.7} Sc^{0.56}$$

Flujo laminar axial: ($V \neq 0$ y $\omega=0$)

$$\frac{k_d d_h}{D_A} = 1.614 \Gamma \left\{ \text{Re}_a \text{Sc} \frac{d_h}{L} \right\}^{1/3}$$

Donde Γ = coeficiente de corrección que depende de R_2/R_1

Flujo turbulento axial: ($3000 < \text{Re} < 4000$)

$$\frac{k_d d_h}{D_A} = 0.023 \text{Re}_a^{0.8} \text{Sc}^{1/3}$$

Promotores de turbulencia electroquímicamente inactivos.

Lechos fijos granulares:

$$\frac{k_d}{\bar{V}} \varepsilon \text{Sc}^{2/3} = 1.09 \text{Re}^{-2/3} \quad \text{Re} < 6$$

$$\frac{k_d}{\bar{V}} \varepsilon \text{Sc}^{2/3} = 0.24 \text{Re}^{-1/3} \quad \text{Re} < 3000$$

$$\text{Re} = \frac{\bar{V} d_p}{\nu(1-\varepsilon)}$$

Lechos fluidizados granulares:

$$\frac{k_d}{\bar{V}} \varepsilon \text{Sc}^{2/3} = 0.84 \text{Re}^{-0.53} \quad 10 < \text{Re} < 1000$$

Promotores tipo tela (Swiss-Roll):

$$\frac{k_d d_h}{D_A} = 1.27 \text{Re}^{0.33} \text{Sc}^{1/3} \quad 5 < \text{Re} < 80$$

$$\frac{k_d d_h}{D_A} = 0.15 \text{Re}^{0.82} \text{Sc}^{1/3} \quad 80 < \text{Re} < 1000$$

Electrodos porosos. (correlaciones para reactores EPPP)

Electrodos granulares:

$$\frac{k_d}{V} \text{Sc}^{2/3} = 5.4 \text{Re}_p^{-2/3} \text{Sc}^{-1/12}$$

$$0.04 < \text{Re}_p < 30 \quad \text{y} \quad 1700 < \text{Sc} < 11000$$

$$\frac{k_d}{V} \text{Sc}^{2/3} = 1.88 \text{Re}_p^{-0.55}$$

$$18 < \text{Re}_p < 325 \quad \text{y} \quad \text{Sc} < 1040$$

Donde $\text{Re}_p = \frac{\bar{V} d_p}{\nu}$ es el número de Reynolds de partícula

(Válidas para granos esféricos; $\varepsilon \sim 0.4$)

Electrodos de telas metálicas:

$$\frac{k_d}{V} \text{Sc}^{2/3} = 0.4 \left[\frac{\bar{V} d_p}{\nu} \right]^{-0.507} \quad 4 < \text{Re} < 150$$

Donde d = diámetro del hilo

Capítulo 3 Reactores de electrodos bidimensionales

Los reactores de electrodos bidimensionales consisten en celdas electrolíticas, las cuales pueden contener en su interior electrodos fijos o en movimiento, en este capítulo se tratará solamente la primera categoría, ya que son este tipo de reactores los que poseen la geometría más simple de todos.

3.1 Características

Dentro de la clasificación de electrodos bidimensionales, podemos encontrar reactores de diferentes tipos, de acuerdo al tipo de geometría, arreglo eléctrico o forma de operación encontrando básicamente los reactores de tanque agitado o de filtro prensa.

Los reactores de tanque, son los reactores de geometría más simple que existe y se pueden encontrar operando en forma batch o semibatch, es decir que los reactivos serán agregados y los productos serán removidos a intervalos. Los electrodos utilizados en estos equipos pueden llegarse a encontrar colocados de diversas formas, ya sea horizontales o verticales, sin embargo, la última configuración es la más usada. En general el cátodo se encuentra hecho de metal y el ánodo está hecho a partir de bloques de carbón sujetos a la parte superior de la celda a manera de una geometría de platos paralelos.

Los reactores de tanque agitado, consisten en un tanque en cuyo interior circula una solución de electrólito, que es agitada por medio de bombeo, agitación mecánica o por burbujeadores, esto se hace con el fin de optimizar la

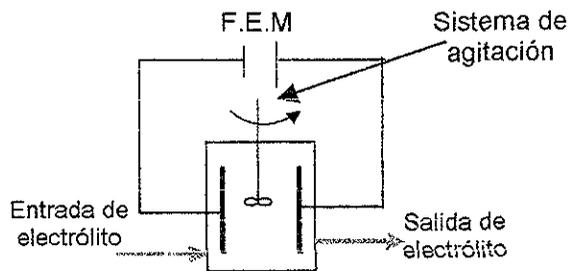


Figura 3.1 Funcionamiento de un reactor de tanque agitado.

transferencia de masa entre el ánodo y la solución, depositando así la mayor cantidad de material recuperado en el cátodo[5]. Este tipo de equipo puede contener en su interior un diafragma para separar en caso necesario la solución de electrolito dividiéndola así, en una solución de anolito y otra de catolito; los ánodos y cátodos empleados pueden ser de distintos materiales, como por ejemplo, para los ánodos, titanio o carbono y para los cátodos níquel o acero inoxidable. La distancia existente entre el ánodo y el cátodo debe ser tan pequeña como sea posible para aumentar la eficiencia de la transferencia de masa y reducir el consumo de energía por una menor cantidad de voltaje requerido. De hecho, la distancia mínima entre los electrodos es usualmente determinada por limitaciones prácticas, por ejemplo, la más común de este tipo es la necesidad de prevenir cortos circuitos. A este tipo de equipo se le puede adaptar una serie de accesorios con el fin de incrementar su eficiencia, por ejemplo cámaras con distribuidores de flujo, promotores de turbulencia membranas y empaques.

Cuando por requerimientos del proceso o por escalamientos existe la necesidad de más de una celda, cada unidad puede acoplarse a otra formando así reactores en serie, con el fin de incrementar el área de electrodo que se encuentra en contacto con la solución.

En el caso de los reactores bidimensionales, existen equipos en los que para aumentar el área de electrodo, se emplean reactores del tipo filtro prensa, los cuales permiten una repetición de cámaras en las celdas de entre 10 a 100 celdas por filtro prensa, como es el caso de la celda ICI FM21 [16]

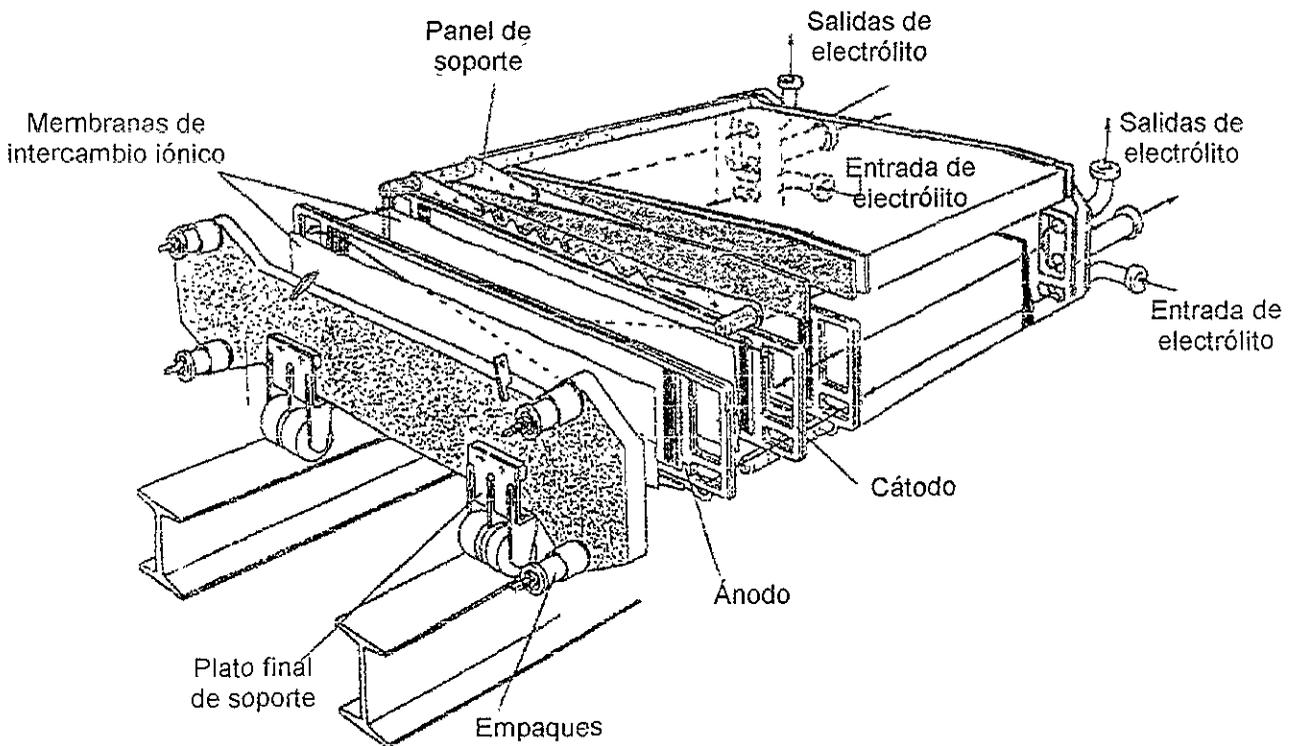


Figura 3.2 Diagrama de funcionamiento de un reactor bidimensional del tipo filtro prensa

Los reactores de filtro prensa, son muy versátiles, debido a que se pueden utilizar de diferentes formas dependiendo de si sus celdas se encuentran en forma cerrada o abierta: es decir, si sus celdas electrolíticas se encuentran interconectadas o no. En la figura (3.3), podemos observar los diversos tipos de arreglo de flujo electrolítico que se pueden llegar a trabajar en un reactor del tipo filtro prensa o celdas de platos múltiples.

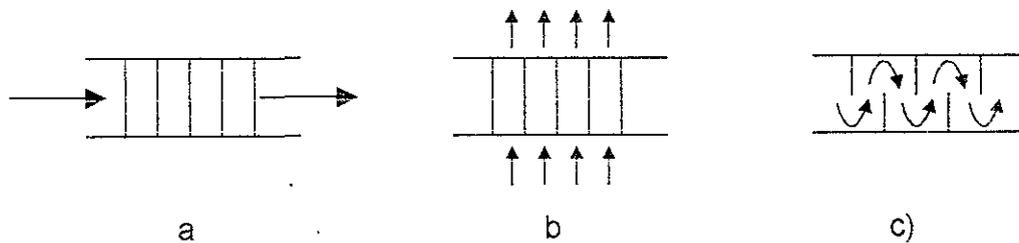


Figura 3.3 Tipos de arreglo de flujo electrolítico en un reactor.

Estos equipos tienen la ventaja de poder ser adaptados a diferentes tipos de procesos electroquímicos [16], ya que pueden manejar una amplia gama de flujos y densidades de corriente. Existen diferentes materiales para los electrodos de estos equipos, por ejemplo, titanio níquel, cobre, plomo, zinc y aluminio entre otros. A continuación se dan algunas de las características del reactor ICI FM21 en la siguiente tabla:

Tabla 3.1: Características del reactor ICI FM 21 [77].

Dimensiones espesor x longitud x ancho (mm)	134 x 270 x 90
Área de electrodo (m^2)	0.0064
Área activa por electrodo (m^2)*	0.0128
Distancia entre electrodos (mm)	1-10
Densidad de corriente (máxima) (kA/m^2)	6
Coefficiente de transferencia de masa (m/s)	$> 6 \times 10^{-5}$

* Tomando en consideración ambos lados del electrodo como área activa.

3.2 Ventajas

La principal ventaja del reactor de tanque y filtro prensa es la amplia gama de materiales disponibles en el mercado para su construcción y la simplicidad de su construcción.

3.3 Desventajas

La principal desventaja de este tipo de equipo radica en su espacio y volumen de producción. Es decir, este tipo de equipo es bastante grande y no logra obtener la totalidad de los productos a partir del electrólito, ya que solo trabaja con soluciones concentradas y es por lo tanto ineficiente para soluciones diluidas. No son equipos aptos para su operación a gran escala o en procesos donde sea necesario el control de las condiciones de transporte de masa.

3.4 Condiciones de operación

Generalmente este tipo de reactor trabaja con una conexión de forma bipolar, ya que esto permite utilizar tamaños mucho mayores de platos (electrodos) y de materiales mucho más delgados, obteniendo así distribuciones de corriente más uniformes. Sólo en el caso de los reactores de tanque se utiliza una conexión monopolar, debido a la configuración de sus electrodos.

En general, las conexiones monopolares consisten en una conexión alternada de ánodos y cátodos la cual requiere de un voltaje pequeño de celda y una gran cantidad de corriente mientras que las conexiones bipolares son más versátiles, ya que sólo los electrodos colocados a los extremos del reactor son los que se conectan polarizando automáticamente los electrodos colocados en el interior del reactor, este tipo de arreglo corresponde a varias celdas individuales conectadas en serie utilizando altos voltajes y bajas cantidades de corriente. Como ya se mencionó, estos reactores llegan a utilizarse con diferentes tipos de flujo y agitación con el fin de aumentar el transporte de masa de la solución.

3.5 Celdas comerciales

Como ejemplos de reactores bidimensionales comerciales, se mencionan algunos de los más importantes:

- Celda Monsanto, para la producción comercial de adiponitrilo a partir de acrilonitrilo [13].
- Celda Le Duc, para la oxidación de olefinas. [88]
- Celda ICI FM21, diseñada para su utilización en la industria del cloroalcali; esta celda utiliza membranas de intercambio iónico dispuestas entre las

celdas, además de que existe en módulos de capacidades mayores a 25 m²
[16]

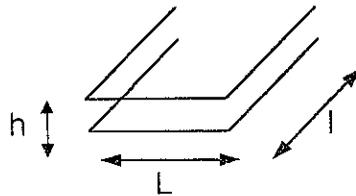
3.6 Consideraciones para el diseño

Para el diseño de este tipo de equipos, se deben tomar en cuenta los siguientes aspectos:

1. Si el reactor se encontrará dividido o no a través de un separador poroso o membrana.
2. Los distintos tipos de materiales para los electrodos, de ser posible se opta por materiales afines a los reactivos que se deseen obtener.
3. Los materiales de construcción de la cámara de electrólito, por lo general, cuando actúa como cátodo, el cuerpo de la cámara es de acero inoxidable.
4. La elección del separador.
5. El tipo de materiales a utilizarse para el sellado de las cámaras.
6. Diseño de un promotor de turbulencia.
7. Diseño de distribuidores de electrólito.
8. Diseño del flujo del electrólito.
9. Tipo de conexión, ya sea monopolar o bipolar.
10. Áreas de los electrodos.
11. Forma de los electrodos.

3.7 Diseño

Para obtener los valores de diseño de este tipo de equipos consideramos en un principio un flujo de electrólito que circula a través de dos placas paralelas (electrodos o electrodo y diafragma):



Donde L es la longitud de la placa, h el espesor y l el ancho.

Este tipo de configuración lo encontramos, por ejemplo, en las celdas tipo prensa en donde el diámetro hidráulico (espacio por el cual circula el electrólito) es igual a:

$$d_h = \frac{4(\text{sección de paso})}{\text{perímetro mojado}} = \frac{2lh}{l+h} \quad [3.1]$$

Para determinar el coeficiente de transferencia de materia de nuestro sistema, es necesario conocer el Reynolds y el tipo de flujo que estamos manejando:

$$Re = \frac{\bar{V} d_h}{\nu} \quad [3.2]$$

Dependiendo del tipo de régimen, se utiliza una de las siguientes correlaciones:

Para régimen laminar ($Re < 2000$):

$$Sh = \frac{k_d d_h}{D_A} \quad [3. 3]$$

para lo cual necesitamos conocer los números adimensionales de Sherwood **Sh** y Schmidt **Sc**:

$$Sc = \frac{\nu}{D_A} \quad [3. 4]$$

$$Sh = 1.467 \left(\frac{2}{1+h/l} \right) \left[Re Sc \frac{d_h}{L} \right]^{1/3} \quad [3. 5]$$

Para régimen turbulento ($Re > 2000$):

$$\frac{k_d 2 d_h}{D_A} = 0.023 \left(\frac{\bar{V} 2 d_h}{\nu} \right)^{0.8} Sc^{1/3} \quad [3. 6]$$

Una vez calculado el coeficiente de transferencia de materia k_d , la densidad de corriente límite se obtiene de la expresión:

$$|i_L| = \nu_e F k_d C_{A\infty} \quad [3. 7]$$

y por último calculamos la densidad de flujo iónico:

$$N_A = \frac{|i_L|}{\nu_e F} \quad [3. 8]$$

Con estas propiedades definidas, nosotros podemos fácilmente encontrar el área de electrodo a utilizar o la intensidad de corriente necesaria para alimentar una celda ya fabricada.

3.8 Usos y aplicaciones específicas

La principal aplicación de estos reactores, es en el campo de la recuperación de metales, sobre todo metales preciosos. También se encuentran aplicaciones en la industria del cloro como en síntesis y procesos electrorrgánicos, siendo empleadas para este fin las celdas de platos paralelos. Otro uso de estos reactores, es en el tratamiento de efluentes, y para electrólisis de reactivos concentrados.

Capítulo 4 Reactores de electrodos rotatorios

4.1 Características

Los reactores de electrodos rotatorios se encuentran clasificados dentro de los reactores bidimensionales, solo que estos poseen un electrodo en su interior, el cual se encuentra en continuo movimiento dando a la solución de electrólito una aceleración tangencial, lo cual evita la necesidad del bombeo o agitación de la solución mejorando así la precipitación de las especies contenidas en el electrólito. Gracias a este fenómeno, la celda trabaja en su interior con un flujo turbulento.

