

**UCLV**  
Universidad Central  
"Marta Abreu" de Las Villas



**FQF**  
Facultad de  
Química y Farmacia

Departamento de Ingeniería Química

## TRABAJO DE DIPLOMA

Título: Análisis y determinación de los parámetros críticos de la sección de electrólisis en la nueva planta de cloro-sosa

Autor: Ronald Reyes Cordero

Tutor (es): MsC. Nivys Feal Cuevas

Dr C. Ronaldo Santos Herrero

Santa Clara, julio, 2019  
Copyright©UCLV

**UCLV**  
Universidad Central  
"Marta Abreu" de Las Villas



**FQF**  
Facultad de  
Química y Farmacia

Academic Department: Chemical Engineering

## **DIPLOMA THESIS**

Title: Analysis and determination of the critical parameters of the section of electrolysis in the new plant of chlorine-flat.

Author: Ronald Reyes Cordero

Thesis Director: MsC. Nivys Feal Cuevas

Dr C. Ronaldo Santos Herrero

Santa Clara, July 2019  
Copyright©UCLV

Este documento es Propiedad Patrimonial de la Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas, y se encuentra depositado en los fondos de la Biblioteca Universitaria “Chiqui Gómez Lubian” subordinada a la Dirección de Información Científico Técnica de la mencionada casa de altos estudios.

Se autoriza su utilización bajo la licencia siguiente:

**Atribución- No Comercial- Compartir Igual**



Para cualquier información contacte con:

Dirección de Información Científico Técnica. Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas. Carretera a Camajuaní. Km 5½. Santa Clara. Villa Clara. Cuba. CP. 54 830

Teléfonos.: +53 01 42281503-1419

# *Pensamiento*

*En la vida uno tiene que mirar en 5 direcciones:*

*Adelante: para saber a dónde va.*

*Atrás: para no olvidar de donde viene.*

*Abajo: para no pisar a nadie.*

*A los costados: para ver quién lo apoya en los momentos difíciles.*

*Y arriba: para tener presente que siempre hay alguien que lo cuida y lo protege.*

*Anónima*

## *Dedicatoria*

Dedico este trabajo de diploma enteramente a la persona que más soñó con este momento, aquella que se alegraba con cada uno de mis triunfos desde que entré a la universidad, y a la única que sabía consolarme cuando fracasaba en ocasiones, para tí mamá va dedicado el mayor de mis triunfos, hoy con la esperanza de que si me estás viendo donde quiera que estés puedas sentirte orgullosa de mi , pues hace tiempo que no te veo con mis ojos pero en mi mente y mi corazón estas tan hermosa como siempre. Aunque sé que lo estarás pues el triunfo es de los dos.

Muchísimas gracias por permitirme ser yo y haberme ayudado a convertirme en el hombre que soy hoy.

*Te quiero mamá*

*Ronald*

## *Agradecimientos*

*Agradezco la culminación de mi carrera universitaria en la Universidad Central Marta Abreu de Las Villas y de este trabajo de diploma a:*

❖ *Mis padres, por su apoyo incondicional, por ser mi guía en todo paso que doy, por permitirme decidir y enfrentar las consecuencias, por hacerme feliz y ayudarme a convertirme en un profesional., además a todos los familiares y amigos.*

❖ *Mi tutores, la MsC. Nivys Feal Cuevas y Dr C Ronaldo Santos Herrero por ser más que mi tutores y enfrentar este trabajo a mi lado como si fuese suyo, tratando de convertirme en mejor persona e Ingeniero.*

❖ *Todos mis amigos y compañeros de aula, en especial a Julio , Denis y Laura que fueron compañeros inseparables desde segundo año, también a Lilian una muchacha de muy buenos sentimientos, a Lilyana , Ailen , Lorena , Mildre , Yamilé, a Dayan el técnico de laboratorio, a todos los compañeros de cuarto que se encuentran en primer año de la carrera, a Rafael Viera y también a Rafael García a los muchachos que se graduaron el año pasado como Mario Octavio y Yadier, también a Yordanis. En fin a todos los que de una forma u otra dieron su granito de rena para que este sueño se hiciera realidad.*

❖ *Mis profesores de la carrera, por ser más que educadores, por mostrarnos amistad y respeto, por guiarnos por el mejor camino y con las mejores intenciones.*

*A todos, muchas gracias.*

## Resumen

El presente estudio estuvo dirigido a la realización de un diagnóstico tecnológico de la sección de electrólisis para la puesta en marcha de la nueva planta cloro-sosa de la Empresa Elpidio Sosa más conocida como Electroquímica de Sagua o (ELQUIM), en una primera parte se abordó sobre la importancia del cloro como producto, por sus propiedades, sus derivados y su aplicación para las diferentes esferas económicas. Seguidamente se abordaron los antecedentes de la industria del cloro en Cuba , se describieron y compararon las tres tecnologías de electrólisis más utilizadas a nivel mundial, como son las tecnologías con celdas de mercurio, de diafragma y la de membrana, exponiéndose las principales ventajas por la que fue seleccionada la tecnología con membrana para la reconversión del ELQUIM. En una segunda etapa se realizó una descripción general del proceso, así como del equipo más importante de la sección, el electrolizador, identificando los principales parámetros críticos como son la temperatura, la densidad de corriente, que es considerado como un parámetro energético, el pH, la presión y la calidad de la salmuera, que influyen directamente en la ocurrencia de fallas del equipo, influyendo de forma determinante en la vida útil de la membrana, dando lugar a criterios para que la membrana alcance el ciclo de vida programado por el proveedor de la tecnología. Además se estimó económicamente el costo de la sección de electrólisis siendo la misma de 1049332.04 USD y un gasto en el mantenimiento a los 5 años de 5246.65 USD.

## Abstract

The present study was directed to the realization of a technological diagnosis of the electrolysis section for the start-up of the new chlorine-soda plant of the Elpidio Sosa Company, better known as Electroquímica de Sagua or (ELQUIM), in a first part addressed the importance of chlorine as a product, for its properties, its derivatives and its application for different economic spheres. The background of the Cuba chlorine industry was then discussed, the three most commonly used electrolysis technologies worldwide were described and compared, such as mercury cell, diaphragm and membrane technologies, exposing the main advantages of the that the technology with membrane was selected for the conversion of the ELQUIM. In a second stage a general description of the process was made, as well as the most important equipment of the section, the electrolyser, identifying the main critical parameters such as temperature, density of current, which is considered as an energy parameter, the pH, pressure and quality of the brine, which directly influence the occurrence of equipment failures, having a decisive influence on the membrane's useful life, giving rise to criteria so that the membrane reaches the life cycle programmed by the technology provider. In addition, the cost of the electrolysis section was estimated economically, being the same as 1049332.04 USD and 5 year maintenance expense of 5246.65 USD.

## Índice

<b>Introducción</b> .....	1
<b>Capítulo 1: Estado del arte de la Industria de Cloro -Sosa</b> .....	5
<b>1.1. La industria del cloro</b> .....	5
<b>1.2. Importancia del cloro y sus derivados</b> .....	5
<b>1.3. Principales usos del cloro</b> .....	6
<b>1.4. Antecedentes de la Industria del cloro en Cuba</b> .....	8
<b>1.5. Análisis tecnológicos para el proceso de obtención del cloro</b> .....	9
<b>1.6. Comparación entre las tecnologías existentes</b> .....	19
<b>1.7. Sostenimiento productivo.</b> .....	19
<b>1.8. Conclusiones Parciales</b> .....	25
<b>Capítulo 2: Diagnóstico de la sección de electrólisis</b> .....	26
<b>2.1. Generalidades</b> .....	26
<b>2.2. Electrólisis en celdas de membranas</b> .....	26
<b>2.3. Principio fundamental de la electrólisis en el proceso</b> .....	28
<b>2.4. Equipo de electrólisis utilizado en el proceso</b> .....	30
<b>2.5. Características y uso de la membrana en el proceso</b> .....	30
<b>2.5.1. Características de la membrana</b> .....	30
<b>2.5.2. Características Químicas del proceso</b> .....	32
<b>2.6. Principales averías de la membrana provocadas por falta de control en el proceso</b> .....	35
<b>2.7. Condiciones de Operación del electrolizador</b> .....	36
<b>2.8. Causas de las fallas prematuras de los electrolizadores</b> .....	42
<b>2.8.1. Aspectos a tener en cuenta para el buen funcionamiento de la membrana y de la electrólisis en general</b> .....	43
<b>2.9. Conclusiones parciales</b> .....	46
<b>Capítulo 3. Análisis jerárquico y aplicación de la estimación de vida útil al cálculo económico de la sección de Electrólisis.</b> .....	47
<b>3.1 Generalidades</b> .....	47
<b>3.2. Vida útil</b> .....	47
<b>3.3. Análisis jerárquico</b> .....	50
<b>3.3 Pasos a seguir para la realización de un plan de mantenimiento para la sección de electrólisis</b> .....	53
<b>3.4 Análisis económico</b> .....	54
<b>Conclusiones</b> .....	57
<b>Recomendaciones</b> .....	58

## Introducción

Desde principios del pasado siglo, la industria química se ha caracterizado por un desarrollo explosivo. Han crecido los conocimientos científicos necesarios sobre la química medioambiental, la bioacumulación y la toxicidad de los productos químicos.

Para triunfar en un mundo tan competitivo como el actual, e incluso para sobrevivir, las empresas no se pueden considerar definitivamente instaladas en un mercado, ni en una tecnología determinada, lo que pone de relieve la importancia de gestionar adecuadamente los procesos de innovación tecnológica.

Una de las industrias químicas más importantes es la de producción de Cloro e Hidróxido de Sodio (Sosa Cáustica). Las aplicaciones son tan diversas que casi el 60% de las ventas globales de productos químicos son relacionados directa o indirectamente con el Cloro.(Machado, 2003)

El consumo de Cloro ha aumentado enormemente con la fabricación de productos orgánicos clorados (insecticidas, disolventes, plásticos, fibras, cauchos y otros productos de la petroquímica). En menor proporción se usa para preparar Ácido Clorhídrico, Hipoclorito, Cloratos, Cloruros metálicos y en la extracción de metales de minas o residuos. Sus aplicaciones son extendidas en la producción de medicamentos.

El Cloro interviene, directamente o actúa como intermediario en más del 50% de la producción química industrial mundial y es parte integrante de la vida misma y de las industrias aeroespacial, mecánica, telecomunicaciones, transportes, informática, química, petroquímica, farmacia, cosmética, construcción, nuclear, tratamiento de aguas, metalurgia, confección, deportes y otros.

La Sosa Cáustica es otro de los productos fundamentales obtenidos en un proceso tecnológico asociado y es consumido fundamentalmente por la industria textil, del jabón y detergentes, producción de Hipocloritos, refinación del petróleo, generación de electricidad, industrias alimenticia, papelera, del caucho, tratamiento de aceites y grasas, obtención del Aluminio y una extensa gama de productos químicos y farmacéuticos.

Más del 95% de la producción de Cloro en el mundo se obtiene principalmente, mediante la electrólisis de cloruros alcalinos, en disolución acuosa, denominado

proceso de Cloro-álcali. En la actualidad se emplean tres métodos fundamentales: electrólisis con celda de amalgama de mercurio, electrólisis con celda de diafragma y electrólisis con celda de membrana.(Ferrán, 2016)

Cuba cuenta con una planta de producción de Cloro y Sosa Cáustica, en el centro del país, única de su tipo en el país. Dispone de 14 celdas electrolíticas con cátodo de mercurio, para una producción máxima de 48 toneladas de cloro gas y 108 toneladas diarias de Sosa Cáustica. La tecnología con celdas de amalgama de mercurio se caracteriza por una alta calidad, eficiencia productiva, con el inconveniente principal de la utilización de grandes cantidades de mercurio como materia prima, el cual es considerado como uno de los contaminantes más peligrosos de la naturaleza, y un elevado consumo energético .La producción de Cloro y Sosa Cáustica utilizando la tecnología de cátodos de mercurio ha presentado, a la vez de buenos resultados de eficiencia tecnológica, (para lo cual se han hecho varios estudios de optimización de su diseño y operación) , limitaciones por su amenaza al medio ambiente, debido a su presencia en los residuos como en corrientes secundarias del proceso, pues como se sabe la industria química “puede resultar una caja de Pandora” con relación al medio ambiente, por lo que ha sido interés de los productores disminuir el mercurio presente en las aguas residuales de los procesos industriales, para lo cual se han ensayado diferentes soluciones en el manejo de los residuales de la industria para minimizar costos de producción , para recuperar el mercurio presente en las aguas residuales y se ha generado propuestas y acciones sobre las medidas de protección e higiene del trabajo en dicho sector industrial, siendo las nuevas tecnologías un interés de las diferentes empresas productoras de cloro y en la competencia de los suministradores de nuevas tecnologías.

Se ha declarado para Europa, a partir de marzo del 2012, quedará totalmente prohibida la comercialización del mercurio, con lo cual es de esperar que además de las regulaciones jurídicas ambientalistas, Cuba se verá sometida a una presión inflacionaria sin retroceso, ante el encarecimiento de esta materia prima indispensable en el proceso productivo de la planta Cloro Sosa y las consecuentes afectaciones sobre la eficiencia económica y energética.

El reto hoy consiste en consolidar los niveles de producción de Cloro y Sosa Cáustica, minimizando paulatinamente los costos de producción y los consumos

energéticos de manera que se posibilite el sustento técnico económico que permita introducir una reconversión y modernización de la instalación industrial propiciando un estable desempeño ambiental, energético y económico.

Valorar algunas aristas dentro de una estrategia tecnológica y energéticamente eficiente en dicha planta química, que imbrique de modo compatible con el medio ambiente y tenga como etapa culminante el estudio de viabilidad con criterio económico y ambiental para el cambio de la tecnología de celdas de mercurio por celdas de membrana.(ThyssenKrupp)

El país, debido a la exigencia mundial del control medio ambiental, a desarrollar producciones más limpias se ve obligada a sustituir la tecnología anteriormente mencionada por una planta con tecnología con membrana como con la que contamos hoy, para eliminar la utilización de las celdas con mercurio que es un alto contaminante químico y obtener una mejor eficiencia tecnológica y económica

### **Problema Científico**

No existe experiencia de control de operación y mantenimiento para la puesta en marcha de la unidad de electrólisis en las diferentes etapas del proceso.

### **Hipótesis**

Con la realización de un diagnóstico de la sección de electrólisis se podría establecer los parámetros críticos de operación que aseguran una correcta puesta en marcha, de los equipos que la componen, logrando que estos cumplan con su ciclo de vida establecido por el proveedor.

### **Objetivos Generales**

Identificar los parámetros críticos de la sección de electrólisis que influyen en la vida útil de la misma.

### **Objetivo Específico**

1. Hacer un estudio del arte de las principales tecnologías existentes en el mundo para el proceso de producción de cloro-sosa.
2. Analizar la sección de electrólisis de la nueva planta considerando su equipamiento, disposición, parámetros de operación y funcionamiento.

3. Realizar una comparación entre las tres tecnologías existentes para el proceso de producción de cloro.
4. Determinar los principales parámetros críticos que influyen en la ocurrencia de fallas en el electrolizador.
5. Estimar económicamente el costo de la sección de electrólisis y su mantenimiento.

## Capítulo 1: Estado del arte de la Industria de Cloro -Sosa

### 1.1. La industria del cloro

A pesar de sus peligros y de los de muchos productos químicos que se utilizan para fabricarlo, el cloro sigue siendo un elemento básico para la industria química en todo el mundo.

El cloro es un gas muy inestable, que reacciona rápidamente con el agua y con una variedad de sustancias químicas cuando se libera al medio ambiente; el mismo se fabricaba desde finales del siglo XIX como derivado del proceso de elaboración de sosa cáustica, y se utilizaba principalmente para blanqueo y potabilización. Fue a partir de los años 50 cuando se empezó a desarrollar la síntesis orgánica de compuestos clorados. Ya en los 60, muchos de sus efectos nocivos se empezaron a conocer por las consecuencias de su uso. Uno de sus usos más comunes es la potabilización del agua y la desinfección en piscinas es fácilmente sustituible por alternativas como el uso del ozono o la radiación ultravioleta. La peligrosidad de su uso ha llevado a prohibir los derivados más tóxicos, como por ejemplo el pesticida diclorodifeniltricloroetano (DDT), cuya fabricación no se permite en Europa desde 1977, o los policlorobifenilos (PCBs) prohibidos en España en 1983. (Wolff, 1993)

Otras de las producciones más importantes a partir del cloro la constituyen el policloruro de vinilo (PVC), principal consumidor del cloro producido actualmente. En cuanto a los pesticidas clorados, si bien, están incluidos en los listados internacionales de sustancias peligrosas, cabe afirmar que la agricultura ecológica, por ejemplo, ofrece alternativas de probada eficacia en el control de plagas. Otro de los usos más extendidos es en la industria del papel. (Sostaqua, 2012)

### 1.2. Importancia del cloro y sus derivados

El cloro, elemento N<sup>o</sup> 17 de la tabla periódica, es un elemento tan reactivo que no se encuentra en la naturaleza como elemento aislado, salvo en erupciones volcánicas, y sí en innumerables compuestos tanto en los minerales como en los seres vivos; es el undécimo más abundante de la litosfera y el décimo más abundante entre los quince que componen el 99,5% del cuerpo humano; compuestos clorados se encuentran en la sangre, en la piel y en los dientes, así como el ácido clorhídrico en nuestro aparato digestivo.

