

UNIVERSIDAD DE CHILE FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA, BIOTECNOLOGÍA Y MATERIALES

EVALUAR LA APLICACIÓN DE LA ELECTROCOAGULACIÓN COMO TRATAMIENTO DE SODA GASTADA, GENERADA EN LA INDUSTRIA PETROLERA, A ESCALA INDUSTRIAL

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERA CIVIL QUÍMICA

CATALINA DEL CARMEN ALCARRUZ OLIVOS

PROFESOR GUÍA: FELIPE DÍAZ ALVARADO

MIEMBROS DE LA COMISIÓN: FRANCISCO GRACIA CAROCA FELIPE NORAMBUENA SOLÍS

Este trabajo ha sido financiado por: VOLTA

SANTIAGO DE CHILE 2023 RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERA CIVIL QUÍMICA POR: CATALINA DEL CARMEN ALCARRUZ OLIVOS FECHA: 2023 PROF. GUÍA: FELIPE ANDRÉS DÍAZ ALVARADO

EVALUAR LA APLICACIÓN DE LA ELECTROCOAGULACIÓN COMO TRATAMIENTO DE SODA GASTADA, GENERADA EN LA INDUSTRIA PETROLERA, A ESCALA INDUSTRIAL

La generación de Residuos Industriales Peligrosos (RILes) ha llevado a explorar opciones para su tratamiento seguro y manejo adecuado. En Chile, ENAP es una de las empresas que produce este tipo de residuos, en particular, soda agotada, un subproducto de los procesos de lavado cáustico y endulzamiento, sin embargo, la capacidad de ENAP para tratar este residuo se ha visto superada. En respuesta a este desafío, VOLTA ha adoptado la visión de transformar estos residuos a su máximo potencial, y ha realizado investigaciones que respaldan el uso de la tecnología de electrocoagulación para la recuperación de la soda cáustica. Este es un proceso electroquímico, donde el ánodo es actúa como agente coagulante agrupando compuestos que sedimentan o flotan a la superficie, limpiando el fluido.

El presente estudio tiene como objetivo evaluar la viabilidad de la electrocoagulación como tratamiento para la soda agotada a nivel industrial, a partir de residuos generados por ENAP. Se llevaron a cabo tres etapas de investigación. En la primera etapa, se realizaron experimentos de EC en un laboratorio de 750 ml con 3 pares de electrodos, con una corriente de 5 A durante 105 minutos. En estos experimentos, se controlaron dos variables: la concentración de sulfuros y el desgaste de los electrodos. Los resultados confirmaron la efectiva remoción de los sulfuros de la soda agotada y se concluyó que los ánodos solo pueden ser utilizados en 6 lotes consecutivos. Después del sexto lote, pierden el 20 % de su masa y comienzan a perder superficie, lo que compromete el proceso.

La segunda etapa de este estudio consistió en escalar el proceso utilizando herramientas matemáticas para extrapolar todas las características de la electrocoagulación a un volumen de $12 m^3$, abarcando similitud geométrica, hidrodinámica y de transferencia de masa. La similitud geométrica se encuentra en bibliografía y se considera adecuada para este proceso. Para la similitud hidrodinámica, se exploraron parámetros que describieran el comportamiento del fluido y se estimó la velocidad de este asumiendo que su movimiento se debe a las burbujas generadas en el proceso, sin embargo, esta estimación puede subestimar la velocidad del fluido y su régimen. A pesar de esto, se considera que el enfoque de cálculo es adecuado y debería ser considerado en otras investigaciones. La transferencia de masa se modeló para seis lotes consecutivos, y se escaló este modelo para aceptar $12 m^3$. Los resultados fueron satisfactorios, aunque la curva modelada no se adaptó de manera precisa a los datos experimentales. No obstante, es aceptable para predicciones y se recomienda seguir trabajándolo.

En la tercera y última etapa de este estudio, se llevó a cabo una evaluación económica utilizando los indicadores CAPEX y OPEX, y se concluyó con un flujo de caja. Los valores del CAPEX y OPEX mostraron cifras elevadas, de 3.4 MUSD/año y 12 MUSD/año, respectivamente. Sin embargo, el flujo de caja resultó en números negativos incluso al proyectarlo por 10 años. Esto lleva a la conclusión de que el proyecto no es rentable y no debería ser considerado como una inversión viable. En este sentido, se plantea la opción de reevaluar el proyecto.

Sé que me hubieras acompañado, como siempre

Gordito

Tabla de Contenido

| 1. | Intr | roducción | 1 |
|----|---------------------------------------|---|------------|
| | 1.1. | Antecedentes del Proyecto | 2 |
| | | 1.1.1. Caso ENAP | 2 |
| | 1.2. | Objetivos y Limitaciones | 3 |
| | | 1.2.1. Objetivo General | 3 |
| | | 1.2.2. Objetivos Específicos | 3 |
| າ | Mai | rco Toórico | 1 |
| 2. | 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 | Soda Arotada | - 1 |
| | 2.1. | Floetroeogulación | 4 |
| | 2.2. | 2.2.1 Teoría de la electrocoografición | ี 5 |
| | | 2.2.1. Teoria de la electrocoaguiación | 0 7 |
| | | 2.2.2. Factores relevantes en la EC | (|
| 3. | Esta | ado del Arte | 9 |
| | 3.1. | Tratamientos de Soda Agotada | 9 |
| | 3.2. | Aplicaciones de la Electrocoagulación | 10 |
| | 3.3. | Desgaste de Electrodos | 12 |
| | 3.4. | Escalamiento | 14 |
| | 3.5. | Evaluación Económica | 15 |
| 4. | Des | gaste de Electrodos | 7 |
| | <u>1</u> 1 | Metodología para Desgaste de Electrodos | 17 |
| | 1.1. A 2 | Resultados del Desgaste de Electrodos | 21 |
| | 1.4. | 4.2.1 Consume de Ácide Sulfúrice |)1 |
| | | 4.2.1. Consumo de Acido Sulfuros | 51 21 |
| | | 4.2.2. Concentration de Sundros | 52)う |
| | | 4.2.4 Sode Degultante | 12 19 |
| | | 4.2.4. Soua Resultante | 20 24 |
| | 4.9 | 4.2.5. Desgaste de Electrodos | 24 27 |
| | 4.3. | Discusiones de Desgaste de Electrodos | 27 |
| 5. | Esca | alamiento de Unidades de Laboratorio | 29 |
| | 5.1. | Metodología para Escalamiento | 29 |
| | 5.2. | Resultados del Escalamiento | 32 |
| | 5.3. | Discusiones de Escalamiento | 34 |
| 6. | Eva | luación Económica | 86 |
| 0. | 61 | Metodología para Evaluación Económica | 36 |
| | 6.2 | Resultados de Evaluación Económica | ,0 37 |
| | 0.2. | |)(|

| | 6.3. | Discusiones de Evaluación Económica | 40 | | | |
|--------------|------------------------------------|--|-----------------|--|--|--|
| 7. | Con | clusiones | 42 | | | |
| Bi | bliog | grafía | 44 | | | |
| Ar | iexo | A. Registro Fotográfico | 48 | | | |
| | A.1. | Montaje Experimental | 48 | | | |
| | A.2. | Presencia de Burbujas | 49 | | | |
| | A.3. | Decantación de Muestras | 50 | | | |
| | A.4. | Desgaste de Electrodos | 50 | | | |
| | | A.4.1. Experiencia 1 | 50 | | | |
| | | A.4.2. Experiencia 2 | 51 | | | |
| | | A.4.3. Experiencia 3 | 52 | | | |
| Ar | iexo | B. Resultados Experimentales | 54 | | | |
| | B.1. | Dilución de Muestras | 54 | | | |
| | B.2. | Concentración de Sulfuros | 55 | | | |
| | B.3. | Decantación de Muestras | 59 | | | |
| | B.4. | Consumo de Ácido Sulfúrico | 60 | | | |
| | B.5. | Pesaje de Electrodos | 61 | | | |
| Ar | iexo | C. Memoria de Cálculo | 67 | | | |
| | C.1. | Escalamiento | 67 | | | |
| | 0.11 | C.1.1. Similitud Hidrodinámica | 67 | | | |
| | C_{2} | Evaluación Económica | 69 | | | |
| | 0.2. | C 2 1 Cotización de Equipos | 69 | | | |
| | | C 2 2 Estimación CEPCI | 60 | | | |
| | | C.2.3. Costos Escalados | 70 | | | |
| | | C.2.4 Depreciación Valor Libro y Valor Beventa | 71 | | | |
| | | C 2.5 CAPEX | 71 | | | |
| | | C 2.6 Dotación | 72 | | | |
| | | C.2.7 Consumos | $\frac{12}{72}$ | | | |
| | | C 2.71 Consumbles y Beactives | 72 | | | |
| | | C 272 Insumos | 72 | | | |
| | | $C_{2} \otimes ODEY$ | 73 | | | |
| | | C = 20 Eluio de Coio | 74 75 | | | |
| | | 0.2.9. Flujo de Caja | 15 | | | |
| Ar | iexo | D. Código de Ajuste de Modelo | 77 | | | |
| | D.1. | Funciones Auxiliares | 77 | | | |
| | | D.1.1. Eficiencia | 77 | | | |
| | D.2. | Ajuste de Modelo | 77 | | | |
| | | D.2.1. Cinética de Sulfuros | 78 | | | |
| | | D.2.2. Error Cuadrático Medio | 78 | | | |
| | | D.2.3. Optimización | 80 | | | |
| Δr | Anexo E. Código de Escalamiento 85 | | | | | |
| 4 X I | E 1 | Cinética de Sulfuros para Escalamiento | 85 | | | |
| | 1.1. | | 00 | | | |

| E.2. Simulación de Escalamiento |
|---------------------------------|
|---------------------------------|

Índice de Tablas

| 1.1. | Composición general de soda agotada generada en ENAP BÍO BÍO [6] | 3 |
|------|--|----|
| 2.1. | Composición típica de soda agotada según distribución sulfhídrica, cresílica y | |
| | nafténica [6][7] | 5 |
| 3.1. | Parámetros óptimos de operación para tratamiento de soda agotada sulfhídrica | |
| | por Hariz y compañía [9]. \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots | 11 |
| 3.2. | Resultados finales de tratamiento a soda agotada mediante electrocoagulación | |
| | por Sicely Valetto $[6]$. | 11 |
| 3.3. | Composición de soda agotada nafténica por Delnavaz y compañía [14]. | 12 |
| 3.4. | Parámetros óptimos de operación para tratamiento de soda agotada nafténica | |
| | por Delnavaz y compañía [14] | 12 |
| 4.1. | Datos fisicoquímicos de soda agotada utilizada en experimentos de laboratorio. | 19 |
| 4.2. | Consumo promedio de ácido sulfúrico para el cambio de pH necesario para el | |
| | proceso. | 21 |
| 4.3. | Peso de electrodos de experiencia 1 al inicio de los experimentos y al finalizar, | |
| | con su porcentaje de masa perdida. | 24 |
| 4.4. | Peso de electrodos de experiencia 2 al inicio de los experimentos y al finalizar, | |
| | con su porcentaje de masa perdida. | 24 |
| 4.5. | Pérdida de masa registrada por batch procesado en experiencia 1 | 25 |
| 4.6. | Pérdida de masa registrada por batch procesado en experiencia 2 | 25 |
| 5.1. | Cantidad de metros cuadrados útiles necesarios en el escalamiento ENAP BÍO | |
| | BÍO, según similitud geométrica. | 32 |
| 5.2. | Parámetros hidrodinámicos de prototipo de laboratorio de un proceso de elec- | |
| | trocoagulación. | 33 |
| 6.1. | Cálculo y estimación de valores de CEPCI | 38 |
| 6.2. | Costo de equipos escalado y trasladado al tiempo de inversión de proyecto. El | |
| | CIF fue considerado como un 20 % adicional del valor FOB. \ldots | 38 |
| 6.3. | Total en USD de la depreciación de equipos, su valor libro y su valor de reventa. | 38 |
| 6.4. | CAPEX correspondiente al proyecto de planta de tratamiento por EC | 39 |
| 6.5. | Dotación de personal para planta de tratamiento por EC | 39 |
| 6.6. | Costos finales del consumo de reactivos e insumos correspondientes a la planta | |
| | de tratamiento de EC | 39 |
| 6.7. | OPEX correspondiente a la planta de tratamiento de $\dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots$ | 40 |
| 6.8. | Flujo de caja correspondiente a la planta de tratamiento de | 40 |
| B.1. | Experimentos de dilución con agua desionizada y soda agotada | 54 |
| B.2. | Concentración de sulfuros en batch 1 de experiencia 1 en $[mg/L]$ y en $[ppm]$. | 55 |
| B.3. | Concentración de sulfuros en batch 3 de experiencia 1 en $[mg/L]$ y en $[ppm]$. | 55 |
| B.4. | Concentración de sulfuros en batch 4 de experiencia 1 en $[mg/L]$ y en $[ppm]$. | 56 |
| B.5. | Concentración de sulfuros en batch 5 de experiencia 1 en $[\rm mg/L]$ y en $[\rm ppm]$ | 56 |
| | | |