Estos equipos presentan geometrías bien definidas y podemos encontrar básicamente dos tipos diferentes de reactores, los de electrodos de cilindro rotatorio y las celdas de bombeo. Los primeros consisten en tanques de geometría cilíndrica en los que normalmente el electrodo interior gira en un arreglo concéntrico.

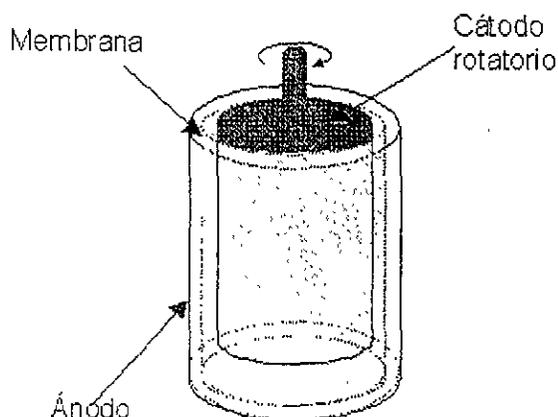


Figura 4.1 Esquema básico de funcionamiento de un reactor de electrodo de cilindro rotatorio.

Las principales características de los reactores de electrodos rotatorios pueden resumirse en cuatro puntos [5]:

1. La velocidad periférica del fluido en el interior del reactor se encuentra en el rango de 0.6 a 2 (m/s) dándole al cátodo condiciones de flujo turbulento.
2. El potencial del reactor y las distribuciones de la densidad de corriente son uniformes. Esto promueve un grado de reacción uniforme a través del cátodo y facilita la separación controlada en el caso de la separación de metales.
3. El grado de transporte de masa es relativamente alto y es incrementado a medida que se forma un depósito rugoso que actúa como promotor de microturbulencia.
4. El depósito de metal en forma de hojuelas rugosas o polvos, facilita una continua remoción del producto e incrementa el área activa del cátodo.

Estos equipos son utilizados comercialmente para recuperar metales de alta pureza provenientes de corrientes de desperdicios industriales y aguas contaminadas con metales pesados. Pueden operar por lotes (batch) o en forma continua, además, de poder ser utilizados con o sin membranas [77].

Las celdas de bombeo, son reactores en los cuales un electrólito entra a una cámara capilar y en ese momento es acelerado tangencialmente, incrementando la transferencia de masa y convirtiendo a la celda en autobombeable, estos equipos se han utilizado para la producción continua de polvos metálicos los cuales pueden tener diámetros de 1 a 100 μm dependiendo del grado de rotación del electrodo. Este reactor trabaja en forma monopolar y

consta de un rotor en forma de disco al cual se conectan unos cepillos en la base para conducir de esta forma la corriente eléctrica, opuesto al rotor se encuentra un estator, el cual tiene la función de un cátodo y entre los dos electrodos se encuentran las salidas para el electrólito gastado y partículas metálicas [24].

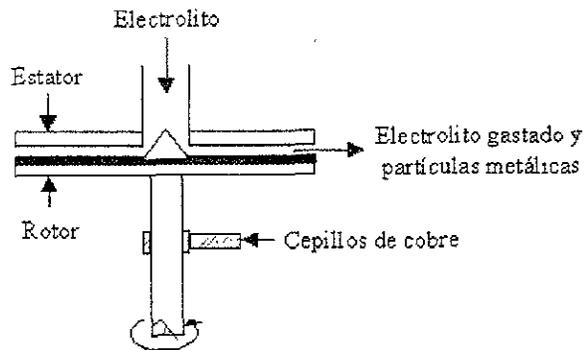


Figura 4.2 Diagrama de funcionamiento de una celda de bombeo monopolar

Otra forma de operación de la celda de autobombeo es en modo bipolar. En este modo, el reactor presenta la ventaja de no requerir una conexión de corriente a través de cepillos además de que se le pueden agregar filas de multiplatos trabajando en forma secuencial para la entrada de electrólito, la ventaja del autobombeo en este modelo se pierde, pero esto carece de importancia cuando se emplea en diseños a gran escala. Es importante destacar, que las celdas de bombeo trabajan con altos grados de transferencia de masa y densidades de corriente, pero tienen el inconveniente de ser equipos caros en su operación y mantenimiento, lo que limita su aplicación industrial.

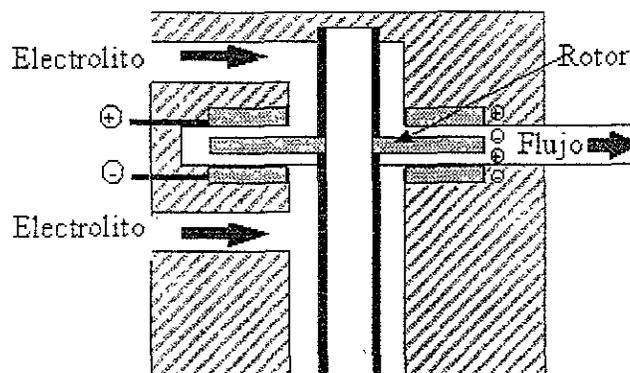


Figura 4.3 Diagrama de funcionamiento de una celda de bombeo bipolar.

Otro tipo de reactor de electrodos rotatorios que trabaja de forma un poco más compleja es el reactor de electrodos rotatorios multipolar que consta de varias celdas monopolares conectadas en paralelo. En este modelo la parte que gira es el electrodo exterior debido a razones estructurales como por ejemplo, el reducir al mínimo la vibración y el hacer más sencilla la instalación de las hojas limpiadoras; estas hojas abarcan la altura total de la superficie entre los electrodos y tienen la función de dividir al reactor en varias secciones.

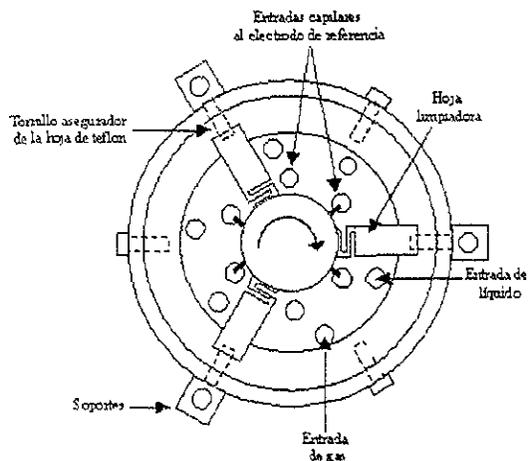


Figura 4.4 Diagrama de un reactor multipolar.

4.2 Ventajas

Existen varias ventajas en este tipo de reactor con respecto a aquellos que trabajan con electrodos fijos. Por ejemplo, no dependen de una agitación mecánica de la solución para inducir a la turbulencia, además de poder trabajar con soluciones diluidas, requiriendo de compartimientos o celdas extras para una remoción mas completa de los iones metálicos.

Pueden obtenerse distintos diámetros de partículas en forma de polvos, dependiendo del grado de rotación del electrodo, lo cual facilita a su vez su operación en modo continuo: esto se debe al control que se tiene en estos equipos sobre las condiciones de transferencia de masa y corriente.

Son equipos versátiles ya que llegan a operar con distintos tipos de conexión dependiendo de las necesidades del proceso.

4.3 Desventajas

La operación de estas celdas es ligeramente compleja y necesitan de un mayor mantenimiento que una celda de electrodos fijos, además requieren mayores requerimientos de sellado.

Se necesitan grandes inversiones para su instalación y los materiales empleados en su elaboración son bastante específicos dependiendo del tipo de celda.

4.4 Condiciones de operación

Las condiciones de operación son muy variadas, ya que se les puede encontrar trabajando en forma monopolar, bipolar y multipolar, dependiendo del tipo de celda que posean, además de ser adaptables a cualquier tipo de proceso o reacción, debido a que pueden operar de forma continua o por lotes.

En estos equipos se pueden emplear membranas y equipos adicionales para cumplir con las características de cada reacción

4.5 Tipos de reactores existentes

Dentro de los reactores de electrodos rotatorios, podemos encontrar comercialmente diferentes tipos como los siguientes [24] :

- El Proceso Eco-Cell para la remoción continua y producción de metales en forma de polvo orientándolo al tratamiento de efluentes.

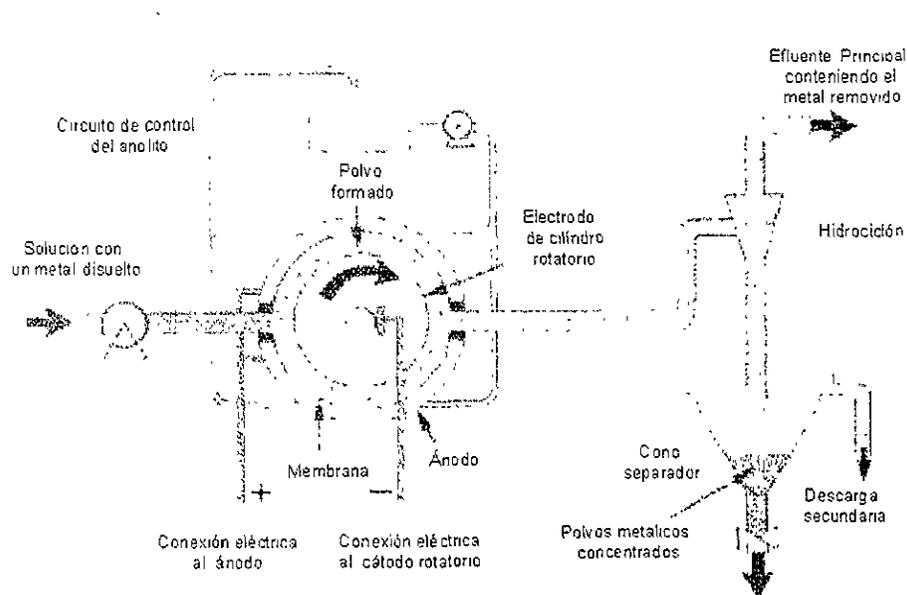


Figura 4.5 Diagrama del proceso Eco cell.

- Reactor BPC1 o celda de Bombeo el cual es el reactor de electrodos rotatorios de forma más simple siendo empleada para la recuperación de metales.
- El reactor Goecomet, que permite producir y colectar el producto directamente desde su interior por medio de un efecto de barras de impacto, el cual desprende al metal recuperado del cátodo, desprendiendo el producto y dejándolo caer a intervalos a través de un cono hasta un depósito colocado en la parte inferior del equipo. Este reactor ha sido utilizado, para la destrucción anódica de cianuros durante los procesos de remoción metálica en los líquidos que provienen de procesos de electroplateado y para la recuperación de metales pesados.

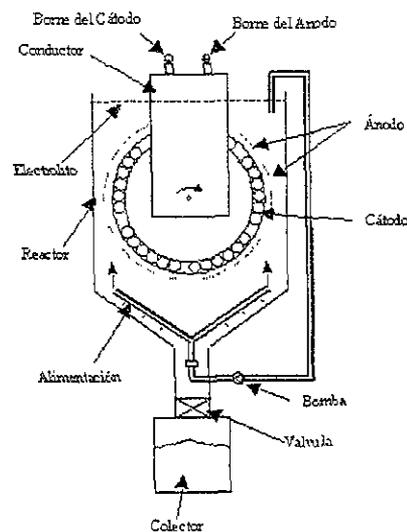


Figura 4.6 Diagrama de un reactor Goecomet.

4.6 Diseño de reactores de electrodos rotatorios

Para el diseño de reactores rotatorios es importante considerar los siguientes factores :

1. Tipo de reacción, ya sea catódica o anódica, el medio en el que se desenvuelven las reacciones secundarias que pueden presentarse y las especies electroactivas que se encuentran involucradas.
2. Características particulares del reactor que dependerán de su aplicación, tamaño y modo de operación (por lotes, continuo, manual o automático).
3. Relaciones y expresiones para el transporte de masa que controlen la remoción de iones metálicos; así tenemos que el grado de producción de un metal expresado por medio de las leyes de Faraday es:

$$N_A = \frac{I R_f P_M}{A_e v_e F} \quad [4. 1]$$

Donde M es la masa del metal recuperado, t es el tiempo, P_M es el peso molecular del metal, R_f es el rendimiento farádico y F la constante de Faraday.

El rendimiento faradico en el cátodo es la relación de la carga eléctrica usada en la deposición metálica I_m entre la carga eléctrica teórica, según:

$$R_f = \frac{I_m}{\text{Carga eléctrica teórica}} \quad \text{donde } R_f \leq 1$$

O arreglando la ecuación con base en producción:

$$R_f = \frac{N_A}{|j_c| / v_e F} = \frac{\text{Producción experimental}}{\text{Producción teórica}}$$

El grado de deposición metálica se mejora a medida que R_f es optimizado logrando esto a través de un control del potencial del cátodo y por un adecuado diseño y operación.

Si la reacción se encuentra bajo un completo control de transferencia de masa la corriente usada para la deposición es la corriente límite I_L . La densidad de carga máxima del reactor puede entonces ser expresada por:

$$|i_L| = v_e F k_d C_{A\infty} \quad [4. 2]$$

Para una reacción de deposición metálica dada (por ejemplo una con un valor de v_e conocido), la densidad de carga del reactor será entonces proporcional a la concentración del metal disuelto $C_{A\infty}$ y al producto del coeficiente de transferencia de masa y el área activa del cátodo (k_d). De la combinación de las ecuaciones [4.1] y [4.2] y asumiendo una operación a la corriente límite, se obtiene una expresión de la razón de masa metálica recuperada en función del tiempo:

$$N_A = \frac{|i_L| P_M}{v_e F} \quad [4. 3]$$

De esta forma, se puede ver que para un alto grado de extracción metálica cuando se trata de licores diluidos este valor se vuelve dependiente de un alto valor de I_L y por consiguiente de k_d . El valor de k_d se obtiene a partir de tres formas diferentes:

- a) La determinación de la corriente límite y la aplicación de la ecuación [4.3]
- b) Correlaciones de transporte de masa encontradas en la literatura.

- c) Mediciones de conversión fraccional y la aplicación de ecuaciones de diseño.

4.7 Modos de operación

En la práctica existen diferentes modos de operación de un reactor de cilindros rotatorios, ya sea de operación por lotes (batch) o continua y a su vez cada uno de estos puede operarse de forma simple o en cascada.

Para un reactor de operación por lotes trabajando para una reacción de primer orden la ecuación de diseño relacionará el decaimiento de la concentración de electrólito desde su concentración inicial $c_{(0)}$ a un valor de $c_{(t)}$ al tiempo t :

$$\frac{c_{(t)}}{c_{(0)}} = \exp(-k_d t) \quad [4. 4]$$

Para una reacción de primer orden su constante puede ser expresada como:

$$k = k_d A_c / V \quad [4. 5]$$

Quedando:

$$X_A = \exp\left(-\frac{k_d A_c}{Q_v}\right) \quad [4. 6]$$

En la tabla siguiente se resumen las expresiones para los factores de conversión en un reactor de electrodo cilíndrico rotatorio, asumiendo un

completo control de transporte de masa (tanque agitado) y un grado de reacción de primer orden.

Tabla 4.1: Expresiones para los factores de conversión en un reactor de electrodo cilíndrico rotatorio.

Modo de operación	Factor de conversión
Por lotes	$X_A = 1 - \exp\left(\frac{-k_d A_e}{Q_v}\right)$
Operación continua	$X_A = 1 - \frac{1}{1 + k_d \tau}$
Cascada	$X_A = 1 - \frac{1}{(1 + k_d \tau)^n}$

τ = tiempo de residencia del electrólito en el reactor

n = número de reactores en cascada

- Expresiones cuantitativas para la predicción del coeficiente de transferencia de masa por el área activa ($k_d A_e$), ya que este producto gobierna el desempeño del reactor durante la remoción del metal y es claramente importante el predecir este producto ($k_d A_e$) para poder dimensionar el reactor a una carga en particular.

Anteriormente se obtuvo este producto de la ecuación [2.4] y para cada tipo de metal y electrólito, se tendrán diferentes valores experimentales de K_d y A_e .

4.8 Usos y aplicaciones

Este tipo de reactores se utilizan a nivel laboratorio en diversas síntesis orgánicas e inorgánicas en las que se requiere de un buen mezclado. A escala industrial estas celdas son las más utilizadas para la recuperación de metales en solución, estas celdas también son utilizadas para tratamiento de efluentes.

Capítulo 5 Reactor de volumen

5.1 Características

Este tipo de equipo permite un aumento importante en el área de transferencia de los electrodos y electrólito con respecto a un equipo que utiliza electrodos convencionales, ya que se obliga al flujo de electrólito a pasar a través de la cama empacada incrementando así la transferencia de masa. Así, la gran área superficial de la cama permite que se le apliquen al equipo bajas densidades de corriente al encontrarse el equipo en condiciones cercanas al equilibrio (lo que implica bajos sobrepotenciales) como resultado de esto, se puede alcanzar en el equipo una gran selectividad con respecto a la remoción del material que nos interesa recuperar permitiendo su uso con soluciones de baja concentración.

La mayoría de estos equipos utilizan una cama de pequeñas partículas esféricas (típicamente 0.8 - 2.4 mm de diámetro), las cuales están en el interior del reactor en forma de cama empacada o lecho fluidizado. Otros equipos utilizan electrodos compuestos por una serie de mallas de fieltro, tela o materiales porosos enrollados en forma de cilindro en los cuales, el flujo de electrólito atraviesa a lo largo de estos.

5.2 Clasificación

Los reactores de volumen, se encuentran divididos al igual que los bidimensionales en dos categorías, de electrodos estáticos o de electrodos en movimiento.

Los reactores de electrodos estáticos, pueden dividirse en reactores de electrodos porosos y de electrodos de cama empacada.