Entre un 55 y un 60% de la industria química está basada en la química del cloro. El árbol del cloro es una buena representación de los numerosísimos derivados y familias de productos, más de 15.000, tanto de uso final como de productos intermedios, muchos de ellos sin cloro en su molécula pero que han necesitado el cloro para su fabricación. (ECOTEC, 1995)

### Árbol del cloro

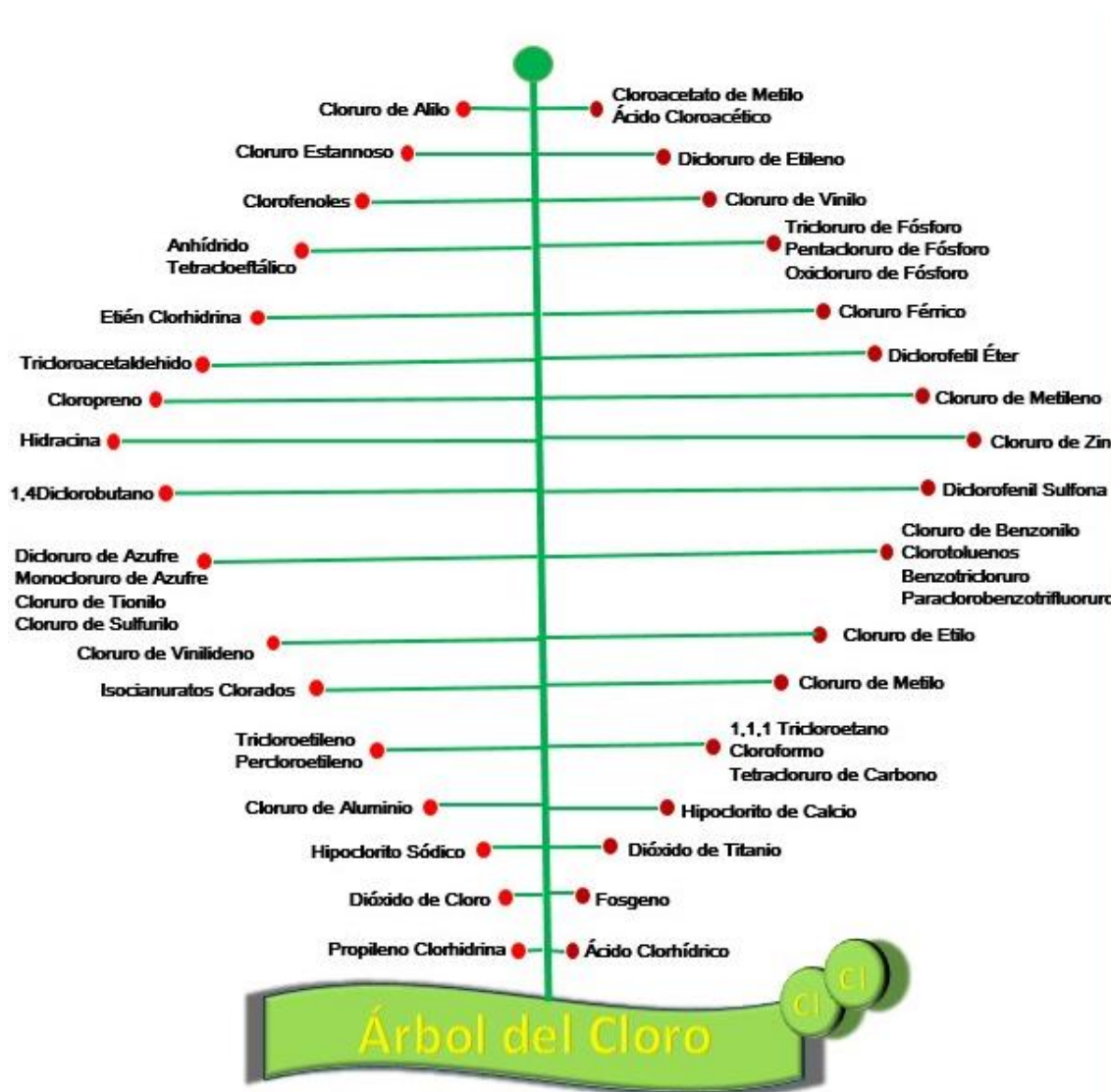


Figura No. 1: Arbol del Cloro

Fuente:Tesis de Pablo

### 1.3. Principales usos del cloro

El mayor uso del cloro, con un 35%, es para la fabricación de resinas de PVC, tuberías, ventanas, suelos, aplicaciones médicas, un 24% para usos agroquímicos, medicamentos y tratamiento de aguas, un 3% para producir hipoclorito sódico para usos de blanqueo y desinfección, y el resto en temas

como ácido clorhídrico, óxido de propileo, fosgeno y derivados formados por un único átomo de carbono (C1) y los formados por dos átomos de carbono (C2). Además, algunas de las producciones que utilizan cloro son Fosgeno, Ácido clorhídrico, Hipoclorito sódico, Cloruro de vinilo, Óxido de propileo, C1 y C2 derivados y otros.

La sosa cáustica es un importante coproductor con también numerosas aplicaciones en metalurgia, aluminio, vidrio, jabón, detergentes y textil.(Ara, 2002)

El uso del cloro como agente purificador para desinfectar el agua para beber y nadar es bien conocido. Sin embargo, el cloro es un componente básico en la industria de productos (Schmittinger, 2000) químicos, que conduce a una variedad de materiales que se usan para hacer los productos que se usan diariamente para nuestra salud, seguridad, nutrición, protección, transporte, estilo de vida e innovaciones de alta tecnología. Ante la gran diversidad de compuestos que contienen átomos cloro, se pueden considerar algunos ejemplos representativos como se muestran a continuación:

- La fabricación de PVC es la aplicación más importante del cloro. Aproximadamente el 34% del cloro fabricado se destina a este fin:  
El PVC es un polímero, un material formado por macromoléculas. Se utiliza en la construcción de viviendas (perfiles de puertas y ventanas, tuberías), para tapicería de automóviles, para cortinas de baño, en la agricultura (cubiertas de invernaderos), en embalajes etc.
- La fabricación de plaguicidas clorados.

La humanidad ha tenido que luchar desde tiempos remotos por los alimentos que consume. Si fracasa en esta lucha, las cosechas mundiales pueden reducirse en un 30% o un 40%. Los plaguicidas (insecticidas, herbicidas y fungicidas) destruyen a los insectos que se comen las hojas y semillas, matan a las malas hierbas y eliminan a los hongos que pudren las cosechas.

Algunos productos que se obtienen o se producen a partir de compuestos clorados que tienen una acción como plaguicidas.

- Fosgeno
- Ácido clorhídrico
- Hipoclorito sódico

- Cloruro de vinilo
- Óxido de propileno
- C1 y C2 derivados
- En el tratamiento de agua y aguas residuales. La coagulación es un proceso por el cual las cargas eléctricas de las sustancias coloidales disueltas o suspendidas son neutralizadas por el agente floculante, lo que permite la formación de partículas mayores o aglomerados que pueden ser eliminadas por sedimentación o filtración. Entre los principales coagulantes químicos usados se encuentran, el sulfato de alúmina, cloruro férrico y el policloruro de aluminio (PAC).

#### **1.4. Antecedentes de la Industria del cloro en Cuba**

En Cuba, en 1935 se inicia la construcción de la Electroquímica de Sagua teniendo en cuenta el aprovechamiento de las aguas del río Sagua la Grande y la proximidad de la materia prima fundamental, la Sal de la Salina de la Isabela de Sagua y en 1936, comienza a funcionar la fábrica.

La fábrica ,durante el transcurso de 1960 hasta 1986 sufre varias rehabilitaciones, la primera por no contar con personal técnico preparado con los conocimientos y experiencia tecnológica para mejorar los procesos y las construcciones, no tuvieron en cuenta los requisitos especiales que en una industria química requiere la lucha contra la corrosión, teniendo como consecuencia que cinco años después se habían manifestado afectaciones graves que en algunos casos hacían temer por derrumbes o hundimientos que ponían en peligro la estabilidad de la producción y la vida de los trabajadores.

Posteriormente, por la necesidad de ampliar las producciones de Cloro, Acido, Hipoclorito y Sosa Cáustica, se determinó adquirir una fábrica KREBS con la cual se firmó el Contrato EI-18-76 en junio de 1976, con un valor de 10 millones de pesos. Su construcción comenzó en 1977, logrando la arrancada definitiva en septiembre del 81.

En el año 1985 se agrega una unidad adicional para la elaboración de ácido clorhídrico sintético. Esta nueva unidad permitía a la empresa mayor flexibilidad en la operación y daba la posibilidad de una mejor respuesta a la gran demanda de ácido que por esos años demandaba la zafra azucarera cubana.

La tecnología instalada para la producción de cloro y sosa cáustica es “la tecnología de cátodos de mercurio.

La planta, en el transcurso de los años se vio afectada seriamente por grandes limitaciones financieras que hicieron que su estado técnico decayera hasta los más bajos niveles posibles, al no poderse adquirir, por falta de financiamiento los innumerables repuestos específicos que se requieren para una adecuada operación y mantenimiento de las instalaciones productivas. Estas limitaciones hicieron que las necesidades de mantenimiento se acumularan y al momento de aparecer el financiamiento era ya imposible el rescate de todos los puntos vulnerables de la instalación.

Por todo lo antes expuesto en el año 2008, se aprueba la ficha de inversión para el Proyecto de Cambio tecnológico de la planta Cloro Sosa, con el objetivo de aumentar y lograr el sostenimiento de la capacidad productiva, disminuir los impactos ambientales y los gastos energéticos, así como también logra introducir en cuba una tecnología novedosa que permita ponernos a tono con las exigencias del mercado mundial.

### **1.5. Análisis tecnológicos para el proceso de obtención del cloro**

Para el logro de una exitosa reconversión tecnológica se hace necesario un profundo análisis de las tecnologías para la obtención del cloro.

Alrededor del 97% del cloro y casi el 100% de la soda cáustica en el mundo se producen electrolíticamente a partir de cloruro de sodio, mientras que el resto del cloro es fabricado por la electrólisis de KCl, HCl, cloruros de Ti y Mg, y por la química la oxidación de cloruros(LORA, 2015)

#### **Aspectos teóricos de la electrólisis**

Conceptualmente, la electrólisis consiste en la descomposición de una sustancia iónica (electrolito) en elementos más simples, utilizando un conjunto llamado celda electrolítica. Se trata de un proceso químico no espontáneo donde se utiliza energía eléctrica para que suceda una reacción llamada reacción electroquímica.

La celda electrolítica consta de dos elementos importantes: el electrolito y el par de electrodos. Cuando se aplica un voltaje externo entre el par de electrodos, los iones libres del electrolito, con carga opuesta, son atraídos al ánodo y cátodo provocando estados de oxidación y reducción, respectivamente.

Las principales tecnologías utilizadas en este sector son: la electrólisis en celdas de mercurio, la electrólisis en celdas de diafragma y la electrólisis en celdas de membrana. En conjunto, estos representan más del 95% de la producción mundial de cloro (Castner-Kellner, 1892).

Las celdas de diafragma aportan un 67% de la producción de cloro en el mercado de Estados Unidos, y el 37% en el mundo en el año 2003. La tecnología de celdas emergente es el proceso de membrana, que tenía la aportación en el mercado mundial del 30% en el año 1999 y 40 % en el año 2003.

La electrólisis es un procedimiento utilizado industrialmente para producir, por ejemplo, cloratos de metales alcalinos o hidróxidos de metales alcalinos. La electrólisis de las soluciones de cloruro de sodio para producir cloro y sosa es la más importante por los tonelajes producidos y porque es el único procedimiento industrial utilizado actualmente. (Rosario Francia and Yácono Llanos, 2012)

La industria cloro-álcali realiza la electrólisis de una disolución salada, generalmente agua con sal disuelta, con el fin de producir cloro ( $\text{Cl}_2$ ) como producto principal y sosa caústica ( $\text{NaOH}$ ) e hidrógeno ( $\text{H}_2$ ) como subproductos (Euro Chlor, 2011).

En un término global, la electrólisis consiste en aplicar una corriente eléctrica a una sustancia iónica, separando sus iones. El proceso se lleva a cabo en una celda de electrólisis (Solvay Ibérica, 2011).

La alternativa más viable es la utilización de tecnología de membrana, donde tampoco es necesaria la utilización de mercurio en el proceso productivo. En 2006, las instalaciones con celdas de mercurio todavía representaban el 43% del total de capacidad de producción de cloro en el mundo (en 1997 lo eran aproximadamente el 60%), en comparación con el 39% de membrana y el 15% de diafragma. (Ferreirim, 2008).

Las celdas de membranas tienen la ventaja de producir una solución de sosa extremadamente pura y de consumir menos electricidad que los otros procesos. Sin embargo, también tienen inconvenientes, ya que la sosa cáustica obtenida no siempre tiene la concentración deseada o el cloro gas obtenido puede tener demasiado oxígeno. Así mismo, es necesario que la salmuera utilizada en el proceso presente una alta pureza y concentración.

Los productos generados tienen un campo de aplicación muy amplio. Entre otros sectores, la sosa caústica puede ser utilizada en la industria alimentaria y en la

textil, el hidrógeno es un valioso combustible y el cloro tiene numerosas aplicaciones en la industria plástica (Ochoa, 1996; Euro Chlor, 2011)(Benito, 2010).

### **Procesos en Celdas de Mercurio**

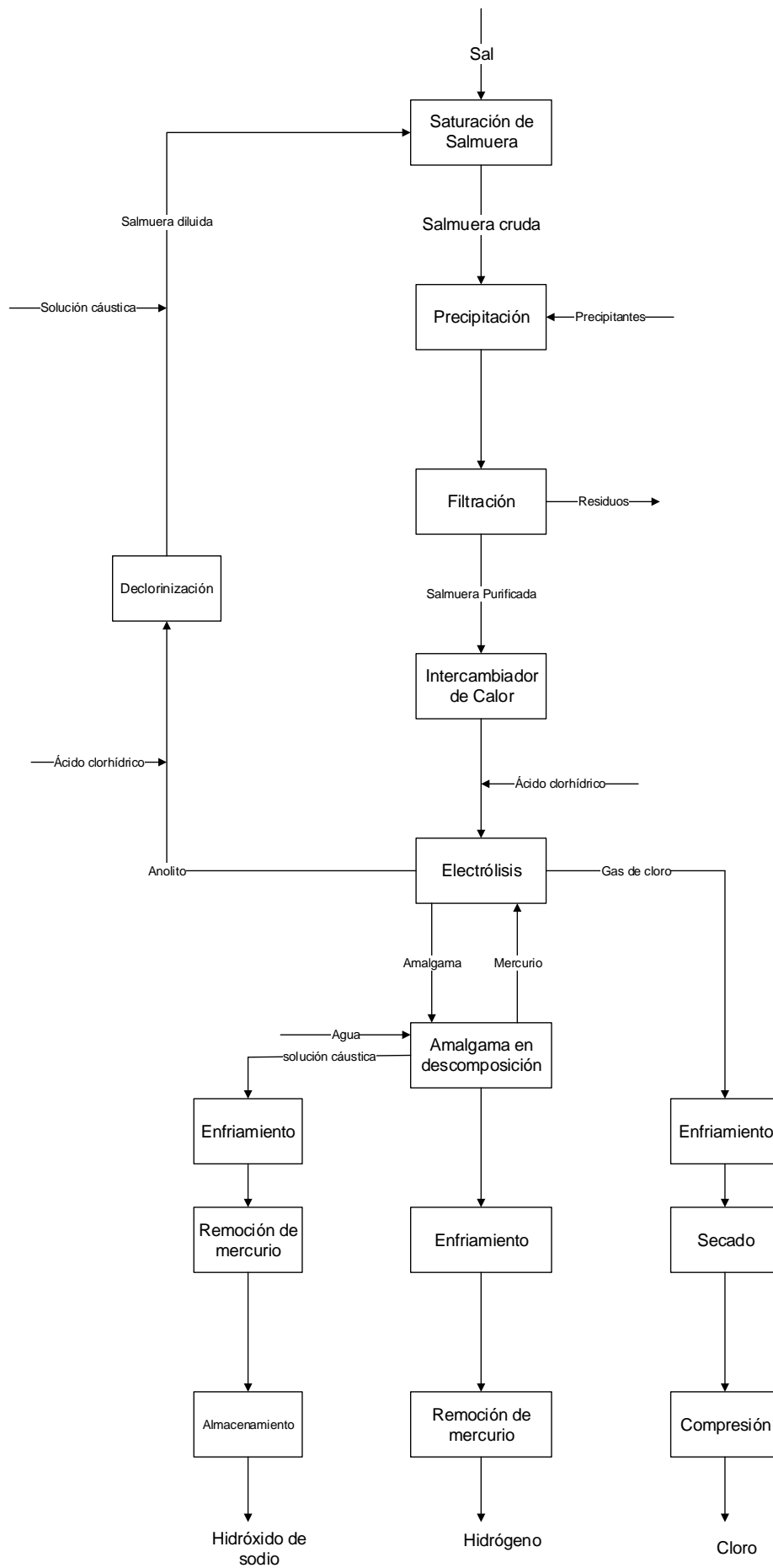
La tecnología de celdas de mercurio se denomina así por el uso de mercurio elemental como cátodo, fue el primer método empleado para producir Cloro a escala industrial y ha presentado, al unísono de buenos resultados de eficiencia tecnológica, limitaciones por su amenaza al medio ambiente, ya que las industrias químicas “puede resultar una caja de Pandora” con relación al medio ambiente (Mercado & Testa., 2001), en este caso debido a su presencia en los residuos como en corrientes secundarias del proceso.

Este ha sido durante mucho tiempo el proceso dominante en el mundo (desde la construcción de la primera celda de mercurio Castner-Kellner en el Reino Unido en la década de 1890 por la demanda de cloro para blanqueo).

Esta tecnología logró en décadas anteriores superar a las demás; debidos a la pureza de los productos, el cloro con poca presencia de oxígeno, generalmente puede ser usado sin otra purificación adicional. El hidróxido de sodio contiene poco cloro y sales con una concentración de 50% en peso.(Esquivel, 2014)

De los tres procesos mencionados, el proceso de mercurio demanda más energía eléctrica, el uso de largas cantidades de mercurio, demanda medidas preventivas de contaminación ambiental y debido a la ocurrencia de averías de grandes proporciones relacionadas con otras industrias que también utilizan mercurio, en Japón y otros países, así como las consecuencias que sobre la población y el entorno natural tuvieron, ha hecho que se tenga cada día más conciencia por la comunidad mundial de la conveniencia de desecharla y que se incline hacia la producción mediante tecnologías con menores riesgos contaminantes.(Peña Laurencio, 2018, Jorge Loayza-Pérez, 2009)

En la siguiente figura se muestra las etapas del proceso de cloro-sosa con tecnología con mercurio.



**Figura: No 2** Diagrama de flujo de la obtención de cloro utilizando tecnología con mercurio.

**Fuente:** Elaboración propia

### **Procesos en Celdas de Diafragma**

Fue la primera técnica que se desarrolló en laboratorio. Este procedimiento se implantó principalmente en los Estados Unidos. En este tipo de célula, los compartimentos anódico y catódico están separados por una lámina porosa, denominada diafragma. El cloro se desprende en el ánodo, mientras que el hidrógeno y la solución alcalina de NaOH se generan en el cátodo.

Las celdas de diafragma se usan principalmente en Canadá y Estados Unidos, empleando un cátodo perforado de acero o Hierro y un ánodo de Titanio recubierto de Platino u óxido de Platino.