| B.6. | Concentración de sulfuros en batch 6 de experiencia 1 en $[mg/L]$ y en $[ppm]$. | 57 |
|------------------------|---|-----|
| B.7. | Concentración de sulfuros en batch 3 de experiencia 2 en $[mg/L]$ y en $[ppm]$. | 57 |
| B.8. | Concentración de sulfuros en batch 4 de experiencia 2 en [mg/L] y en [ppm] . | 58 |
| B.9. | Concentración de sulfuros en batch 6 de experiencia 2 en $[mg/L]$ y en $[ppm]$. | 58 |
| B.10. | Concentración de sulfuros en batch 1 de experiencia 3 en [mg/L] y en [ppm] . | 59 |
| B.11. | Concentración de sulfuros en batch 2 de experiencia 3 en $[mg/L]$ y en $[ppm]$. | 59 |
| B.12. | Concentración de sulfuros según distintos tiempos de decantación. | 60 |
| B.13. | Concentración de sulfuros de distintas muestras del batch 2 de la experiencia 2. | |
| | usando protocolo de recuperación de muestras desarrollado en laboratorio. | 60 |
| B.14. | Consumo de ácido sulfúrico en neutralización de soda agotada, experiencia 1. | 61 |
| B.15. | Consumo de ácido sulfúrico en neutralización de soda agotada, experiencia 2. | 61 |
| B.16. | Consumo de ácido sulfúrico en neutralización de soda agotada, experiencia 3. | 61 |
| B.17. | Pesaje de electrodos de batch 1 de experiencia 1 al iniciar el proceso, al terminar | - |
| | sin realizar limpieza v al terminar la limpieza | 62 |
| B.18. | Pesaie de electrodos de batch 2 de experiencia 1 al iniciar el proceso, al terminar | 0 - |
| | sin realizar limpieza v al terminar la limpieza | 62 |
| B.19. | Pesaje de electrodos de batch 3 de experiencia 1 al iniciar el proceso, al terminar | - |
| 2.101 | sin realizar limpieza y al terminar la limpieza | 62 |
| B.20. | Pesaje de electrodos de batch 4 de experiencia 1 al iniciar el proceso, al terminar | - |
| D.20. | sin realizar limpieza y al terminar la limpieza | 63 |
| B.21. | Pesaje de electrodos de batch 5 de experiencia 1 al iniciar el proceso, al terminar | 00 |
| D.21. | sin realizar limpieza y al terminar la limpieza | 63 |
| B 22 | Pesaje de electrodos de batch 6 de experiencia 1 al iniciar el proceso, al terminar | 00 |
| D.22. | sin realizar limpieza y al terminar la limpieza | 63 |
| B 23 | Pesaje de electrodos de batch 1 de experiencia 2 al iniciar el proceso, al terminar | 00 |
| D.20. | sin realizar limpieza y al terminar la limpieza | 64 |
| B 24 | Pesaje de electrodos de batch 2 de experiencia 2 al iniciar el proceso, al terminar | 01 |
| D.21. | sin realizar limpieza y al terminar la limpieza | 64 |
| B.25. | Pesaje de electrodos de batch 3 de experiencia 2 al iniciar el proceso, al terminar | 01 |
| D.20. | sin realizar limpieza y al terminar la limpieza | 64 |
| B 26 | Pesaje de electrodos de batch 4 de experiencia 2 al iniciar el proceso, al terminar | 01 |
| D.20. | sin realizar limpieza y al terminar la limpieza | 65 |
| B.27. | Pesaje de electrodos de batch 5 de experiencia 2 al iniciar el proceso, al terminar | 00 |
| 2.211 | sin realizar limpieza y al terminar la limpieza | 65 |
| B 28 | Pesaje de electrodos de batch 6 de experiencia 2 al iniciar el proceso, al terminar | 00 |
| D . 2 0. | sin realizar limpieza y al terminar la limpieza | 65 |
| B 29 | Pesaje de electrodos de batch 1 de experiencia 3 al iniciar el proceso, al terminar | 00 |
| 2.201 | sin realizar limpieza y al terminar la limpieza | 66 |
| B 30 | Pesaje de electrodos de batch 2 de experiencia 3 al iniciar el proceso, al terminar | 00 |
| D.000 | sin realizar limpieza y al terminar la limpieza | 66 |
| C_{1} | Cotización de equipos con sus dimensiones de diseño y las de referencia de mercado | 69 |
| C 2 | Costo de equipos escalado y trasladado al tiempo de inversión de provecto. El | 00 |
| 0.2. | CIF fue considerado como un 20% adicional del valor FOB | 71 |
| C.3 | Detalle del total en USD de la depreciación de equipos su valor libro y su valor | • + |
| 0.00 | de reventa. | 71 |
| C.4. | Cálculo de CAPEX correspondiente al provecto de planta de tratamiento por EC | 72 |
| C.5 | Dotación de personal para planta de tratamiento por EC | 72 |
| 0.0. | 2 control de personal para planta de travallione por Ec | • |

| C.6. | Consumo de reactivos necesario en el funcionamiento de la planta de tratamiento. | 73 |
|-------|---|----|
| C.7. | Consumo eléctrico de equipos de la planta de tratamiento, junto a sus consumos | |
| | y costos anuales. | 74 |
| C.8. | Consumos extra de la planta de tratamiento por EC | 74 |
| C.9. | Cálculo de OPEX correspondiente a la planta de tratamiento por EC | 75 |
| C.10. | Detalle de flujo de caja correspondiente a la planta de tratamiento de \ldots . | 75 |
| C.11. | Datos de producción y precios de venta y tratamiento para el proceso | 76 |

Índice de Ilustraciones

| 1.1. | Diagrama de ruta de soda en refinería ENAP [6]. | 3 |
|-------|---|----|
| 2.1. | Esquema general de una celda de electrocoagulación con dos electrodos de metal | |
| | [8] | 6 |
| 2.2. | Diferentes configuraciones de electrodos [6][8] | 8 |
| 3.1. | Concentración total de hierro (acuoso y sólido) en el electrolito en función del | |
| | tiempo de EC, antes de la limpieza (cuadrados oscuros) y después de esta (cua- | |
| | drados claros) [16]. \ldots | 14 |
| 4.1. | Montaje experimental [6]. \ldots | 18 |
| 4.2. | Montaje de electrodos y sus dimensiones $[6]$ | 18 |
| 4.3. | Colorimetría de sulfuros, método azul de metileno. A la izquierda se encuentra | |
| | el blanco y a la derecha la muestra con sulfuros | 19 |
| 4.4. | Montaje experimental para neutralizar soda agotada con ácido sulfúrico. $\ .\ .$ | 20 |
| 4.5. | Electrodos al terminar el proceso de electrocoagulación | 21 |
| 4.6. | Rollos de acero hechos para pulir y limpiar impurezas | 21 |
| 4.7. | Curva promedio de concentración de sulfuros en función del tiempo | 22 |
| 4.8. | Curvas de concentración de sulfuros en función del tiempo en el que se extrajeron | |
| | del batch en proceso, con distintos tiempos de decantación | 23 |
| 4.9. | Comparación entre soda agotada tratada (izquierda) y soda agotada sin tratar | |
| | $(derecha). \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots $ | 23 |
| 4.10. | Electrodos de experiencia 1, empleados en un batch, después del protocolo de | |
| | limpieza | 25 |
| 4.11. | Electrodos de experiencia 1, empleados en seis batchs consecutivos, después del | |
| | protocolo de limpieza. | 26 |
| 4.12. | Ànodo de experiencia 1, utilizado en seis batchs consecutivos, después del pro- | |
| | tocolo de limpieza | 26 |
| 4.13. | Comparación visual entre un ánodo, utilizado en la experiencia 1 para seis batchs | |
| | consecutivos, y un electrodo sin usar | 27 |
| 5.1. | Diagrama de cuerpo libre sobre burbuja. <i>Elaboración propia</i> | 31 |
| 5.2. | Modelo matemático adaptado al proceso de electrocoagulación consecutivo (Has- | |
| | ta seis batch). | 33 |
| 5.3. | Simulación de un batch de electrocoagulación de 12 m^3 de soda agotada | 34 |
| 6.1. | Diagrama de flujo de línea de tratamiento de soda agotada. <i>Elaboración propia</i> . | 36 |
| A.1. | Montaje experimental de electrocoagulación como tratamiento de soda agotada | |
| | en laboratorio. | 48 |
| A.2. | Detalle de conexión de electrodos a fuente de poder | 49 |
| A.3. | Capa de burbujas o espuma formada al iniciar la electrocoagulación y al finalizar. | 49 |
| | | |

| A.4. | Apariencia de muestras obtenidas en el proceso EC decantadas por 18 horas. | |
|-------|---|----|
| | Siendo la del extremo izquierdo la con mayor concentración de sulfuros, que va | |
| | disminuyendo en las muestras hacia la izquierda | 50 |
| A.5. | Electrodos de experiencia 1 después de un batch. Después del protocolo de limpieza. | 51 |
| A.6. | Electrodos de experiencia 1 después de seis batch. Ánodos arriba y cátodos abajo | |
| | en la figura. Después del protocolo de limpieza. | 51 |
| A.7. | Electrodos de experiencia 2 después de un batch. Después del protocolo de limpieza. | 52 |
| A.8. | Electrodos de experiencia 2 después de seis batch. Ánodos arriba y cátodos abajo | |
| | en la figura. Después del protocolo de limpieza. | 52 |
| A.9. | Electrodos de experiencia 3 después de un batch. Después del protocolo de limpieza. | 53 |
| A.10. | Electrodos de experiencia 3 después de dos batch. Ánodos arriba y cátodos abajo | |
| | en la figura. Después del protocolo de limpieza. | 53 |
| C.1. | CEPCI anual a través de los años | 70 |
| C.2. | Regresión lineal con valores de CEPCI entre los años 2020 y 2022 | 70 |
| | | |

Capítulo 1 Introducción

Los RILes o residuos industriales líquidos son efluentes generados en procesos industriales, como por ejemplo, aguas de lavado. Los RILes pueden ser clasificados en dos categorías; peligrosos y no peligrosos. La diferencia entre estos dos radica en que los residuos peligrosos son el resultado de la utilización de sustancias peligrosas, que afectan la salud de los individuos y el medioambiente de manera instantánea o en el tiempo [1], mientras que los no peligrosos, no representan peligros asociados a sustancias específicas.

Los residuos peligrosos están normados por ley en Chile, en el decreto 148 [2], que detalla la identificación, clasificación, declaración, seguimiento y los procedimientos de eliminación o disposición de estos residuos. Estos datos son publicados en el Registro de Emisiones y Transferencias de Contaminantes (RETC), donde destaca la cifra significativa de producción nacional de 1.008.591 ton de residuos peligrosos anuales [3]. Entre las industrias que más generan residuos peligrosos se encuentra la industria manufacturera, que sobrepasa las 30.000 ton el año 2019 en Chile, mientras que, en el caso de los contaminantes, se destacan los sólidos suspendidos totales con un 75 % de los residuos peligrosos totales y los sulfatos con un 15 % [3].