Los reactores de electrodos porosos, son electrodos que tienen una estructura espacial fragmentada, lo cual resulta en una multitud de canales a través de los cuales la solución puede circular, estos electrodos pueden estar constuidos por camas de partículas esféricas, platos perforados, mallas apiladas, telas o espumas metálicas.

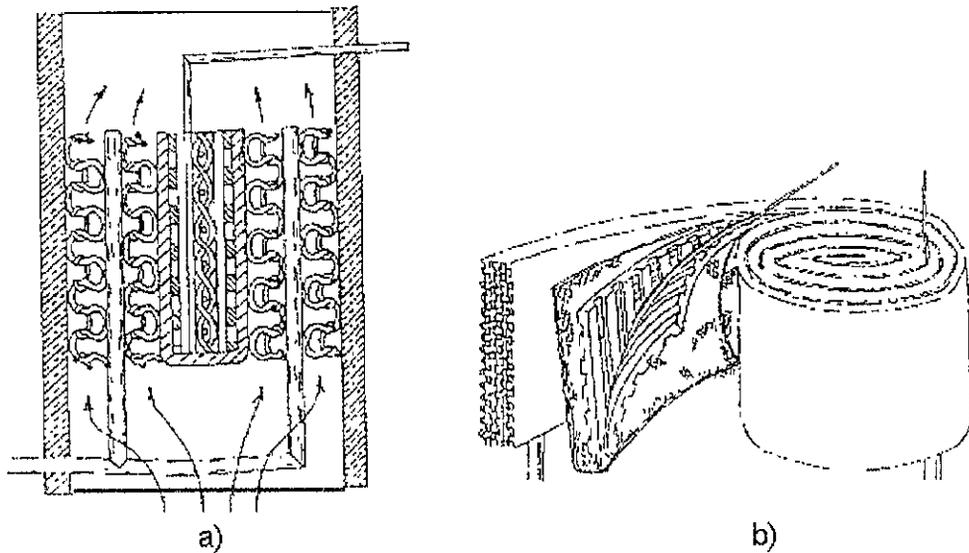


Figura 5.1 a) Reactor de electrodos estáticos con estructura espacial fragmentada b) detalle de la configuración interior.

Dentro de la clasificación de electrodos de volumen en movimiento, podemos encontrar los reactores de lecho fluidizado, los cuales están constituidos por una cama de partículas granulares muy finas las cuales se encuentran en suspensión por medio de un flujo de electrólito. Estos electrodos poseen una gran área específica por medio de la cual se aumenta la transferencia de materia en el equipo, pero son muy delicados en su operación ya que en el momento en que se comienza a fluidizar el electrodo, disminuyen las propiedades conductoras del lecho [85].

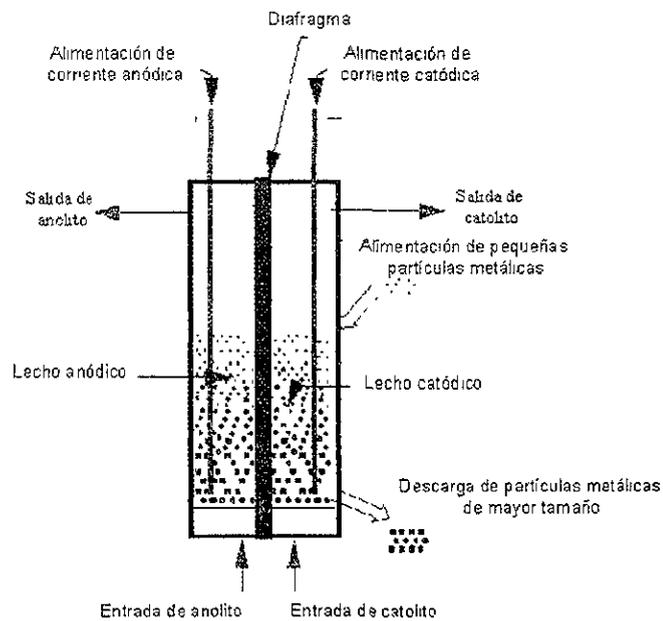


Figura 5.2 Esquema básico de funcionamiento de un reactor de lecho fluidizado.

5.3 Ventajas

Provee de una gran área interfacial por unidad de volumen, por el hecho de trabajar en tres dimensiones.

La forma compacta de este reactor puede reducir la caída de potencial a medida que se reduce la distancia a través de la cual la corriente fluya.

Permite una operación sin reacciones laterales, debido a que provee el control de potencial adecuado para cada proceso.

Contaminantes diluidos, pueden ser efectivamente removidos.

5.4 Desventajas

El grado de reacción puede ser lento, por lo que es recomendable en este tipo de equipos, el uso de tiempos de residencia hidráulica lo suficientemente altos para permitir la conversión deseada.

En la mayoría de los equipos que operan con electrodos de cama empacada estática no es posible el extraer de forma continua los productos en fase sólida, particularmente en los casos de deposición metálica.

Otra desventaja de los equipos que trabajan de forma estática, es la formación de películas y depósitos metálicos, los cuales alteran las características originales del equipo.

5.5 Tipos de reactores existentes

Existen diversos tipos de reactores de electrodos porosos en el mercado, como lo son, la celda Swiss-roll y la celda Enviro cell.

La celda Swiss-roll esta construida, por varias capas de electrodos (en forma de malla) separadores y membranas enrolladas de forma cilíndrica. Estudios realizados en Suiza han demostrado su eficiencia para la remoción de iones metálicos en solución [24]

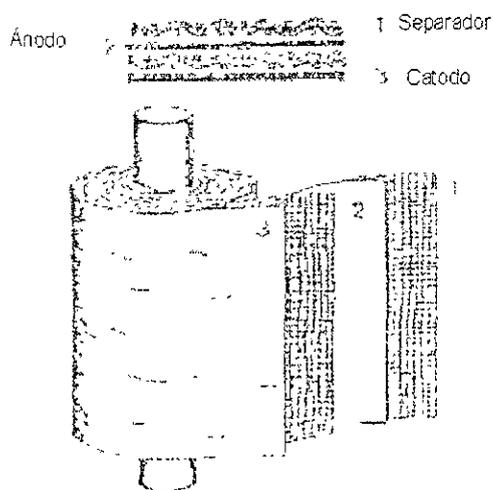


Figura 5.3 Diagrama de la configuración de un Swiss-roll.

La Celda Enviro cell es una celda que trabaja con flujo paralelo con un electrodo percolado vertical; la celda esta constituida por un ánodo de grafito y de dos lechos granulares en grafito, los cuales actúan como electrodos de trabajo y se encuentran separados por un diafragma.

Este equipo, permite tratar económicamente soluciones diluidas en presencia de sales neutras a un pH superior o igual a 1 [29]

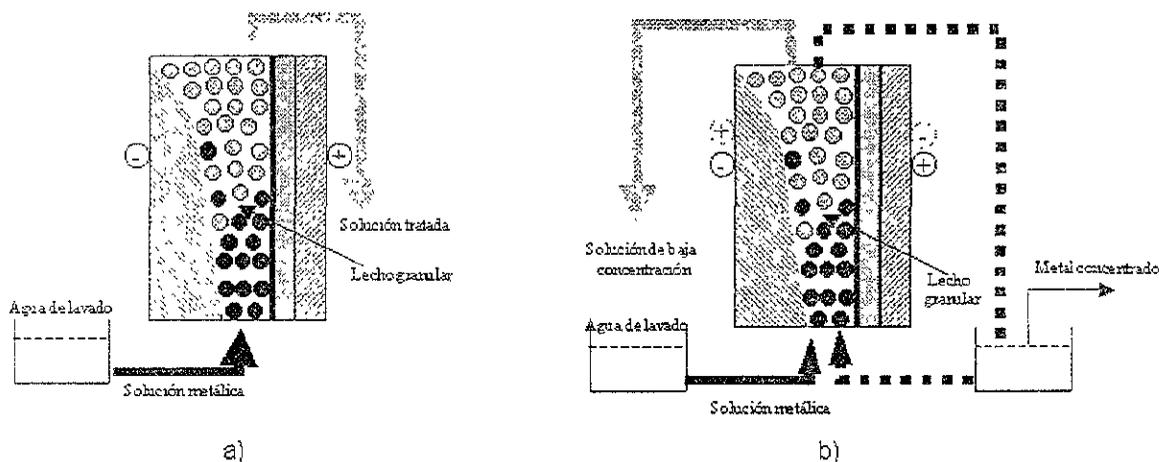


Figura 5.4 Enviro cell trabajando en flujo continuo: a) sin recirculación
b) con recirculación.

5.6 Usos y aplicaciones

Los primeros diseños de este tipo de reactor fueron hechos para su aplicación como sensores analíticos para la determinación de cationes de metales pesados, pero en la actualidad sus principales aplicaciones se encuentran en la recuperación de metales pesados (zinc, cadmio, cromo y

molibdeno entre otros) y debido a su geometría se utilizan en celdas de combustible [30].

Se utilizan ya, en la destrucción de especies tóxicas orgánicas e inorgánicas contenidas en los efluentes, como por ejemplo agroquímicos, a través de oxidaciones y reducciones parciales de estos compuestos.

En los últimos años, los reactores de volumen han sido mas ampliamente utilizados en la industria de la fotografía.

Capítulo 6 Otros tipos de reactores electroquímicos

6.1 Reactores de electrodo poroso percolado pulsado (E3P)

ESTA TESIS NO DEBE SALIR DE LA BIBLIOTECA

6.2 Características

El reactor de electrodo poroso percolado pulsado (E3P) fue aplicado en un principio para la recuperación de metales de aguas de desecho industriales por ser una buena opción entre un reactor de cama empacada y uno de lecho fluidizado además de tener la característica de poder trabajar con electrólitos de bajas y altas concentraciones.

6.3 E3P de configuración axial

Estos equipos constan de un cátodo de partículas porosas (generalmente carbón) de un diámetro promedio de partícula d_p , en el cual, la corriente eléctrica suministrada al sistema lleva el mismo sentido que el flujo de electrólito alimentado.

Su mejor desempeño se debe a que por medio de una pulsación de amplitud a , en una membrana situada en la base del reactor se provee a las partículas de un movimiento en ascensión durante el cual, al llegar las partículas a una altura máxima h_f , estas comienzan a caer, fluidizando el lecho poroso.

Una vez fluidizado el lecho, las partículas comienzan a interactuar con el electrólito formándose una capa de metal en las partículas del lecho aumentando el peso de estas.

Esto permite el funcionamiento del equipo de forma continua ya que las partículas mas pesadas van quedando en el fondo del reactor para su remoción desde la base del equipo mientras que nuevas partículas (libres de metal) se alimentan por la parte superior.

6. 4 Ecuaciones de diseño de un reactor E3P de configuración axial

Para este tipo de equipos es necesario determinar la velocidad a la cual se encontrará el líquido en su interior, la cual se obtiene a partir de la velocidad de entrada mas un factor debido a la pulsación.

$$V = V_0 + 4af \quad [6. 1]$$

De acuerdo a las investigaciones de Ratel[52], la mayor transferencia de materia dentro de un equipo E3P llega a un máximo cuando:

$$\frac{V}{V_0} > 10 \quad [6. 2]$$

Por lo que al dividir la ecuación [6.1] entre V_0 obtenemos una expresión donde podemos obtener mediante un despeje la frecuencia a la cual se debe pulsar el equipo a un valor determinado de amplitud de pulso:

$$\frac{V}{V_0} = 1 + \frac{4af}{V_0} \quad [6. 3]$$

Con el fin de poder calcular el coeficiente de transferencia de masa para este tipo de reactores es necesario determinar el numero de Reynolds de partícula que se vio en la sección 2.8

$$Re_p = \frac{\bar{V} d_p}{\nu} \quad [6. 4]$$

Este numero se introduce en las ecuaciones de transferencia de masa para reactores E3P, por ejemplo para un reactor E3P que trabaja en un flujo laminar:

$$\varepsilon \frac{k_d}{V} Sc^{\frac{2}{3}} = 0.75 Re_p^{-0.55} \quad [6. 5]$$

Una vez obtenido el coeficiente de transferencia de masa podemos obtener la densidad de corriente y la densidad de flujo molar con las ecuaciones [2.28] y [2.29] a las cuales se les agrega el término de rendimiento farádico como medida de su eficiencia:

$$|i_L| = v_e * F * k_d * C_{A\infty}$$

$$N_A = \frac{|i_L| R_f}{v_e F}$$

El término de densidad de flujo molar nos permite conocer la capacidad de producción del equipo por metro cuadrado de lecho, pero es necesario calcular el área de lecho catódico (electrodo) para obtener su producción en unidades de masa entre tiempo.

Para esto es necesario determinar la superficie específica del lecho y el volumen catódico por medio de las siguientes ecuaciones [21]:

$$S_p = 3.6/d_p \quad [6. 6]$$

$$Vol = \frac{\pi}{4} D_{catodo}^2 * e_u^3 \quad [6. 7]$$

Donde d_p es el diámetro de partícula del lecho

y e_u es el espesor útil del lecho es decir, la parte activa del lecho.

El Área de electrodo esta dada por:

$$A = S_p \cdot Vol \quad [6. 8]$$

Y finalmente la producción se obtiene del producto del área A por la densidad de flujo molar:

$$M = N_A \cdot A \quad [6. 9]$$

6.5 E3P de configuración radial

El cátodo esta formado por una cama de partículas porosas (generalmente de carbón) a la cual se le suministra una corriente eléctrica por medio de una conexión localizada en el centro de los ánodos laterales de los que se encuentra separado por un diafragma. El campo eléctrico fluye en forma perpendicular a la corriente de líquido. El volumen de eficiencia reactiva del equipo se encuentra determinado por la distribución de potencial del electrodo y representa un anillo de partículas con un espesor e_1 , con un diámetro externo igual al de la cama granular del cátodo D_c .

Durante la operación, las partículas son cubiertas por un depósito metálico incrementando así al cátodo en su diámetro y densidad creando un ambiente heterogéneo en la cama granular del cátodo. La adición de un movimiento pulsante a la velocidad permanente del líquido V_0 , permite la

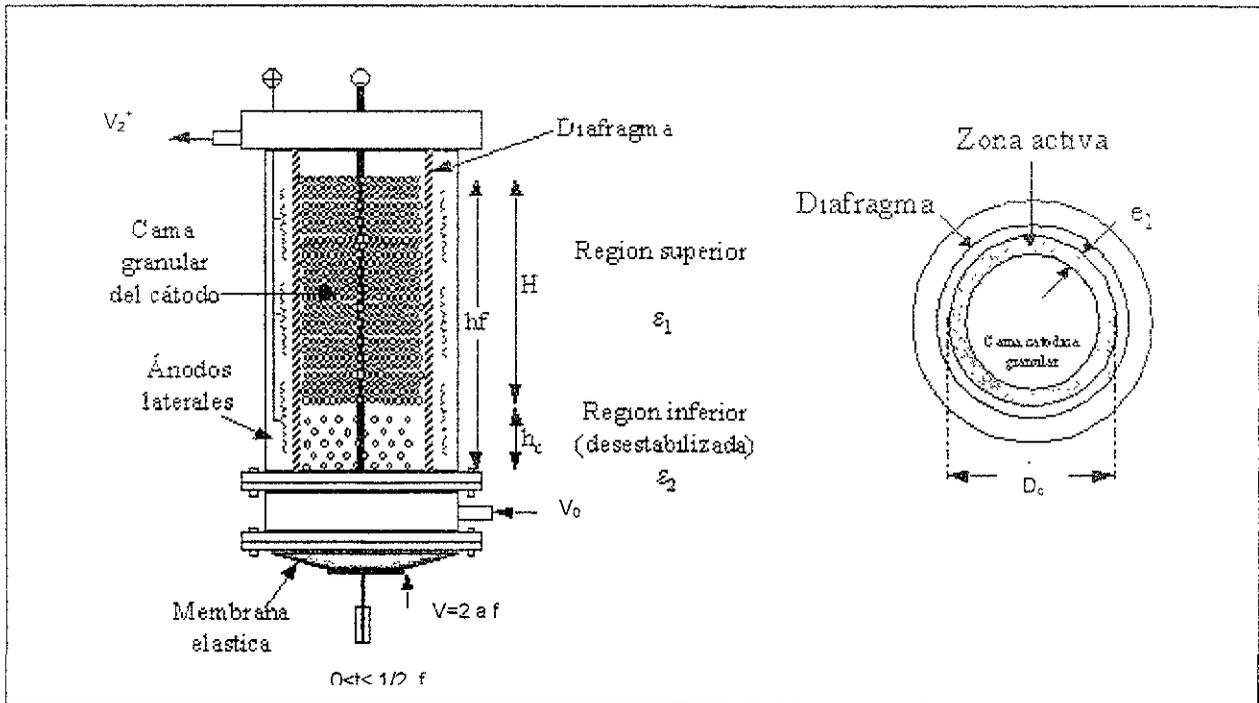


Figura 6.1 Diagrama de un reactor de electrodo percolado pulsado de configuración radial.

desestabilización del electrodo granular fluidizándolo durante una fracción $\frac{1}{2} f$ del periodo de pulsación f . Simultáneamente, el grado de transferencia de masa entre la fase sólida y líquida es incrementado considerablemente por este movimiento.

El fenómeno de segregación inducido por la hidrodinámica de la cama catódica redistribuye las partículas del cátodo permitiendo que todas las partículas alcancen la zona electroquímicamente activa.