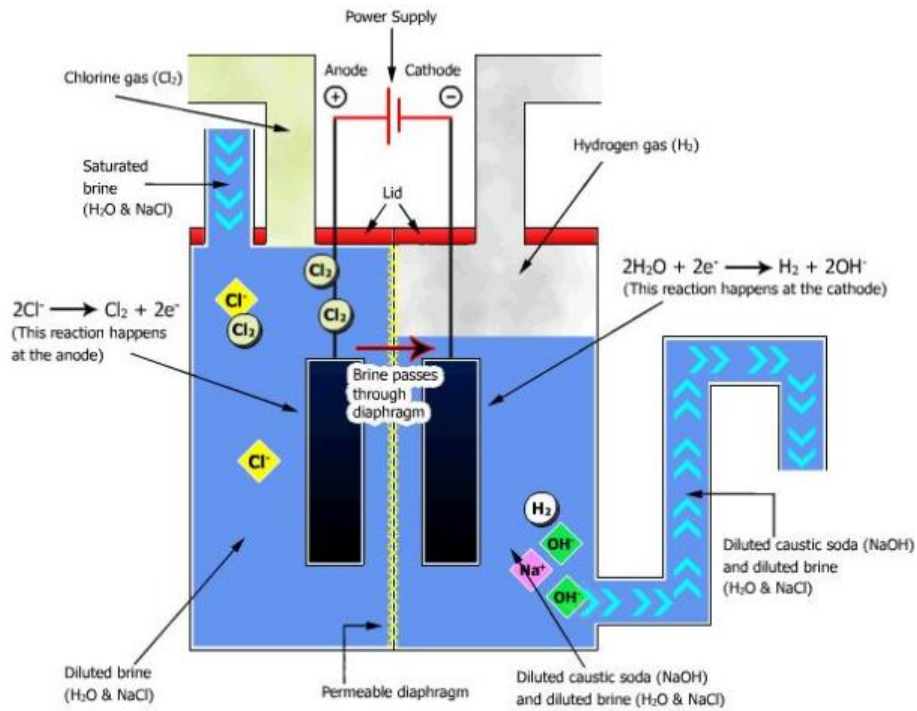
Al cátodo se le adhiere un diafragma poroso generalmente hecho de fibras de asbesto y mezclado con otras fibras (por ejemplo, con politetrafluoroetileno). Este diafragma separa al ánodo del cátodo, evitando la recombinación de los gases generados en estos, lo cual permite que los iones pasen a través de él por migración eléctrica, pero reduce la difusión de los productos. (Dionicio Padilla, 2013)

Autores como Lora, 2015, plantea que entre las características del proceso en celda de diafragma es:

El consumo de energía eléctrica en el proceso de celdas de diafragma es aproximadamente el 15% menor en comparación al proceso con celdas de mercurio, pero el consumo de energía total es alto, debido al vapor requerido para la concentración de la salmuera cáustica. La contaminación ambiental con asbestos debe ser evitado. Bajo constantes condiciones de operación, la operación de las celdas es relativamente simple.

Funcionan con salmuera diluida (20%), bastante impura. Estas salmueras diluidas producen Sosa Cáustica diluida contaminada con Cloruro de Sodio, requiriendo concentrar la Sosa Cáustica al 50%, aumentando el consumo de energía como se planteó anteriormente, ya que se deben evaporar aproximadamente 2600 kilogramos de agua para producir una tonelada de Sosa Cáustica al 50%.

Para mejor comprensión del proceso, ver figura No 2 Diagrama de flujo de proceso en celdas de diafragma.

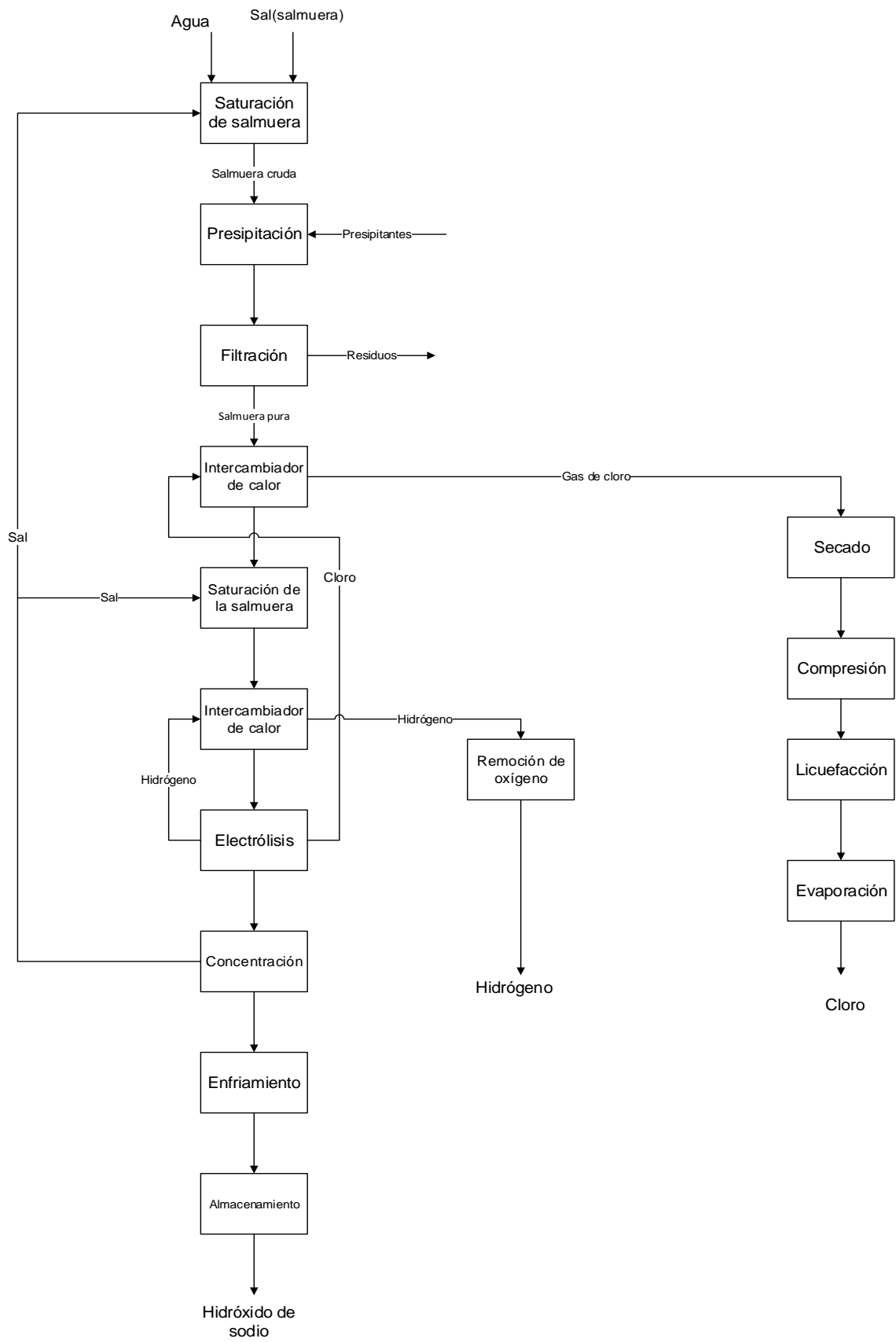


**Figura No. 3:** Electrólisis con celda de diafragma

**Fuente:** Eurochlor, 2011

El costo creciente de la energía y las medidas conducentes a la preservación del medio ambiente, obligó a la búsqueda de nuevas tecnologías en las celdas electrolíticas. Las investigaciones más efectivas y de rápida puesta en explotación a escala industrial fueron llevadas a cabo en Japón, hoy dominadas en todo el mundo, la cual consiste en la sustitución del diafragma (de las celdas de diafragma) por una membrana permoselectiva de iones que solo permite que los iones sodios Na<sup>+</sup> sean los que migren hacia el compartimiento catódico previendo y evitando que los iones Cl<sup>-</sup> pasen a éste lugar.

La siguiente figura muestra el proceso de obtención de cloro-sosa con tecnología de diafragma.



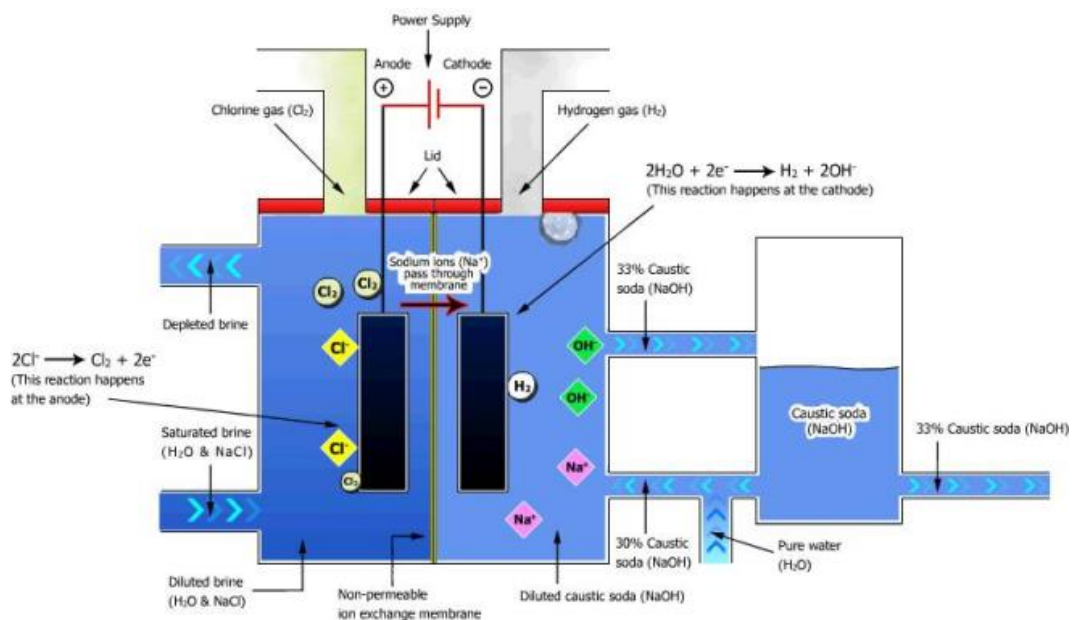
**Figura No 4:** Diagrama de flujo del proceso de obtención de cloro sosa con tecnología de diafragma.

**Fuente:** Elaboración propia

**Procesos en Celdas de membrana**

Este proceso se empezó a desarrollar en los años 70. La celda está dividida en dos compartimentos por medio de una membrana que permite el paso de iones a través de ella.

La membrana está fabricada a base de polímeros perfluorosulfónicos y es permeable sólo a los cationes (Na+, H+), impidiendo el paso a los aniones (Cl-, OH-). De esta manera, se obtiene una disolución de sosa muy pura sin iones de sodio y una pureza del cloro superior al resto de tecnologías, ver Figura No.4.



**Figura No. 5:** Electrólisis con celda de membranas

**Fuente:** Evaluación experimental de NF y ED para la revalorización de salmuera procedente de OI en la industria cloro - álcali

Al igual que el proceso de mercurio, la salmuera es desclorinada y recirculada, con requerimientos de sal sólida para la resaturación de la salmuera. La vida extensiva de la membrana depende de la pureza de la salmuera. Por lo tanto, después de la purificación por precipitación - filtración, la salmuera es también purificada con un intercambiador iónico.(Esquivel, 2014)

Las células de membrana tienen la ventaja sobre las de mercurio y diafragma de que no utiliza ningún material contaminante para la separación de los productos electrolíticos, siendo inferior su consumo energético comparado con los otros

métodos. Sin embargo, los costes de fabricación son muy elevados y precisa de una salmuera con un alto grado de pureza para evitar que la presencia de ciertos elementos provoque la disminución de la vida de los ánodos y de las membranas.(Chlor, 2011, Ibérica, 2011)

Las celdas de membrana, por último, es el método que se suele implantar en las nuevas plantas de producción de Cloro. Supone aproximadamente el 30% de la producción mundial de Cloro. Es similar al método que emplea celda de diafragma, pero aquí se sustituye el diafragma por una membrana sintética semipermeable y selectiva.(Ercros, 2017)

La Sosa Cáustica que se obtiene es más pura y concentrada que el obtenido con el método de celda de diafragma, y al igual que éste se consume menos energía que en las de amalgama de Mercurio, aunque la concentración de Sosa Cáustica sigue siendo inferior y es necesario concentrarla.

Ver figura No 4 Diagrama de flujo de proceso en celdas de membrana.

Estas celdas presentan como problemas primarios, según (Sánchez, Méndez, & Villaruel, s,f):

- Selectividad o eficiencia de la membrana hacia los iones oxhidrilos que son transferidos a través de la membrana.

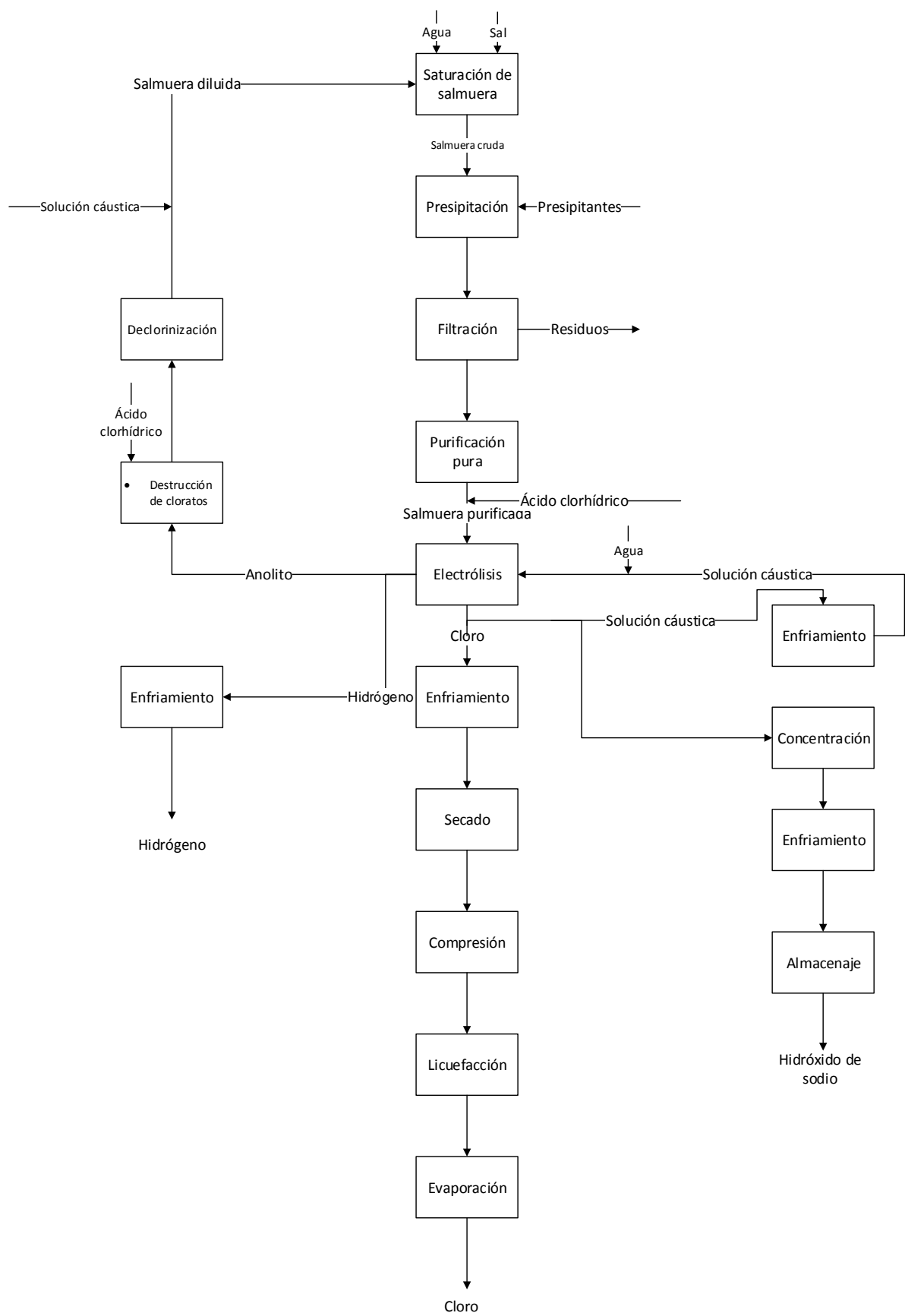
#### Problemas secundarios

- Voltaje más alto que el deseado.
- Algunos cloruros difunden a través de la membrana.
- La vida y eficiencia de la membrana por iones multivalentes como  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{Mg}^{+2}$ .

#### Problemas Operacionales.

- Insolubilidad de las especies que entran a la membrana, en su paso desde un anolito relativamente ácido hasta un catolito fuertemente básico.
- Presencia de impurezas dañinas que incluyen los cationes alcalino térreos (magnesio, calcio, bario, estroncio, etc.)
- Niveles máximos de impurezas en la salmuera: de 10 a 100ppb

La siguiente figura muestra el diagrama de flujo de obtención de cloro sosa con tecnología de membrana.



**Figura No 6:** Diagrama de flujo del proceso de obtención de cloro-sosa con tecnología de membrana.

**Fuente:** Elaboración propia

### 1.6. Comparación entre las tecnologías existentes

Es comprensible las diferencias fundamentales entre estos tres tipos de tecnologías ver Anexo 3.

**Tabla Nro 1:** Principales características de trabajo de los diferentes tipos de celdas

<b>Características de trabajo</b>	<b>Celdas de Mercurio</b>	<b>Celdas de Diafragma</b>	<b>Celdas de Membrana</b>
Consumo Energético (Kwh/t Cl <sub>2</sub> )	3100	2300	2700
Concentración final De la NaOH. (%)	50	12	30-32
Calidad de la salmuera	Pura	Normal	Muy pura
Calidad de la Sosa.	Alta	Alto contenido De cloruros	Alta
Requerimientos Tecnológicos.	Alto costo del Mercurio	Cambio diafragma Cada 2 años	Muy alto costo membrana. Cambio membrana Cada 4-5 años
Impacto ambiental.	Si	No	No

**Fuente:** Elaboración propia

Al parecer existen equivalencias de costos entre estos procedimientos, donde las celdas de diafragma superan a las de Hg en instalaciones de grandes producciones, donde la economía del sistema de evaporación de múltiple efecto consigue notables ahorros, si la pureza de la Sosa obtenida no es primordial(Mazorra 2008)

Sin embargo a pesar de que las tecnologías con celdas de diafragma y de membranas presentan varias ventajas sobre la tecnología de Hg, no se debe olvidar que las celdas con cátodo de Hg aseguran la mayor parte de la producción mundial.