Los sulfatos son elementos provenientes del ácido sulfúrico, que es usado comúnmente en la industria química y en altas concentraciones resulta dañino para los humanos y animales [4]. Otro compuesto sulfurado que es común dentro de los residuos industriales son los sulfuros, provenientes del ácido sulfhídrico, resultan tóxicos y olorosos, además de ser responsables de otorgar altas demandas químicas de oxígeno en los RILes que los contienen, lo que resulta en un desbalance en la ecología marina y en la vida humana [5].

Los sulfuros forman parte de múltiples residuos industriales líquidos, entre ellas, la soda gastada. Esta es producida en plantas de producción de gas licuado y gas natural provenientes de petróleo, donde la presencia de sulfuros, fenoles, mercaptanos, CO_2 , otros compuestos ácidos y orgánicos son un problema. Es por esto, que estos flujos de gas son purificados en torres de lavado cáusticas con soda cáustica (NaOH) y la soda gastada generada suele contener mercaptanos (RSH) y sulfuros (S^{-2}) que son reactivos, olorosos y corrosivos, y en consecuencia, es clasificada como un residuo peligroso y debe ser dispuesta o eliminada como tal [5].

En Chile, una de las empresas que realiza este proceso y por tanto, genera soda gastada, es ENAP, quien opera como refinadora de crudo en tres plantas; Aconcagua, Bío-Bío y Gregorio. Solo en la planta de Bío-Bío se producen 3.500 toneladas anuales de soda gastada, que equivalen a 12 m^3 diarios de este residuo [6]. Actualmente, ENAP maneja de forma interna este residuo con tratamientos en torres de desodorización y posteriores disposiciones en las costas del país mediante emisarios submarinos, sin embargo, en el caso de la planta de Bío-Bío es tratado por un externo debido al límite de capacidad de la planta [6].

Existen otros tratamientos industriales que usan soda agotada, entre estos los más comunes son; la neutralización, la aireación y la oxidación catalítica, que tienen como objetivo oxidar los contaminantes a formas más estables para su posterior disposición [7]. Sin embargo, en la última década los tratamientos experimentales han aumentado, entre estos se destaca la electrocoagulación, un proceso que combina los beneficios de la coagulación, la flotación y la electroquímica [8].

La electrocoagulación consta de una celda electrolítica en la que dos electrodos de metal, generalmente de hierro o aluminio, son conectados a una fuente de poder. En el ánodo se produce una reacción de oxidación, donde un electrodo de sacrificio es disuelto en la solución a tratar en forma de ión metálico. Por otro lado, en el cátodo, ocurre una reacción de reducción, específicamente una evolución de hidrógeno, en la que se produce hidrógeno molecular en forma de burbujas, que arrastran los contaminantes a la superficie [8].

Esta tecnología ha probado ser aplicable en la remoción de contaminantes en las industrias textiles, alimentarias, refinerías, papeleras y en remediaciones de agua, gracias a múltiples experimentos a escala de laboratorio [8]. Para el caso del tratamiento de la soda agotada, si bien se ha probado la eficiencia y utilidad de la electrocoagulación en trabajos anteriores con resultados positivos [6] [9], todos se han realizado a una escala de laboratorio, quedando pendiente el escalamiento industrial y el estudio de la duración de electrodos en el proceso y su impacto en la factibilidad económica de la tecnología. Este trabajo busca escalar prototipos de laboratorio a escalas industriales del orden de la producción de soda agotada de ENAP, considerando factores clave en el proceso, como el desgaste de los electrodos y su influencia en la viabilidad de un modelo industrial, para finalmente, evaluar económicamente el funcionamiento del prototipo industrial.

1.1. Antecedentes del Proyecto

1.1.1. Caso ENAP

En el contexto de esta investigación, se debe conocer el manejo de la soda agotada de parte de ENAP. La empresa cuenta con un tratamiento de sodas agotadas de dos etapas, la primera consta de una torre de desodorización y la segunda, de un reactor biológico [6], este proceso puede verse en la Figura 1.1. Con este método se reduce la carga de contaminantes, en específico sulfuros y fenoles, a 1 ppm para una posterior disposición vía emisario submarino [6], de acuerdo a la norma vigente [10].



Figura 1.1: Diagrama de ruta de soda en refinería ENAP [6].

En la actualidad, el tratamiento de sodas agotadas no se realiza en su totalidad en planta, ya que se ha excedido la capacidad de esta. Por esto, el excedente es tratado por una empresa externa mediante oxidación avanzada y es posteriormente dispuesto dentro de cubos de concreto en rellenos de seguridad [6].

La composición de soda agotada generada en ENAP BÍO BÍO se detalla en la Tabla 1.1.

| Parámetro | Mínimo | Promedio | Máximo |
|-------------------|----------|----------|-----------|
| Sulfuros [ppm] | 8.000 | 16.000 | 28.000 |
| Mercaptanos [ppm] | 3.000 | 8.500 | 15.000 |
| Fenoles [ppm] | 500 | 1.100 | 5.000 |
| pН | $12,\!5$ | $13,\!0$ | $14,\! 0$ |

Tabla 1.1: Composición general de soda agotada generada en ENAP BÍO BÍO [6].

1.2. Objetivos y Limitaciones

1.2.1. Objetivo General

Evaluar la electrocoagulación para el tratamiento de sodas agotadas generadas por la industria petrolera, tomando como caso de estudio los residuos de soda de ENAP BIO BIO.

1.2.2. Objetivos Específicos

- 1. Medir el comportamiento de desgaste de los electrodos de la celda de electrocoagulación en el tiempo, en reactores piloto de escala de laboratorio con el fin de determinar su impacto en la viabilidad de la escala industrial.
- 2. Dimensionar una unidad de electrocoagulación para el tratamiento de soda agotada a escala industrial a partir del escalamiento de unidades de laboratorio.
- 3. Evaluar económicamente un tratamiento de soda agotada producida por ENAP a escala industrial considerando los indicadores Opex y Capex.

Capítulo 2

Marco Teórico

2.1. Soda Agotada

La soda agotada es un residuo generado en la industria petroquímica y refinerías de gas/petróleo, a partir del uso de soda cáustica como agente depurador para el tratamiento de contaminantes ácidos (sulfuro de hidrógeno, ácidos cresílicos, mercaptano y ácido nafténico) desde flujos de productos refinados [11]. Este agente es ampliamente utilizado debido a su reactividad, la seguridad de su uso y su eficiencia económica [7].

Este residuo se puede clasificar en tres categorías generales [11]:

- Sodas Sulfhídricas: Producidas en lavados cáusticos de etileno o LPG (*light petroleum gas* o gas licuado de petróleo), contienen altas concentraciones de sulfuros y mercaptanos.
- Sodas Cresílicas: Generadas en lavados de gasolina, cuando en los procesos de craqueo en catalizadores de lecho fluido con soda cáustica. Contienen altas concentraciones de compuestos orgánicos, incluyendo fenoles y cresoles. Este tipo de soda gastada también puede contener sulfuros y mercaptanos.
- Sodas Nafténicas: Producida en lavados cáusticos de queroseno y Diesel. Contiene altas concentraciones de compuestos orgánicos policíclicos alifáticos, como los ácidos nafténicos.

Según esta distribución, en la Figura 2.1 se pueden ver las composiciones aproximadas de este RIL.

| | | Soda agotada | Soda agotada | Soda agotada |
|-----------------|--------|--------------|--------------|--------------|
| | | sulfhídrica | cresílica | nafténica |
| Parámetro | Unidad | | Valor | |
| NaOH | % p/p | 2-10 | 1-15 | 1-4 |
| Sulfuros | % p/p | 0,5-4 | 0-1 | 0-0,1 |
| Mercaptanos | % p/p | 0,1-4 | 0-4 | 0-0,5 |
| Ácido nafténico | % p/p | - | - | 2-15 |
| Carbonato | % p/p | - | 0-0,5 | - |
| Ácido cresílico | % p/p | 0-4 | 2-25 | 0-3 |
| pH | - | 13-14 | 12-14 | 12-14 |

Tabla 2.1: Composición típica de soda agotada según distribución sulfhídrica, cresílica y nafténica [6][7].

A menudo, las plantas de tratamiento no poseen la tecnológica necesaria para diferenciar los tipos de soda agotada, en consecuencia, se mezclan los efluentes de soda cáustica sin importar su categoría, a esto se le llama mezcla de soda cáustica [5].

2.2. Electrocoagulación

La electrocoagulación (EC) es un método usualmente aplicado al tratamiento de agua potable o aguas residuales, y debido a que la preservación de este recurso es una prioridad para la humanidad, es que esta técnica ha sido un foco de investigación durante las últimas dos décadas, incluyendo su uso en otras industrias[12]. Sin embargo, este proceso no es nuevo, datando una edad cercana a la invención de la electricidad. Se tienen registros del funcionamiento de plantas de tratamiento de aguas residuales del siglo 19 en el Reino Unido, y del siglo 20 en Estados Unidos [12].

La incorporación de esta técnica ha mostrado potencial como tratamiento que genera una menor cantidad de lodos residuales y no requiere aditivos químicos sin comprometer la calidad de las aguas tratadas [8].

2.2.1. Teoría de la electrocoagulación

El funcionamiento de esta tecnología combina los beneficios de la coagulación, la flotación y la electroquímica. Estos fenómenos apuntan a la remoción de contaminantes de aguas residuales a través de la desestabilización o neutralización de las fuerzas repulsivas que mantienen las partículas suspendidas en líquidos. Cuando esto sucede, las partículas suspendidas formarán grandes partículas que pueden precipitar para una fácil separación de la solución acuosa [8].

Para lograr desestabilizar las partículas, se requiere la presencia de coagulantes, pero no en la electrocoagulación, ya que esta función es cumplida por la oxidación electrolítica del material del ánodo, lo que resulta en una menor producción de lodos residuales [8]. Una unidad básica de electrocoagulación, en general consiste en una celda electrolítica con un ánodo y cátodo siendo electrodos metálicos conectados a una fuente externa de poder, inmersos en la solución a tratar, como se puede ver en la Figura 2.1 [8].



Figura 2.1: Esquema general de una celda de electrocoagulación con dos electrodos de metal [8].

Usualmente, el material de los electrodos es aluminio o hierro, ya que estos son abundantes y se encuentran disponibles a bajos costos, poseen un bajo efecto envenenador (no son tóxicos) y tienen una valencia elevada (+3 y +2 o +3 respectivamente) lo que favorece la conductividad de la solución y por tanto, la separación de sus contaminantes [12].

Al aplicar electricidad desde una fuente externa de poder, en el cátodo ocurre una de las semirreacciones de electrólisis del agua, generando burbujas, junto con la producción de iones OH^- , según la ecuación 2.1, lo que lleva a un aumento del pH de la solución [8].

$$2H_2 0_{(l)} + 2e^- \to H_{2(g)} + 2OH^-$$
 (2.1)

Por otro lado, en el ánodo ocurre una reacción de oxidación, que disuelve el metal del electrodo en su forma iónica en la solución (ecuación 2.2) y, como se mencionó anteriormente, los iones producto actúan como coagulantes [8].

$$M_{(s)} \to M^{n+}_{(aq)} + ne^-$$
 (2.2)

La disolución del ánodo puede calcularse con la ley de Faraday, que está dada por:

$$m = \frac{I \cdot t \cdot M}{z \cdot F} \tag{2.3}$$

Donde m es la masa del ánodo disuelta en [g], I es la corriente aplicada en [A], t es el tiempo de operación en [s], M es la masa molecular del material del electrodo en [g/mol], z el número de electrones involucrados en la reacción, y F es la constante de Faraday 96.485 [C/mol] [8].

Se debe destacar que el cálculo dado por la ecuación 2.3 no siempre es correcto, lo que indica que otras reacciones electroquímicas toman lugar en el ánodo. Se ha concluido que de forma paralela a la reacción de disolución, ocurre otra semirreacción de electrólisis del agua, que puede verse en la ecuación 2.4, lo que explicaría la diferencia entre la disolución anódica real y teórica [8].

$$2H_2O_{(l)} \to 4H^+ + O_{2(g)} + 4e^-$$
 (2.4)

De esta forma, los principales mecanismos empleados en la remoción de contaminantes en una celda de EC, es la formación de hidróxidos metálidos que poseen propiedades adsorbentes, la interacción de iones metálicos o hidroxilos con otros compuestos presentes para la formación de precipitados, y finalmente, la remoción por flotación al adherirse contaminantes a las burbujas formadas en el cátodo [6][12].