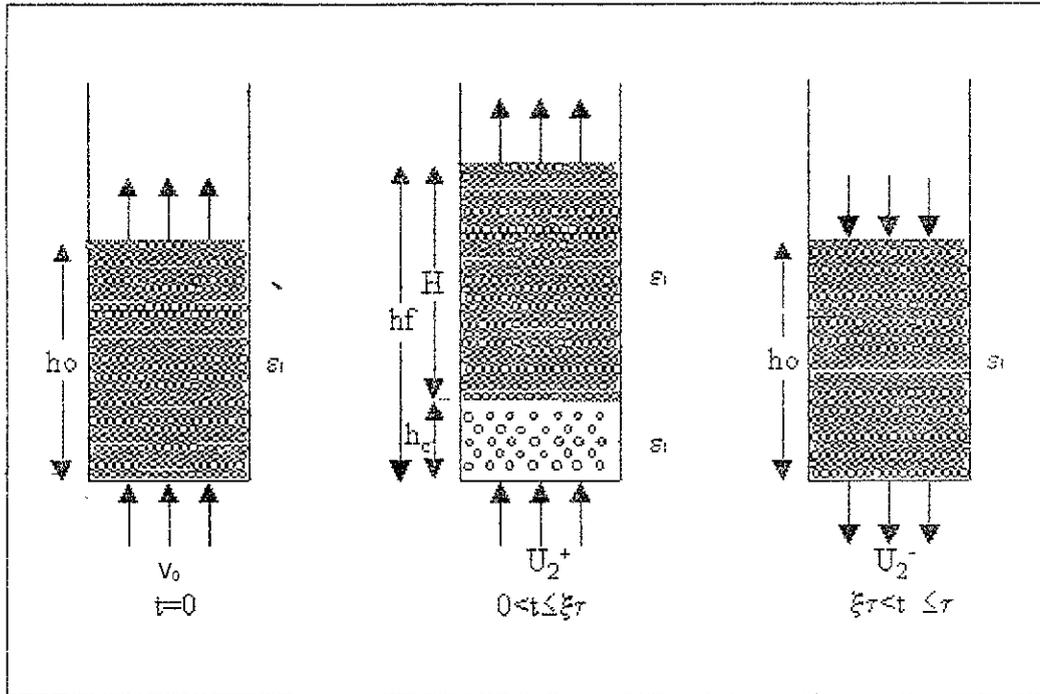


Figura 6.2 Diferentes estados de la cama catódica: a) estado inicial
 b) periodo de desestabilización c) estado final del periodo

6.6 Diseño

En estos equipos, debido al movimiento provocado por las pulsaciones, es necesario establecer las velocidades que puede alcanzar el líquido en los diferentes estados en que se puede encontrar la cama catódica así, la velocidad de ascensión del líquido se encuentra expresada por [21]:

$$V_2' = V_0 + 2 a f \quad [6. 10]$$

y la velocidad del líquido para la etapa de descenso es:

$$V_2^- = V_0 - 2 a f \quad [6. 11]$$

La velocidad de partículas del lecho en la zona superior es calculada por la siguiente ecuación:

$$V_p = V_2 - V_0 \quad [6. 12]$$

Si se considera que el movimiento de las partículas comienza con el inicio de la fluidización del lecho designada por U_{mf} , se puede escribir entonces para la velocidad de ascensión de las partículas:

$$V_p^+ = 2 a f - (V_{mf} - V_0) \quad [6. 13]$$

y para la velocidad de descenso de partículas:

$$V_p^- = 2 a f + (V_{mf} - V_0) \quad [6. 14]$$

La velocidad mínima de fluidización puede ser calculada por la siguiente expresión [64]:

$$Re_{mf} = 0.0154 Ar^{2/3} M^{5/7} \quad \text{Para un rango } 10 < Re_{mf} < 1000$$

Donde Ar y M son los números adimensionales de Arquímedes y de densidad:

$$Ar = d_p^3 \rho^2 g / \mu^2$$

$$M = \frac{\rho_p - \rho}{\rho}$$

Siendo ρ_p igual a la densidad de partícula del lecho poroso.

En la parte inferior de la cama, con la pulsación, un nuevo vacío es generado. Este debe ser el mismo vacío que se alcanza en la expansión total en la velocidad de ascensión del líquido. Estas expresiones fueron calculadas por Riba y Couderc propuestas para partículas esféricas [63].

$$\varepsilon_2 = 1.58 \text{Re}^{0.33} \text{Ar}^{-0.21} \text{M}^{-0.22} \quad \varepsilon < 0.85$$

$$\varepsilon_2 = 1.20 \text{Re}^{0.17} \text{Ar}^{-0.11} \text{M}^{-0.12} \quad \varepsilon > 0.85$$

El conocimiento de la altura de la región superior H, permite determinar el volumen de la zona electroquímicamente activa durante la fase de desestabilización. Para la región inferior, la desestabilización, permite la segregación con una clasificación de las partículas en función de su densidad. De esto, aun queda por calcularla altura crítica del lecho. Para este propósito, el volumen total de las partículas Vol por unidad de sección de lecho S se expresa por:

$$\frac{\text{Vol}}{S} = h_0(1 - \varepsilon_1) = h_c(1 - \varepsilon_2) + (h_f - h_c)(1 - \varepsilon_1) \quad [6. 15]$$

A partir de esta ecuación de balance de masa se determina la altura crítica:

$$h_c = (h_f - h_0) \frac{1 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \quad [6. 16]$$

La altura final del lecho hf, puede ser calculada con la velocidad de las partículas.

$$h_f = h_0 + V_p^{-1/2} f \quad [6. 17]$$

Finalmente, la altura empacada de la region superior H correspondiente al area electroquimicamente activa durante la desestabilización puede ser calculada por:

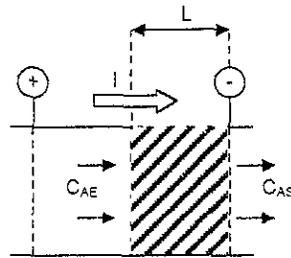
$$H=h_f-h_c \quad [6. 18]$$

Esta altura es mejor conocida como espesor útil e_u el cual nos sirve como mencionamos en la sección anterior para determinar la producción del reactor.

6. 7 Correlaciones para determinar la caída de potencial en un reactor de tipo E3P

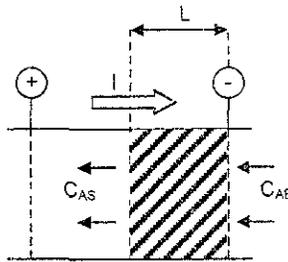
A continuación presentamos dos correlaciones para determinar la caída de potencial dentro del reactor, ya que la eficiencia del equipo dependerá de que exista una caída de potencial lo mas pequeña posible.

Reactor E3P axial:



$$\Delta E = E_{(0)} - E_{(L)} = - \frac{L I}{\gamma \Omega} \left[\frac{1}{X_A} + \frac{1}{\ln(1 + X_A)} \right] \quad [6. 19]$$

Reactor E3P Radial:



$$\Delta E = E_{(0)} - E_{(L)} = \frac{L I}{\gamma \Omega} \left[\frac{1}{X_A} + \frac{1}{\ln(1 + X_A)} \right] \quad [6. 20]$$

6.8 Ventajas

Las principales ventajas de estos equipos son:

- Se obtiene una gran área de interfase metal - solución en forma granular.
- Un mayor incremento en la transferencia de masa entre las partículas y la solución.
- Ausencia de obstáculos en la fase dispersa.
- La posibilidad de recuperar los productos por medio de una redisolución anódica o a través de la fundición del lecho.
- La posibilidad de su manejo en forma continua, ya que este diseño permite la continua remoción de producto y la alimentación de partículas granulares para regenerar de forma continua el lecho granular [29].

6.9 Condiciones de operación

Los reactores de electrodo poroso percolado pulsado, son muy versátiles, ya que se pueden adaptar a diferentes condiciones de operación, como por ejemplo, permiten su operación por lotes o en forma continua, lo que permite tener una muy amplia flexibilidad en la cantidad de electrólito que se piensa tratar.

6.10 Usos y aplicaciones

Este tipo de equipos es utilizado para la remoción de metales pesados como por ejemplo cadmio, mercurio, cobre, zinc, níquel y plata provenientes de efluentes industriales y se le emplea también en estudios de electrosíntesis orgánicas en cuyo caso la cama granular empacada es sustituida por series de mallas metálicas de una gran área superficial.

6.11 Sonoelectrorreactores

6.12 Fundamentos

La sonoquímica es un método innovador en la transformación química, la radiación ultrasónica de celdas electroquímicas ha demostrado tener una serie de beneficios de uso potencialmente práctico como por ejemplo síntesis de diversos compuestos y la remediación de desperdicios [75].

Los sonoelectrorreactores consisten de una celda electroquímica de cualquier tipo, a la cual se introduce un baño ultrasónico o una bocina dirigida hacia el cátodo la cual se mantiene funcionando cerca de los 20kHz.

El fundamento principal de este tipo de tecnología se basa en el uso de ultrasonido el cual es una parte del espectro sónico de entre 20kHz a 10MHz, y puede ser subdividido en tres regiones: ultrasonido de potencia (20-100kHz), ultrasonido de alta frecuencia (100kHz - 1MHz) y ultrasonido diagnóstico (1 - 10MHz). El ultrasonido es transmitido a un medio por medio de ondas que inducen un movimiento vibracional de las moléculas que alternativamente comprimen y ensanchan la estructura molecular del medio.

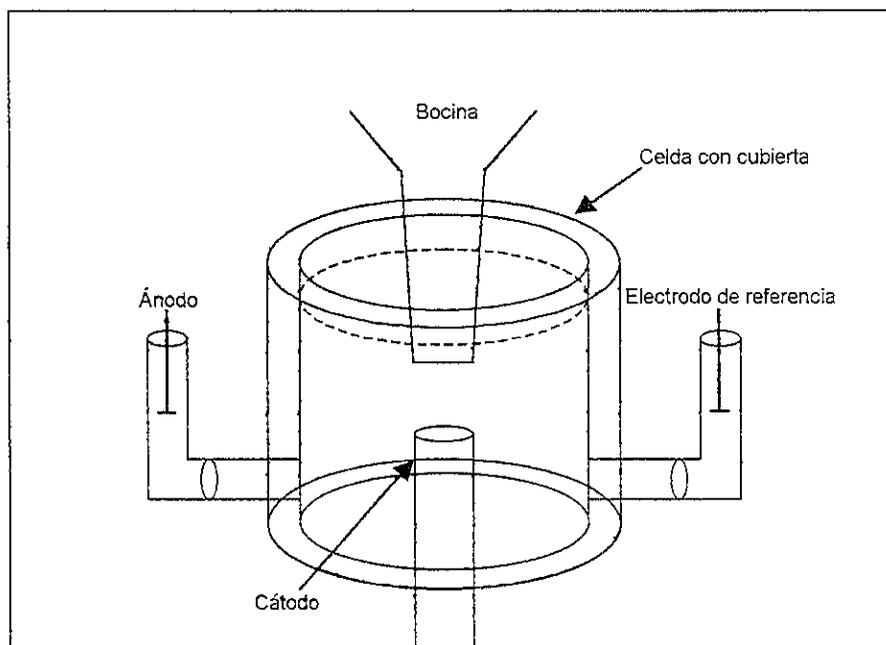


Figura 6.3 Diagrama de una celda sonoelectroquímica [76].

Entonces, la distancia entre las moléculas varía a medida que estas oscilan alrededor de su posición media.

Estos fenómenos provocan dentro del sistema cambios de temperatura, presión, además de erosión de sólidos, fragmentación de partículas sólidas en suspensión y emulsificación de líquidos inmiscibles produciendo en la solución los siguientes efectos benéficos que al sumarse a los efectos que brinda un reactor electroquímico nos proveen de un equipo altamente eficiente:

- Decrementos en los tiempos de reacción y un incremento en la cantidad de productos.
- Uso de condiciones de operación menos agresivas, por ejemplo una menor temperatura de reacción.
- Activación de metales y sólidos.
- Incremento en la actividad de los reactivos.
- Generación de especies reactivas útiles.
- Incremento en el coeficiente de transferencia de masa.

Capítulo 7 Celdas de combustible

En este capítulo se expondrá el funcionamiento de diferentes celdas de combustible, debido a que en estos equipos se puede utilizar la tecnología empleada en los reactores electroquímicos explicados anteriormente con el fin de incrementar su eficiencia, lo que permitirá un mejor desempeño de las celdas de combustible para la obtención de energía eléctrica de una forma limpia y eficiente, dada la creciente necesidad de este tipo de energía a nivel mundial.

7.1 Características

Estos equipos pueden producir energía eléctrica a partir de combustibles fósiles sin necesidad de combustión, es decir, la energía química contenida en un combustible es transformada directamente en energía eléctrica sin necesidad de una etapa de combustión, lo que implica un ahorro de energía que de otra forma sería desperdiciada en forma de calor no utilizado.

Una celda de combustible consiste en dos electrodos separados por un electrólito mediante el cual, la energía de oxidación del combustible es transformada en energía eléctrica. Una corriente de oxígeno pasa por un electrodo y otra de hidrógeno se manda al segundo electrodo; cuando el hidrógeno es ionizado, pierde un electrón y ambos (hidrógeno y electrón) toman diferentes caminos hacia el segundo electrodo. El hidrógeno migra hacia el segundo electrodo a través del electrólito, mientras que el electrón lo hace por medio de un material conductor. Este proceso producirá agua, corriente

eléctrica y calor útil. Para generar cantidades utilizables de corriente es común el conectar en serie varios de estos equipos.

7.2 Historia

El término de celda de combustible es conocido desde hace 160 años, ya que la primera fue construida en 1839 cuando Sir William Grove, Juez y científico galés, construyó varias celdas con electrodos de platino conectadas en serie las cuales al administrarles hidrógeno y oxígeno generaban energía eléctrica [13], [22].

A principios de los años 20's, se realizaron varios estudios para construir celdas de combustible que pudieran convertir carbono directamente a electricidad, pero todos los trabajos realizados fallaron debido al poco conocimiento que se tenía acerca de los materiales empleados y a la cinética involucrada en el funcionamiento de los electrodos, además de que en esos tiempos, la tecnología de la maquina de combustión interna fue mejor comprendida y explotada.

La primera celda de combustible construida con éxito resultó de los trabajos realizados en 1932 por el ingeniero Francis Bacon, en la cual debido a la sustitución de los electrolitos utilizados convencionalmente por otros menos corrosivos y el cambio de los electrodos de platino por níquel se logró un mejor desempeño en estos equipos. En 1959 Bacon y sus colaboradores lograron superar las dificultades técnicas logrando demostrar el funcionamiento de un sistema de 5kW capaz de proporcionar energía a una maquina soldadora

Posteriormente, en octubre del mismo año, Harry Karl Ihrig dio a conocer un tractor de 20 caballos de potencia (15kW) alimentado por una celda de combustible.

En los últimos años de la década de los 50's la Administración Nacional de Aeronáutica y espacio (NASA) en los Estados Unidos de Norteamérica comenzó a buscar una forma compacta de generar electricidad en sus misiones espaciales. Después de descartar a los reactores nucleares por ser demasiado riesgosos, a las baterías por ser pesadas y a la tecnología de energía solar por ser costosa y molesta la NASA optó por el uso de las celdas de combustible.

De esta forma, la NASA concedió mas de 200 contratos para promover la investigación de todos los aspectos de la tecnología de las celdas de combustible logrando obtener la tecnología para su uso en la misión Apolo. Hoy en día, la celda de combustible ha demostrado ser una forma confiable de proveer energía y agua pura al Apolo y a las misiones espaciales cortas.

Actualmente se hacen estudios a escala mundial para lograr una mayor eficiencia en los diferentes tipos de celdas de combustible, al aplicar a las celdas ya existentes técnicas de cogeneración que permitan la utilización del calor liberado por estos sistemas, que de otro modo seria liberado al medio ambiente sin aprovecharlo. En países como Japón se han instalado mas de 100 plantas generadoras de energía con celdas de combustible de ácido fosfórico para generar entre 50kW y 11MW.

En el ámbito automotriz, existen mas de 50 compañías en todo el mundo trabajando en diversos proyectos para implantar el uso de celdas de combustible

en automóviles, como por ejemplo: General Motors, Ford, Chrysler, Nissan, Toyota y Siemens entre otras.

7.3 Tipos de celdas de combustible

Existen diversos tipos de celdas de combustible, los cuales varían en su forma de operación y en sus aplicaciones. Estos equipos pueden utilizar una gran variedad de combustibles tales como hidrógeno, metanol, etanol, gas natural y gas licuado.

7.4 Celda de combustible de ácido fosfórico

El tipo de celda de combustible mas ampliamente difundido y desarrollado a escala comercial es la celda de combustible de ácido fosfórico (PAFC). Este equipo se ha venido desarrollando por mas de 20 años y mundialmente se realizan inversiones por mas de 500 millones de dólares en el desarrollo de esta tecnología.

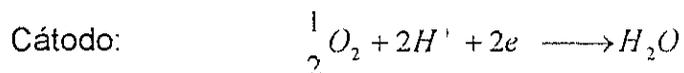
Esta celda utiliza, como su nombre lo indica ácido fosfórico como electrólito, el cual esta contenido en un recipiente de carburo de silicio recubierto con Teflón. La estructura porosa de este recipiente mantiene el ácido en su lugar por medio de una acción capilar. Sin embargo, como el ácido puede llegar a entrar al recipiente del combustible o a alguna de las corrientes oxidantes, es necesario el añadir mas ácido fosfórico a la celda después de varias horas de operación.

Los electrodos requeridos por estos sistemas, son de platino con carbón poroso para el electrodo de combustible (ánodo) y de los productos (cátodo). Los gases oxidantes y el combustible son alimentados a los electrodos a través de ranuras formadas en una serie de platos compuestos de carbón, los cuales son eléctricamente conductores y llevan a los electrones de un ánodo al cátodo de la siguiente celda. En la mayoría de los diseños, estos platos son conectados en forma bipolar formando ranuras en sus lados. De esta forma, por ranuras opuestas son inyectados, combustible al ánodo de una celda y aire u oxígeno al cátodo de la celda adyacente.