### 1.7. Sostenimiento productivo.

Dada las condiciones actuales de la economía cubana y basados en los resultados científicos que han mostrado notable interés en el efecto de la variación de las materias primas, en la eficiencia tecnológica, energética, económica y ambiental de los procesos, así como en la evaluación de

alternativas para la intensificación y reconversión de instalaciones industriales para adecuarlas a los requerimientos y disponibilidades actuales de materias primas, repuestos y cumplimiento de las legislaciones nacionales e internacionales, en el año 2008 se aprueba la ficha de inversión para el Proyecto de Cambio tecnológico de la planta Cloro Sosa de Sagua.(Marlén Morales Zamora; , 2009, Montaño-Arango, 2017, Toledo, 2017)

La tendencia mundial es la conversión de las plantas de cátodo de Mercurio a plantas con tecnología de membrana en lo que ya se tiene a escala mundial una amplia experiencia. En Europa, donde predomina la tecnología de Mercurio, se han desarrollado soluciones tecnológicas tanto en el equipamiento, como en el tratamiento de residuos que minimizan extraordinariamente el impacto de la producción existente por esta vía.

Una planta industrial es un conjunto de todos los equipos que la componen, no se queda obsoleta de la misma forma. Si se reemplazan periódicamente los equipos que han alcanzado el final de su vida útil, sea por inadecuación del diseño, por estado, por tecnología o por falta de repuestos, la vida de una planta industrial es virtualmente infinita.(Pozos, 2016)

Autores como (Espinosa, 2011), plantean:

El producto o servicio que una empresa ofrece al mercado consumidor es el reflejo de su nivel o capacidad tecnológica, pero este producto debe poseer ciertas características de calidad para el uso previsto, tener un tiempo determinado para llegar a su destino final y ser producido en un volumen que es necesario satisfacer. Para todo esto la función mantenimiento tiene un papel muy importante: es una de las responsables directa para que estos requisitos se cumplan.

La reconversión propuesta es considerablemente costosa por lo que se hace necesario el análisis profundo de la actividad para lograr cumplir con los siguientes factores:

- Recuperar el financiamiento de la inversión.
- Lograr la disponibilidad de su operación la que depende de tres aspectos importantes:
  - a) Confiabilidad, está determinada por el costo de una alta calidad inicial del equipo con bajos requerimientos de mantenimiento o también es la

seguridad de operación de un componente con determinadas condiciones y se la mide a través de:

- La probabilidad en la seguridad del funcionamiento.
- Mediante el correcto funcionamiento.

La confiabilidad, por tanto, será obtenida, por ejemplo, a través de más material, o sea, mayor espesor o dimensión, mejores materiales o manteniendo equipos de reserva para que actúen como sustitutos, en el caso de que falle el equipo principal.

b) Mantenibilidad.

- Mantener la sostenibilidad productiva de la industria mediante el:
  - Alargamiento del ciclo de vida del activo o equipamiento.
  - Disminución de los impactos ambientales del proceso.
  - Monitoreo del ciclo de vida del producto desde el aspecto comercial.

Para comprender mejor el tema a continuación se aclaran varios términos.

### **Disponibilidad**

Según EN-60300-1 , 2014 define la disponibilidad como la capacidad de estar en un estado para funcionar cuando sea solicitado.

El Department of Defense. United States of America. , 2005 plantea otra definición “que lo especifica como una medida en la cual el ítem está en un estado operable y puede estar comprometido en el inicio de un uso específico, para el momento en que el servicio sea necesitado o llamado en un punto desconocido en el tiempo (aleatorio).

Según (America, 2005), la disponibilidad, se divide en:

- inherente (dada en el proceso de fabricación y conocida como la “teórica”)
- operacional (“del mundo real”, y sostenida en el proceso de mantenimiento).

### **Confiabilidad**

Según EN-60300-1 , 2014 define la confiabilidad como la capacidad de funcionar cuando sea solicitado, sin fallas, por un intervalo de tiempo dado, y bajo condiciones de operación dadas de antemano.

## **Mantenibilidad**

Según EN-60300-1 , 2014 define la mantenibilidad como la capacidad de retener o de devolver a un estado de operación cuando sea requerido bajo unas condiciones de uso y mantenimiento.(60300-1, 2014)

Otra definición del (Department of Defense. United States of America, 2005), plantea que “es la capacidad de un ítem para ser reparado o restaurado a una condición específica cuando el mantenimiento es desempeñado por personal que tenga los niveles de habilidades específicas, usando procedimientos prescritos y recursos, según el nivel de mantenimiento y de reparación”

### **Análisis de ciclo de vida**

El análisis del ciclo de vida permitirá la toma de decisiones en cuanto a: cuando reparar o cuando sustituir el equipo o línea de proceso, en muchas ocasiones, aunque el equipo no ha concluido con su ciclo de vida, el mismo, debido a malas prácticas de mantenimiento u operacionales llega a un estadio en el cual su disponibilidad y confiabilidad es baja, encareciendo los costos de producción debido al incremento de los gastos en recursos, mantenimiento entre otros factores.(BURGESS, 2001)

Las normas de seguridad más recientes, sin embargo, han sido desarrolladas usando un enfoque que se concentra en la reducción del riesgo y en el establecimiento de un grado definido de excelencia operacional en cada etapa del ciclo de vida del proyecto de seguridad.

Este enfoque de ciclo de vida basado en el rendimiento produce una norma que se acopla más fácilmente con otras normas, logrando así que sean más atractivas y aceptadas. También es más fácil producir resultados de alta calidad al menor costo posible.(Management, 2005)

### **Análisis Jerárquico**

El análisis jerárquico es un método basado en la evaluación de diferentes criterios que permiten jerarquizar un proceso y su objetivo final consiste en optimizar la toma de decisiones gerenciales (Saaty, 1980).

Esta metodología se utiliza para resolver problemas en los cuales existe la necesidad de priorizar distintas opciones y posteriormente decidir cuál es la opción más conveniente. Las decisiones a ser tomadas con el uso de esta técnica, pueden variar desde simple decisiones personales y cualitativas hasta

escenarios de decisiones muy complejas y totalmente cuantitativas.(Sánchez - Rodríguez, 2010)

Uno de los problemas más importantes encontrados en la industria química cubana es la determinación de cuando una pieza o equipo determinado ya operando debe ser reemplazado por costos de operación o término de su ciclo de vida. Por lo general existe más de una alternativa para llevar a cabo la operación y de ella se escoge casi siempre la más económica. La excepción de la regla es cuando se consideran otros factores no económicos, estos factores son los llamados irreducibles y su importancia puede dar una medida del costo de la selección de un equipo o servicio para una operación dada, o en la determinación de si un equipo debe ser reemplazado.(PINZÓN, 2006)

El reemplazo o la modernización de equipos y plantas ofrecen ventajas con respecto a la conservación del equipamiento existente, tendencia actual de la industria cubana, pese a las reparaciones y analizando su estado técnico para determinar si puede ser explotado por más tiempo adicional. No siempre es recomendable continuar reparando equipos y plantas tratando de alargar la vida útil de los mismos, por lo que debe analizarse que es mejor reparación capital, modernización o reemplazar equipo o planta, por lo que tal decisión debe estar respaldada no solo por los criterios económicos, sino también por los criterios técnicos.

Estos criterios técnicos se basan en los programas de integridad mecánica que abarcan también la inspección y prueba de materiales de mantenimiento, piezas de repuesto y equipos, con el fin de asegurar la instalación adecuada para la aplicación del proceso en cuestión. Los criterios de aceptación y la frecuencia de las inspecciones y pruebas deben adaptarse a las recomendaciones de los fabricantes, las buenas prácticas técnicas, los requisitos legales, las prácticas industriales, la política de la instalación o la experiencia previa.(Otárola, 2017)

Toda empresa para poder operar, para poder desarrollar su objeto social requiere de una serie de activos fijos los cuales, como consecuencia de su utilización, se desgastan hasta el punto de quedar inservibles y se hace necesario reemplazarlos.(MESA GRAJALES, 2006)

### **Análisis de Criticidad**

Entre las herramientas más utilizadas para definir el destino del equipo o planta se encuentra el análisis de la criticidad. Esta permite establecer rangos relativos

para representar las probabilidades y/o frecuencias de ocurrencia de eventos (modos de fallas) y sus consecuencias asociadas.(Lárez, 2017)

El objetivo de un análisis de criticidad es establecer un método que sirva de instrumento de ayuda en la determinación de la jerarquía de procesos, sistemas y equipos de un proceso de producción complejo, permitiendo subdividir los elementos en secciones que puedan ser manejadas de manera controlada y auditable(Márquez, 2012)

El análisis de criticidad genera una estructura que facilita la toma de decisiones y el direccionamiento del esfuerzo, los recursos en las áreas y situaciones que tienen mayor impacto en el negocio. Puede ser utilizado para optimizar los planes de cuidado de activos. Como también para optimizar los planes de mantenimiento. “La criticidad es un indicador del nivel de riesgo. (Fundamentos de análisis de criticidad realiarisk.com). Ayuda a determinar la importancia y las consecuencias de los eventos potenciales de fallos de los sistemas de producción dentro del contexto operacional en el cual se desempeñan (Woodhouse, 1994).

### **Vida útil de los equipos**

Los equipos alcanzan el final de su vida útil, es decir, se vuelven obsoletos, por diversas razones: porque se encuentran en mal estado (obsolescencia por degradación), porque son inhábiles para la función que se pretende (obsolescencia por error de diseño o falta de adecuación a las condiciones de trabajo), porque no es posible abastecerse de repuestos (obsolescencia provocada por el fabricante, que ha discontinuado el modelo o porque directamente el fabricante ha desaparecido) o porque ha habido avances tecnológicos que han puesto en el mercado equipos con mejores prestaciones o simplemente con un mejor rendimiento (obsolescencia tecnológica).

Todos influyen directamente en dos aspectos diferentes: Financiero y operativo; ambos representan el periodo de tiempo en el que el equipo está vigente dentro de una empresa. Desde el punto de vista:

Financiero: depende de las políticas empresariales y contables.

Operativo: tiene que ver con la propia naturaleza de los equipos: productividad, tecnología, mecánica, mantenimiento. O sea, se define como el ciclo en el que un equipo puede desempeñar la labor para la que fue diseñado, de una manera

eficiente y segura. La vida útil de un equipo por lo general está determinada por el cuidado que se le ha prestado a lo largo de su vida, en especial en su mantenimiento.

Para que una instalación pueda tener una vida más allá de la inicialmente establecida por sus responsables financieros solo hay que tener una precaución: tener un plan establecido para reponer los equipos que han alcanzado el final de su vida útil, es decir, para reponer los equipos obsoletos.

### **1.8. Conclusiones Parciales**

1. La producción del cloro industrialmente tiene una gran importancia para cualquier país que esté interesado en el desarrollo de la industria química actual, ya que es utilizado para la fabricación de otros productos con gran valor en otros sectores de la economía y el desarrollo de la sociedad.
2. La obtención industrial del cloro se realiza mediante la electrólisis de salmuera, existiendo para ello tres tecnologías utilizadas en el mundo, teniendo una notable importancia la tecnología con membrana por lo beneficiosa que es para el medio ambiente.
3. Es necesario un estudio de la puesta en marcha de la planta ,donde se identifique las principales diferencias que existen entre las 3 tecnologías existentes y el procedimiento a seguir para conseguir que la planta tenga un arranque provechoso, además, también tener en cuenta los gastos económicos que se tendrían que tomar para la misma.
4. En la planta industrial, el conjunto de todos los equipos que la componen, no se queda obsoleta de la misma forma si se reemplazan periódicamente los equipos que han alcanzado el final de su vida útil, sea por inadecuación del diseño, por estado, por tecnología o por falta de repuestos, la vida de una planta industrial es virtualmente infinita. Además, la misma es necesaria para mantener los principales parámetros que establecen la producción en regla.
5. Para que una instalación pueda tener una vida más allá de la inicialmente establecida por sus inversionistas o directivos solo hay que tener una precaución: tener un plan establecido de mantenimiento para reponer o modernizar los equipos que han alcanzado el final de su vida útil, es

posible prolongar la vida útil no solo de la planta, como se ha mencionado, sino de determinados equipos obsoletos, aunque esto solo es posible para los equipos obsoletos por estado.

6. La incorporación de los criterios de sostenibilidad en la producción industrial es reconocida mundialmente como una estrategia clave para conseguir el desarrollo sostenible.

## **Capítulo 2: Diagnóstico de la sección de electrólisis**

### **2.1. Generalidades**

La utilización de la electrolisis de salmuera para producir cloro y álcalis se inicia desde 1890 con celdas de mercurio, estas fueron muy utilizadas en todo el mundo, pero a partir del creciente interés mundial por el medio ambiente se han buscado nuevas alternativas surgiendo con ello las celdas de diafragma; pero desde 1970 han sido sustituidas por las celdas de membrana, que actualmente son las responsables de más del 10% de la producción mundial de cloro.

Como se observó en el capítulo 1, las celdas de mercurio tienen el mayor consumo energético, sin embargo, generan productos de excelente pureza. Su mayor desventaja frente a las otras tecnologías es la contaminación que provocan. Las celdas de diafragma tienen también un elevado consumo energético y una baja pureza en los productos, además de la contaminación por asbesto de los productos e incluso de las aguas residuales del proceso.

Sin embargo, las celdas de membrana tienen menor consumo de energía, pero requiere altos índices de pureza como la salmuera.

### **2.2. Electrólisis en celdas de membranas**

Para la obtención de sosa y cloro por el método electrolítico en una planta de sosa- cloro deben considerarse tres áreas de operación bien definidas como son: Salmuera. -Donde se resatura y purifica la salmuera de cloruro de sodio que pasa por celdas además de darle las condiciones necesarias de PH y temperatura.

Electrólisis. - Donde mediante la corriente eléctrica directa aplicada a las celdas, se obtiene la sosa cáustica, cloro gas y como subproducto el hidrógeno.

Secado y licuefacción. -Donde se elimina la humedad que arrastra el cloro, se comprime este y posteriormente se licúa.

Como se planteó anteriormente en la etapa de electrólisis es necesario que la salmuera a utilizar ingrese con determinados requerimientos de calidad para la protección de la membrana. Los elementos individuales se suministran con salmuera ultrapura y catolito.

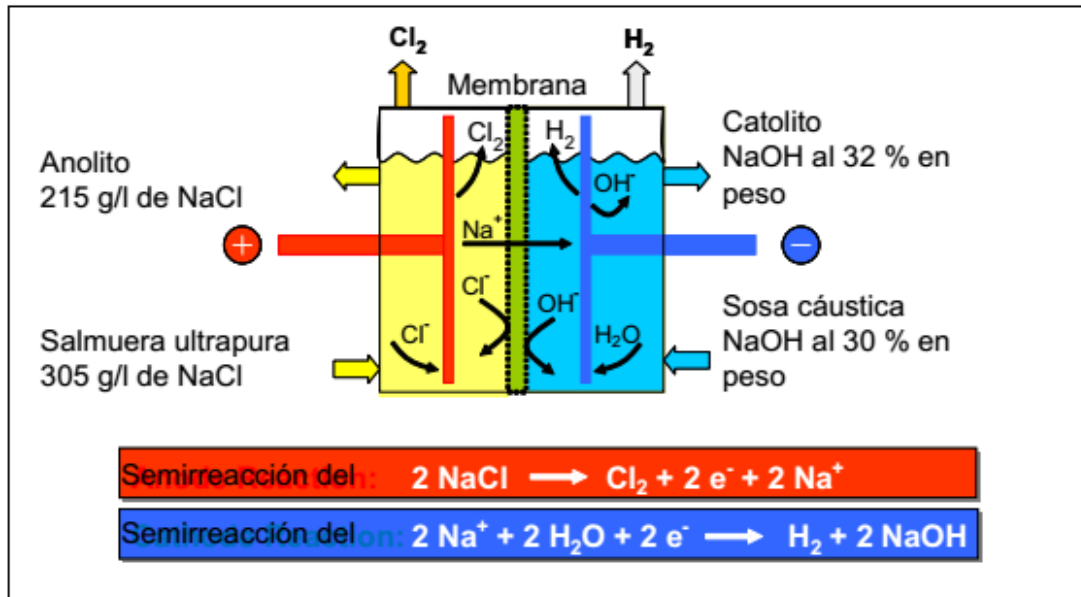
La salmuera ultrapura proviene de las bombas de salmuera pulida con una concentración de 290–310 g/l que pasa por el tanque elevado de salmuera ultrapura. Parte de la salmuera pura que se bombea al tanque elevado y se recircula al tanque de salmuera pulida para mantener caliente la salmuera pura. Este tanque elevado sirve como pulmón para llenar el electrolizador con salmuera pura en caso de desconexión.

La uniformidad de la distribución de la salmuera entre los distintos elementos del electrolizador se garantiza mediante unas mangueras de entrada largas.(Thyssenkrupp, 2016)

El catolito proviene de las bombas de catolito pasando por el tanque elevado del catolito. Este tanque sirve como pulmón para llenar el electrolizador con sosa cáustica en caso de desconexión del electrolizador.

La salmuera ultrapura entra al compartimento anódico donde se genera el cloro en los ánodos. Los compartimentos anódico y catódico están separados por una membrana. Esta membrana solamente permite que los iones de  $\text{Na}^+$  y determinada cantidad de agua se difundan a la cámara del cátodo. La salmuera que sale de las celdas desciende hasta aproximadamente 200-210 g/l de NaCl.

En la figura No 7 muestra que es lo que sucede dentro de un electrolizador con membrana



**Figura No.7:** Electrolizador con membrana

**Fuente:** Manual de operaciones de la planta

### 2.3. Principio fundamental de la electrólisis en el proceso

El cloro gas se genera en el ánodo. La mezcla bifásica de cloro y anolito se descarga por medio del canal de recogida a la tubería de descarga hacia el colector en las celdas de anolito donde la mayor parte del cloro gas se separa del anolito. El cloro gas se separa del anolito y fluye hacia el colector principal de cloro. El anolito fluye por gravedad desde el colector en las celdas de anolito mediante el colector principal de anolito hacia el tanque de anolito. El tanque de anolito funciona a la presión de la celda. Para realizar la circulación de salmuera a través de un electrolizador, que no está a la presión de la celda (durante el arranque, la parada y el drenaje de un electrolizador individual), se utiliza el recipiente de vaciado de anolito y la bomba de vaciado de anolito que la conducen al tanque de anolito por gravedad. El caudal de salmuera a cada electrolizador se regula de forma manual y puede comprobarse mediante caudalímetros, que también sirven para apagar el electrolizador en caso de un caudal de salmuera excesivamente bajo. La uniformidad de la distribución de la salmuera entre los distintos elementos del electrolizador se garantiza mediante unas mangueras de entradas largas y finas.

El hidrógeno y los iones OH<sup>-</sup> se generan a partir del H<sub>2</sub>O en los cátodos. Esta reacción electroquímica y la dilución necesaria de la corriente de catolito

circulante requieren la adición de agua. Una parte del agua se suministra por el fenómeno de transporte de H<sub>2</sub>O mencionado anteriormente a través de la membrana y la otra parte por agua desmineralizada añadida según la carga del rectificador. La mezcla bifásica, que comprende sosa cáustica e hidrógeno, fluye desde el compartimiento de catolito por un canal de recogida a la tubería de descarga hacia el colector en las celdas de catolito donde el gas de hidrógeno se separa del catolito.