2.2.2. Factores relevantes en la EC

El proceso de EC es complejo y puede ser afectado por múltiples variables, siendo las más relevantes, presentadas en esta sección.

• Densidad de corriente: Este parámetro es esencial para el control del desempeño de un proceso EC, debido a que este determina la cantidad de iones metálicos liberados desde el ánodo y la producción de burbujas de hidrógeno en el cátodo [8][12].

El uso de altas densidades de corriente puede resultar en un deterioro del rendimiento de la celda de EC, perdiendo electricidad en el calentamiento de la solución, en la formación de reacciones secundarias e incluso puede revertir la carga de las partículas, dispersándolas disminuyendo la actividad de coagulación y acortando la vida útil de los electrodos [8][12].

La existencia de un valor óptimo de densidad de corriente es clara y depende exclusivamente de cada sistema estudiado y no es estándar. El rango de validez para un reactor de EC en operación durante largos periodos de tiempo, es entre 20 a 25 A/m^2 [6][12].

pH inicial: El pH inicial del fluido es clave para el funcionamiento de la EC, debido a que este parámetro dicta la conductividad de la solución, es decir, las especies metálicas hidrolizadas producidas dentro de esta. Aunque es difícil encontrar una relación entre este parámetro y la eficiencia de la remoción, ya que el pH varía en un proceso de EC, desde 8 a 12 [8][12].

En lo que concierne el tratamiento de la soda agotada, se realizó un estudio a diferentes pH para observar la formación de especies ferrosas. Se debe notar que la experimentación a pH ácido es peligrosa, ya que la mayor parte de los sulfuros son liberados al ambiente en forma de H_2S gaseoso [6][9].

Los resultados mostraron que, a pH neutral existe una baja oxidación de Fe^{+2} a Fe^{+3} , mientras que a valores más alcalinos, la oxidación a especies insolubles que precipitan fue total. A pesar de ello, no se puede implementar una EC a pH tan altos, debido a la formación de $Fe(OH)_4^-$, que es un compuesto con muy bajo poder coagulante y disminuye la eficiencia del proceso. Es por esto, que finalmente se determina que el valor que optimiza el rendimiento de la EC es de 9, minimizando la emanación de H_2S gaseoso [6][9]. • Materialidad de electrodos: La elección del material de los electrodos es crucial, ya que definirá las reacciones que tomarán lugar en la celda. Como se ha mencionado con anterioridad, los materiales más utilizados son el hierro (Fe) y el aluminio (Al), ambos con rendimientos exitosos [13].

El aluminio se disuelve en la forma de Al^{+3} , mientras que, el hierro lo hace en Fe^{+2} y es oxidado a Fe^{+3} en la presencia de oxidantes como el oxígeno [13]. El Fe^{+2} es un coagulante más débil al compararlo con el Fe^{+3} , debido a su carga positiva más baja. Una carga positiva baja indica que la habilidad del ión de desestabilizar un sistema, es más baja [8].

En la mayoría de los estudios, ha sido probado que en general, los electrodos de aluminio fomentan la eficiencia de remoción de contaminantes de mejor manera que los de hierro [8], sin embargo, en investigaciones que involucran soda agotada, el hierro muestra una remoción de sulfuros mayor que el aluminio [9].

• Configuración de celda: Existen numerosos métodos para el arreglo de electrodos en una celda de EC, a pesar de simple funcionamiento (como se mostró en la Figura 2.1), grandes áreas superficiales de electrodos son necesarias para llevar a cabo una EC a una escala práctica [8][13]. Es por esto que se utilizan configuraciones de electrodos monopolares o dipolares, como se puede observar en la Figura 2.2.



Figura 2.2: Diferentes configuraciones de electrodos [6][8].

- Monopolar-paralelo (MP-P): En este diseño de celda los ánodos se encuentran conectados entre sí, al igual que los cátodos. Estas conexiones están a la vez, enlazadas a una fuente de poder. De esta forma, cada par de cátodos/ánodos corresponde a pequeñas celdas electrolítica que poseen el mismo voltaje, donde la corriente es aditiva [6][12].
- Monopolar-serie (MP-S): Cada par de electrodos pierden masa desde su cara interna, es decir, son oxidados. Estos no tienen conexiones con electrodos externos, solo entre los internos. La corriente es la misma en todos los electrodos, mientras que el voltaje es aditivo en la celda [6][12].
- Bipolar-serie (BP-S): En esta configuración, solo los electrodos externos se encuentran conectados a una fuente de poder y el de sacrificio es fijado como uno de los dos externos. Estos son monopolares, mientras que los internos son bipolares [6][12].

Capítulo 3 Estado del Arte

Con la intención de acercar al lector a los temas que involucran el presente trabajo. A continuación, se detalla un análisis de trabajos anteriores en la línea del presente estudio.

3.1. Tratamientos de Soda Agotada

La naturaleza de la soda agotada es peligrosa, tóxica, olorosa, corrosiva [11] y extremadamente agresiva con el medio ambiente [5], por lo que debe ser tratada adecuadamente antes de su disposición. Sin embargo, los tratamientos biológicos convencionales suelen no ser efectivos en ella, al producir olores nocivos, oscilaciones en el pH, espuma, entre otras [11].

Generalmente, este residuo es procesado en dos etapas, donde primero, se busca que los compuestos tóxicos se vuelvan inertes, para luego, en una segunda etapa disminuir la carga orgánica [5][6]. Es de gran importancia la eficiencia de la primera etapa, ya que existen compuestos que son capaces de inhibir la actividad de los microorganismos empleados en la etapa de tratamiento biológico, que también son afectados por el alto pH de las sodas agotadas, que generan ambientes hostiles para esta etapa del proceso [5][6].

Es debido a las dificultades de tratar este residuo que existen pocos tratamientos a nivel industrial, se pueden mencionar tres principales:

- Oxidación por aire húmedo (WAO): En la práctica, este es el tratamiento más utilizado para sodas agotadas. Consiste en la oxidación de componentes disueltos y suspendidos presentes en la soda agotada, usando oxígeno o aire como agente oxidante [5][6].
- Neutralización ácida (DAN): En este proceso, una solución alcalina cáustica atrapa los componentes ácidos liberados por la acidificación de soda gastada. Esto resulta en la emanación de sulfuros y mercaptanos como gases ácidos y la formación de una capa oleosa de ácidos nafténicos [5][6].
- Oxidación avanzada (AOP): Este proceso involucra la generación de radicales hidróxidos que oxidan los contaminantes orgánicos e inorgánicos presentes en efluentes industriales [5][6].

Si bien estos tratamientos resultan funcionales y eficientes en la industria [5], solo tienen como objetivo una disposición que cumpla las normas ambientales hacia cuerpos de agua. En paralelo, a escala laboratorio, se han probado nuevos métodos de tratamiento que recuperen parte de la soda cáustica que compone la soda agotada. Estas nuevas tecnologías han surgido en el campo de la biología, de los solventes verdes y la electroquímica [5].

La electroquímica, método en el que electricidad es producida desde una reacción global de oxidación-reducción [5], resulta ventajosa al no aplicar sustancias que podrían formar reactivos peligrosos o fomentar la producción de lodo residual. Dentro de este campo de estudio se destacan:

- Electrodiálisis (ED): Consiste en la extracción de sustancias ionizadas disueltas en soluciones acuosas, a través de membranas selectivas [5].
- Electro-electro-diálisis (EDD): Proceso que combina la electrodiálisis del agua y el transporte de iones a través de membranas selectivas [5].
- Electrodiálisis con membrana bipolar (BMED): Consiste en el uso de una membrana para separar el agua en H⁺ y OH⁻, produciendo flujos cáusticos con ácidos. Este proceso ajusta el pH de la solución sin la adición de ácidos o bases [5].
- Electrocoagulación (EC): En este método, un agente floculador es generado en el ánodo, a cierto pH, lo que permite la remoción de sulfuros junto con otros materiales solubles. Mientras que, en el cátodo se producen iones hidróxidos, lo que aumenta el pH en el medio y causa la precipitación de los sulfuros [5].

3.2. Aplicaciones de la Electrocoagulación

Las aplicaciones de la electrocoagulación son muy variadas y en general, pueden extenderse a distintos tipos de aguas o aguas residuales, entre las que se encuentran; el tratamiento de aguas que contienen metales pesados, como el cadmio, cromo, zinc, plomo, mercurio y arsénico. También, aguas residuales de la industria textil, donde la mayor preocupación es el contenido de cromo y su posible oxidación a Cr^{+6} , que es cancerígeno y tóxico. Además, se incluyen las aguas residuales de la industria de los alimentos, la industria del papel y la refinería y producción de derivados del petróleo, que usualmente contienen altos niveles de hidrocarburos aromáticos y alifáticos, químicos, sólidos disueltos, orgánicos medidos como: BOD (biologic oxygen demand o demanda biológica de oxígeno) y COD (chemical oxygen demand o demanda química de oxígeno) [8]. Es en esta última, en la que esta sección pondrá énfasis a modo de preparación para la evaluación de esta tecnología más adelante.

En 2013 Hariz y compañía, estudiaron el desempeño de una celda de electrocoagulación para el tratamiento de soda gastada sulfhídrica, con un enfoque en la recuperación de la soda cáustica contenida en este residuo. El objetivo era la remoción de los sulfuros y orgánicos desde la soda gastada, para esto se realizaron experimentos en volúmenes de 300 mL con una configuración de seis pares de electrodos de hierro en paralelo, de tal forma que el electrodo central funcionara como el ánodo de sacrificio, y con una superficie activa de 31,5 cm^2 . Además, muestras de 5 mL fueron periódicamente extraídas de la solución para monitorear el progreso de remoción. Es con esta metodología que se buscó llegar a los parámetros óptimos de operación para una concentración inicial de sulfuros de 34,5 mg/L y COD de 72,45 mg/L, visibles en la Tabla 3.1 [9].

| Parámetro | Valor |
|-----------------------------------|----------|
| Tiempo de operación [min] | 30 |
| pH inicial | 9 |
| Densidad de corriente $[mA/cm^2]$ | $21,\!2$ |

Tabla 3.1: Parámetros óptimos de operación para tratamiento de soda agotada sulfhídrica por Hariz y compañía [9].

Los resultados de su experimentación obtuvieron una eficiencia de remoción, tanto de sulfuros como de COD, mayores al 80 % y superiores al 95 % cuando se agregaba una segunda unidad de electrocoagulación [9]. A partir de esta investigación, Sicely Valetto [6] logra en 2021, elaborar un modelo de una unidad de EC para el diseño y escalamiento de equipos de recuperación de soda cáustica desde soda agotada para la empresa VOLTA, con el fin de innovar en tratamientos de RILes peligrosos de ENAP.

Para llevar a cabo los experimentos necesarios para modelar la tecnología de la electrocoagulación, la autora empleó la metodología detallada por Hariz y compañía, debido al enfoque en recuperar que amabas investigaciones compartían. Este modelo se elaboró a partir de la fenomenología de la EC que por medio que balances de masa describe el comportamiento de los sulfuros y COD en el tiempo utilizando ajustes matemáticos que integran cambios como; el área anódica del proceso, la variación temporal de pH y volumen [6].

Para el diseño del proceso, la autora incorporó algunas diferencias en ciertos parámetros, el volumen de solución a tratar fue de 800 mL y se configuraron 3 pares de electrodos de acero conectados en paralelo, conservando las mediciones periódicas de sulfuros y COD durante el experimento, y se inició el experimento con el valor óptimo de pH obtenido por Hariz de 9, al acidificar la mezcla con ácido sulfúrico desde un pH de 13. Los resultados específicos se pueden observar en la Tabla 3.2 , que poseen un rango de validez entre 130 a 360 A/m² en densidad de corriente y un factor de 2,97 a 7,44·10⁻⁶ m² ánodo/mg sulfuro [6].

| Parámetro | Valor | | |
|---------------------------------|----------|----------|------|
| Remoción sulfuros [%] | $72,\!6$ | $99,\!6$ | 99,7 |
| Remoción COD [$\%$] | $12,\!8$ | $23,\!5$ | 25 |
| Densidad de corriente $[A/m^2]$ | 130 | 230 | 360 |

Tabla 3.2: Resultados finales de tratamiento a soda agotada mediante electrocoagulación por Sicely Valetto [6].