El producto de esta reacción es agua y es removido de la celda como una corriente de vapor proveniente del cátodo. Este procedimiento, requiere que el sistema opere a temperaturas cercanas a los 190°C, ya que a menores temperaturas esta agua producida se disolvería en el electrólito y a temperaturas mayores (210 °C) se corre el riesgo de una descomposición del ácido fosfórico contenido en la celda [81] [83].

En el ánodo, el hidrógeno se descompone en dos iones de hidrógeno (H⁺) los cuales pasan a través del electrólito al cátodo y en dos electrones que pasan por un circuito eléctrico al cátodo. En el cátodo, el hidrógeno, electrodos y oxígeno se combinan para formar agua.

Las dos reacciones que ocurren en el interior del equipo son:



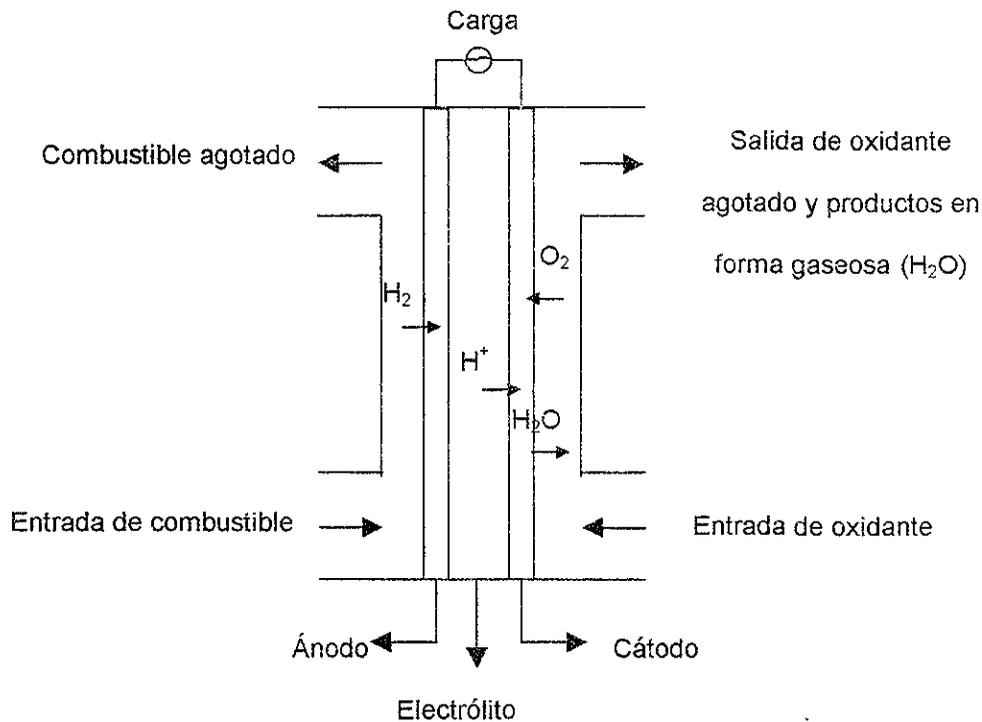


Figura 7. 1 Esquema de funcionamiento de una celda de combustible de ácido fosfórico.

7.5 Celda de combustible de carbonato fundido

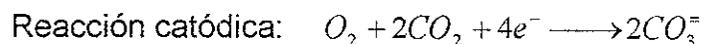
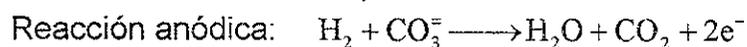
Las celdas de combustible de carbonato fundido (MCFC) prometen altas eficiencias del combustible al producir electricidad y tienen la capacidad de consumir combustibles base carbón. Esta celda fue desarrollada en los años 60's como un esfuerzo por producir un equipo que operara directamente con carbón mineral.

Utilizan un electrolito de una mezcla de carbonatos y su composición puede variar, usualmente consiste de carbonato de litio y carbonato de potasio. Su temperatura de operación se encuentra cerca de los $650^{\circ}C$, ya que a esta

temperatura, la mezcla de sales es líquida y actúa como un buen conductor iónico.

El electrolito es suspendido en una cama cerámica porosa aislada y químicamente inerte.

Las reacciones que ocurren dentro de la celda son:



El proceso anódico, involucra una reacción entre el hidrógeno y los iones carbonato (CO_3^-) del electrolito, lo que produce agua y dióxido de carbono (CO_2) con una liberación de electrones provenientes del ánodo. El proceso catódico combina la corriente de oxígeno y CO_2 con electrones del cátodo para producir iones carbonato que entran al electrolito. La necesidad de CO_2 en la corriente oxidante provoca que el sistema requiera de un sistema para coleccionar CO_2 proveniente del ánodo exhausto y así mezclarlo con la corriente de alimentación catódica.

A medida que la temperatura de operación se incrementa, el voltaje teórico de operación para la celda disminuye y con esto también la máxima eficiencia teórica del equipo. Por otro lado, el incremento en la temperatura de operación, incrementa el grado de reacción electroquímica y así también, se incrementa la corriente que puede ser obtenida a un voltaje dado. El efecto obtenido en la celda de combustible de carbonato fundido, es que el voltaje real

de operación es siempre mayor que el voltaje de operación de una celda de combustible de ácido fosfórico que trabaja a la misma densidad de corriente.

Las celdas de combustible de carbonato fundido también producen calor en exceso el cual es lo suficientemente alto para obtener un vapor de alta presión que puede ser utilizado para ser alimentado a una turbina generando electricidad adicional. Con un sistema de ciclos de operación combinados estos sistemas pueden llegar a alcanzar eficiencias mayores al 60% [81] [83].

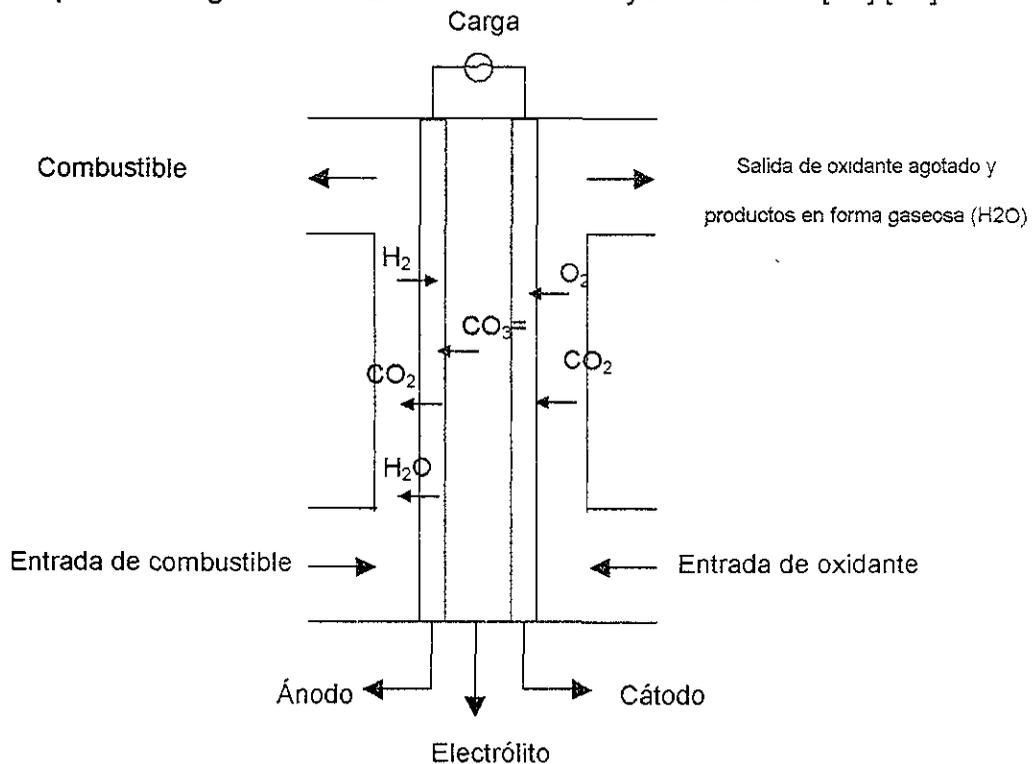


Figura 7. 2 Esquema de funcionamiento de una celda de combustible de carbonato fundido.

Como ya se menciona, las celdas de combustible de carbonato fundido operan a altas temperaturas (entre $600^{\circ}C$ y $650^{\circ}C$) para alcanzar una

conductividad suficiente en el electrólito. Para mantener su temperatura de operación en estos niveles, se suministra al sistema de una mayor cantidad de aire que pasa por el cátodo para servir como una corriente de enfriamiento.

7.6 Celda de combustible de óxido sólido (SOFC)

Estos equipos tienen mucho futuro, ya que pueden ser usados en aplicaciones de alta potencia, como por ejemplo, estaciones de generación de energía eléctrica y para su uso en vehículos motores. Las celdas de óxido sólido normalmente utilizan un material duro cerámico en lugar de un electrólito líquido permitiendo que la temperatura de operación alcance los 1000°C. Las eficiencias de generación de potencia pueden alcanzar un 60%.

En su operación, el hidrógeno o monóxido de carbono en la corriente de combustible reacciona con iones oxido (O^{2-}) provenientes del electrólito para producir agua o dióxido de carbono y para depositar electrodos en el ánodo. Los electrones pasan por fuera de la celda de combustible y por la parte trasera del cátodo donde el oxígeno del aire recibe a los electrones y los convierte en iones óxido los cuales pueden ser inyectados al electrólito. Es importante señalar, que estas celdas pueden utilizar tanto monóxido de carbono como hidrógeno o cualquier otro combustible directo.

A continuación se presentan las reacciones que pueden ocurrir dentro de una celda de combustible de óxido sólido dependiendo del combustible utilizado [81] [83]:

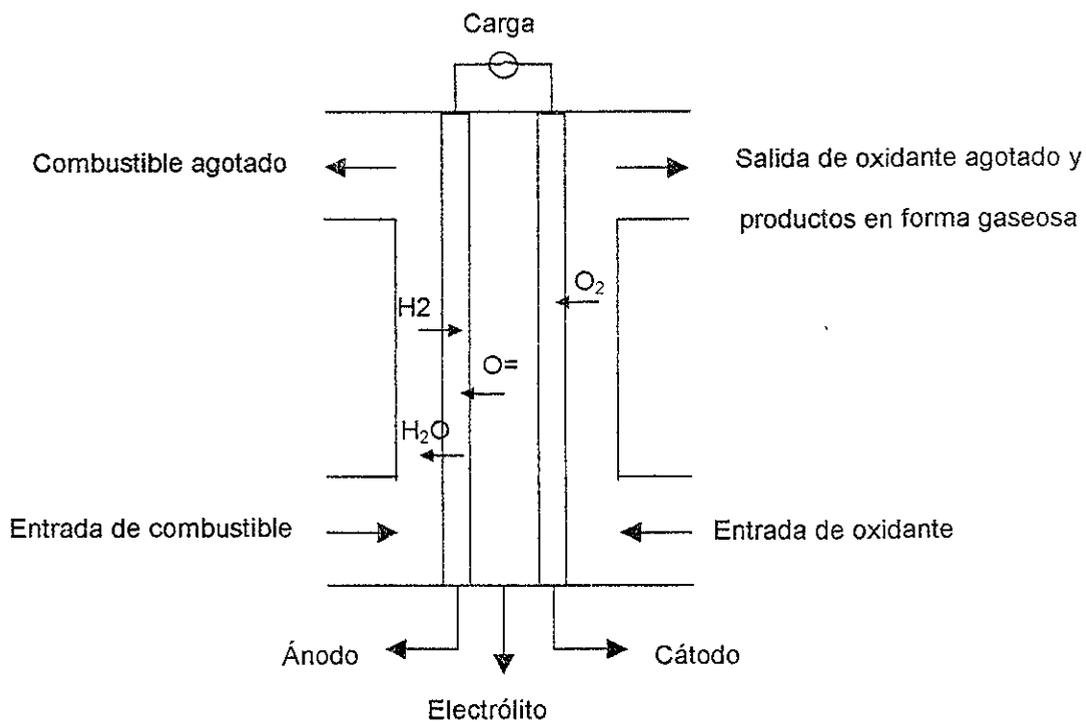
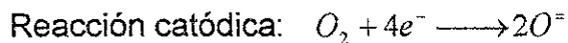
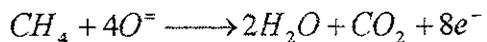
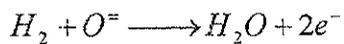


Figura 7.3 Esquema de funcionamiento de una celda de combustible de óxido sólido.

7.7 Celda de combustible de membrana de intercambio protónico

La celda de combustible de membrana de intercambio protónico (PEFC) ofrece una cantidad de corriente mucho mayor que cualquier otro sistema de celdas de combustible y puede operar con combustibles de hidrocarburos reformados con pretratamiento o en medio gaseoso. La membrana es un aislante eléctrico, pero sin embargo, también es un excelente conductor de los iones de hidrógeno.

Las reacciones que ocurren en una celda de membrana de intercambio protónico son análogas a las que se llevan a cabo en las celdas de combustible de ácido fosfórico. El hidrógeno de la corriente de gas combustible consumido en el ánodo libera electrones y produce iones de hidrógeno que entran al electrólito. En el cátodo, el oxígeno se combina con los electrones y los iones de hidrógeno del electrólito para producir agua. En este caso el agua no se disuelve en el electrólito y es entonces expulsada por la parte trasera del cátodo a través de la corriente de gas oxidante. Como esta celda trabaja cerca de los 80°C, el agua producida como líquido es llevada fuera de la celda por medio de un exceso de flujo en la corriente de oxidante [81] [83].

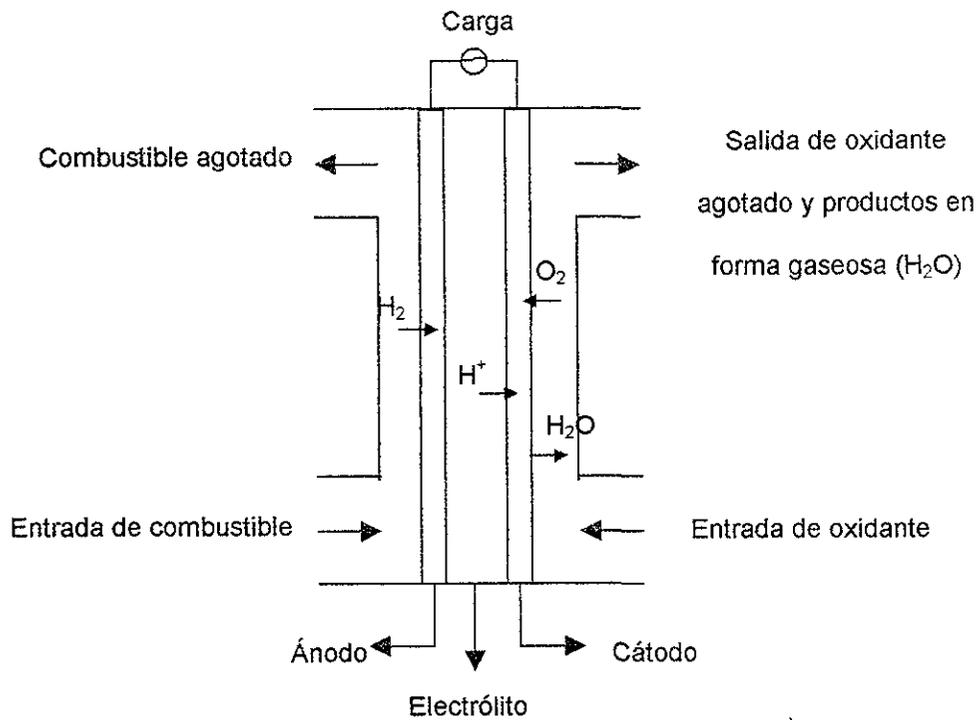


Figura 7. 4 Esquema de funcionamiento de una celda de combustible de membrana de intercambio protónico.

Capítulo 8 Aspectos económicos relacionados con los procesos electroquímicos

8.1 Aspectos económicos

En general, en los procesos químicos, de forma similar a como se utilizan balances de materia y energía, también es necesario utilizar herramientas que nos permitan evaluar un sistema desde un punto de vista económico con el fin de considerar la viabilidad de un proceso y saber si en verdad es ó no rentable; para esto, se emplean balances económicos en los cuales se identifican los costos involucrados en un proceso con el fin de establecer mejoras en el proceso que reditúen un mejor beneficio económico.

Estos balances pueden ser realizados en términos monetarios y en forma adimensional, esto con el solo fin de establecer una evaluación entre el proyecto en que se invirtió el dinero y otra opción de inversión (por ejemplo bancos).

Estos balances económicos, pueden simplificarse mediante el uso de algunos métodos existentes en la literatura como por ejemplo el método de Lang (45), y otros mas actualizados, como los propuestos por M. I. Ismail [3] y F Goodridge [2].

En el caso del método propuesto por Ismail, es bastante completo, pero sufre la desventaja de solo poder ser empleado en plantas que se encuentren operando, no siendo adecuado para la evaluación de proyectos ya que emplea parámetros que no pueden ser calculados mas que en la marcha de la operación de la planta.

Este método, es el método de ROI (Return On Investment), el cual se encuentra definido como una relación entre la utilidad y el capital invertido:

$$ROI = \frac{\textit{utilidad.anual}}{\textit{inversión}}$$
$$= \frac{\textit{ventas.totales} - \textit{costos.totales}}{\textit{inversión}}$$

Esta relación, permite hacer una comparación de la efectividad con la que se empleo el dinero invertido en la operación de la planta contra otra opción de inversión.