El catolito fluye hasta el tanque de catolito. La sosa cáustica en exceso es bombeada desde el tanque de catolito hasta la unidad de concentración de sosa cáustica o hasta el tanque de almacenamiento intermedio.

El catolito restante se bombea mediante los intercambiadores de calor de catolito 31, se diluye con agua desmineralizada y se vuelve a alimentar a las celdas.

Para realizar la circulación de catolito a través de un electrolizador, que no está a la presión de la celda (durante el arranque, la parada y el drenaje de un electrolizador individual), se utiliza el recipiente de vaciado de catolito y la bomba de vaciado de catolito que la conducen al tanque de catolito .

El mantenimiento de una diferencia de presión constante entre el compartimiento anódico y el compartimiento catódico es esencial para la operación segura de las celdas. La presión de hidrógeno siempre se mantiene alrededor de 20 mbar arriba de la presión del cloro y no debe desviarse en más de  $\pm 2$  mbar. Esta diferencia garantiza que la membrana únicamente toque el ánodo y se mantenga en este estado definido. La presión de hidrógeno se controla automáticamente como la presión diferencial con la presión de cloro. Las válvulas de control de hidrógeno están ubicadas aguas después del enfriamiento del hidrógeno.

El cloro gas caliente saturado de agua que sale de la unidad de celda se enfría y trata adicionalmente. La presión de la celda de cloro se controla automáticamente desde la sala de control de la planta. Si la presión de la celda aumenta excesivamente, se descarga el cloro gas hacia la unidad de descloración de gas residual.

Las válvulas de control de cloro están ubicadas aguas después de la refrigeración del cloro.

## **2.4. Equipo de electrólisis utilizado en el proceso**

Dos electrolizadores del tipo UHDE BM 2.7 v4b (generación IV) se colocan en las celdas. Cada electrolizador consta de 40 elementos individuales del tipo bipolar dispuestos en un bastidor de celdas. Donde el electrodo que funciona como ánodo es de titanio y el cátodo es de níquel.

La estructura y tuberías de acero del electrolizador se diseñan para incluir otros dos elementos individuales, para un total de 42 elementos individuales por electrolizador.

Para facilitar la monitorización de la supervisión y el procesado de datos, cada elemento individual del electrolizador tiene asignado un número de posición. La administración de los elementos individuales se efectúa con la base de datos de gestión UHDE de componentes y elementos.

## **2.5. Características y uso de la membrana en el proceso**

La membrana de intercambio iónico es en sí misma el corazón del sistema de elementos individuales. Actúa como separación entre los compartimentos anódico y catódico del elemento individual. La eficacia de la membrana como dispositivo de separación entre los compartimentos anódico y catódico define la eficacia de la corriente del elemento individual. La composición química de la membrana, basada en matrices de fluorocarbono, define el rango de concentraciones de catolito en el cual se produce el rendimiento óptimo de operación (Myslide, 2009).

### **2.5.1. Características de la membrana**

Las membranas de las celdas presentan las siguientes características:

- ✓ Alta eficiencia de corriente (evitar la migración del ión hidroxilo del cátodo al ánodo).
- ✓ Baja resistencia eléctrica.
- ✓ Excelente resistencia química al cloro y la soda cáustica.
- ✓ Buena resistencia al calor.
- ✓ Buena estabilidad dimensional.
- ✓ Baja permeabilidad a la sal y al agua.
- ✓ Larga duración operacional.

Actualmente en la empresa ELQUIM se dispone de membranas para producir concentraciones de catolito alrededor de NaOH al 32 % con rendimiento óptimo. Las propiedades físicas y electroquímicas, además de la capacidad de intercambio iónico, pueden variar ampliamente. Desde el punto de vista económico, se estima normalmente una vida útil mínima de 4 años. La membrana de intercambio iónico es impermeable a líquidos y gases.

Es permeable selectivamente a los cationes de Na<sup>+</sup>. El paso de iones OH<sup>-</sup> de regreso al compartimento anódico queda casi bloqueado y puede definirse cuantitativamente mediante la eficacia de la corriente (CE).

La membrana permite de manera eficaz solamente el paso de cationes de Na<sup>+</sup> y evita casi por completo la difusión de aniones desde el compartimento anódico hacia el compartimento catódico, por ende, haciendo posible obtener sosa cáustica de muy alta pureza.

En base a la estructura química del grupo funcional, se han desarrollado dos tipos de membrana, las de ácido débil y las de ácido fuerte. Ambas tienen ventajas y desventajas respecto a la otra. Las de ácido débil presentan mejores propiedades pero no pueden soportar concentraciones de sosa mayores del 15%. En contraparte, las de ácido fuerte soportan perfectamente concentraciones de hidróxido entre 30 y 40%, pero estas presentan una alta resistencia eléctrica.

Ninguna de estas membranas por si sola cubre en su totalidad las necesidades de esta industria, por lo que últimamente se intenta construir membranas bicapas, las cuales consisten en poner ambos tipos de membranas juntas. De esta forma una membrana de ácido débil se coloca frente al catolito y una de ácido fuerte frente al anolito, esto con el fin de mejorar las propiedades de ambas.

Un Faraday de electricidad (carga de un mol de electrones) produce medio mol de Cl<sub>2</sub> (teóricamente, si nada de oxígeno se descarga en el ánodo) en el compartimento anódico y medio mol de H<sub>2</sub> y, dependiendo de la eficacia de la corriente, un mol de NaOH en el compartimento catódico.

En la práctica, la salmuera de alimentación alcalina se suministra al elemento individual. En ese caso, un Faraday de electricidad producirá menos de la mitad

de un equivalente de Cl<sub>2</sub> en el compartimento anódico. Esto es porque una pequeña cantidad de electricidad se consume por la descarga de aniones OH<sup>-</sup> en el ánodo para formar oxígeno. En ese caso el cloro gas contendrá alrededor de 1,5 % en volumen de O<sub>2</sub>.

Además, una pequeña parte del cloro generado en el compartimento anódico se transforma en aniones hipoclorito (OCl<sup>-</sup>) y clorato (ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>) en caso de que esté presente una cantidad suficiente de aniones OH<sup>-</sup> en el ánodo.

### 2.5.2. Características Químicas del proceso

#### Reacción general

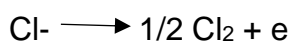
La reacción general para la formación de cloro, sosa cáustica e hidrógeno a partir de una disolución de cloruro de sodio se puede expresar de la siguiente manera:



Esta reacción se produce en dos reacciones separadas de electrodo de elemento individual: la semirreacción del ánodo y la semirreacción del cátodo.

Semirreacción y potencial de descarga del ánodo

En el ánodo se produce la reacción



El potencial normalizado de electrodo (a 25 °C) correspondiente a esta reacción es:

$$E^0 \text{Cl}_2/\text{Cl}^- = 1,358 \text{ V.}$$

El potencial de descarga del electrodo depende también de la concentración (o actividades) de las sustancias participantes en la reacción. Esta dependencia queda establecida mediante la ecuación de Nernst.

Semirreacción y potencial de descarga del cátodo

En el cátodo la reacción es la descarga de iones H<sup>+</sup> según

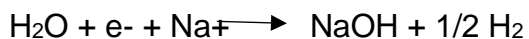


El potencial normalizado de electrodo.

$$E^0 \text{H}_2/\text{H}^+ = 0 \text{ V (por definición)}$$

Por cada medio equivalente de hidrógeno liberado permanece un equivalente de hidroxilo en la disolución formando NaOH con los iones

Na<sup>+</sup> que migran hacia el compartimiento catódico:



También en este proceso ocurren reacciones que dan origen a otras sustancias como ácido hipocloroso y otros cloratos.

### Reacciones secundarias e ineficiencias

La reacción principal en el ánodo es la oxidación electrolítica de los iones de cloruro a cloro:



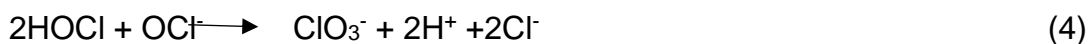
El cloro desarrollado es el producto deseado, no obstante, algo de cloro se disuelve parcialmente en el agua y reacciona de manera correspondiente.



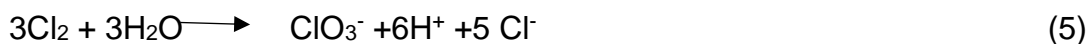
El ácido hipocloroso formado en la reacción (2) es un ácido débil que se disocia con facilidad:



El ácido hipocloroso y el ion hipoclorito (OCl<sup>-</sup>) que se originan de (2) y (3) pueden dar paso a una tercera reacción, que también es de naturaleza puramente química y produce cloratos.



Al combinar las reacciones (2), (3) y (4) es posible escribir la reacción siguiente:



La velocidad de formación de clorato, que reduce la eficacia de la celda, es claramente una función de varios parámetros:

- a) La presión parcial del cloro.
- b) La concentración de iones Cl<sup>-</sup>; es decir, la concentración de sal en el anolito.

c) El pH del anolito. La cantidad de clorato formado se puede minimizar aumentando la concentración de iones  $\text{Cl}^-$  y reduciendo el pH del anolito.

Los cloratos también se pueden formar en menor medida electroquímicamente en el ánodo, es decir, en función de una reacción primaria en la que participan iones hipoclorito.



Esta reacción se favorece disminuyendo la acidez del anolito.

Otra reacción secundaria importante en el ánodo, que es responsable de una pérdida adicional de eficacia de la corriente, es la generación de oxígeno en el ánodo:



A pesar de que el potencial normalizado de electrodo para esta reacción es +1,229V a 25 °C, es decir, menor que  $E^0_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = 1,358 \text{ V}$ , se forman solamente cantidades menores de  $\text{O}_2$ . Esto se debe al potencial excesivamente alto de oxígeno en el recubrimiento del ánodo que provoca que el potencial de descarga del  $\text{O}_2$  sea mayor que el de  $\text{Cl}_2$ .

La velocidad de generación de  $\text{O}_2$  depende de la concentración disponible de iones  $\text{OH}^-$  en el anolito, es decir, del pH. A eficacias bajas de la corriente en la celda, es decir, cuando mayores cantidades de  $\text{OH}^-$  migran hacia el compartimiento anódico, aumenta el pH, por consiguiente la formación de oxígeno y clorato.

### **Requisitos de electricidad**

La relación cuantitativa entre la cantidad de producto separado en los electrodos y la cantidad de corriente eléctrica que pasa a través de la disolución electrolítica queda determinada por las dos leyes fundamentales de Faraday, que son la base de todos los cálculos electroquímicos:

1. La cantidad de sustancias liberadas en los electrodos es directamente proporcional a la cantidad de electricidad que pasa a través del electrolito.
2. Las masas de las distintas sustancias liberadas por una misma cantidad de electricidad son proporcionales a sus pesos moleculares.

Se ha encontrado que la cantidad de electricidad que es necesaria para separar un gramo equivalente de sustancia de un conductor electrolítico es de 96.485 As. En consecuencia, se libera una cantidad de electricidad de 96.485 As, teóricamente

- 0,5 mol de  $\text{Cl}_2$  = 35,453 g de cloro
- 1 mol de NaOH = 39,997 g de hidróxido sódico
- 0,5 mol de  $\text{H}_2$  = 1,0079 g de hidrógeno

En la práctica, los requisitos de electricidad para la electrólisis de cloruros alcalinos no se expresan en función de amperio-segundos, sino en función de kiloamperio-horas, es decir,  $3,6 \times 10^6$  As (26,8 kWh por kilomol).

## **2.6. Principales averías de la membrana provocadas por falta de control en el proceso.**

La membrana de cada una de las celdas pasa a ser el corazón del proceso, ya que permite la adecuada separación de los productos, a la vez que se lleva a cabo la electrólisis de la salmuera por lo que se hace imprescindible su cuidado para su buen funcionamiento, y además una rotura de la misma influiría en gastos económicos al tener que reponerla.

El principal inconveniente de las celdas de membrana es que la salmuera precisa de un procedimiento de purificación exhaustivo para evitar una drástica disminución de la vida de los ánodos y las membranas.

Las membranas operan exitosamente a densidades de corriente de  $4 \text{ kA/m}^2$ ; a densidades mayores la distribución de corriente se hace más crítica, ya que la distribución real de corriente para la membrana depende:

- de los perfiles de concentración del electrolito,
- la temperatura,
- la fracción del gas en el electrolizador,
- así como de la corriente en los electrodos.

Cuando la densidad de corriente es excesiva, se puede originar ampollas en el área activa de la membrana.

Si la densidad no está uniformemente distribuida, la densidad de corriente local y la presión interna pueden exceder las fuerzas cohesivas del polímero,

formando micro- ampollas o vacíos, que posteriormente pueden conducir a ampollas o huecos aun a densidades de corriente promedio de 3-4 kA/m<sup>2</sup>.

Por lo tanto, la eficiencia de la corriente puede declinar a densidades de corrientes inferiores al mínimo establecido y afectar también la pureza de la soda cáustica por el incremento de cloruros y cloratos.

En consecuencia, los cambios en la carga deben minimizarse a fin de asegurar un óptimo rendimiento de la membrana, sin embargo, cambios muy frecuentes y demasiado rápidos pueden afectar a largo plazo el rendimiento y con el tiempo comienzan a presentarse fugas de salmuera o de soda cáustica en las celdas electrolíticas que obligan a bajar la producción de la planta para proceder al reemplazo del electrolizador que presente la condición más crítica.

Bajo este esquema de producción, las membranas se convierten en el elemento más crítico del área de electrolisis siendo vital prestar mayor atención y cuidado a la hora de operar la planta de Cloro Sosa; donde la medida del deterioro de las membranas viene dada por incrementos en el consumo de energía, lo cual significa aumentos en el voltaje y/o disminución de la eficiencia de corriente o ambas, las cuales determinan en gran medida su tiempo de vida útil.

Los problemas operacionales de la membrana se inician cuando las especies que entran a la misma, comienzan a ser insolubles dentro de la membrana, cuando pasan desde un anolito relativamente ácido hasta el catolito fuertemente básico. Entre las impurezas dañinas se incluyen los cationes alcalinos térreos (magnesio, calcio, bario, estroncio, etc.). Las concentraciones a las cuales éstos comienzan a deteriorar la membrana, están relacionadas con la solubilidad de sus hidróxidos. En líneas generales, los niveles máximos de impurezas en la salmuera, caen en el rango de 10 a 100 ppb, especialmente para los cationes que la membrana no rechaza. La concentración específica depende del diseño de la membrana, del diseño de la celda, de las condiciones de operación, y el tipo de impureza misma.

## **2.7. Condiciones de Operación del electrolizador**

El principal propósito de las condiciones de operación de un electrolizador es mantener el flujo de masa (iones sodio + agua) dentro de los límites de la capacidad de transporte de la membrana. La composición de los polímeros

influye en dicha capacidad de transporte, así como también la temperatura y el contenido de agua. Las condiciones de operación son seleccionadas determinadas por el fabricante de las membranas, con el objetivo de obtener un mejor rendimiento y tiempo de vida en todos los electrolizadores

La envergadura del deterioro de las membranas viene dada por incrementos en el consumo de energía, lo cual significa aumentos en el voltaje, disminución de la eficiencia de corriente o ambas. Existe un número de factores que si no se controlan adecuadamente contribuyen a este deterioro. Entre las principales variables operacionales a controlar en una celda de electrólisis se encuentran:

#### **-Temperatura en la celda**

La membrana es una solución de electrolitos y al igual que éstos, su conductividad aumenta con el incremento de la temperatura. El rango de operación oscila entre 80 y 95 °C. Una disminución de la temperatura de la celda (por debajo de los 80 °C), puede ocasionar que la diferencia de temperatura a través de la membrana sea muy grande, lo cual afecta su operación ya que disminuye el transporte de agua y la conductividad, originando un incremento innecesario del voltaje del electrolizador. También se produce una reducción en la liberación del gas cloro del anolito, ya que aumenta su solubilidad.

A temperaturas mayores de 95 °C, el contenido de agua en la membrana aumenta, por lo que ésta absorbe agua originando expansión, arrugas y abombamiento. Por otra parte, una temperatura demasiado alta puede ocasionar falla de las partes plásticas del electrolizador.

Es importante mantener constante la temperatura del anolito de alimentación, para ayudar a asegurar una operación del electrolizador en estado estable. La temperatura del anolito afecta la cantidad de agua que se evapora dentro del gas cloro y la cantidad de agua que se transporta a través de la membrana, lo cual afecta la concentración de NaCl.

#### **-Concentración de la soda cáustica producto:**

Se recomienda mantener los niveles de concentración de soda en un rango de 30 a 35%, preferiblemente entre 30 y 32% para obtener un mejor consumo de energía. Valores superiores al máximo (32%) aumenta la tendencia de difusión de los iones hidroxilo hacia el compartimiento del ánodo, originando disminución de la eficiencia de corriente.

El cambio de voltaje ocasionado por la variación de concentración de soda cáustica producto (catolito), es de 20 a 30 mV por cada uno por ciento de concentración superior al valor de 32%. La disminución de la eficiencia de corriente puede ser permanente si la desviación excede al 37% de la concentración de soda cáustica. La concentración mínima de la soda se establece con el fin de asegurar una buena operación y rendimiento de la celda, debido al transporte en reverso de agua. El daño podría ser permanente si la concentración cae muy baja (menos del 25% de hidróxido de sodio); demasiada agua en la membrana causa un excesivo abombamiento, que puede conducir a pliegues (arrugas) y problemas mecánicos.

Las membranas abombadas presentan un menor rechazo a los aniones y por lo tanto tienen una menor eficiencia de corriente de soda, originando un incremento en el oxígeno contenido por el gas cloro y la producción de cloratos en el anolito. La membrana en la celda electroquímica es una solución de electrolitos que separa las soluciones de catolito y anolito. Su capacidad es proporcional al contenido de agua, el cual es variable y se determina por las concentraciones de las soluciones del catolito y del anolito. El agua disponible se distribuirá por sí misma entre los tres electrolitos: cloruro de sodio, membrana y soda cáustica. A mayor cantidad de agua, la capacidad de la membrana es más grande.

#### **- pH del anolito:**

La salmuera que se alimenta a los electrolizadores se acidifica para reducir la concentración de iones hidroxilo en el compartimiento del ánodo, a fin de disminuir la generación de oxígeno y la formación de cloratos dentro de la celda. El rango permitido de pH para la salmuera que se alimenta a sala de celda se encuentra entre 3 a 10.