Para terminar con esta investigación, se propuso una continuación para estudiar otros aspectos de la EC y poder evaluar esta tecnología técnicamente, económicamente y ambientalmente. Es así como nace la presente investigación.

De forma paralela en 2021, Delnavaz y compañía [14], elaboraron una investigación para el tratamiento de soda agotada nafténica (composición visible en Tabla 3.3) usando la electrocoagulación modificada con nanotubos de carbono. En esta se estudiaron diferentes parámetros para esta EC modificada sin; la configuración de electrodos, el material del ánodo (aluminio o hierro), el efecto de los nanotubos de carbono, el pH, tiempo de operación, densidad de corriente, tipo y volumen de lodo generado y la pérdida de masa de los electrodos, para eventualmente realizar una evaluación económica del proceso como purgador de COD.

| Parámetro | Valor |
|----------------------|----------|
| Agua [wt. %] | 89,2 |
| NaOH [wt. $\%$] | 7,8 |
| $_{\mathrm{pH}}$ | $13,\!6$ |
| $COD \ [mg/L]$ | 79000 |
| Sulfuros $[mg/L]$ | 4770 |
| Mercaptanos $[mg/L]$ | 4890 |

Tabla 3.3: Composición de soda agotada nafténica por Delnavaz y compañía [14].

La metodología utilizada por los autores consistió, en primero acidificar la soda agotada alcalina hasta un pH adecuado para el proceso. La configuración de la celda de EC fue diseñada con dos pares de electrodos, los cátodos de grafito y los ánodos de hierro/aluminio con o sin perforaciones, en un reactor de 6 m^3 , en el que solo trataron 3 litros de soda por cada batch. Los resultados de esta experimentación se pueden ver en la Tabla 3.4 [14].

Tabla 3.4: Parámetros óptimos de operación para tratamiento de soda agotada nafténica por Delnavaz y compañía [14].

| Parámetro | Valor |
|-----------------------------------|-------|
| Tiempo de operación [min] | 120 |
| pH inicial | 8 |
| Densidad de corriente $[mA/cm^2]$ | 18,75 |

Finalmente, se obtuvo una eficiencia de remoción del 76 % utilizando una configuración MP-P con ánodos de hierro. El estudio de la eficiencia de los nanotubos de carbono fue exitoso, en la primera parte de la EC se notaron aumentos en la eficiencia de remoción de COD, sin embargo, después de este periodo no se notaron diferencias significativas entre los electrodos con nanotubos y los lisos. Por otro lado, se destaca del análisis financiero y energético que esta técnica es perfectamente satisfactorio como un método comercial para el pre-tratamiento de aguas residuales industriales como las de la refinería de petróleo [14].

3.3. Desgaste de Electrodos

Los electrodos son una parte esencial del funcionamiento de las celdas de EC, es por esto que, en esta sección se abordarán las principales problemáticas existentes que su uso implica para el desarrollo de esta tecnología.

Una de las limitaciones más comunes de la tecnología de EC, es la pasivación o ensuciamiento de los electrodos, este fenómeno consiste en la precipitación de compuestos en los electrodos durante operaciones de EC que disminuyen el rendimiento del tratamiento y aumentan los requerimientos de electricidad, superar este problema es uno de los grandes desafíos de la incorporación de la EC a escalas industriales [15]. Es por esto, que en 2020, Ingelsson y compañía [15], estudiaron el efecto de la pasivación y su relación con la eficiencia de Faraday y el rendimiento de la celda.

La investigación consistió en una revisión bibliográfica de las causas y efectos de la pasivación en los procesos de EC. Entre las causas se encuentran, la alta conductividad que el electrolito debe mantener durante toda la operación, lo que es prácticamente imposible debido a la disminución de iones a favor de la remoción de contaminantes en el tiempo, y la distancia entre los electrodos que reducen las caídas de potencial, que suelen incrementar las variaciones de la distribución de la densidad de corriente en la geometría del electrodo, lo que significa un problema en procesos de larga duración. Los efectos son muchos, y son todos negativos para el rendimiento de la celda, como ya se mencionó anteriormente, entre estas está el descenso de la eficiencia de Faraday, que se encuentra directamente relacionada con la remoción de contaminantes [15].

En el trabajo de Ingelsson, finalmente se concluyó que si bien existen diferentes estrategias para evitar la pasivación, las más prometedoras son; la adición agresiva de iones, que pueden generar subproductos peligrosos y aumentar la producción de lodos [15]. Seguidamente, la reversibilidad de la polaridad, sin embargo, estas pueden acelerar la pasivación al desencadenar reacciones secundarias que desvíen la corriente y disminuyan la eficiencia de faraday, especialmente al usar electrodos de hierro [15]. Por último, la limpieza mecánica de los electrodos, que suele ser la más efectiva en reducir la pasivación y mejorar la operación de la EC, pero esta alternativa aumenta los costos laborales y requiere que el proceso se detenga [15].

El desgaste teórico de los electrodos es medido con la ley de Faraday, descrita en la ecuación 2.3, y es debido al efecto de la pasivación que la disolución real del ánodo no coincide con los cálculos realizados con Faraday. Es por este conocido efecto que con anterioridad, en 2019, se incorporó a los cálculos un factor de corrección, llamado eficiencia de corriente o rendimiento de Faraday, ϕ en la ecuación 3.1. Generalmente, este término es menor a 1, suelen verse números mayores a la unidad cuando se trabaja con electrodos de aluminio, sin embargo, al utilizar hierro o acero como el material del ánodo, se consiguen factores de corrección dentro del rango de 80 a 100 % [12].

$$m = \phi \cdot \frac{I \cdot t \cdot M}{z \cdot F} \tag{3.1}$$

En 2020, Bandarau y compañía, estudiaron el comportamiento de los electrodos en un tratamiento de aguas subterraneas contaminadas con arsénico mediante EC, removiendo las capas superficiales acumuladas en los electrodos. Este proyecto se realizó a gran escala, en una planta de tratamiento con dos reactores, cada unos con 16 pares de electrodos de hierro, con una capacidad de procesas 10.000 litros por día de agua contaminada, cada batch duraba 90 minutos y al finalizar los electrodos eran limpiados y se les intercambiaba la polaridad [16].

La metodología de esta limpieza de electrodos consistía en retirarlos del reactor y dejarlos secar a la intemperie durante la noche en una cubierta de suelo limpia. Cuando estaban secos, cada electrodo era pesado y seguidamente, eran gentilmente limpiados con un rascador de latón. Finalmente, la capa superficial restante fue removida de los electrodos utilizando amoladoras angulares equipadas con un cepillo metálico para eliminar el óxido del acero, y mediciones de su peso fueron tomadas. Cabe destacar que para mantener la estructura de los electrodos, eran limpiados con una presión mínima en todas las etapas [16]. En la Figura 3.1, se puede observar la concentración de hierro o disolución de este, tanto acuosa como sólida, en el electrolito en función del tiempo de operación, antes de la limpieza y después de ella.



Figura 3.1: Concentración total de hierro (acuoso y sólido) en el electrolito en función del tiempo de EC, antes de la limpieza (cuadrados oscuros) y después de esta (cuadrados claros) [16].

En 2021, otra investigación que incluía el desgaste de los electrodos fue realizada por Delnavaz y su equipo, en donde calcularon la pérdida de masa de estos electrodos con la ley de Faraday, para un tratamiento de soda agotada nafténica. Se llevaron a cabo dos experimentos con las mismas condiciones, solo variando el material del electrodo entre aluminio y hierro, para encontrar cual de los dos era el metal más adecuado para el proceso. Los resultados reflejaron que los electrodos de hierro seguían mejor la ley de Faraday y tenían una mejor disolución en el electrolito, esto también significa que deben ser reemplazados con mayor frecuencia, sin embargo, los electrodos de aluminio son hasta 6 veces más caros que los de hierro, por lo que son preferidos para los procesos de EC donde se requiere mucha área de contacto [14].

3.4. Escalamiento

Modelamientos de EC han sido realizados anteriormente, sin embargo, todos los modelos son recientes: antes de 2019 no existían métodos de cálculo para el diseño de un reactor de EC. Tales modelos requieren una representación más detallada de los fenómenos físicos y químicos involucrados en el proceso [12]. A continuación, se realiza un breve repaso sobre los modelamientos utilizados y sus objetivos.

• Modelo estadístico [12]: Esta técnica toma en consideración una serie de experimentos para concluir expresiones matemáticas de origen estadístico que buscan representar la conducta del equipo como un todo, sin detenerse en sus partes para encontrar los parámetros que optimicen la remoción de contaminantes. La desventaja de estos modelos es que, como no tienen una representación de los mecanismos internos de funcionamiento

de una operación unitaria, fallan en la predicción de lo que ocurriría con el equipo ante cambios en las condiciones de funcionamiento interno.

- Modelos fenomenológicos [12]: Esta aplicación abarca un conjunto de fenómenos internos que gobiernan una operación unitaria, para concluir una estructura matemática.
- Modelo utilizando CFD (Computational Fluid Dynamics o Dinámica de fluidos computacional) [12]: Esta técnica computacional ha sido aplicada para investigar el flujo del fluido y la densidad de corriente dentro de la EC y predecir procesos complicados, particularmente restricciones técnicas limitan un método experimental.

En años más recientes, el foco en la modelación de la EC ha sido mejorar la eficiencia de mezclado y el transporte de masa, este último ha involucrado parámetros adimensionales como; el número de Reynolds y el número de Froude, para indicar de forma separada el régimen de flujo en la celda y la flotabilidad en esta. También se incorpora el número de Weber, que indica la tensión superficial del fluido [17].

Otro gran parámetro involucrado en el escalamiento de reactores de EC, es el área de contacto de los electrodos versus el volumen de trabajo del reactor, conocido como (S/V) que varía entre 6,5 a 45 m^2/m^3 en los experimentos con EC [17]. Un estudio, en 2021, realizado por Jianbo Lu y su equipo, comprobó que sistemas de EC con grandes (S/V) pueden ahorrar energía y espacio cuando son aplicados a escala industrial. Cuando este parámetro es suficientemente alto, el protagonista del escalamiento es la concentración de corriente (C_I/V), este factor combina el radio de corriente (el producto entre la densidad de corriente y la superficie de contacto del electrodo) y el volumen de trabajo de la celda, esto permite definir la cantidad de metal liberado a cierto tiempo de tratamiento con la ecuación 3.2 para un régimen batch [17].

$$E_{electrodo} = \left(\frac{C_I}{V}\right) \cdot \frac{M \cdot t}{z \cdot F} \tag{3.2}$$

Donde $E_{electrodo}$ es la concentración teórica del metal liberado en $[g/m^3]$ y V es el volumen de trabajo de la celda en $[m^3]$ [17].

Finalmente, se deben considerar parámetros referidos a la geometría del reactor, la densidad de corriente y el tiempo de residencia [17].

3.5. Evaluación Económica

Las evaluaciones económicas en bibliografía en general se remiten a la aplicación del tratamiento, sin ahondar en otras necesidades para la incorporación de la tecnología de EC. Es así que, los costos totales (TOC) involucrados en el proceso de EC son: el consumo de energía (CEC), el uso de electrodos (CEU), el consumo de químicos y el tratamiento de los lodos generados o el mantenimiento de la celda [14]. En donde solo se consideran la energía, el uso de electrodos y el de químicos externos debido a su relevancia [13][14].

• El costo del consumo de electrodos $C_{electrodos}$ en kg/m³: kg de electrodo disuelto/m³ de

solución tratada, es:

$$C_{electrodos} = \frac{I \cdot R_t \cdot M}{n \cdot F \cdot V} \tag{3.3}$$

• El costo del consumo de energía $C_{energía}$ en kWh/ m^3 , es:

$$C_{energía} = \frac{U \cdot I \cdot R_t}{V} \tag{3.4}$$

• El costo de químicos externos $C_{químicos}$ en kg de químico/ m^3 , es:

$$C_{químicos} = \frac{Químicos\ usados}{m^3} \tag{3.5}$$

• El costo de operación C_{total} en $[\cos to/m^3]$, es:

$$C_{total} = a \cdot C_{electrodos} + b \cdot C_{energía} + c \cdot C_{químicos}$$
(3.6)

Donde I corresponde la corriente eléctrica en [A], U al voltaje en [V], R_t al tiempo del tratamiento en [s], M a la masa molecular en [g/mol], n el número de electrones en la reacción, F la constante de Faraday [C/mol], V al volumen de la solución a tratar en [L], a el costo del hierro, b el costo de la electricidad y c el costo de los químicos [13].