El capital invertido, es la suma total del dinero requerido inicialmente para instalar y acondicionar una planta y se encuentra estimado a partir de:

$$C = C_F + C_W + C_L$$

Donde:

C_F es el costo de la compra e instalación de la planta, para una planta de procesos electrolíticos, esto incluire las celdas, rectificadores de corriente y todas las etapas de proceso auxiliares (destiladores, cristalizadores, etapas de licuefacción y tratamiento de efluentes) y de control.

C_W es el capital de trabajo, el cual se encuentra comprendido por todos los costos implícitos en la compra de materia prima para llevar a cabo los procesos (reactivos para la producción de electrólitos).

C_L es el costo de la tierra, es decir, el costo del terreno sobre el que se encuentra operando la planta con la ventaja de que en los procesos electroquímicos, este factor tiende a ser minimizado a través del tipo de empacado de las celdas que compongan el reactor, tratando que este empacado

sea del menor espacio posible entre celda y celda siempre y cuando las condiciones de seguridad en la planta lo permitan.

Existen otras relaciones que calculan el capital invertido, pero es importante destacar que éste método contiene los términos básicos que componen este parámetro y otros que pudieran existir se clasificarían dentro de alguno de los parámetros como C_F , C_W y C_L .

Cabe destacar que una vez obtenido el producto, el costo total de este, se le determina después de transcurrido un año tomando en cuenta los siguientes aspectos:

- a) Los costos directos - los cuales implican todos los costos involucrados en la operación de la planta.
- b) Los costos administrativos - todos aquellos involucrados indirectamente con la producción de la planta (seguros, administración, seguridad, servicios médicos, laboratorios de control de calidad etc.)
- c) Costos de mercadeo y distribución - ya que el producto, para ser vendido necesita de una buena publicidad y medios de distribución para llegar a los clientes.
- d) Costos de investigación y desarrollo - todos los costos necesarios para desarrollar mejoras continuas en el proceso, por ejemplo mejorar los electrodos o adaptar el proceso a nuevas condiciones de operación.
- e) Depreciación - debido a que durante el periodo de operación de la planta los costos de capital deben ser recuperados.

$$D = \frac{C - C_s}{N}$$

Donde C_s es el valor total de la planta y tierra y N es el número de años de operación de la planta, aunque en el caso de las plantas electroquímicas existentes este valor no es exacto, ya que pueden llegar a operar durante varios años, después de haber recuperado el costo del capital.

Para las plantas electroquímicas, estos costos totales se pueden calcular a través de la siguiente ecuación, la cual contiene algunos parámetros empíricos:

$$\text{Costos totales} = \frac{\text{materias primas} + \text{utilidades} + x + \text{salarios} + y * C_F + D}{z}$$

Donde x , y , z son valores empíricos y tienen los siguientes valores: $x=1.15$, $y=0.01$, $z=0.68$ para el caso de plantas electroquímicas [3].

Capítulo 9 Aspectos ambientales relacionados con los reactores electroquímicos

El creciente número de reglamentaciones ambientales cada vez más estrictas y la toma de conciencia por parte de la sociedad con respecto a los problemas de contaminación ambiental ha permitido el desarrollo de técnicas más eficientes para la eliminación de los contaminantes ambientales.

Los procesos electroquímicos pueden contribuir considerablemente a la protección ambiental a través de procesos de purificación y técnicas que permitan una producción con una minimización de los desechos. Como ejemplo de esto, se encuentran procesos electroquímicos para la purificación de gases y como ya se ha visto anteriormente, la remoción de iones metálicos provenientes de las aguas de desecho industriales, donde los reactores electroquímicos han probado ser equipos altamente eficientes y sobre todo, no contaminantes.

Las ventajas inherentes de los procesos electroquímicos se apoyan en el hecho de que las especies contaminantes removidas por procesos de oxidación/reducción que pueden llevarse a cabo directamente con electrones como reactivos y sin la necesidad de añadir químicos reductores que una vez terminado el proceso, producirán desperdicios.

Dentro de los procesos de protección ambiental en que se pueden incluir las técnicas electroquímicas se encuentran dos procesos:

- a) Los procesos de purificación electroquímica para la purificación de procesos y para tratamiento de desechos. Los que incluyen todas las técnicas donde los productos tóxicos son removidos de gases, líquidos e incluso sólidos.

b) Los procesos integrados para la protección ambiental. Lo que implica la sustitución de procesos que generan desperdicios por tecnologías electroquímicas limpias que no generen desechos o que los desechos que produzcan sean mínimos.

Además de los beneficios que proveen estos procesos, la electroquímica ofrece otras ventajas en el campo de las técnicas electroanalíticas, las cuales proveen de técnicas para el control automático y el continuo monitoreo de contaminantes.

9.1 Procesos de purificación electroquímica

9.2 Purificación de gases

Muchos contaminantes gaseosos como dióxido de azufre o cloro, permiten su conversión electroquímica en un ambiente acuoso. Por ejemplo, el cloro puede ser reducido a cloruro, óxidos nitrosos pueden ser oxidados a ácido nítrico y el dióxido de azufre a ácido sulfúrico. La creciente demanda de purificación de gases gastados de plantas de energía eléctrica (termoeléctricas), unidades de calentamiento a partir de combustión y plantas químicas ha fortalecido el desarrollo de nuevos conceptos de purificación de gases basados en las técnicas electroquímicas. Existen diferentes formas de purificación dependiendo del tipo de proceso considerado.

El proceso de purificación de gases consiste primeramente, en la absorción de las especies contaminantes en una fase líquida. Debido a la baja solubilidad de muchos gases en soluciones acuosas, la absorción física debe ser

soportada por una reacción en la fase líquida la cual permanentemente convierte a las especies disociadas anteriormente en un producto más soluble, cambiando el equilibrio gas líquido hacia la fase líquida. En el caso más simple, esto puede ocurrir directamente por una reacción electroquímica llevada a cabo en el electrodo de una celda electroquímica. La segunda posibilidad consiste de un proceso indirecto involucrando el uso de un mediador redox para oxidar o reducir las especies disueltas. El mediador redox deberá estar en concentraciones mayores que el gas disuelto en la solución, y tendrá que ser regenerado electroquímicamente en un paso consecutivo.

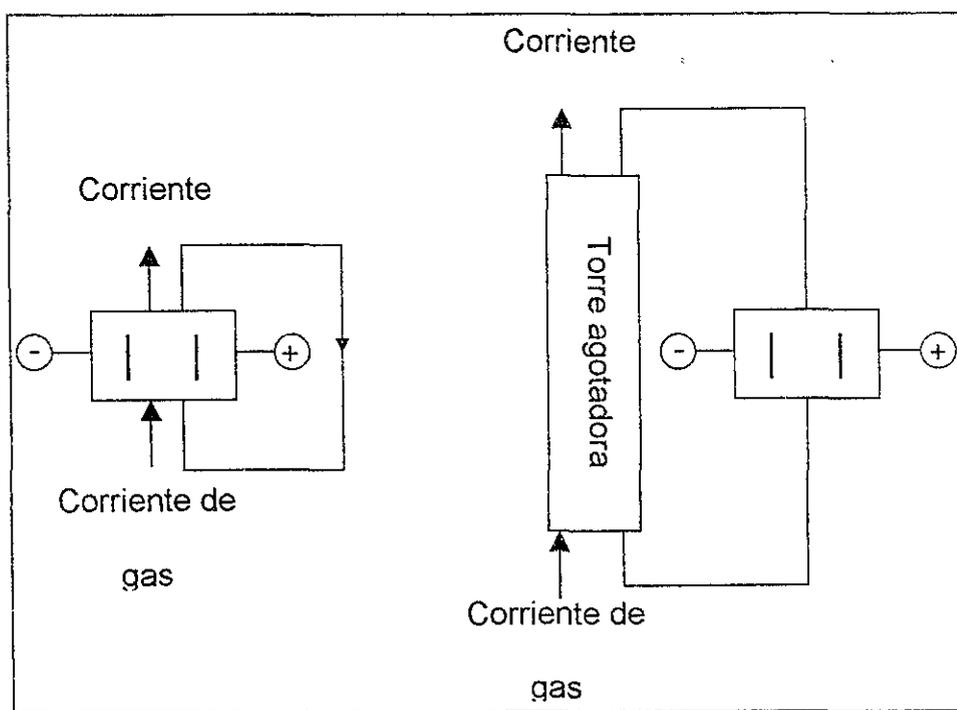


Figura 9. 1 Diferentes tipos de proceso para la purificación de gases.

9.3 Purificación de aguas de desecho

Por lo general, lo que se trata de eliminar en las aguas de desecho, son los metales contenidos en forma de iones, ya que reglamentaciones existentes

en el ámbito mundial exigen una descarga de aguas industriales dentro de los límites máximos permisibles de concentración para metales.

Los métodos convencionales para la remoción y recuperación de estos metales solo pueden trabajar con soluciones relativamente concentradas y no son capaces de reducir los contaminantes a bajos niveles.

Esto ha provocado el incremento en los costos de confinación de lodos que contienen metales tóxicos y ha llevado al desarrollo de nuevos procesos electroquímicos para el tratamiento de este tipo de aguas muchos de ellos basados en el uso de celdas y reactores electroquímicos, de los cuales, como se mencionó en capítulos anteriores, los que han demostrado tener un mejor desempeño son los reactores de volumen, ya que permiten tener una superficie de electrodo mucho mayor que las celdas convencionales y una mejor *transferencia de masa*.

Capítulo 10 Ejemplos de diseño de reactores electroquímicos

10.1 Cálculo teórico de la producción de un reactor electroquímico de cilindros concéntricos a escala industrial

Se desea recuperar los iones plata de un fijador enriquecido en dicho metal el cual se utiliza en el proceso de revelado de placas fotográficas de laboratorios, hospitales, etc.

La composición promedio del fijador enriquecido en plata a la entrada del reactor según datos de Kodak [62], es:

Compuesto	Fórmula	Concentración
Tiosulfato de amonio	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$	200 g/l
Bisulfito de sodio	Na_2SO_3 (anhidro)	15 g/l
Acido acético	CH_3COOH	15 ml
Acido Bórico	$\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$	7.5 g/l
Plata	Ag^+	5 g/l

Donde las propiedades fisicoquímicas de la solución son [62]:

Densidad (ρ)	1100 Kg/m^3
Viscosidad dinámica (μ)	1.261×10^{-3} Pa S
Viscosidad cinemática (ν)	1.1×10^{-6} m^2/s
Coefficiente de difusión (D_A)	1.6×10^{-9} m^2/s

Las condiciones de operación son:

Temperatura $T = 298.15 \text{ K}$.

Presión $P = 1 \text{ atm}$.

El reactor empleado consta de un cátodo de acero inoxidable y un ánodo de carbón dispuestos en forma concéntrica los cuales procesan un flujo promedio de fijador Q_v de 20 l/día a una concentración de 5 gramos de plata por litro de solución. Ver figura 10.1

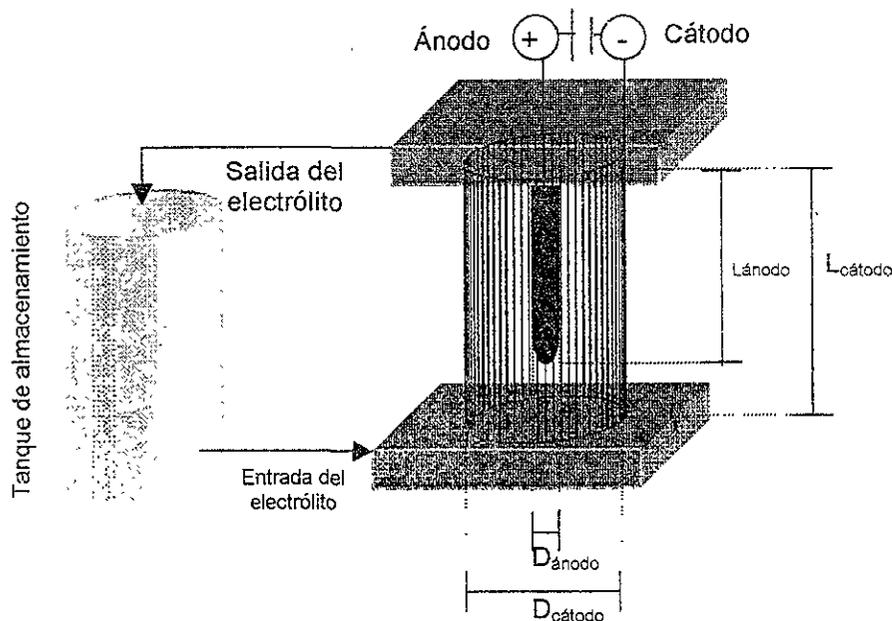


Figura 10. 1

Donde:

$D_{\text{cátodo}}$ es el diámetro del cátodo $= 0.15 \text{ m}$

$D_{\text{ánodo}}$ es el diámetro del ánodo $= 0.02 \text{ m}$

$L_{\text{cátodo}}$ es la longitud del cátodo $= 0.3 \text{ m}$

$L_{\text{ánodo}}$ es la longitud del ánodo $= 0.2 \text{ m}$

Consideramos que la longitud de la zona de depósito del metal sobre el cátodo es igual a la longitud del ánodo $L_{\text{ánodo}} = 0.2 \text{ m}$.

Cálculos

Para ser congruentes con las unidades del sistema internacional de unidades, el caudal volumétrico se puede expresar:

$$Q_v = 201/\text{día} \left(\frac{1 \text{ día}}{24 \text{ h}} \right) \left(\frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} \right) \left(\frac{1 \text{ m}^3}{1000 \text{ l}} \right) = 0.23 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$$

El área de flujo entre ambos cilindros (electrodos) concéntricos se obtiene a partir de la resta de sus áreas de acuerdo a:

$$A_{\text{flujo}} = \frac{\pi}{4} (D_{\text{cátodo}}^2 - D_{\text{ánodo}}^2) = \frac{\pi}{4} (0.15^2 - 0.02^2) = 0.0173 \text{ m}^2$$

Con el flujo volumétrico y el área, determinamos la velocidad de flujo a través de los electrodos:

$$\bar{V} = \frac{Q_v}{A_{\text{flujo}}}$$

$$\bar{V} = \frac{0.23 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}}{0.0173 \text{ m}^2} = 1.32 \times 10^{-5} \text{ m/s}$$

Para el caso de cilindros concéntricos el diámetro hidráulico es igual a:

$$d_h = (D_{\text{cátodo}} - D_{\text{ánodo}}) = (0.15 \text{ m} - 0.02 \text{ m}) = 0.13 \text{ m}$$

Utilizando la velocidad, el diámetro hidráulico y la viscosidad cinemática, el número de Reynolds es:

$$Re = \frac{d_h * \bar{V}}{\nu}$$

$$Re = \frac{(0.13\text{m})(1.32 \times 10^{-5} \text{ m/s})}{1.1 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}} = 1.56$$

El número de Schmidt es:

$$Sc = \frac{v}{D_A}$$

$$Sc = \frac{1.1 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}}{1.6 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}} = 687.5$$

Para una geometría del tipo cilindros concéntricos en régimen laminar, el coeficiente de transferencia de masa se calcula por medio de la expresión.

$$\frac{k_d d_h}{D_A} = 1.614 \left(Re Sc \frac{d_h}{L_{\text{ánodo}}} \right)^{\frac{1}{3}}$$

$$\frac{k_d d_h}{D_A} = 1.614 \left((1.56)(687.5) \frac{0.13\text{m}}{0.2\text{m}} \right)^{\frac{1}{3}} = 14.311$$

$$k_d = 14.31 \frac{D_A}{d_h}$$

$$k_d = 14.31 \frac{1.6 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}}{0.13\text{m}} = 1.761 \times 10^{-7} \text{ m/s}$$

Como suponemos que el control de la reacción se lleva a cabo por difusión, la densidad de corriente límite se calcula:

$$|i_L| = v_c * F * k_d * C_{A^{\infty}}$$

$$|i_L| = (1\text{eq/mol})(96500\text{As/eq})(1.761 \times 10^{-7} \text{ m/s})(5\text{g/l}) \left(\frac{1\text{mol}}{107.87\text{g}} \right) \left(\frac{1000\text{l}}{1\text{m}^3} \right) = 0.787 \frac{\text{A}}{\text{m}^2}$$

obtenemos la densidad de flujo molar:

$$N_A = \frac{|i_L|}{v_e F} = \frac{0.787 \text{ A/m}^2}{(1 \text{ eq/mol})(96500 \text{ As/eq})} = 8.164 \times 10^{-6} \text{ mol/(sm}^2\text{)}$$

Y la densidad de flujo másica:

$$M_A = (8.164 \times 10^{-6} \text{ mol/(m}^2\text{s)}) \left(\frac{107.87 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \right) \left(\frac{3600 \text{ s}}{1 \text{ h}} \right) = 3.17 \text{ g/(m}^2\text{h)}$$

Finalmente, la producción teórica de plata dentro de la celda se obtiene:

$$P_{\text{teórica}} = M_A A_e$$

Donde A_e es el área del electrodo obtenida de:

$$A_e = \pi D_{\text{cátodo}} L = \pi (0.15 \text{ m}) (0.2 \text{ m}) = 0.0942 \text{ m}^2$$

$$P_{\text{teórica}} = \left(\frac{3.17 \text{ g}}{\text{m}^2\text{h}} \right) (0.0942 \text{ m}^2) = 0.298 \text{ g/h}$$

Siendo la producción diaria:

$$P_{\text{teórica}} = (0.298 \text{ g/h}) \left(\frac{24 \text{ h}}{1 \text{ día}} \right) = 7.17 \text{ g/día}$$

Conclusiones :

De los resultados obtenidos en este cálculo observamos una producción muy pequeña de plata por intervalo de tiempo.

Se deduce fácilmente que esta producción es función del régimen al que trabaja este reactor o celda electroquímica.