El pH del anolito nunca debe ser menor de dos. Los protones son mejores conductores que los iones sodio; a un pH de 2 los protones transportan aproximadamente un 1-2% de la corriente. Si el pH baja a menos de 2, los protones transportarán una fracción de corriente más alta y se protona la capa carboxílica de la membrana, la cual comienza a convertirse en no iónica, es decir no conductiva, disminuyendo la velocidad de difusión del ión sodio. A medida que aumenta la cantidad de protones que penetran en la membrana, se incrementa la resistencia por lo que el voltaje sube y eventualmente el calor resultante causa ampollas (daño irreversible en las membranas).

Un pH de anolito muy alto (mayor de 11), puede deberse a la existencia de orificios en la membrana, a través de los cuales el catolito fluye dirigido por la mayor presión. El alto pH puede deteriorar el revestimiento anódico, hasta el punto de disolver el substrato de titanio. Se debe incrementar la adición de ácido clorhídrico a la salmuera de alimentación y/o el flujo de salmuera al máximo permisible, para mantener el pH del anolito en el rango recomendado.

#### **-Calidad de la salmuera de alimentación:**

Las impurezas solubles en el anolito pueden difundir dentro de la membrana ayudada por el campo eléctrico y/o transporte de agua. También pueden interactuar entre sí y los límites de aceptación dependerán del tipo de membrana y condiciones de operación. A excepción del cloruro, sodio y agua el resto de las especies se consideran impurezas. El efecto de las impurezas sobre las membranas es el siguiente:

Pasar inofensivamente a través de la membrana; el potasio es un ejemplo.

Desplazar selectivamente al sodio en la unidad funcional de la membrana, reduciendo por lo tanto los sitios activos disponibles para el transporte de sodio.

Un ejemplo típico es el ion magnesio, el cual precipita cerca de la cara anódica de la membrana. Los finos precipitados de hidróxido de magnesio no llegan a romper su estructura polimérica, sino que ocasionan obstrucción de la membrana, por lo que aumenta la resistencia al flujo del ion sodio, lo que trae como consecuencia un incremento en el voltaje de la membrana.

#### **Precipitación y rompimiento físico de la membrana.**

Algunos compuestos son solubles en el anolito ácido y forman compuestos insolubles en un medio alcalino. Ya que la membrana es relativamente alcalina, puede ocurrir la precipitación de sales insolubles o complejos dentro de la misma; frecuentemente cerca de la superficie que está del lado cátodo, que es la capa que controla la eficiencia de corriente. La mayor solubilidad de estas especies (calcio, sulfatos, bario etc.) permite la formación de cristales más grandes y esto ocasiona la ruptura física del polímero en el lado cátodo de la membrana, reduciendo el rechazo de los aniones, originando un declive irreversible en la eficiencia de la corriente, además de un mayor voltaje.

El hierro es un contaminante que puede influir en la operación de las membranas ya que para valores mayores de 1 ppm se acumula en las mismas, especialmente durante las paradas de planta, en donde se tiene un alto pH en la

salmuera. El hierro puede crear enlaces con los metales que recubren el ánodo (rutenio, cobalto, iridium), depositándose en el mismo, lo que aumenta el voltaje del ánodo.

También los sulfatos, especialmente precipitados de sulfato de bario, además de romper la membrana y ocasionar disminución de la eficiencia de la corriente; podrían depositarse sobre el ánodo y aumentar su voltaje.

### **Diferencia de presión entre los colectores de cloro / hidrógeno fuera de especificación:**

La diferencia de presión que debe mantener el hidrógeno abordada anteriormente, con valor de 20 mbar y no puede fluctuar en más-menos 2 mbar. Este diferencial de presión tiene por objetivo inmovilizar la membrana y minimizar las fluctuaciones y vibraciones que aumentan el voltaje y que por períodos extensos podrían causar declive acelerado en la eficiencia de corriente y fallas. Un excesivo diferencial de presión puede deformar la membrana, causar rasgadura y rompimiento de la malla de teflón porque la obliga a introducirse dentro de las aberturas de los ánodos (dependiendo del diseño de los electrodos) e incrementa el voltaje.

Además, cuando la membrana se mueve entre el cátodo y el ánodo, la fricción contra los electrodos puede ser suficiente para desgastarla y formar huecos. Los diferenciales de presión anormales ocurren durante parada y arranque de la planta.

Adicionalmente, cambios en el diferencial de presión entre los colectores de cloro e hidrógeno, debido a fluctuaciones de líquido por pérdida de electrolito en una de las cámaras u obstrucción en una línea de salida, también pueden causar cortadura o tensión en la membrana, todo lo cual origina aumento de voltaje.

### **Densidad de Corriente:**

El límite permisible de densidad de corriente para la operación de los electrolizadores es de 1.5-4 kA/m<sup>2</sup>. El límite superior de la densidad de corriente está relacionado con la capacidad de transporte de la membrana, sin embargo, este no es el único factor determinante. Las membranas operan exitosamente a densidades de corriente de 4 kA/m<sup>2</sup>; a densidades mayores la distribución de corriente se hace más crítica, ya que la distribución real de corriente para la membrana depende también de los perfiles de concentración del electrolito y

temperatura, fracción del gas en el electrolizador, así como también de la corriente en los electrodos.

Si la densidad de corriente es excesiva, se puede originar ampollas en el área activa de la membrana. A mayor carga de corriente la presión interna en la membrana es más alta, debido a un incremento en el transporte de la masa. Si la densidad no está uniformemente distribuida, la densidad de corriente local y la presión interna pueden exceder las fuerzas cohesivas del polímero, formando micro-ampollas o vacíos, que posteriormente pueden conducir a ampollas o huecos aun a densidades de corriente promedio de 3-4 kA/m<sup>2</sup>.

Se puede esperar que la eficiencia de la corriente disminuya más rápidamente cuando se opera a densidades de corriente más altas. El límite inferior para la densidad de corriente se relaciona con la difusión del material, ya que éste juega un papel relativamente muy grande. Por lo tanto, la eficiencia de la corriente puede declinar a densidades de corrientes inferiores al mínimo establecido y afectar también la pureza de la soda cáustica por el incremento de cloruros y cloratos. Los cambios en la carga deben minimizarse a fin de asegurar un óptimo rendimiento de la membrana. Cambios muy frecuentes y demasiado rápidos pueden afectar a largo plazo el rendimiento de la membrana. La velocidad de incremento y disminución de la carga, depende de la habilidad para mantener las condiciones de operación requeridas, entre las cuales el control de presión de los colectores de cloro e hidrógeno es uno de los más limitantes. Una disminución muy brusca, puede causar un colapso en la mezcla de dos fases que se encuentra en el tope de las celdas (agotamiento de sal) dañando la membrana.

Es importante considerar que las paradas súbitas y variaciones de carga pueden causar daños en las membranas, variaciones en las concentraciones de los electrolitos y cambios de temperatura que originan repetidos ciclos de calentamiento y enfriamiento de las membranas.

Estas variaciones de temperatura pueden causar cambios en el comportamiento (expansión/contracción) de las membranas que pueden producir arrugas, esto, aunado a las variaciones de presión que se generan durante las paradas y variaciones de carga de los circuitos, pueden producir abrasión y finalmente causar huecos a las membranas.

## 2.8. Causas de las fallas prematuras de los electrolizadores

### **Fallas de rotámetros, rotura de tuberías de alimentación de sosa cáustica y salmuera.**

Debido a que el volumen de cada compartimiento de anolito es relativamente pequeño, cuando se producen fallas en rotámetros y válvulas en la alimentación de la salmuera se puede originar una reducción del flujo de alimentación de salmuera al electrolizador causando un excesivo agotamiento de NaCl en el anolito y producir daños irreversibles en las membranas en poco tiempo. Este tipo de daños se detecta por la presencia de ampollas en la membrana la cual se ha evidenciado en algunas membranas que han fallado. El impacto sobre la membrana se produce cuando ocurre una disminución del flujo de alimentación de soda al electrolizador o cuando se realiza la reparación ya que se debe drenar el electrolizador, la cual es una condición muy desfavorable para la integridad de la membrana.

### **Presión en los colectores de cloro.**

Durante las variaciones en la presión del colector de cloro, la membrana realiza movimientos alternos de flexión-tensión que hacen que las mallas se muevan contra el cátodo, y a medida que la membrana se mueve se produce un roce con los electrodos. Con una presión manejada superior a la permisible, se produce mayor abrasión o roce a la membrana que pueden conllevar a rasgaduras de las membranas, que posteriormente permite el paso fácil de soda cáustica del lado cátodo al lado ánodo.

En la medida que se reducen las variaciones bruscas de presión diferencial ( $H_2/Cl_2$ ) en los electrolizadores se incrementa la posibilidad de aumentar la vida útil de las membranas.

Los diferenciales de presión anormales ocurren durante parada y arranque de la planta.

### **Paradas de los circuitos y cambios de carga.**

Las variaciones de cargas pueden ser ocasionadas por el disparo del compresor de cloro y al bajo inventario de solkafloc.

Por otro lado, las variaciones de carga promedio entre 130KA - 120KA es debido por la deficiencia que presenta el jumper switch ya que al momento del reemplazo de un electrolizador se procede a bajar carga de 130KA a 100KA.

## **Condiciones observadas en membranas que fallaron luego de desarmado el ensamblado.**

En inspección visual realizada a algunas de las membranas que han fugado se ha podido detectar:

- Presencia de ampollas y arrugas: se han observado ampollas cerca de la parte superior y en el centro de las membranas. Entre las causas que originan el ampollamiento de las membranas se tiene: agotamiento localizado de la salmuera dentro de la celda, agotamiento excesivo del anolito, transporte de agua en reverso durante paradas y corriente en reverso. También, durante las paradas del circuito o de un electrolizador se puede originar una corriente en reverso causando formación de ampollas en las membranas si no se desaloja complemente el cloro o hipoclorito del anolito
- Grandes manchas oscuras: estas manchas son el resultado de la liberación de níquel del cátodo originado por corriente inversa o por difusión de hipoclorito a través de la membrana durante paradas y/o drenaje de los electrolizadores, al no efectuar un eficiente lavado (recirculación de la salmuera) para remover el cloro.
- Abrasión de malla y bandeja: estas abrasiones son el resultado de la variación de presión de los colectores de cloro, aunado a las variaciones de presión que se generan durante las paradas o variaciones de carga en los circuitos, pudiendo producir abrasión y finalmente causar daños mecánicos en las membranas debido a la fluctuación de la presión.

### **2.8.1. Aspectos a tener en cuenta para el buen funcionamiento de la membrana y de la electrólisis en general**

Una célula de membrana de permeabilidad selectiva se compone de tres elementos básicos: ánodo, la membrana, y el cátodo

Un tipo de daño que provoca una caída en la eficiencia de la célula es la aparición de agujeros o desgarros en la membrana celular (en lo sucesivo denominadas agujeros de alfiler). Algunas de las razones para la presencia de picaduras y poros en la membrana celular son la formación de huecos, ampollas y de laminación de la membrana debido a fallas en arranques y paradas y por electrolitos contaminados.(GILLES, 2012)

La presencia de poros en la membrana, por ejemplo, puede afectar la eficiencia de la célula en diferentes maneras, dependiendo del agujero de alfiler (s) su tamaño y la ubicación (en una parte de la célula donde hay el líquido o en otra parte de la célula) que la corrosión ha tenido lugar en el recubrimiento del ánodo debido al ataque de sosa cáustica. Efectos del agujero de alfiler son sin embargo notable en el arranque del electrolizador porque cáustica que penetra en la membrana y que fluye hacia el ánodo en este momento provoca una reacción de disociación del agua en la solución alcalina de la célula.

La presencia de una reacción de disociación del agua se puede detectar utilizando diversas técnicas, tales como mediante la detección de la tensión reversible o característica de la reacción de disociación del agua, que es típicamente de aproximadamente 1,2 voltios a 1,5 voltios a bajas densidades de corriente (es decir, más pequeños que  $3\text{ kA} / \text{m}^2$ ). Esto está en contraste con tensiones detectables cuando la reacción normal de la división de cloruro de sodio se lleva a cabo como es debido en el compartimiento anódico de la célula, que es de 2,2 voltios a 2,6 voltios a densidades de corriente de hasta  $0,3\text{ kA} / \text{m}^2$  (a una temperatura de  $80\text{ C}^\circ$  por ejemplo).

Otras técnicas pueden ser utilizadas para detectar la reacción de disociación del agua, tales como la detección de la evolución de oxígeno en el compartimiento anódico de una medición de pH de la célula. Una medición de este tipo puede ser utilizado para detectar la evolución de oxígeno desde cuando el oxígeno está presente en el compartimiento anódico, la célula se vuelve altamente dependiente del pH en comparación con el cloro evolución que tiene lugar en células relativamente no dañados.

Incluso en la presencia de poros en la membrana, como la densidad de corriente aumenta en la célula, los poros pequeños son absorbidos debido a la turbulencia del gas en la célula, las formas de hipoclorito de la evolución de backmigrar cáustica y el oxígeno causado por los agujeros de alfiler se sustituye progresivamente por el desprendimiento de cloro. Si todavía a densidades de corriente superiores, el voltaje de la célula sigue siendo baja en comparación con los niveles de tensión esperados, y el tamaño de la pinhole membrana puede ser estimada a ser grandes en tamaño.

La membrana utilizada para esta electrólisis tiene en general propiedades de intercambio de iones, de modo que, además del sodio que pasa a través de la membrana, puede pasar también agua. La propiedad de transporte de agua de la membrana tiene como consecuencia el que se puedan producir problemas en la hermetización del dispositivo de electrólisis de membrana. En especial hay que prever la forma de que no pueda salir agua hacia el exterior a través del lado delgado de la membrana. Para impedir esto, la membrana debe estar comprimida en la zona de la junta. Si se emplean juntas de goma en ambos lados de la membrana, las juntas se dilatan paralelamente respecto a la superficie de la membrana, bajo presión de apriete, ocasionando mediante este movimiento daños en la membrana o destrucciones de la misma.(Andres, 1988)

Un electrolizador puede estar compuesta de un número de células unidad ensamblada conjuntamente en una pila. Si el ánodo de una célula unidad está conectada eléctricamente al cátodo de la célula unidad adyacente, se dice que el electrolizador es bipolar y si todos los ánodos están conectados entre sí eléctricamente, y todos los cátodos conectados de manera similar es monopolar.

Con la evolución de cloro desde el ánodo, esto resulta en la formación de una relativamente alta concentración local de hipoclorito alcalino en las inmediaciones del lado del ánodo de la membrana. El revestimiento conductor utilizado en los ánodos de metal de titanio empleados en células de membrana de sosa cáustica de cloro / es más comúnmente una mezcla de rutenio y óxidos de titanio. Dichos revestimientos son susceptibles al ataque de hipoclorito alcalino, que conduce a la pérdida rápida de recubrimiento con el resultado de que la superficie del ánodo se vuelve no conductor. Como consecuencia de esta susceptibilidad, es necesario evitar que la membrana entre en contacto directo con el ánodo. Por lo tanto, este dicta que la membrana se encuentra cerca del cátodo y lejos del ánodo. Un método empleado hasta ahora en células de membrana de soda cloro / sosa cáustica para retener la membrana en un lugar fijo implica un espaciador o separador de rejilla entre el ánodo y la membrana, evitando así el contacto directo entre el ánodo y la membrana.(Herbert, 1994)

## 2.9. Conclusiones parciales

1. Desde el punto de vista operacional y económico de la planta cloro-sosa, la membrana constituye el elemento más importante en los electrolizadores, para mantener un correcto funcionamiento y estado de la misma se deben mantener un estricto control de los parámetros operacionales.
2. Los parámetros críticos que deben ser controlados, son la concentración de salmuera y pH del anolito ya que pequeñas variaciones en los rangos de control pueden perjudicar irreversiblemente a la membrana, causando aumentos de la presión y de la resistencia eléctrica.
3. Es importante, desde el punto de vista de la vida útil del catalizador y la minimización de las pérdidas, que la densidad de corriente en las superficies frontales de los electrodos sea tan uniforme como sea posible.
4. El mantenimiento debe ser función directa de la Confiabilidad de Operación de las líneas de producción del área de electrolisis buscando que los mismos operen no sólo con una elevada confiabilidad sino también dentro de sus parámetros de diseño con el fin de disponer de procesos productivos óptimos.

## Capítulo 3. Análisis jerárquico y aplicación de la estimación de vida útil al cálculo económico de la sección de Electrólisis.

### 3.1 Generalidades.

Este epígrafe tiene intención de describir los aspectos más importantes de la metodología de Proceso de Análisis Jerárquico, conocidos por sus siglas en inglés (AHP), haciendo énfasis de su aplicación en la jerarquización de activos que se desempeñan en el área de procesos de electrolisis con membrana de la Empresa Electroquímica de Sagua, en función de criterios asociados con la operación de los nuevos equipos y su gestión del mantenimiento.

### 3.2. Vida útil

Las empresas y en particular esta industria no puede establecerse la vida útil como una política contable, pues es muy poco probable que todos los activos lleguen a depreciarse en los mismos años de vida útil.

Lo adecuado es que la dirección de la industria y en particular la de mantenimiento, estime la vida útil de cada uno de los activos significativos que adquiere, con el fin de iniciar una depreciación que permita distribuir el importe depreciable entre los períodos en que se espera que el activo produzca beneficios económicos.

La estimación y monitoreo de la vida útil de los equipos es muy importante para el sostenimiento productivo de la industria de nueva tecnología.

#### **Desgaste físico esperado del equipo**

El desgaste físico esperado de los equipos, tiene que ver con la capacidad del activo para mantenerse productivo sin deteriorarse físicamente. En este aspecto se considera las cualidades de los materiales con los cuales el activo en este caso la sección de electrolisis está construido, la intensidad con la que será utilizado, el ambiente en el cual se pondrá en operación.

Este aspecto es una fuente de información para la dirección de la empresa en la toma de decisiones y planificación de sus planes de producción, logísticos, de mantenimiento, de capacitación y económicos. De acuerdo a los tipos de equipos los fabricantes dan posible vida útil o depreciación del activo, que les indicará las perspectivas de duración y de desgaste esperado, así como establecer su duración estimada. (Billinton, 2013)

Es necesario destacar que los equipos alcanzan el final de su vida útil, por diversas razones: porque se encuentran en mal estado (Desgaste físico), porque son inhábiles para la función que se pretende (obsolescencia por error de diseño o falta de adecuación a las condiciones de trabajo), porque no es posible abastecerse de repuestos (obsolescencia provocada por el fabricante, que ha descontinuado el modelo, porque directamente el fabricante ha desaparecido o por el bloque económico del cual Cuba es víctima hace más de 60 años) o porque ha habido avances tecnológicos que han puesto en el mercado equipos con mejores prestaciones o simplemente con un mejor rendimiento (obsolescencia tecnológica). El problema consiste, para cada equipo que compone la instalación, en determinar en qué periodo de tiempo sucederá esa obsolescencia. Una vez que un equipo es obsoleto, debe haber un plan para reemplazarlo, ya que la obsolescencia lleva implícito por un lado que no es rentable seguir explotándolo, y por otro, que ha perdido todo su valor.