Además, se agregarán los indicadores económicos CAPEX y OPEX que determinarán la rentabilidad de la EC como tratamiento de RILes peligrosos en el mercado. El CAPEX se encarga de recolectar los costos de inversión de la tecnología, es decir, la inversión inicial para elaborar una planta de tratamiento de soda agotada a nivel industrial, con esto se espera cubrir la demanda de ENAP, quienes producen aproximadamente 12 m^3 de soda agotada diariamente. Este indicador posee costos directos e indirectos, los directos consisten en gastos dirigidos directamente a ensamblar la planta, por ejemplo, costos de equipos, instalación de estos, instrumentación y control, equipamiento y materiales eléctricos, construcciones, entre otros. Los costos indirectos se refieren a entidades que servirán para elaborar la inversión inicial, como, ingeniería y supervisión, empresas contratistas, contingencias, entre otros. A todos estos costos se les asigna un porcentaje con el que serán ponderados en una suma final.

El OPEX considera los costos alineados con la operación de la planta, estos se dividen en costos fijos y variables. Los costos fijos se refieren, como su nombre lo indica, a gastos que se mantendrán fijos en el tiempo, como la mano de obra. Los costos variables, nuevamente como su nombre lo indica, pueden variar en la operación del tratamiento, pueden referirse a reactivos, insumos, mantención, entre otros.

Capítulo 4

Desgaste de Electrodos

En el presente capítulo se abordará la metodología utilizada, los resultados y discusiones, para determinar el desgaste de los electrodos en una celda de electrocoagulación en el tiempo, en escala de laboratorio con el objetivo de definir el impacto de esta variable en la viabilidad de esta tecnología a escala industrial.

4.1. Metodología para Desgaste de Electrodos

Diseño Experimental

La metodología para analizar el desgaste de los electrodos se encuentra basada en los diseños experimentales de Bandaru y su equipo [16] y la de Sicely Valetto [6], debido a la similitud de objetivos; la remoción de sulfuros y otros contaminantes, y la certeza del funcionamiento de estos.

Se realizarán experimentos de electrocoagulación tipo *batch* con una duración de 105 minutos sobre un volumen de 750 ml de soda agotada, con una corriente de 5A. Se seguirá el deterioro de los electrodos mediante su pesaje, antes y después de cada batch, incluyendo protocolos de limpieza al iniciar cada *batch*. Se emplearán dos set de electrodos, cada uno con 6 electrodos (3 ánodos y 3 cátodos). Estos pasarán por 6 batch consecutivos de electrocoagulación, todos con las características descritas anteriormente, para probar su durabilidad. Por otro lado, se extraerán muestras de 5 ml cada 15 minutos de la soda en tratamiento, por la duración de cada batch para monitorear la eficiencia de remoción de sulfuros, con electrodos utilizados de forma consecutiva.

Con respecto al protocolo de limpieza, este es una adaptación de los documentado por Bandaru [16] y se aplicará al finalizar cada experimento. Primero, se registrará el peso de cada electrodo, de cada set, antes de dar inicio a los experimentos. Segundo, al terminar cada batch de electrocoagulación, se retirarán acumulaciones de deshechos de los electrodos con una espátula y se dejarán secar por al menos dos horas. Pasado el tiempo de secado, nuevamente se pesarán los electrodos, para después tratar su superficie con material abrasivo, con el objetivo de quitar el óxido y otras impurezas. Finalmente, son lavados con agua destilada y dejados a secar en una superficie limpia por la noche (10 a 12 horas), para cuando estén secos, tomar nuevamente su peso.

Montaje Experimental

El montaje experimental empleado se puede visualizar en la Figura 4.1.



Figura 4.1: Montaje experimental [6].

Este montaje constaba de un vaso precipitado de 10,5 cm de diámetro y 12,5 cm de alto, una fuente de poder continua (DC) y electrodos de acero A36. La disposición de los electrodos considera una dimensión de 5x12,6x0,2 cm en paralelo, del tipo mono-polar, espaciados por un centímetro. En la Figura 4.2 se pueden observar los electrodos en su orden experimental [6].



Figura 4.2: Montaje de electrodos y sus dimensiones [6].

Metodología Experimental

Para partir con los experimentos, primero se prepara una muestra de 750 ml de soda agotada, esta es acidificada para alcanzar un pH adecuado para la electrocoagulación. Este procedimiento se llevó a cabo con H_2SO_4 , documentando los mililitros necesarios de este ácido y el pH antes y después de la prueba. En esta se utilizó un medidor de pH continuo y un agitador magnético, las fotografías del proceso se pueden ver en el Anexo A.1.

Una vez alcanzado el pH requerido para el experimento principal, se monta el arreglo de los electrodos y se posicionan en el vaso precipitado que contiene la soda agotada, se conectan los cables con pinzas de cocodrilo y se prepara la fuente de poder en la intensidad de corriente de 5A y se inicia el cronómetro en 105 minutos.

Para los detalles de este estudio se utilizarán los parámetros de la Tabla 4.1 para describir la composición fisicoquímica de la soda agotada.

| Descripción | Valor | Unidad |
|-------------|----------|---------------------|
| Sulfuros | 2550 | ppm |
| Viscosidad | 0,042 | $g/cm \cdot s$ [18] |
| Densidad | $1,\!11$ | g/cm^3 |

Tabla 4.1: Datos fisicoquímicos de soda agotada utilizada en experimentos de laboratorio.

Mediciones Experimentales

Sulfuros por colorimetría

Para la medición de concentración de sulfuros totales en la solución, se aplicó el método de azul de metileno, que se basa en la reacción de los compuestos sulfurados con el N,N-dimetil-p-fenilenediamina que produce un tinte azulado en las muestras. En la Figura 4.3 se puede observar como el blanco (a la izquierda) resulta descolorido, mientras que la muestra con sulfuros (a la derecha) resulta un vial con un distintivo color azul [6].



Figura 4.3: Colorimetría de sulfuros, método azul de metileno. A la izquierda se encuentra el blanco y a la derecha la muestra con sulfuros.

En la aplicación de este método se deben preparar dos viales, un blanco y una muestra. En el blanco solo se agregan 25 mL de agua desionizada al vial, mientras que para la muestra primero se prepara una dilución de la solución a evaluar. Para esto se deben realizar múltiples pruebas hasta hallar la dilución que mejor se adapte al experimento, para ver el detalle de las hechas para esta investigación, ver Anexo B.1. Se agregan 0,25 mL de soda agotada a un matraz y se rellena hasta alcanzar los 25 mL, de esta disolución se extraen 0,5 mL y se agregan a otro matraz para añadir agua desionizada hasta alcanzar los 25 mL. Una vez completa la disolución del residuo, se procede a agregar los reactivos a los viales, se agrega 1 mL de *reactivo 1* tanto al blanco como a la muestra. Seguidamente, se agrega 1 mL de reactivo 2 al blanco y a la muestra, y se dejan reposar por 5 minutos. Finalmente, pasado el tiempo de espera se insertan los viales, de a uno, al equipo de espectrofotometría y se realizan las mediciones [6].

Neutralización con ácido sulfúrico

Para realizar la neutralización de la soda agotada, se debe montar bajo campana todos los elementos necesarios para este procedimiento, por a su alto riesgo por contacto con ácido y/o salpicadura, además de la emanación de gases tóxicos durante todo el proceso, se debe tener todo al alcance de la mano y evitar movimientos bruscos. En la Figura 4.4 se puede observar el montaje experimental bajo campana (el uso de EPPs es obligatorio).



Figura 4.4: Montaje experimental para neutralizar soda agotada con ácido sulfúrico.

Primero, se debe trasvasar ácido a un matraz de vidrio y pesarlo para documentar la cantidad inicial, se inserta el medidor de pH en la solución y se prepara el agitador. Seguidamente, con un gotero se dejan caer gotas a la solución en agitación hasta alcanzar un pH lo más cercano a 9. Finalmente, se vuelve a pesar el matraz con ácido y se determina el consumo de este en el proceso.

Limpieza y pesaje de electrodos

Durante el proceso de electrocoagulación los ánodos son corroídos y actúan como un sacrificio para la liberación de hierro a la solución y dar inicio a las reacciones que promoverán la limpieza de la soda agotada. Es por esto que, los ánodos acumulan una especie de lodo residual en su superficie y necesitan limpieza. En la Figura 4.5 se puede observar el estado en el que los electrodos terminan el batch de soda agotada.



Figura 4.5: Electrodos al terminar el proceso de electrocoagulación.

Como se mencionó anteriormente, los electrodos son pesados antes de iniciar el proceso, posterior a este se les quita el exceso de lodo residual con una espátula y se dejan secar por un mínimo de dos horas. Una vez secos, se vuelven a pesar y seguidamente, son limpiados con un objeto abrasivo con el fin de quitar toda la corrosión posible, este objeto puede verse en la Figura 4.6.



Figura 4.6: Rollos de acero hechos para pulir y limpiar impurezas.

Finalmente, se lavan con agua destilada y son dejados a secar durante 10 a 12 horas, para volver a pesarlos una vez secos.

4.2. Resultados del Desgaste de Electrodos

Los resultados relacionados con el desgaste de los electrodos se exponen en la presente sección. Iniciando con una etapa preliminar al proceso de EC en sí, el consumo de ácido sulfúrico.

4.2.1. Consumo de Ácido Sulfúrico

El consumo promedio de ácido sulfúrico para la caída de pH, desde 14 a 9, se puede observar en la Tabla 4.2. Mientras que, el detalle de todas las mediciones hechas se encuentran en el Anexo B.4.

Tabla 4.2: Consumo promedio de ácido sulfúrico para el cambio de pH necesario para el proceso.

| pH inicial | pH final | Consumo Ácido [ml] |
|------------|----------|--------------------|
| 14,36 | 9,23 | 51,40 |

4.2.2. Concentración de Sulfuros

Los resultados obtenidos de la concentración de sulfuros en los seis batch consecutivos realizados se pueden observar en la Figura 4.7. Esta curva fue fabricada con el promedio de las dos experiencias realizadas y sin considerar el tiempo dedicado a efectuar el protocolo de limpieza.



Figura 4.7: Curva promedio de concentración de sulfuros en función del tiempo.

Para el detalle de cada una de las concentraciones de ambas experiencias, ver Anexo B.2.

4.2.3. Decantación de Muestras

Dentro de la experiencia de laboratorio, se perdieron muestras de 4 batch de las dos experiencias realizadas por dejarlas decantando más de una semana. Es por esto, que se elaboró un experimento para conocer las curvas de decantación de las muestras y conocer su tiempo de expiración. En la Figura 4.8 se muestran variadas curvas de concentración de sulfuros dependientes del tiempo en que fueron extraídas de un batch de EC en curso, para distintos tiempos de decantación. Siendo la más adecuada, la curva de 18 horas de decantación, para ver las muestras decantadas por este tiempo revisar Anexo A.3.



Figura 4.8: Curvas de concentración de sulfuros en función del tiempo en el que se extrajeron del batch en proceso, con distintos tiempos de decantación.

Si bien también se realizaron experimentos para la recuperación de las muestras perdidas, no resultaron positivos. Para mayores detalles sobre estos experimentos y sus resultados, ver Anexo B.3.

4.2.4. Soda Resultante

En la Figura 4.9 se puede apreciar la comparación entre soda tratada y no tratada.



Figura 4.9: Comparación entre soda agotada tratada (izquierda) y soda agotada sin tratar (derecha).