Por lo cual proponemos utilizar la tecnología de celdas o reactores electroquímicos de electrodo de volumen poroso percolado y pulsado (EPPP). Estos han sido desarrollados en la ciudad de Toulouse Francia en el Instituto Nacional Politécnico de Toulouse [38]

10.2 Diseño de un reactor electroquímico más eficiente para la recuperación de plata

Se desea diseñar un sistema de recuperación para la plata contenida en el fijador fotográfico del ejemplo anterior.

El reactor recomendado es un electrodo de volumen del tipo Electrodo poroso percolado pulsado de configuración axial el cual constará de un cátodo de partículas de carbón con un diámetro $D_{\text{cátodo}}=0.2\text{m}$ y con un flujo de 150 l/h (ver figura 10.2).

El flujo tomado para este reactor es de 150 l/h , debido a que el flujo manejado en el ejemplo anterior de 20 l/día para este reactor es demasiado pequeño y lleva la concentración del electrólito a cero en poco tiempo.

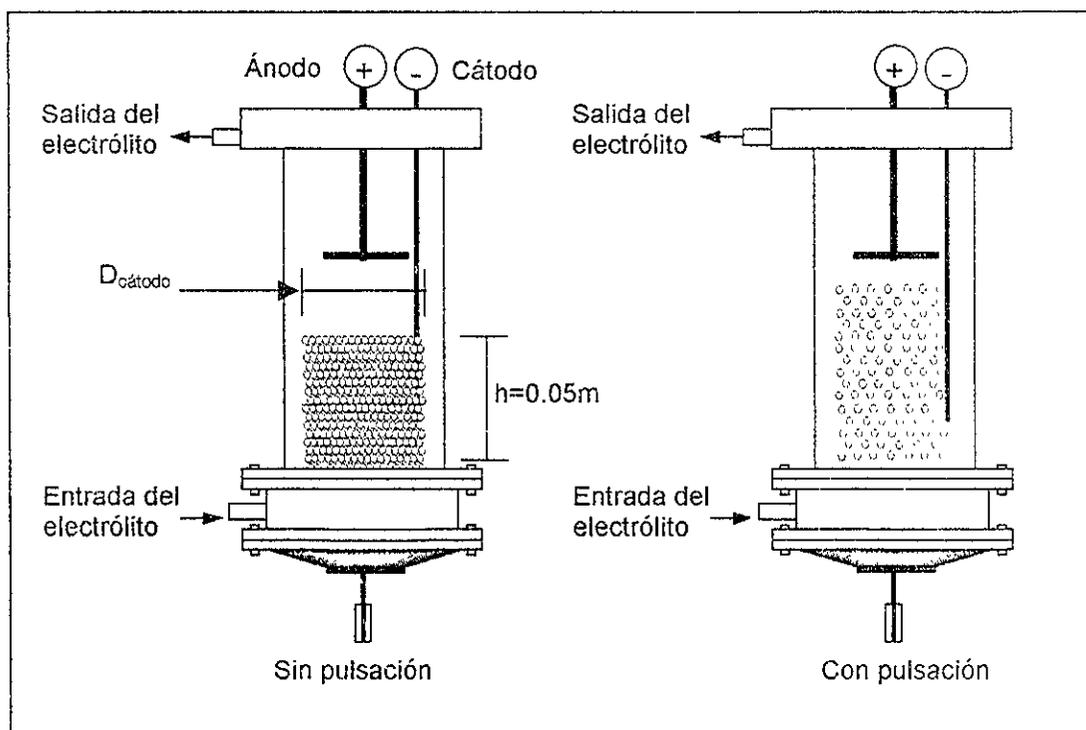


Figura 10.2 E3P de configuración axial.

Las características del carbón empleado en el cátodo son las siguientes:

Porosidad de las partículas	$\varepsilon=0.38$
Espesor útil del cátodo	$e_c=0.05\text{m}$
Diámetro de partícula	$d_p=0.004\text{m}$

Determinando el área del electrodo:

$$A = \frac{\pi}{4} D_{\text{cátodo}}^2 = \frac{\pi}{4} (0.2\text{m})^2 = 0.031416\text{m}^2$$

El flujo en unidades del sistema internacional:

$$Q_v = (150 \text{ l/h}) \left(\frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} \right) \left(\frac{1 \text{ m}^3}{1000 \text{ l}} \right) = 4.17 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$$

La velocidad de entrada:

$$V_o = \frac{Q_v}{A} = \left(\frac{4.17 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}}{0.031416 \text{ m}^2} \right) = 1.327 \times 10^{-3} \text{ m/s}$$

En 1982, Ratel realizó una serie de experimentos para determinar el efecto de la pulsación sobre la transferencia de masa. El encontró que cuando la velocidad del flujo pulsado es

$$\frac{V}{V_o} = 20$$

Donde:

V es la velocidad del flujo con pulsación.

V_o es la velocidad del flujo sin pulsación.

Obtenemos la máxima transferencia de materia. Por esta razón, la velocidad al interior de la celda durante la pulsación será:

$$V = 20 * 1.327 \times 10^{-3} \text{ m/s} = 2.652 \times 10^{-2} \text{ m/s}$$

En el caso de un flujo pulsado por un pistón, la velocidad máxima se puede expresar por [21]

$$V = V_0 + 4af$$

Donde:

a es la amplitud de la pulsación.

f es la frecuencia de la pulsación.

$$\frac{V}{V_0} = 1 + \frac{4af}{V_0}$$

$$20 - 1 = \frac{4af}{V_0}$$

Si la amplitud de la pulsación la fijamos en $a=0.02\text{m}$, entonces:

$$f = \frac{19V_0}{4a}$$

$$f = \frac{19(1.326 \times 10^{-3} \text{ m/s})}{4(0.02\text{m})} = 0.314\text{hz}$$

Calculando el Reynolds de partícula:

$$Re_p = \frac{V d_p}{\nu}$$

$$Re_p = \frac{(2.652 \times 10^{-2} \text{ m/s})(0.004 \text{ m})}{1.1 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}} = 96.457$$

El coeficiente de transferencia de materia para un reactor E3P trabajando con un flujo laminar se calcula a partir de [21]:

$$\varepsilon \frac{k_d}{V} Sc^{\frac{2}{3}} = 0.75 Re_p^{-0.55}$$

$$0.004 \text{ m} \frac{k_d}{1.1 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}} 687.5^{\frac{2}{3}} = (0.75)(96.457^{-0.55})$$

$$k_d = 2.145 \times 10^{-7} \text{ m/s}$$

Suponiendo que la reacción se lleva a cabo bajo un control por difusión, calculamos la densidad de corriente límite por medio de la siguiente expresión:

$$|j_L| = v_c * F * k_d * C_{A^o}$$

$$|j_L| = (1 \text{ eq/mol})(96500 \text{ As/cq})(2.145 \times 10^{-7} \text{ m/s})(5 \text{ g/l}) \left(\frac{1000 \text{ l}}{1 \text{ m}^3} \right) \left(\frac{1 \text{ mol}}{107.87 \text{ g}} \right) = 0.960 \text{ A/m}^2$$

Obteniendo la densidad de flujo molar suponiendo un rendimiento farádico de 0.8:

$$N_A = \frac{|i_L| R_f}{v_e F} = \frac{(0.960 \text{ A/m}^2) * 0.8}{(1 \text{ eq/mol})(96500 \text{ As/eq})} = 7.955 \times 10^{-6} \text{ mol/(sm}^2)$$

La densidad de flujo másica:

$$M_A = (7.955 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2 \text{ s}) \left(\frac{107.87 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \right) \left(\frac{3600 \text{ s}}{1 \text{ h}} \right) = 3.089 \text{ g/(m}^2 \text{ h)}$$

Para determinar el volumen de depósito es necesario determinar la superficie específica del lecho [29]:

$$S_p = 3.6/d_p$$

$$S_p = 3.6/0.004 \text{ m} = 900 \text{ m}^2/\text{m}^3$$

$$\text{Vol} = \frac{\pi}{4} D_{\text{catodo}}^2 * e_u^3$$

$$\text{Vol} = \frac{\pi}{4} (0.2 \text{ m})^2 (0.05 \text{ m}) = 1.570 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

Finalmente calculamos el área total del lecho catódico:

$$A = S_p * \text{Vol}$$

$$A = 900 \text{ m}^2/\text{m}^3 * 1.570 \times 10^{-3} \text{ m}^3 = 1.413 \text{ m}^2$$

Siendo la masa depositada de plata por hora:

$$M_{Ag} = N_A A$$

$$M_{Ag} = 3.089 \text{ g/(m}^2 \text{ h)} * 1.413 \text{ m}^2 = 4.365 \text{ g/h}$$

Determinación de la caída de potencial en una celda electroquímica de cilindros concéntricos

Calculando el grado de conversión de la plata recuperada:

$$X_A = 1 - \exp\left[-\frac{k_d A_e}{Q_v}\right]$$

$$X_A = 1 - \exp\left[-\frac{(6.86 \times 10^{-8} \text{ m/s})(0.0942 \text{ m}^2)}{2.314 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}}\right] = 0.0275$$

$$X_A \% = 2.753\%$$

$$\Delta E = E_{(o)} - E_{(L)} = -\frac{L I}{\gamma \Omega} \left[\frac{1}{X_A} + \frac{1}{\ln(1 + X_A)} \right]$$

$$L = 0.2 \text{ m}$$

$$I = i \cdot A_e = (0.787 \text{ A/m}^2)(0.0942 \text{ m}^2) = 7.41 \times 10^{-2} \text{ A}$$

$$\gamma_0 = 17.6 \text{ } \Omega^{-1}/\text{m}$$

$$\Omega = \pi d^2/4 = \pi(0.15 \text{ m})^2/4 = 1.7671 \times 10^{-2} \text{ m}^2$$

$$\Delta E = \frac{(0.2 \text{ m})(7.41 \times 10^{-2} \text{ A})}{(17.6 \Omega^{-1}/\text{m})(1.7671 \times 10^{-2} \text{ m}^2)} \left[\frac{1}{0.0275} + \frac{1}{\ln(1 - 0.0275)} \right]$$

$$\Delta E = (4.7674 \times 10^{-2} \text{ A}\Omega)(0.5023) = \underline{\underline{2.3947 \times 10^{-2} \text{ Volts}}}$$

Determinación de la caída de potencial en un electrodo poroso percolado pulsado EPPP

Calculando la conversión de plata:

$$X_A = 1 - \exp\left[-\frac{k_d A_c}{Q_v}\right]$$

$$X_A = 1 - \exp\left[-\frac{(7.565 \times 10^{-6} \text{ m/s})(1.414 \text{ m}^2)}{4.17 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}}\right] = 0.226$$

$$X_A \% = 22.6\%$$

$$\Delta E = E_{(0)} - E_{(L)} = \frac{L I}{\gamma \Omega} \left[\frac{1}{X_A} + \frac{1}{\ln(1 + X_A)} \right]$$

$$L = 0.2 \text{ m}$$

$$I = i \cdot A_e = (0.960 \text{ A/m}^2)(1.414 \text{ m}^2) = 1.3574 \text{ A}$$

$$\gamma_0 = 17.6 \text{ } \Omega^{-1}/\text{m}$$

$$\Omega^{-1}/\text{m}$$

$$\gamma_s = \gamma_0 \frac{2\bar{\varepsilon}}{3 - \bar{\varepsilon}} = (17.6 \text{ } \Omega^{-1}/\text{m}) \left(\frac{2(0.38)}{3 - 0.38} \right) = 5.105 \text{ } \Omega^{-1}/\text{m}$$

$$\Omega = 1.414 \text{ m}^2$$

$$\Delta E = \frac{(0.2 \text{ m})(1.3574 \text{ A})}{(5.105 \text{ } \Omega^{-1}/\text{m})(1.414 \text{ m}^2)} \left[\frac{1}{0.226} + \frac{1}{\ln(1 - 0.226)} \right]$$

$$\Delta E = (3.7610 \times 10^{-2} \text{ A}\Omega)(0.5213) = \underline{\underline{1.9606 \times 10^{-3} \text{ Volts}}}$$

Resultados generales

A través de la investigación realizada en el presente trabajo, hemos encontrado que la aplicación de la ingeniería química ha fomentado el desarrollo e investigación de los procesos electroquímicos dando lugar a una nueva rama de esta ciencia; la ingeniería electroquímica.

La ingeniería electroquímica ha generado una nueva serie de procesos que tienen las cualidades de ser más selectivos, económicos y limpios que los procesos empleados hasta hace algunos años.

Estos procesos tienen como base para su diseño, ecuaciones utilizadas cotidianamente en la práctica de la ingeniería química, las cuales tienen como objetivo el describir los fenómenos de transporte de materia y energía dentro de un equipo electroquímico.

Dentro de las funciones de la ingeniería electroquímica se encuentra el desarrollo y diseño de plantas electroquímicas, además de estudiar y experimentar la utilización de mejores tipos de equipos de tipo electroquímico.

Estos equipos tienen una gran variedad de usos, dentro de los cuales se encuentra su uso como reactores para la remoción de metales disueltos en electrólitos, reactores para la síntesis o eliminación de compuestos y su uso como celdas de combustible.

Para las celdas de combustible se encontró que actualmente se realizan una gran cantidad de experimentos, debido a que prometen ser una fuente de generación de energía de una forma limpia eficiente y económica.

El desempeño de los reactores electroquímicos ha sido mejorado, al grado de poder contar ahora con equipos que ofrecen una mayor área activa que los reactores electroquímicos existentes hasta hace algunos años, tal es el caso de los reactores EPPP.

Los equipos EPPP al tiempo de proveer una mayor área activa tienen como característica el trabajar con un lecho de partículas en movimiento lo cual incrementa su eficiencia en la transferencia de materia del electrólito al medio poroso, lo cual se comprobó por medio del diseño de dos diferentes tipos de reactores en los cuales de manera teórica resultó ser más eficiente el reactor EPPP con respecto al reactor de cilindros concéntricos utilizado actualmente para la remoción de plata de electrólitos fotográficos.

Por último, el uso de estos equipos en la parte ambiental ha dado como resultado, nuevas formas de combatir la contaminación al ser utilizados estos equipos en la remediación de efluentes y desplazar a los procesos que generan emisiones tóxicas o contaminantes.

Conclusiones

De lo expuesto a lo largo de esta tesis, podemos concluir que en la última década, la ingeniería electroquímica ha comenzado a tomar importancia debido a la gran gama de aplicaciones en que puede ser utilizada.

Su campo de aplicación va desde el diseño de equipos hasta el acondicionamiento de procesos, siendo estos equipos y procesos eficientes, pero sobre todo tienen la característica de no ser contaminantes, como por ejemplo la remoción de materiales contaminantes de efluentes y la producción de energía eléctrica.

Los equipos utilizados han pasado por diversas modificaciones con el fin de mejorar su eficiencia, tanto de proceso como económica, dando lugar a los reactores de volumen, los cuales han demostrado ser mucho más eficientes que los reactores electroquímicos utilizados actualmente en la industria, como se puede observar en los ejemplos numéricos, debido básicamente a la gran área superficial que poseen y las menores densidades de corriente que utilizan.

Los reactores de Volumen pueden ser utilizados en una gran variedad de procesos, desde acondicionamiento de efluentes y recuperación de metales hasta su uso como generadores de energía eléctrica, por lo que son una opción mas rentable y menos contaminante que los procesos actualmente utilizados para el tratamiento de efluentes.