Claro está que, si la sección de electrólisis aún no se ha montado y por consiguiente no se encuentra en funcionamiento, se remitirá a las recomendaciones del proveedor y los factores establecidos por diferentes organizaciones a nivel mundial en cuanto a vida útil, parámetros y elementos más críticos de la sección de electrólisis de la Electroquímica de Sagua.

### **Factores de Estimación**

**Algunas de las estimaciones a considerar son los siguientes:**

- **Los equipos mecánicos rotativos:** Con una operación y un mantenimiento adecuado suelen alcanzar el final de su vida útil tras 15 años de servicio.

Los principales problemas el mal estado que pueden presentar por degradación o desgaste físico no recuperable, falta de repuestos (que es el caso más habitual) o por menor rendimiento que los equipos más actualizados.

- **Los equipos estáticos:** Que no sufren grandes cambios de temperatura que se adaptan bien a las condiciones de trabajo y que han tenido una operación y un mantenimiento adecuado suelen alcanzar el final de su

vida útil tras 30 años de servicio. Su principal problema suele estar relacionado con la corrosión interna o externa.

- **Los equipos estáticos:** Relacionados con procesos de combustión o de intercambio de calor (intercambiadores) que se adapten bien a las condiciones de trabajo y que han tenido una operación y un mantenimiento adecuado suelen alcanzar el final de su vida útil tras 15 años de servicio. Sus problemas suelen estar relacionados con el ensuciamiento o taponamiento de tubos, los pinchazos, la corrosión y en general, el desgaste físico no recuperable.
- **Los equipos eléctricos:** De alta y media tensión que se adapten bien a las condiciones de trabajo y que han tenido una operación y un mantenimiento adecuado suelen alcanzar el final de su vida útil tras 30 años de servicio, a pesar de sufrir obsolescencia tecnológica.
- **Los equipos electrónicos:** Relacionados con la instrumentación o con el control, que se adapten bien a las condiciones de trabajo y que han tenido una operación y un mantenimiento adecuado suelen alcanzar el final de su vida útil más temprano, en torno a los 10 años de servicio.
- **Los equipos informáticos:** Apenas alcanzan 5 años de servicio, y se sustituyen por obsolescencia tecnológica.

Como se puede apreciar siempre se plantean los términos “que se adapten bien a las condiciones de trabajo y que han tenido una operación y un mantenimiento adecuado”, ya que sin esto la vida útil del equipo no logra la planteada en estos factores estimados

De forma muy general sujeto a muchas excepciones y matices, puede afirmarse que una planta industrial que no tenga errores graves de diseño y que haya estado operada y mantenida de forma adecuada requiere cada 10 años de una inversión del entorno del 10% del coste inicial actualizado (coste de reposición actualizado de los equipos que la componen) para reemplazar los equipos que han quedado obsoletos. Puede invertirse ese 10% cada 10 años, un 5% cada 5 años, o cualquier cifra y periodo equivalente que conserve esa relación. Esta cantidad puede verse aumentada si hay errores de diseño (con lo que habrá que

invertir la cantidad necesaria para corregir dichos errores), que la operación no haya sido suficientemente cuidadosa o que la política de mantenimiento haya sido inadecuada, por lo que los equipos pueden encontrarse en un estado peor que el que corresponde a su edad. En todos estos casos hay que añadir cantidades adicionales, que pueden llegar incluso a tener que invertir hasta el 20% cada 10 años.(Camarasa, 1994)

### **3.3. Análisis jerárquico**

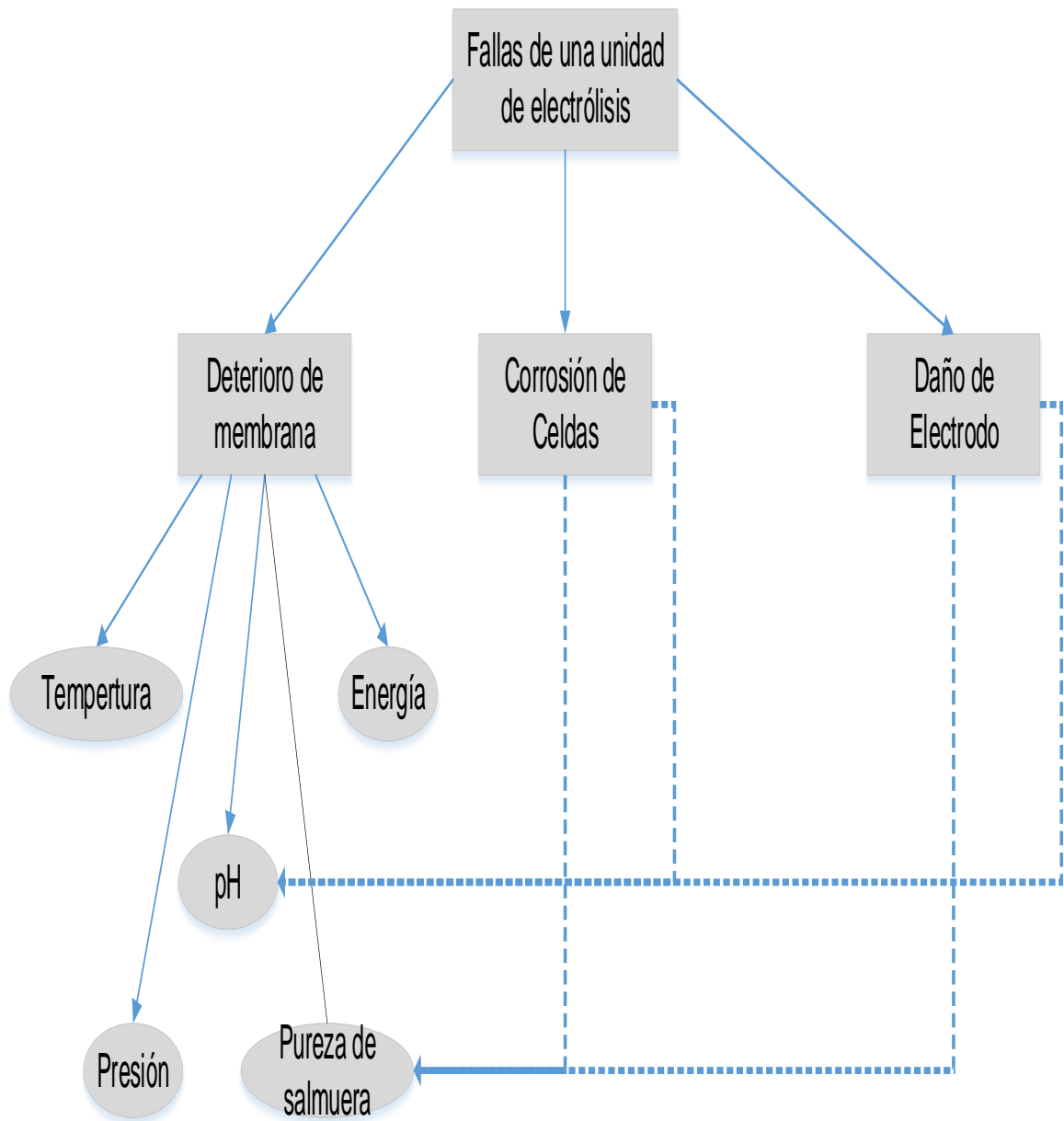
El análisis jerárquico para priorizar sistemas y optimizar el proceso de toma de decisiones relacionadas con el mantenimiento de estos sistemas, en otras palabras, dentro del proceso de gestión del mantenimiento, se tienen que tomar decisiones que permitan orientar los recursos financieros, humanos y tecnológicos, con el fin de poder desarrollar planes eficientes de mantenimiento. Para la realización del análisis jerárquico es necesario primeramente tener un criterio de criticidad en este caso dependiendo de los parámetros críticos que afectan la operacionalidad de la sección de Electrólisis.

Parámetros críticos que condicionan apariciones de fallos en el electrolizador (Membrana, Celdas, electrodo).

1. Temperatura
2. Energía
3. Presión
4. pH
5. Pureza de la salmuera

Las técnicas de análisis de criticidad son herramientas que permiten identificar y jerarquizar por su importancia los activos de una instalación sobre los cuales vale la pena dirigir recursos (humanos, económicos y tecnológicos). En otras palabras, el proceso de análisis de criticidad ayuda a determinar la importancia y las consecuencias de los eventos potenciales de fallos de los sistemas de producción dentro del contexto operacional en el cual se desempeñan.

En la siguiente figura se muestra un esquema de jerarquización



**Figura No 8** árbol de fallas

**Fuente:** Elaboración propia

La figura No 8 el autor trata de mostrar de forma gráfica donde repercuten y ocurren las principales fallas en un electrolizador, se aprecia que el elemento más afectado por los parámetros críticos de operación es la membrana que permite el paso selectivo de los iones sodio, donde todos inciden en ella negativamente.

Por lo planteado anteriormente podemos decir que la membrana es el elemento más importante dentro del electrolizador dada su función y el alto costo.

Tabla No 2 Prioridad de equipos

Equipo	Prioridad
Membrana	1
Celda	2
Electrodo	3

Fuente: Elaboración propia:

Tabla No 3 Orden de prioridad según los parámetros críticos

Parámetros críticos	Prioridad
Temperatura	1;2
pH	1;2;3
Presión	1
energía	2
Pureza de la salmuera	1

Fuente: Elaboración propia

Las principales afectaciones en la membrana pueden aparecer a muy corto plazo de tiempo (dígase días, meses, años) en dependencia del control de las operaciones y la variación de los parámetros críticos. Los fabricantes y proveedores de membranas a nivel mundial establecen la vida útil de la misma hasta 4 años.

Los otros dos elementos, celdas electrolíticas y electrodos son afectados principalmente por la pureza de la salmuera a procesar dado a los posibles iones como los iones bromuro que puede contener este si no es bien tratada y el pH que condiciona la formación de precipitados.

Las fallas ocasionadas por los parámetros críticos anteriormente mencionados se encuentran en el capítulo 2 bien definido tanto el tipo de afectación que ocasionan como también los valores permisibles para los mismos.

### 3.3 Pasos a seguir para la realización de un plan de mantenimiento para la sección de electrólisis.

Como se pudo apreciar en el epígrafe anterior, en esta sección de electrólisis es de suma importancia prestarle una mayor atención a los electrolizadores, tanto por la función que realizan así como también por tener el elemento más crítico por lo que se debe establecer un plan de mantenimiento, donde se tengan en cuenta todo los equipos prestándole una mayor atención a los electrolizadores.

La determinación de la frecuencia de las actividades de mantenimiento constituye unas de las problemáticas comunes en la planificación del mantenimiento de equipos. Cuando se crea un plan, entre otros aspectos esenciales, se requiere la determinación de las tareas y sus correspondientes frecuencias de ejecución.

Estas tareas pueden ser de naturaleza preventiva: restauraciones o sustituciones cíclicas, predictivas o según condición, búsqueda de fallos y mejorativas. Encierran como objetivo, el concepto de anticiparse al fallo, interfiriendo los procesos de degradación y destrucción que sufren los equipos en funcionamiento. (DÍAZ, 2002)

Para asignar al plan una frecuencia apropiada se debe tener en cuenta 6 criterios de gran importancia.

1. Criterio contractual (documentos obligatorios en general)
2. Criterios del fabricante
3. Criterio analítico estadístico (técnicas de análisis y modelos probabilísticos de fallo.
4. Criterio basado en la experiencia (de expertos)
5. Criterio de evaluación de la condición (resultado de diagnóstico)
6. Criterio de la información del activo no contextualizado (información externa, bases de dato ajenas) (Sexto, 2017)

El establecimiento de un plan de mantenimiento es muy importante pues de él depende la exactitud del proceso productivo.

Además debemos tener en cuenta el ciclo de vida de un activo y optimizar el costo del mismo.

## . Etapas del ciclo de vida

1. Diseño y construcción
2. Selección e instalación
3. Operación
4. Reacondicionamiento
5. Reciclaje

Las dos primeras ayudan a identificar y valorar la mantenibilidad antes de la puesta en marcha del activo físico. En la siguiente etapa de puesta en marcha es donde la gestión de la función mantenimiento se desarrolla durante el resto del ciclo de vida del activo físico, de aquí la importancia de una estrategia adecuada del mantenimiento acorde al tipo de negocio y entorno. Todo esto con un enfoque técnico, económico y social optimizando el costo del ciclo de vida como se dijo anteriormente.

### **3.4 Análisis económico**

Sobre los costos de mantenimiento, se hablará más adelante. Los costos variables (tratamiento de la sal, reactivos, reactivación de los ánodos) son similares en las tres tecnologías mencionadas en los capítulos anteriores.

En este epígrafe se hará una atrevida estimación del costo de la sección de electrólisis, se plantea atrevida ya que en la actualidad aún se desconoce hasta dónde puede llegar esta cifra, por lo que tomando datos referenciados por el personal de la propia inversión se tendrán en cuenta el costo de los equipos de mayor precio de adquisición e importancia en la sección de electrólisis y el porcentaje que representa esta para un costo total de la inversión de \$160.000.000 millones de pesos convertibles (USD).

Se considera una estimación pues para que sea un análisis profundo se deben tener en cuenta el aspecto energético que es allí donde entra el consumo de corriente diario según la capacidad de producción que este caso es de 40 t/día y hasta que no se realice la puesta en marcha y se establezca la producción, la dirección de la industria no realizará el “Diagnóstico Energético”, para conocer el porcentaje de optimización de la nueva tecnología instalada. (Morales-Zamora, 2017)

Según referencias de los proveedores se plantea:

La principal diferencia entre los tres procesos se da en el consumo de energía.

Con la finalidad de comparar el consumo de energía eléctrica para producir cloro gaseoso y soda cáustica al 50 % se considera que 1 t de vapor de agua equivale a 400 Kw. h de energía eléctrica.

De la tabla 4 se observa el consumo de energía eléctrica del proceso de membrana. El costo de energía eléctrica varía drásticamente de región a región dependiendo de su origen.

Tabla No.4. Consumo de energía para producir 1 t C<sub>2</sub> + 1.13 t NaOH (100%)  
Concentración de la soda: 50%

<b>Ltem</b>	<b>Membrana</b>
Energía para electrólisis (Kw.h)	2200-2600
Equivalente de vapor (kW.h)	200-400
Total (kW.h)	2400-3000
Costos de energía(%) con respecto a la de mercurio y diafragma	<b>78%</b>

**Fuente:** Elaboración propia

Aunque se puede decir que es de suma importancia tener un conocimiento estimado de en cuanto incurrieron los gastos de esta sección, para poder estimar las pérdidas en caso de rotura de un equipo.

Equipos escogidos en la sección

- ✓ 1Bomba de anolito
- ✓ 1 Bomba de catolito
- ✓ 4 Intercambiadores de calor
- ✓ 2 Electrolizadores
- ✓ 1Tanque de anolito
- ✓ 1Tanque de catolito
- ✓ 1Tanque elevado de salmuera ultrapura

Los costos de cada uno de los equipos fueron extraídos del Peters & Timmerhaus - Plant Design and Economics (Timmerhaus, 1991), y corregidos con el índice de costo actual.

**Tabla No 5** Costo de los equipos analizados en la sección

Equipos	costo para la unidad	Costo total
4 Intercambiadores de Calor	6828.01	27.312,04
2 Bomba	3414	6828
Tanque de anolito	5519.3	5519
Tanque de catolito	4552	4552
Tanque de salmuera ultrapura	5121	5121
2 Electrolizadores	500000	1000000
Costo estimado de la sección es de 1049332.04 (USD)..		

**Fuente:** Elaboración propia

Como se puede apreciar es un costo elevado el que tiene la sección de electrólisis, sí tenemos en cuenta los componentes que abordaron anteriormente el costo podría aumentar a más de un millón de USD.

Si tomamos el criterio abordado anteriormente para los gastos en los cuales se incurren los mantenimientos, tenemos que estos representan de un 10% en 10 años de operación y de un 5% en 5 años.

Tomando que la misma fuera en 5 años de operación, los gastos en mantenimiento serían de 5246.65 USD

#### Conclusiones parciales

1. Se pudo apreciar que la sección de electrólisis es sumamente costosa y además se determinó los gastos de mantenimiento en los cuales se incurrirá en un período de 5 años.

## Conclusiones

1. La realización del estudio del arte sobre las tecnologías existentes para la industria de cloro-sosa demostró que existen tres tecnologías muy utilizadas mundialmente, la tecnología con mercurio, de diafragma y la de membrana siendo esta última la más utilizada en la actualidad.
2. En la comparación que se llevó a cabo entre las tres tecnologías existentes teniendo en cuenta diferentes aspectos como fueron el consumo energético, la concentración final de hidróxido de sodio, la calidad de la salmuera, la calidad de la sosa y los requerimientos tecnológicos, demostró que a pesar que la tecnología con membrana no es factible en mucho de estos aspectos quedando un poco rezagada dada las estrictas exigencias de calidad de las materias primas entre otros, es la más utilizada por su gran compatibilidad con el medio ambiente.
3. Se concluyó que la tecnología con membrana es la más amigable con el medio ambiente y es una de las mejores opciones para cumplir la rigurosas reglamentaciones sobre el cuidado del mismo.
4. Se determinó que los parámetros críticos que influyen con mayor impacto en la ocurrencia de fallos en los electrolizadores son: la temperatura, la calidad de la salmuera, la densidad de corriente o energía, la presión y el pH.
5. La estimación del costo de la sección de electrólisis reflejó que la misma está valorada por más 1049332.04 USD y un gasto en el mantenimiento de 5246.65 USD por un período de 5 años.

## Recomendaciones

- ✓ Realizar una investigación más profunda que permita mejorar el desempeño de los electrolizadores que conforman la sala de celdas con respecto a la carga de corriente requerida según la especificada por diseño, evaluando cada uno de los componentes que integran el cuerpo del electrolizador y al mismo tiempo los factores que influyen en el proceso de producción de cloro, de forma tal que se podrá mejorar la confiabilidad e integridad del sistema de electrolizadores, y al mismo tiempo se buscará la mejora en el aumento de la carga promedio de corriente requerida por dicho sistema.
- ✓ Capacitar a los operarios de la sección para que tengan conocimiento de la importancia de los parámetros de operación la misma tanto como para la preservación del equipo como para la calidad y flujo productivo.
- ✓ Hacer un estudio económico más detallado de la sección de electrólisis con vistas a disminuir los costos operacionales, de mantenimiento y mejorar la rentabilidad de la nueva planta de cloro y sosa.