4.2.5. Desgaste de Electrodos

En las Tablas 4.3 y 4.4 se pueden ver los pesos de los electrodos al inicio de los experimentos, al final y su porcentaje de pérdida de masa, divido en ánodos y cátodos, para la experiencia 1 y la experiencia 2 respectivamente.

| Experiencia 1 | | | | | |
|---------------|--------|-----------|-------------|--|--|
| Dogo [g] | t = 0 | t = final | Porcentaje | | |
| I eso [g] | | | perdido | | |
| | 99,478 | 80,25 | $19{,}33\%$ | | |
| Ánodos | 92,155 | 73,74 | $19{,}98\%$ | | |
| | 92,717 | 78,45 | $15{,}39\%$ | | |
| Promedio | 94,783 | 77,480 | $18{,}23\%$ | | |
| | 93,808 | 93,745 | 0,07% | | |
| Cátodos | 90,514 | 90,29 | $0,\!25\%$ | | |
| | 92,369 | 92,261 | $0,\!12\%$ | | |
| Promedio | 92,230 | 92,099 | $0,\!14\%$ | | |

Tabla 4.3: Peso de electrodos de experiencia 1 al inicio de los experimentos y al finalizar, con su porcentaje de masa perdida.

Tabla 4.4: Peso de electrodos de experiencia 2 al inicio de los experimentos y al finalizar, con su porcentaje de masa perdida.

| Experiencia 2 | | | | | |
|---------------|---------|------------|-------------|--|--|
| Doco [g] | t = 0 | t = final | Porcentaje | | |
| I eso [g] | | | perdido | | |
| | 93,627 | 81,422 | $13,\!04\%$ | | |
| Ánodos | 100,261 | 79,859 | $20{,}35\%$ | | |
| | 101,569 | 80,04 | $21{,}20\%$ | | |
| Promedio | 98,486 | 80,440 | $18{,}19\%$ | | |
| | 100,698 | 100,632 | $0,\!07\%$ | | |
| Cátodos | 92,669 | 92,545 | $0,\!13\%$ | | |
| | 93,944 | 93,793 | $0,\!16\%$ | | |
| Promedio | 95,770 | $95,\!657$ | $0,\!12\%$ | | |

A la vez, en las Tablas 4.5 y 4.6 se especifica la pérdida de masa de los ánodos y cátodos por batch realizado, para la experiencia 1 y la experiencia 2 respectivamente.

Tabla 4.5: Pérdida de masa registrada por batch procesado en experiencia 1.

| Experiencia 1 | Batch 1 | Batch 2 | Batch 3 | Batch 4 | Batch 5 | Batch 6 |
|-------------------|-----------|---------|---------|---------|-----------|-----------|
| Perdida total [g] | 8,137 | 9,243 | 8,954 | 8,366 | 8,812 | 8,793 |
| Ánodos [g] | 7,982 | 9,192 | 8,862 | 8,337 | 8,759 | 8,778 |
| Cátodos [g] | $0,\!155$ | 0,051 | 0,092 | 0,029 | $0,\!053$ | $0,\!015$ |

Tabla 4.6: Pérdida de masa registrada por batch procesado en experiencia 2.

| Experiencia 2 | Batch 1 | Batch 2 | Batch 3 | Batch 4 | Batch 5 | Batch 6 |
|-------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Perdida total [g] | 8,927 | 9,077 | 9,138 | 8,973 | 9,343 | 9,019 |
| Ánodos [g] | 8,825 | 9,012 | 9,114 | 8,948 | 9,244 | 8,993 |
| Cátodos [g] | 0,102 | 0,065 | 0,024 | 0,025 | 0,099 | 0,026 |

El detalle de todos los pesajes realizados en los electrodos, ver Ánexo B.5.

Por otro lado, en la Figura 4.10 se pueden ver los ánodos y cátodos utilizados en el experimento 1 al completar un batch (y el protocolo de limpieza). Mientras que, en la Figura 4.11 se encuentran los mismos electrodos, pero habiendo completado seis batch (y el protocolo de limpieza).



Figura 4.10: Electrodos de experiencia 1, empleados en un batch, después del protocolo de limpieza.


(a) Ánodos

(b) Cátodos

Figura 4.11: Electrodos de experiencia 1, empleados en seis batchs consecutivos, después del protocolo de limpieza.

Para un acercamiento al estado en el que terminan los ánodos, se puede observar la Figura 4.12.



Figura 4.12: Ánodo de experiencia 1, utilizado en seis batchs consecutivos, después del protocolo de limpieza..

Además, en la Figura 4.13 se muestra una comparación entre un ánodo que ha pasado por los seis batch que compone un experimento, y un electrodo sin usar. Para más recursos fotográficos, revisar A.4.



Figura 4.13: Comparación visual entre un ánodo, utilizado en la experiencia 1 para seis batchs consecutivos, y un electrodo sin usar.

4.3. Discusiones de Desgaste de Electrodos

Con respecto al consumo de ácido sulfúrico que se puede ver en la Tabla B.4, se puede decir que resulta ser similar a lo visto en bibliografía, especialmente por Valetto [6] quien estableció un consumo de 0,14 kg de ácido por kg de soda agotada. Aunque, en los experimentos este valor podía cambiar dependiendo del pH de la solución, por lo que no se pudo establecer una relación lineal que involucrara tanto el pH como el volumen de soda que se empleaba.

La concentración de sulfuros de la soda agotada tratada en esta investigación era más baja de lo que la bibliografía sugiere, donde se encuentran concentraciones de hasta 5000 mg/L [14], por lo que el porcentaje de remoción puede estar sobre estimado. Por otra parte, en la Figura 4.7 se observa el comportamiento de la concentración de sulfuros en función del tiempo, asumiendo seis batch consecutivos, en el que cada inicio es marcado por un peak en el gráfico y si bien, las curvas decaen, no decaen de forma homogénea, sino iterando entre altas y bajas de sulfuros. Además, se puede notar una tendencia a la baja de la remoción de sulfuros hasta el batch 4, que es donde este porcentaje vuelve a subir y aparentar linealidad hasta el batch 6. Esto puede deberse tanto a variaciones en la limpieza de electrodos, como a las condiciones fisicoquímicas de la soda agotada, que se mantenía almacenada hasta su uso.

Por otro lado, la pérdida de muestras para las pruebas de concentración de sulfuros obligó a realizar un tercer set de experimentos, para recuperar los datos perdidos. Se concluyó que la variable del tiempo de decantación estaba afectando las muestras, por lo que se realizaron dos experimentos. El primero, se observa en la Figura 4.8, con el que se determinó que el tiempo óptimo de decantación era de 18 horas, debido a la similitud de la curva correspondiente a este tiempo, con las obtenidas por Valetto [6] en su investigación, las que presentan una caída de sulfuros para después aumentar entre los 15 y 30 minutos. El segundo experimento tenía como objetivo la recuperación de las muestras perdidas, agitándolas vigorosamente para lograr una mezcla entre el lodo decantado y la solución restante, sin embargo, los resultados no cambiaron y las muestras finalmente se dieron por perdidas.

La soda tratada por Ec, como se puede ver en la Figura 4.9, resultó más clara y sin olores al compararla con soda no tratada. Si bien los resultados de concentración de sulfuros se traducen en un tratamiento exitoso de remoción, la apariencia final de la soda tratada solo reafirma la efectividad del proceso.

Los electrodos dedicados al sacrificio pierden cerca del 20% de su masa inicial según las Tablas 4.3 y 4.4, mientras que los cátodos solo pierden cerca del 0,13%, lo que se atribuye a la cualidad corrosiva de la soda agotada. Como el rango de rendimiento de la remoción de sulfuros no varió a extremos y mantuvo en un promedio de aproximadamente un 73%, se podría decir que gracias al protocolo de limpieza, se pudo prevenir la pasivación o ensuciamiento de electrodos [15]. Esto se ratifica con los resultados de las Tablas 4.5 y 4.6, que especifica la pérdida de masa de los ánodos y cátodos por batch experimentado. Los ánodos se mantienen perdiendo de 8 a 9 gramos por batch, lo que sugiere que las condiciones de los electrodos se mantuvieron a través de los experimentos consecutivos.

Las Figuras 4.10 y 4.11, se muestra el desgaste de los electrodos al finalizar el primer batch y al finalizar el sexto batch (ambos con el protocolo de limpieza). Los ánodos exhiben grandes cambios en su superficie, caracterizada por agujeros, mientras que los cátodos, no muestran grandes cambios. Es con las Figuras 4.12 y 4.13, que se pueden apreciar los cambios de forma más clara, los ánodos en general evidencian irregularidades en sus bordes y un adelgazamiento notorio. La pérdida de masa afecta significativamente la estructura de los ánodos, cambiando su área superficial.

Capítulo 5

Escalamiento de Unidades de Laboratorio

En el presente capítulo se abordará la metodología utilizada, los resultados y discusiones, para dimensionar una unidad de electrocoagulación para el tratamiento de soda agotada a nivel industrial a partir del escalamiento de unidades de laboratorio.

5.1. Metodología para Escalamiento

Con el propósito de llevar el procedimiento de electrocoagulación a una escala industrial se deben cumplir tres criterios; similitud geométrica, de transferencia de masa e hidrodinámica [19]. En el caso de la similitud geométrica se empleará el factor (S/V), que, como se mencionó anteriormente, relaciona la superficie sumergida o útil del electrodo de sacrificio con el volumen de la solución a tratar. Se tomará el mismo valor que utilizó Sicely Valetto [6] y empleado en la etapa experimental, de $31,25 m^2 ánodo/m^3 soda agotada$. Esto permitirá calcular la superficie necesaria de electrodos para el volumen industrial de 12 m^3 de soda agotada.

Para la similitud de transferencia de masa se utilizará un modelo matemático desarrollado en la herramienta computacional MATLAB. Inicialmente se tomó el modelo de Sicely Valetto [6] que incorporó la fenomenología y datos experimentales de un batch de electrocoagulación con electrodos vírgenes, a este se le agregó la continuidad del uso de electrodos a lo largo de 6 batch con datos experimentales. Esto permitió que la transferencia de masa desde los electrodos a la solución se pudiera predecir y por ende, ajustar a las nuevas variables que abarcan los objetivos de este trabajo.

Finalmente, para la similitud hidrodinámica se emplearán coeficientes de transferencia de masa y parámetros adimensionales, estos ayudarán a estimar algunas variables importantes del proceso, como la velocidad del fluido. El coeficiente de transferencia de masa es uno de los parámetros más significativos a la hora de escalar un proceso de EC, depende del régimen de flujo del fluido, laminar o turbulento. Como se quiere detallar la transferencia de masa entre el electrodo y la solución a tratar, el coeficiente convectivo de masa es el protagonista de este fenómeno, al describir el proceso de transporte entre una superficie sólida y un fluido en movimiento [13].

Para medir el coeficiente convectivo, se utiliza una técnica ampliamente difundida en la evaluación de procesos de transferencia de masa entre sólidos y líquidos. Esta técnica se basa en la medición de la corriente eléctrica máxima alcanzada a través de un electrodo para un proceso particular de electroquímica. Esto se logra al aplicar un potencial entre el cátodo y el ánodo, lo que produce un aumento exponencial de la corriente eléctrica a medida que aumenta el potencial, hasta que se alcanza un valor constante [13].

El coeficiente convectivo de transferencia de masa se puede expresar mediante la siguiente ecuación:

$$K_m = \frac{i_L}{n \cdot F \cdot A \cdot C_b} \tag{5.1}$$

Donde i_L es la corriente limitante en [A], n es el número de electrones en la reacción, F es la constante de faraday en [C/mol], A es el área superficial del electrodo en $[cm^2]$, y C_b es la concentración de la solución en $[mol/cm^3]$ [13].

En el tratamiento de EC, la difusividad de las partículas dentro del reactor puede calcularse usando la ecuación de Stoke-Einstein (ver ecuación 5.2), después de medir el diámetro de partícula [13].

$$D = \frac{K_B \cdot T}{3\pi \cdot \mu \cdot d_o} \tag{5.2}$$

Donde K_B es la constante de Boltzmann $(1, 388 \cdot 10^{-16})$ en $[g \cdot cm^2/s^2 \cdot K]$, T es la temperatura en [K], μ es la viscosidad de la solución en $[g/cm \cdot s]$, y d_o es el tamaño de la partícula en [cm] [13].