Nomenclatura

Mayúsculas:

Símbolo	Descripción	Unidades
A_e	Area	m^2
A_{fluj0}	Area del flujo	m^2
Ar	Número adimensional de Arquimedes	
$C_{(0)}$	Concentración inicial del electrólito	$mol \cdot l$
$C_{(t)}$	Concentración del electrólito a un tiempo t	$mol \cdot l$
$C_{A(x)}$	Concentración del electrólito en x	$mol \cdot l$
$C_{A\infty}$	Concentración de A a gran distancia	$mol \cdot l$
C_{AE}	Concentración del ión A a la entrada	$mol \cdot l$
C_{AS}	Concentración del ión A a la salida	$mol \cdot l$
C_i	Concentración de la especie i	$mol \cdot l$
D_A	Coefficiente de difución molecular de A	$m^2 \cdot s^{-1}$
$D_{ánodo}$	Diámetro del ánodo	m
$D_{cátodo}$	Diámetro del cátodo	m
E	Fuerza electromotriz	V
\vec{E}	Campo eléctrico	$V \cdot cm^{-1}$
F	Constante de Faraday = 96478	$C \cdot eq^{-1}$
H	Altura empacada	m
I	Intensidad de corriente	A
I_m	Carga usada en una deposición metálica	A
I_L	Intensidad de corriente límite	A
L	Longitud de un electrodo plano	cm
$L_{ánodo}$	Longitud del ánodo	m

$L_{\text{cátodo}}$	Longitud del cátodo	m
M	Masa recuperada del metal	g
M'	Número adimensional de densidad	
M_A	Densidad de flujo másica	$\text{g} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$
N_A	Densidad de flujo molar	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
P	Presión	Atm
P_M	Peso molecular	$\text{g} \cdot \text{gmol}^{-1}$
$P_{\text{teórica}}$	Producción teórica	$\text{g} \cdot \text{día}^{-1}$
Q	Caudal volumétrico	$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
R	Resistencia eléctrica	Ω
Re	Número de Reynolds	
Re_p	Número de Reynolds de partícula	
Re_ω	Número de Reynolds de rotación	
R_f	Rendimiento faradico	
Sc	Número de Schmidt	
Sh	Número de Sherwood	
S_p	superficie específica del lecho	m^2/m^3
T	Temperatura	K
\bar{V}	Velocidad media de flujo	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
V	Volumen de la celda	m^3
V	Velocidad de flujo con pulsación	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
Vol	Volumen específico del lecho empacado	m
V_0	Velocidad de flujo sin pulsación	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
V_2^-	Velocidad de descenso del líquido	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
V_2^+	Velocidad de ascensión del líquido	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$

V_{mf}	Velocidad de inicio de fluidización	$m \cdot s^{-1}$
V_p	Velocidad de partículas	$m \cdot s^{-1}$
\bar{V}_i	Velocidad límite del ión i	$m \cdot s^{-1}$
X_A	Tasa de conversión	

Nomenclatura

Minúsculas:

Simbolo	Descripción	Unidades
a	Amplitud de pulsación	m
a_i	Constante	$S \cdot cm^2$
d	Diámetro del hilo	m
d_h	Diámetro hidráulico	m
d_p	Diámetro de partícula	m
e	Carga del electrón = 1.60219×10^{-19}	C
e_u	Espesor útil del cátodo	m
f	Frecuencia de pulsación	hz
fr	Fracción recirculada	.
h	Espesor de un canal o distancia interelectródica	m
h_0	Altura inicial	m
h_c	Altura de empaque fluidizado	m
h_f	Altura final del lecho	m
i_L	Densidad de corriente límite	$A \cdot m^{-2}$
k_d	Coefficiente local de transporte de materia	$m \cdot s^{-1}$
k_i	Conductividad electrolítica de la especie i	$S \cdot cm^2 \cdot l^{-1}$
l	Longitud de electrodo	cm
m	Masa depositada	g
q_v	Fracción del flujo Q_v	$m^3 \cdot s^{-1}$
r	Radio iónico	cm
t	Tiempo	s
u_i	Movilidad experimental del ión i	$m^2 \cdot V \cdot s^{-1}$

Nomenclatura

Símbolos griegos:

Símbolo	Descripción	Unidades
α	Fuerza de fricción	$\text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2}$
ε	Porosidad de las partículas	
γ^0	Conductividad iónica del electrólito	$\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$
η	Viscosidad dinámica	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
λ_i^0	Conductividad iónica límite de la especie i	$\text{s} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
λ_i	Conductividad iónica de la especie i	$\text{s} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
ν	Viscosidad cinemática	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
ν_e	Numero de carga	
ρ	Densidad	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
ρ_e	Resistividad electrolítica	$\Omega \cdot \text{cm}$
τ	Tiempo de residencia	S
Ω	Área de sección recta	m^2
ω	Velocidad angular	$\text{Rad} \cdot \text{s}^{-1}$

Bibliografía

Libros:

- [1] F. Coeuret, *Introducción a la ingeniería electroquímica*, Reverte S.A. 1992, pp. 11-50, 95-120, 123,151,
- [2] F. Goodridge and K. Scott., *Electrochemical Process Engineering.*, Plenum Press, New York 1995, pp. 1-16, 153-193., ISBN 0-306-44794-0
- [3] M.I. Ismail., *Electrochemical Reactors: Their science and technology. Part A.*, Elsevier Science Publishers B.V., 1989, p.p. 145-207, 314-336., ISBN:0444-87139-x
- [4] F. Coeuret, A. Stork., *Eléments de génie électrochimique*, 1^{er} Ed. Paris: Technique et Documentation (Lavoisier), 1984, p.p. 401, ISBN: 2-85206-243-7
- [5] D. Genders and N. Weinberg, *Electrochemistry for a cleaner environment*. Electrosynthesis, East Amherst, NY, 1992, p.p. 11-159., ISBN: 0-9629708-2-4
- [6] F. J. Garfias, P. Duverneuil et G. Lacoste, *4th European Symposium on electrochemical engineering*. Institute of chemical technology., Prague 1996, 342-349. ISBN:80-7080-263-4
- [7] R. B. Bird, W. E. Stewart, E. N. Lightfoot, *Fenómenos de Transporte*, Editorial Reverté S. A. México 1993, p.p. 16-3 – 16-25. ISBN:968-6708-17-0
- [8] Gilbert W. Castellan, *Fisicoquímica*, Addison-Wesley

- Iberoamericana, Estados Unidos 1987, p.p. 809-820. ISBN:0-201-64029-5
- [9] Robert C. Smoot, Jack S. Price, Richard G. Smith, *Chemistry a modern course*, Charles E. Merrill Publishing CO., Estados Unidos 1983, p.p. 534-557. ISBN: -0-675-06394-9
- [10] Rosset, R., *Electrochemie: Conduction, processus faradiques et non faradiques*, Les techniques de l'ingénieur, France 1980, J1802-1.
- [11] Robert H. Perry, Don W. Green, *Perry Manual del ingeniero químico, sexta edición*, México, Mc Graw Hill 1993 p.p. 4-93 – 4-98, ISBN:968-422-096-0
- [12] *Ullmann's Encyclopedia* 5° edición 1985. v A9, v A12, p.p. 183-249, 55-82.
- [13] *Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* 1993. v8, p.p. 712,
- [14] F. S. Holland, *Chemistry and Industry*, 1978, v 7., p.p. 453. Citado por F. Coeuret, A. Stork., *Éléments de génie électrochimique*, 1^{er} Ed. Paris: Technique et Documentation (Lavoisier), 1984, p.p. 401, ISBN: 2-85206-243-7
- [15] P. Hulin, Patente Francesa # 236327, 1893, Citada en F. Coeuret, *Introducción a la ingeniería electroquímica*, Reverte S.A. 1992, pp. 11-50, 95-120, 123,151,
- [16] J. D. Genders , D. Pletcher, *Electrosynthesis: from laboratory to pilot, to production.*, Electrosynthesis Company Inc. New York 1994.,

p.p.219-226., ISBN: 0-9629708-0-8

- [17] F. Lapicque et al, *Electrochemical engineering and energy.*, Plenum press New York 1994 p.p. 91-99, 255-270., ISBN: 0-306-77887-4
- [18] Montillet et al, *Use of metallic foams in electrochemical reactors of filter-press type: Mass transfer and Flow Visualization.*, Citada en: F. Lapicque et al, *Electrochemical engineering and energy.*, Plenum press New York 1994 p.p. 91-99., ISBN: 0-306-77887-4
- [19] G. Kreysa and K. Jüttner, *Towards a cleaner environmet using electrochemical techniques.*, Citada en F. Lapicque et al, *Electrochemical engineering and energy.*, Plenum press New York 1994 p.p. 255-270., ISBN: 0-306-77887-4
- [20] E. Heitz and G. Kreysa, *Principles of electrochemical engineering.*, New York 1986, p.p.25-52, 117-160., ISBN:0-89573-203-3

Tesis:

- [21] Garfias Vázquez, F. J., *Modelisation de l' évolution de la matrice granulaire d' une électrode poreuse percolée pulsée radiale avec circulation de solides: Application 'a la recuperation de l' argent,* Tesis Doctoral: Institut National Polytechnique, Toulouse, Francia, 1997.
- [22] Sato Diaz Montserrat., *Celdas de combustible.*, Tesis Monográfica de actualización., Fac. de Química UNAM, México D.F., 1996

Artículos:

- [23] F. Coeuret, De la ingeniería química a la ingeniería electroquímica *Educación Química (F.Q. UNAM)* (1996), 7, 64-71
- [24] R. J. Marshall and F.C. Walsh, A review of some recent electrolytic cell designs., *Surface technology.*, (1985), 24, 45-77.
- [25] B.E. Conway and Mark Salomon, Electrochemistry: Its role in teaching physical chemistry., *Journal of Chemical Education.*, (1967), 44, 554-563.
- [26] Gerhard Gritzner and Gerhard Kreysa, Nomenclature, symbols and definitions in electrochemical engineering., *Pure and Applied Chemistry*, (1993), 65, 1009-1020.
- [27] G. Kreysa, Performance criteria and nomenclature in electrochemical engineering., *Journal of Applied Electrochemistry*, (1985), 15, 175-179.
- [28] G. Kreysa, Normalized space velocity –A new figure of merit for waste water electrolysis cells., *Electrochimica Acta*, (1981), 26, 1693-1694.
- [29] G. Kreysa and C.Reynvaan, Optimal design of packed bed cells for high conversion., *Journal of Applied Electrochemistry*, (1982), 12, 241-251.
- [30] Roman E. Sioda, Flowthrough porous electrodes., *Chemical Engineering*, (1983), 21, 57-58.
- [31] Glenn M.Cook, The direct electrowinning process., *Chemical*

- Engineering*, (1983), 21, 59-60.
- [32] Kenneth B. Keating and John M. Williams, Extended surface electrolysis., *Chemical Engineering*, (1983), 21, 61-62.
- [33] Geoffrey H. Kelsall, Fluidized bed electrodes., *Chemical Engineering*, (1983), 21, 63-64.
- [34] H. Olive and G. Lacoste, Application of volumetric electrodes to the recuperation of metals in industrial effluents I., *Electrochimica Acta*, (1979), 24, 1109-1114.
- [35] H. Olive and G. Lacoste, Application of volumetric electrodes to the recuperation of metals in industrial effluents II., *Electrochimica Acta*, (1980), 25, 1303-1308.
- [36] H. Olive and G. Lacoste, Application of volumetric electrodes to the recuperation of metals in industrial effluents III., *Electrochimica Acta*, (1983), 28, 839-846.
- [37] F. J. Garfias, P. Duverneuil et G. Lacoste, Modele et simulation d'une electrode poreuse percolee pulsee de configuration radiale avec ecoulement de solides., *Lavoisier Technique et Documentation* Paris, (1997), 11, 223-228.
- [38] F. J. Garfias, P. Duverneuil, G. Lacoste et al., A new reactor for industrial organic electrosynthesis. *Pergamon.*, S0009-2509(96)00042-5 1847-1855
- [39] F. Coeuret, A. Stork et D. Hutin, Le concept del'électrode volumique dispersée pour la récupération électrolytique de cuivre. Distribution

- spatiale de l'activité électrochimique., *Entropie*, (1982), 104, 57-62.
- [40] A. Ratel, R. Routie et G. Lacoste, Reacteur a electrode volumique a lit fixe: taux de conversion et selectivite., *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, (1982), 60, 242-247.
- [41] G.H. Sedahmed, L.W. Shemilt, A mass transfer study of a new electrochemical reactor stirred by gases evolved at the counter electrode., *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, (1982), 60, 767-771.
- [42] Keith Scott, Approximate analytical design procedures for plug flow electrochemical reactors., *Journal of Applied Electrochemistry*, (1989), 19, 531-534.
- [43] I. Portegies Zwart, L.J.J. Janssen, Reduction of metal ions in dilute solutions using a GBC-reactor., *Journal of Applied Electrochemistry*, (1998), 28, 1-9.
- [44] J.M. Bisang, Simultaneous solution of the potential equations for the metal and solution phases in cylindrical electrochemical reactors., *Journal of Applied Electrochemistry*, (1990), 20, 723-727.
- [45] P. R. Nadebaum, and T.Z. Fahidy, Design of electrochemical reactors via a sequential factorial costing technique., *Journal of Applied Electrochemistry*, (1980), 10, 13-24.
- [46] José M. Bisang, the effect of metal and solution phase resistances on the current distribution in cylindrical electrochemical reactors., *Journal of Applied Electrochemistry*, (1989), 19, 500-504.

- [47] F. Lopicque and A. Storck, Modelling of a parallel plate plug flow electrochemical reactor: electrowinning of copper., *Journal of Applied Electrochemistry*, (1985), 15, 925-935.
- [48] M. Benzina, and G. Lacoste, Réacteur électrochimique 'a lit granulaire transporté., *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, (1992), 70, 133-140.
- [49] E. J. Podlaha, J. M. Fenton, Characterization of a flow-by RVC electrode reactor for the removal of heavy metals from dilute solutions. *Journal of Applied Electrochemistry*, (1995), 25, 299-306.
- [50] C. Ponce de León and D. Pletcher, The removal of Pb (II) from aqueous solutions using a reticulated vitreous carbon cathode cell., *Electrochimica Acta*, (1996), 41, 533-541.
- [51] A. Montillet, J. Comiti, J. Legrand, Application of metallic foams in electrochemical reactors of the filter-press type. *Journal of Applied Electrochemistry*, (1994), 24, 384-389.
- [52] A. Ratel, P. Duverneuil, and G. Lacoste, Influence de la pulsation liquide sur le comportement d'un réacteur électrochimique constitué par un lit de particules conductrices. *Journal of Applied Electrochemistry*, (1988), 18, 394-400.
- [53] J. Reisse et al, Sono-electrochemistry in aqueous electrolyte: A new type of sono-electroreactor., *Electrochimica Acta*, (1994), 39, 37-39.
- [54] T. Takhashi, M. I. Ismail, and T. Z. Fahdy, Metal recovery in a pilot-scale rotating cylindrical wiper-blade electrode system.,

- Electrochimica Acta*, (1981), 26, 1727-1735.
- [55] Richard C. Alkire, Electrochemical engineering., *Journal of Chemical Education*, (1983), 60, 274-278.
- [56] Katsuki Kusakabe, et al., Simultaneous electrochemical removal of copper and chemical oxygen demand using a packed-bed electrode cell., *Journal of Applied Electrochemistry*, (1986), 16, 121-126.
- [57] Daniel Simonsson, A flow by packed bed electrode for removal of metal ions from waste waters., *Journal of Applied Electrochemistry*, (1984), 14, 595-604.
- [58] R. E. Sioda, Criterion of completeness of electrolysis at flow porous electrodes., *Journal of Applied Electrochemistry*, (1978), 8, 297-304.
- [59] D. J. Pickett, S. J. Sudall, The behaviour of a two compartment stirred tank electrochemical reactor with two anodic reactions and with continuous flows of both anolyte and catholyte. *Journal of Applied Electrochemistry*, (1984), 14, 769-777.
- [60] Ashworth, G.A., Ayre, P.J. and Jansson, *REW., Chem. Ind.*, (1975), vol. 3, p.p. 382-390.
- [61] Ratel A. et Lacoste G., Influence de la pulsation liquide sur le comportement d'un réacteur électrochimique constitué par un lit de particules conductrices., *Journal of Applied Electrochemistry*, (1988), 18, 394.
- [62] Olive H., Lacoste G. and Hector J. M., *The Journal of Photographic Science*, (1982), 30, 95.

- [63] J. P. Riba, R. Routie and J.P. Couderc., Conditions minimales de mise en fluidisation par un liquide., *Canadian Journal of chemical engineering*, (1978), 56, 26.
- [64] J. P. Riba, and J.P. Couderc., Expansi3n de couches fluidizes par des liquides., *Canadian Journal of chemical engineering*, (1978), 55, 118.

Direcciones electr3nicas:

- [65] <http://www.woodrow.org/teachers/ci/1992/> Woodrow Wilson
Summer Institute 27/09/98
- [66] <http://132.248.175.132/fisicoquimica/electroquimica/>
Prof: Farrera F.Q. UNAM 10/03/99
- [67] <http://www.ucdsb.on.ca/tiss/stretton/chem2/electrox.htm> Tom
Stretton 7/09/98
- [68] <http://www.chemistry.ucsc.edu/stanley/teaching/faraday/faraday.html>
University of California, Santa Cruz 10/03/99
- [69] <http://www.chem.ualberta.ca/~plambeck/che/struct/s110x.htm>
James A. Plambeck, University of Alberta, 15/09/98
- [70] <http://144.124.112.75/iretypes.htm> 11/10/98
- [71] <http://www.bioanalytical.com/cusep/cs1434f4.html> Adrian W. Bott,
Bioanalytical systems, 2/10/98
- [72] http://helios.emse.fr/~brodhaq/TRAITEME/fich9_5.htm
Ecole Nationale Superieure Des Mines De Saint-Etienne, 19/10/98

- [73] http://helios.emse.fr/~brodhag/TRAITEME/fich9_4.htm
Ecole Nationale Supérieure Des Mines De Saint-Etienne, 19/10/98
- [74] <http://www.bk.psu.edu/faculty/cooper/> Dr. Evan L. Cooper., Duke
University, 16/12/98
- [75] <http://physchem.ox.ac.uk/~rgc/research/sono/intro.shtml> Jon Booth,
Richard Compton, Emma Hill, Frank Marken and Tom Rebbitt.,
Physical and Theoretical Chemistry Laboratory, Oxford University,
United Kingdom 31/01/99
- [76] <http://home.att.net/~Berliner-Ultrasonics/u-s.html> S. Berliner,
Ultrasonic Industry Association, 2/02/99
- [77] <http://www.geokinetics.com/giirce.htm> Geokinetics International,
26/11/98
- [78] [http://www.sycopel.com/RDE".htm](http://www.sycopel.com/RDE), Sycopel Scientific, 11/10/98
- [79] <http://www.exicom.org/cew/oct97/product.htm> EXICOM., Retecell.,
10/09/98
- [80] <http://es.epa.gov/studies/cs103.html> Envirosense EPA, 10/09/98
- [81] <http://www.dodofuelcell.com/fcdescriptions.html> DOD Fuelcell,
8/0898
- [82] <http://www.intermedia.ci/~jocortes/general.html> José Cortes y
Paulina Granados, 8/08/98
- [83] <http://www.fujita.com/archive-rep/FuelCells.html> Fujita Research.,
6/04/98
- [84] <http://www.iztapalapa.uam.mx/iztapalapa.www/>

camanahu.ac/numero09/tratagua.htm Dr. Carlos Ponce de León.,
UAM., México., 1/04/98

[85] <http://users.bart.nl/~credo/fbe.htm> Comprehensive Environmental
Services., Holanda., 11/10/98

Patentes:

[86] Richard J Coin et al, *Electrode, electrochemical cell and
electrochemical processes.* United States Patent # 5,804,055.,
1998

[87] Claude Richard Bertorelli et al, *Electrolysis device and method using
a porous electrode.*, United States Patent #5,804,044, 1998

[88] Joseph A. M. Le Duc., *Electrochemical apparatus.*, Canadian Patent
A 841740., 1970