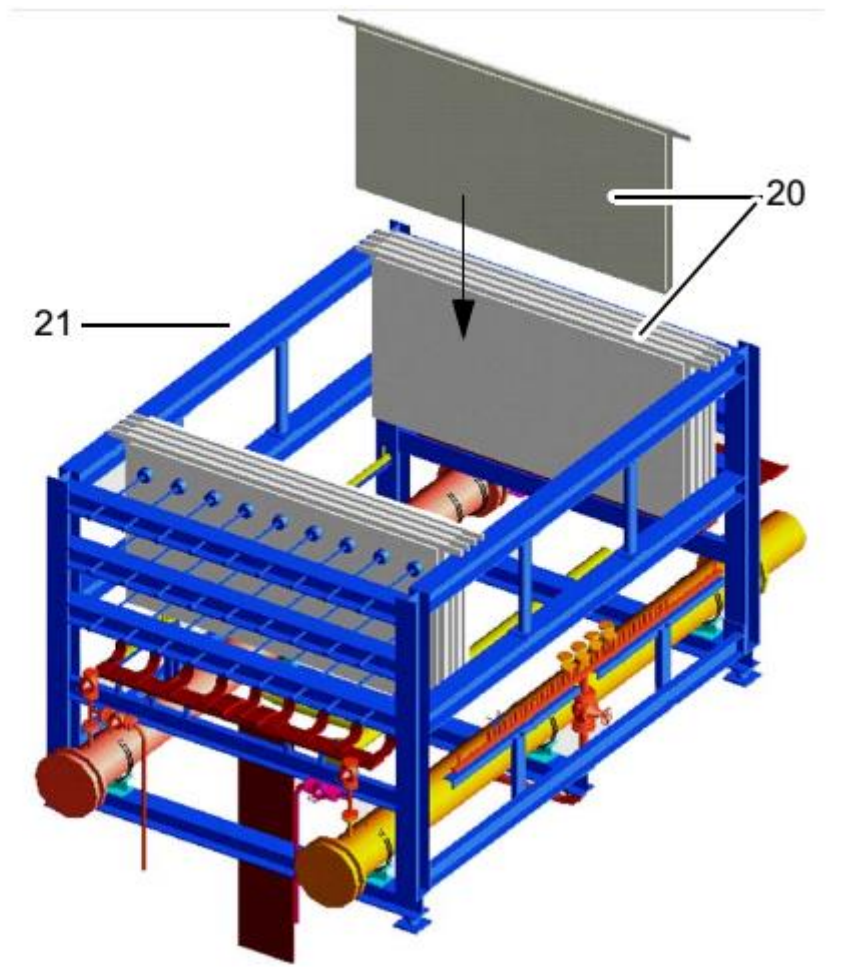
## Bibliografía

1. 60300-1, E.-A.-E. 2014. Gestión de la Confiabilidad. Parte 1: Directrices para su gestión y aplicación. Madrid: Cenelec.
2. AMERICA, D. O. D. U. S. O. 2005. DoD Guide for achieving Reliability, Availability, and Maintainability. "Systems Engineering for Mission Success". .
3. ANDRES, P. B., MANFRED Y TÜRKE, WOLFGANG. 1988. *Junta para bastidores de electrodos de un baño de electrólisis de membrana*.
4. ARA, L. J. G. 2002. El agua, el cloro y los seres vivos-El agua potable
5. BENITO, S. 2010. Evaluación experimental de NF y ED para la revalorización de salmuera procedente de OI en la industria cloro-álcali.
6. BILLINTON, P. D. M. F.-F. F. A. R. 2013. A Comprehensive Scheme for Reliability Centered Maintenance in Power Distribution Systems-Part I: Methodology.
7. BURGESS, A. A. A. B., D.J. 2001. *Application of life cycle assessment to chemical processes*
8. CAMARASA, A. E. 1994. *CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE PLANTAS QUIMICAS MULTIPRODUCTO DE PROCESO DISCONTINUO*. ESCOLA TÈCNICA SUPERIOR D'ENGINYERS INDUSTRIALS DE BARCELONA (UPC).
9. CASTNER-KELLNER 1892. The Cortner Kellenr process is a method of electrolysis and a problem with the invention of the mercury cell and was granted a U.S. patent. *Dictionary of natural process industry*. 1era ed.
10. CHLOR, E. 2011. *Safety initiative was launched, following stagnating and of incident reports. Number of process incidents*. [Online].
11. DÍAZ, M. J. M. 2002. ELEMENTOS CRÍTICOS DE MANEJO DE RIESGO EN LOS PROCESOS DE GERENCIA DE PROYECTOS.
12. DIONICIO PADILLA, E. 2013. APLICACIONES DE LOS ACEROS INOXIDABLES. 2013, 2, 12.
13. ERCROS 2017. DECLARACIÓN MEDIOAMBIENTAL SISTEMA DE ECOGESTIÓN Y ECOAUDITORIA (EMAS).
14. ESPINOSA, F. F., SALINAS, G. E., & LEIVA, P. P 2011. Jerarquización del Reemplazo de Equipos Productivos de Acuerdo a su Nivel de Cumplimiento de los Objetivos de la Empresa. Información Tecnológica. Vol. 22
15. ESQUIVEL, S. S. T. E. M. 2014. El desarrollo industrial y su impacto en el medio ambiente. *Revista Cubana de Higiene y Epidemiología*. , 52. No.3, 357-363.
16. FERRÁN, P. C. 2016. Análisis de alternativas para la utilización del cloro y sus derivados en la producción de coagulantes.
17. GILLES, B. D. C. V. M. C. T. 2012. *Optimización de la eficiencia y la detección de daños de las células de electrólisis*.
18. HERBERT, K. B. E. F. R. 1994. *Producción electrolítica de cloro y sosa cáustica*.
19. IBÉRICA, S. 2011. La química Solvay se vuelca en países emergentes.
20. JORGE LOAYZA-PÉREZ, M. S.-M. 2009. Gestión integral de residuos químicos generados en actividades industriales. 23.
21. LÁREZ, A. 2017. Ingeniería de Mantenimiento: Análisis de Criticidad (Parte 1).
22. LORA, C. V. 2015. EVALUACIÓN DE UNA PLANTA PETROQUÍMICA PARA LA PRODUCCIÓN DE RESINAS DE POLICLORURO DE VINILO (PVC) A PARTIR DEL GAS NATURAL DE CAMISEA EN EL SUR DEL PERÚ.
23. MACHADO, I. R. S. 2003. Cambio tecnológico en industria química cubana: criterio económico y ambiental.
24. MANAGEMENT, E. P. 2005. Ciclo de vida de un producto o servicio.
25. MARLÉN MORALES ZAMORA; , E. G. S. Y. C. S. J. P. G. V. K. 2009. METODOLOGÍA PARA LA RECONVERSIÓN EN LAS INSTALACIONES EN LA INDUSTRIA DE PROCESOS

- CONSIDERANDO LA INCORPORACIÓN DE LA PRODUCCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES.  
*TECNOLOGÍA QUÍMICA Edición Especial*, 99-106.
26. MÁRQUEZ, C. P. M. A. C. 2012. Técnicas de Ingeniería de Mantenimiento y Fiabilidad aplicadas en el proceso de Gestión de Activos. Nota técnica 5: Métodos de Análisis de Criticidad y Jerarquización de Activos. *Asesoría Integral en Ingeniería de Confiabilidad*, 5.
  27. MAZORRA, G. Y. 2008. Vigilancia y determinación de brechas Tecnológicas para el proceso inversionista de la asimilación de tecnologías en la industria del cloro y sus derivados de la Región Central de Cuba
  28. MESA GRAJALES, D. H. O. S., YESID; PINZÓN, MANUEL 2006. La confiabilidad, la disponibilidad y la mantenibilidad, disciplinas modernas aplicadas al mantenimiento. *Scientia Et Technica*, XII, 155-160.
  29. MONTAÑO-ARANGO, H. H.-L. H. R.-G. J. R. C.-A. O. 2017. Determinación de Estrategias de Producción y Reemplazo a través de un Modelo de Simulación. *Conciencia Tecnológica*, núm. 53.
  30. MORALES-ZAMORA, M. G.-C. Y. M.-M. Y. A.-C. J. P.-G. M. 2017. Metodología para la optimización de la integración de procesos en esquemas de biorefinería bajo incertidumbre *Tecnología Química*, vol. XXXVII, No.1, 144-158.
  31. MYSLIDE 2009. Análisis-del-desempeño-de-los-electrolizadores-de-la-planta-cloro-soda.
  32. OTÁROLA, A. A. V. 2017. *Propuesta de Modelo de Gestión de Mantenimiento para Industrias MAFAM S.A.*. Escuela de Ingeniería Electromecánica.
  33. PEÑA LAURENCIO, M. D. C. 2018. *Detección de problemas ambientales generados en el área del proceso de una empresa química mediante la Cédula de Operación Anual.*, Universidad Autónoma del Estado de México.
  34. PINZÓN, D. H. M. G. Y. O. S. M. 2006. LA CONFIABILIDAD, LA DISPONIBILIDAD Y LA MANTENIBILIDAD, DISCIPLINAS MODERNAS APLICADAS AL MANTENIMIENTO.
  35. POZOS, M. P. A. M. F. L. D. 2016. Importancia y análisis del desarrollo empresarial *Pensamiento & Gestión*, 40.
  36. ROSARIO FRANCIA, S. & YÁCONO LLANOS, J. C. 2012. MATERIALES: LA CORROSIÓN, SU TRADICIÓN Y ALCANCES. 2012, 6, 7.
  37. SÁNCHEZ - RODRÍGUEZ, Á. P. 2010. La gestión de los activos físicos en la función mantenimiento. *Ingeniería Mecánica*, 13, 72-78.
  38. SEXTO, L. F. 2017. ¿Cómo determinar la frecuencia de mantenimiento?. Seis criterios Técnicos de Decisión. *Radical-Management*.
  39. THYSSENKRUPP 2016. Manual de instrucciones, celdas.
  40. TIMMERHAUS, P. 1991. - *Plant Design and Economics*.
  41. TOLEDO, E. G. S. J. E. M. V. D. N. C. 2017. LA GESTIÓN TECNOLÓGICA EN LA INDUSTRIA DE PROCESOS QUÍMICOS: UN PROBLEMA SOCIAL DE LA CIENCIA Y LA TECNOLOGÍA. In: UNIVERSITARIA, E. (ed.) *APLICACIONES DE LA GESTIÓN DE CIENCIA E INNOVACIÓN EN LA INDUSTRIA QUÍMICA Y FERMENTATIVA*. 1ra Edición ed.
  42. ZAMORA, N. G. S. E. S. L. S. M. M. 2007. **(CLOROSOSA)** APLICACIÓN DEL ANÁLISIS DE PROCESO EN LA ASIMILACIÓN DE NUEVAS TECNOLOGÍAS PARA LA MODERNIZACIÓN EN EL CASO DE ALTO DETERIORO DEL ESTADO TÉCNICO DE LA INSTALACIÓN. *Tecnología Química*, vol. XXVII, núm. 1, pp. 5-9.

## Anexos

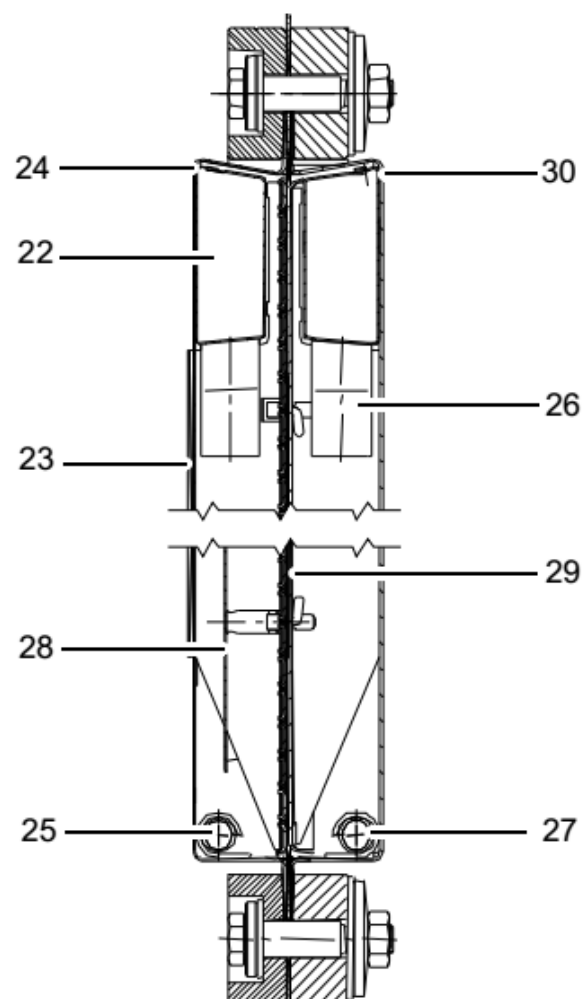
### Anexo 1. **Electrolizador**



20-Elementos individuales

21-Bastidor de celdas

Anexo 2.Elemento individual



- 22 Canal de recogida
- 23 Banda de contacto
- 24 Media carcasa anódica
- 25 Tubería de alimentación de salmuera ultrapura
- 26 Descarga
- 27 Tubería de alimentación de sosa cáustica
- 28 Placa descendente
- 29 Membrana
- 30 Media carcasa catódica

Anexo 3. Las principales características típicas de las diferentes tecnologías de electrólisis

Criterios	Mercurio	Diafragma	Membrana
Ánodo	El recubrimiento RuO <sub>2</sub> + TiO <sub>2</sub> en sustrato de titanio	El recubrimiento RuO <sub>2</sub> + TiO <sub>2</sub> + SnO <sub>2</sub> en sustrato de titanio	RuO <sub>2</sub> + IrO <sub>2</sub> + TiO <sub>2</sub> el recubrimiento en sustrato de titanio
Cátodo	Mercurio	Acero (o el acero revestido de activó níquel)	El níquel revestido de alto el área basado en níqueles o los nobles recubrimientos basados en metales
Separador	Ninguno	Asbesto, modificado en polímero.	La membrana de intercambio de iones
Consumo Energético (Kwh/t Cl <sub>2</sub> )	3100	2300	2700
Voltaje de celda	3.15–4.80 V	2.90–3.60 V	2.35–4.00 V
Densidad de Corriente / A cm <sup>2</sup>	1.0	0.2	0.4
Temperatura	entrada: 50–75 °C salida: 80–90 °C	NI	NI
pH	2–5	2.5–3.5	2–4
Producto cátodo	amalgama sódica (Na-Hgx)	10–12 wt-% NaOH y H	30–33 wt-% NaOH y H <sub>2</sub>
Descomposición del producto	50 wt-% NaOH y H <sub>2</sub>	No necesita descomposición	No necesita descomposición
Producto evaporado	No necesita evaporación	50 wt-% NaOH	50 wt-% NaOH
La calidad de soda cáustica (50 wt-% NaOH)	Alta NaCl: ~ 50 mg/kg NaClO <sub>3</sub> : ~ 5 mg/kg Hg: ~ 0.1 mg/kg	Alto contenido de cloruros NaCl: ~ 10 000 mg/kg (15 000–17 000 mg/kg antes de la concentración) NaClO <sub>3</sub> : ~ 1 000 mg/kg (400–500 mg/kg antes la concentración)	Alta NaCl: ~ 50 mg/kg NaClO <sub>3</sub> : ≤ 10–50 mg/kg
Pureza del Cl <sub>2</sub> / %	99.2%	98%	99.3% H <sub>2</sub> : 0.03–0.3 vol-%
Pureza del H <sub>2</sub> / %	99.9%	99.9%	99.9%
O <sub>2</sub> en Cloro / %	0.1	1-2	0.3
Cl- en NaOH al 50 %	0.003	1-1.2	0.005
Concentración final De la NaOH. (%)	50	12	30-32
Purificación de Salmuera	Menos	mas	Estricta
Producción de Una celda /Ton NaOH/año	5000	1000	100
Espacio Para una planta de 10 <sup>5</sup> Ton	3000	5300	2700
Consumo de energía por Ton/año de NaOH a) Solo Electrolisis	3150	2550	2400
b) + Evaporación NaOH 50%	3150	3260	2520
Requerimientos tecnológicos	Alto costo del Mercurio	Cambio diafragma Cada 2 años	Muy alto costo membrana. Cambio membrana <b>Cada 4-5 años</b>

NB: NI = No proveyó ninguna información.

Fuente: Propia del autor

Anexo 4 Datos técnicos de la electrólisis

Parámetro	Valor
Capacidad	40 t/día de NaOH 100 %
Celda tipo membrana	UHDE Bipolar
Modelo	BM 2.7v4b (generación IV)
Nº de electrolizadores	2
Nº de elementos individuales por electrolizador	40
Nº de elementos individuales	80
Tipo de membrana	Alta prestación
Área activa de la membrana	2.72 m <sup>2</sup>
Material del ánodo	Titanio
Tipo de electrodo	Placa
Recubrimiento del ánodo	Recubrimiento con metal noble
Material de cátodo	Níquel
Tipo de electrodo	Malla
Recubrimiento del cátodo	Recubrimiento con metal noble
Diseño del electrolizador	Sistema de elementos individuales

Anexo 6 Parámetros de la sosa cáustica para el primer arranque.

Parámetro	Valor actual
NaOH	25 - 32 % en peso.
Metales pesados	máx. 0.2 ppm peso
Fe	máx. 0.5 ppm peso
NaCl	máx. 50 ppm peso
Hg	máx. 0.1 ppm peso
SiO <sub>2</sub>	máx. 3 ppm peso

Anexo 7. Membrana para la electrólisis de salmuera.

i [kA/electrolizador/ m <sup>2</sup> ]	c NaCl salida de electrolizador [g/l]		peso NaOH salida de electrolizador [% en peso]		Temperatura salida de electrolizador [°C]	
	mín.	máx.	mín.	máx.	mín.	máx.
i < 2 <sup>a</sup>	190	230	30	33	80	82
2 < i < 3	190	230	30	33	80	84
3 < i < 4	190	220	30	33	82	86
4 < i < 5	190	220	30	33	84	88
5 < i < 6	190	220	30	33	86	90

Anexo 8. Valores para la operación normal –NaOH 40 elementos individuales.

	Conc. de NaCl de alimentación de salmuera ultrapura	Caudal de salmuera al electrolizador	Adición de agua	Caudal de sosa cáustica al electrolizador
Llenado	230-250	5,0	1,2	3,8
Circulación fría después del llenado	250-270	5,0	0,9	5,0
Calentamiento:	250-270	5,0	0,9	5,0
Circulación caliente a purga libre de cloro	300-310	5,0	-	5,0
Circulación fría	250-270	5,0	0,9	5,0
Refrigeración para la circulación fría	250-270	5,0	1,2	5,0
Refrigeración para el drenaje	230-250	5,0	1,2	5,0
<b>Arranque</b> < 4 kA	300-310	2,2	-	5,0
<b>Operación</b>			-	