En cuanto a los parámetro adimensionales, se utilizan los números de Reynolds (Re), Sherwood (Sh) y Schmidt (Sc), que se calculan de la siguiente forma:

$$Sh = \frac{K_m \dot{d}}{D} \tag{5.3}$$

$$Re = \frac{\rho \cdot N \cdot d}{\mu} \tag{5.4}$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho \cdot D} \tag{5.5}$$

Donde d es el diámetro efectivo en [cm], en este caso se tomará el valor de d_o , D es e coeficiente de difusión en $[cm^2/s]$, N la velocidad de rotación en [rps], ρ es la densidad del fluido en $[g/cm^3]$ y μ es la viscosidad del fluido en $[g/cm \cdot s]$ [13].

En consecuencia, los datos de transferencia de masa se correlacionan experimentalmente usando la siguiente ecuación:

$$Sh = b \cdot Re^a \cdot Sc^{0,33} \tag{5.6}$$

Donde b es es una constante de la correlación de la transferencia de masa, y a es el exponente del número de Reynolds [13].

Estas correlaciones se han visto en numerosas configuraciones de sistemas electroquímicos, en específico para el caso del presente documento, la correlación es la siguiente [13]: • Electrodos paralelos:

$$Sh = 1,85 \cdot Re^{0,33} \cdot Sc^{0,33} \ (Flujo\ laminar)$$
 (5.7)

$$Sh = 0,023 \cdot Re^{0,45} \cdot Sc^{0,33} \ (Flujo \ turbulento) \tag{5.8}$$

Donde un flujo laminar se encuentra entre 100 < Re < 10.000 [13].

En el caso del número de Reynolds, se menciona una velocidad de rotación en rps, sin embargo, todos los experimentos fueron realizados en condiciones de reposo, no existieron fuerzas externas que forzaran la transferencia de masa. Pese a esto, en el experimento se observó movimiento en la solución, producido mayoritariamente por burbujas liberadas en las reacciones desencadenadas por la liberación de hierro a la soda agotada (ver Anexo A.2). Es por esto, que se calculará la velocidad de las burbujas para estimar una velocidad para el fluido.

Se asumirá que las burbujas están formadas de aire y que ascienden a velocidad constante hasta formar una capa de espuma encima del fluido. Además, estas tendrán forma esférica y la conservarán en su ascenso. A continuación, se realiza un diagrama de cuerpo libre sobre la burbuja, como en la Figura 5.1, en donde se señalan la fuerza de empuje (E), la fuerza de roce (F_R), el radio de la burbuja (r) y la dirección de la velocidad (v).



Figura 5.1: Diagrama de cuerpo libre sobre burbuja. Elaboración propia.

De esta forma un balance de fuerzas sobre la burbuja se muestra en la ecuación 5.9. Donde, la aceleración de la burbuja (a en la ecuación 5.9) es nula al considerar su velocidad constante. Además, el empuje y la fuerza de roce se pueden escribir según las ecuaciones 5.10 y 5.11, respectivamente.

$$0 = m \cdot a = E - F_R \tag{5.9}$$

$$E = \rho \cdot g \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \tag{5.10}$$

$$F_R = 6 \cdot \pi \cdot r \cdot \mu \cdot v \tag{5.11}$$

Finalmente, la velocidad de la burbuja queda expresada en la ecuación 5.12.

$$v = \frac{2}{9} \cdot \frac{\rho \cdot g}{\mu} \cdot r^2 \tag{5.12}$$

Seguidamente, se toman los siguientes supuestos; la viscosidad de la soda agotada es similar a la del agua y el diámetro de la burbuja se aproxima a 0,5 mm.

Una vez obtenidos los resultados numéricos, se tomará la velocidad del fluido como un 50 % de la velocidad de la burbuja, ya que de tomar la totalidad de este número se estaría sobre estimando el comportamiento del fluido, adhiriéndose este completamente a la burbuja.

Finalmente, son los valores de la velocidad del fluido, el número de Reynolds y la correlación de la ecuación 5.8, lo que se deben usar en el diseño de reactores de EC y su análisis de cinética química para extrapolar el proceso de transferencia de masa [13].

5.2. Resultados del Escalamiento

Los resultados para la similitud geométrica se muestran en la Tabla 5.1, que especifican la cantidad de metros cuadrados según la relación de $31,25 m^2 superficie \, \acute{u}til/m^3 soda agotada$ [6].

Tabla 5.1: Cantidad de metros cuadrados útiles necesarios en el escalamiento ENAP BÍO BÍO, según similitud geométrica.

| | Soda agotada | Superficie útil |
|---------------------------|--------------|-----------------|
| | $[m^3]$ | $[m^2]$ |
| Experimento Laboratorio | 0,0008 | 0,025 |
| Escalamiento ENAP BÍO BÍO | 12 | 375 |

En cuanto a los resultados que involucran la similitud de transferencia de masa, se pueden ver en la Figura 5.2, que muestra el ajuste de un modelo computacional a los datos experimentales obtenidos a lo largo de esta investigación, sus detalles se encuentran en el Anexo D.



Figura 5.2: Modelo matemático adaptado al proceso de electrocoagulación consecutivo (Hasta seis batch).

Mientras que, los resultados relacionados con la similitud hidrodinámica se pueden ver en la Tabla 5.2 y el detalle de su cálculo en el Anexo C.1.

| Dato | Símbolo | Valor | Unidad |
|--------------------------|---------------|----------------------|-----------------|
| Coeficiente convectivo | K | 331.61 | cm/s |
| de transferencia de masa | Π_m | 551,01 | CIII/ S |
| Difusividad | D | $2,06\cdot 10^{-12}$ | cm^2/s |
| Número de Schmidt | Sc | 1,841 | - |
| Velocidad de burbuja | $v_{burbuja}$ | 3,597 | $\mathrm{cm/s}$ |
| Velocidad de fluido | v_{fluido} | 1,8 | $\mathrm{cm/s}$ |
| Número de Reynolds | Re | 2,3767 | - |
| Número de Sherwood | Sh | 82,86 | - |

Tabla 5.2: Parámetros hidrodinámicos de prototipo de laboratorio de un proceso de electrocoagulación.

Los resultados de la simulación final para un batch de EC de 12 m^3 de soda agotada se pueden ver en la Figura 5.3. Esta simulación fue realizada en una herramienta computacional y su detalle se encuentra en el Anexo E.



Figura 5.3: Simulación de un batch de electroco
agulación de 12 m^3 de soda agotada

5.3. Discusiones de Escalamiento

La similitud geométrica del escalamiento exhibida en la Tabla 5.1 señala un área de electrodos de 375 m^2 de superficie útil para tratar 12 m^3 diarios. Esta superficie se refiere exclusivamente a los ánodos o electrodos de sacrificio, por lo que en realidad, se necesita el doble de metros cuadrados para la totalidad de los electrodos que conformarían una celda de electrocoagulación.

La transferencia de masa es asemejada con un modelo matemático basado en el trabajo de Valetto [6] modificado para incorporar el uso consecutivo de electrodos y su efecto en la remoción de sulfuros. Esto se puede ver en la Figura 5.2, en donde se ajusta el modelo (línea continua) a los datos experimentales (puntos circulares), es notable que el modelo no se pudo adaptar al comportamiento de remoción iterativo experimental, en el que las concentraciones van subiendo y bajando mientras transcurre el proceso. Sin embargo, el ajuste consigue describir el proceso y sus tendencias.

La similitud hidrodinámica se consigue estableciendo los parámetros que permiten describir el comportamiento del fluido en el proceso. En la Tabla 5.2, se detallan los resultados de estos parámetros para el experimento de laboratorio. Como el fluido no tiene una turbulencia forzada, se usó la velocidad de las burbujas como referente, esto podría sobre estimar el movimiento del fluido, debido a todos los supuestos que se aplicaron en su cálculo. Al tomar solo el 50 % del valor de la velocidad de las burbujas se asegura la separación de estas del fluido y evitar errores mayores de estimación, así el número de Reynolds solo aumenta cerca del doble si la velocidad del fluido es más similar a la de las burbujas, y esto no trae consecuencias en los cálculos, ya que seguiría siendo categorizado como un fluido turbulento [13].

Los valores hidrodinámicos deben emplearse al diseñar la celda de electrocoagulación y al modelar un escalamiento. En la Figura 5.3 se observa un gráfico de concentración de sulfuros

en el tiempo, realizado considerando las similitudes geométricas, de transferencia de masa e hidrodinámicas, para un batch de 12 m^3 de soda agotada de 105 minutos y otras especificaciones. La remoción de sulfuros es prácticamente total a los 105 minutos y la curva sigue el comportamiento de los datos experimentales.

Capítulo 6 Evaluación Económica

En el presente capítulo se abordará la metodología utilizada, los resultados y discusiones, para la evaluación económica de un tratamiento de soda agotada producida por ENAP considerando los indicadores Opex y Capex, a escala industrial.

6.1. Metodología para Evaluación Económica

La metodología para la evaluación económica incorporará los costos de operación estudiados en la sección 3.5, agregando los indicadores económicos OPEX y CAPEX, que determinarán la rentabilidad de la EC como tratamiento de RILes peligrosos en el mercado. Para esto se define una linea de tratamiento en la Figura 6.1, en donde destaca el límite de batería como una línea punteada, dejando fuera de los alcances de esta evaluación la incorporación de un sistema de inertización de los lodos sulfurados resultantes del proceso de EC y de la limpieza de electrodos (dejando este proceso a un tercero), además del dimensionamiento de los gases liberados a la atmósfera.



Figura 6.1: Diagrama de flujo de línea de tratamiento de soda agotada. *Elaboración propia.*

Para comenzar la evaluación económica, se determinaron los equipos necesarios y sus dimensiones para cada etapa del proceso y su cantidad para realizar una cotización. Además, se debe establecer un ritmo operacional para el funcionamiento de la planta, este ritmo o flujo será el criterio utilizado para la cotización de equipos.

Seguidamente, se realiza una cotización de los equipos con dimensiones similares a las obtenidas en el diseño de la planta, en portales comunes de venta de equipos industriales, con esto se obtiene un costo preliminar para la inversión en equipos.

Para ponderar el real costo de los equipos se debe realizar un escalamiento de referencia con la ecuación 6.1. Asimismo, se debe tener en cuenta el año del precio de referencia, con la ecuación 6.2 [20].

$$P_{C \ dise\tilde{n}o} = P_{C \ referencia} \cdot \left(\frac{C_{dise\tilde{n}o}}{C_{referencia}}\right)^n \tag{6.1}$$

$$P_{t \ dise\tilde{n}o} = P_{t \ referencia} \cdot \frac{CEPCI_{t \ dise\tilde{n}o}}{CEPCI_{t \ referencia}} \tag{6.2}$$

Donde P es el precio del equipo, t es el año de cotización, C corresponde a la escala del equipo y n es el factor exponencial de ajuste. Para este caso, se utilizará la regla de los seis décimos, una relación empírica entre el costo y el tamaño de los equipos, cuando la dimensión característica aumenta, el costo es incrementado por un exponente de 0,6 [20]. En el caso de la ecuación 6.2 se necesita el CEPCI del mes en que se cotizan los equipos y el CEPCI del año en el que se realizará la inversión, considerando el CIF como un 20% adicional al valor FOB.

Posteriormente, se debe calcular la depreciación de los equipos, que incluye su vida útil, valor libro y de reventa. Primero, se busca la vida útil de cada uno de los equipos, después se calcula su depreciación anual al dividir su valor de adquisición en su vida útil. El valor libro a los diez años es calculado multiplicando la depreciación anual por los diez años, para restarlo al valor de adquisición. El valor de reventa corresponde al valor libro del año 10 aumentado en un 20 %.

Finalmente el CAPEX se estima con todos los resultados anteriores, otorgando ponderaciones porcentuales a cada categoría considerada. Usualmente, estas son; equipos, instalación de equipos, instrumentación y control, piping y bombas, instalación eléctrica, entre otros asociados a los costos directos. Para los costos indirectos se cubren; la ingeniería y supervisión, gastos de construcción, honorarios de contratistas y contingencia. Esto otorgará una mirada importante de la inversión de una planta de tratamiento de EC, junto con su posible eficiencia y rentabilidad.

En cuanto al cálculo del OPEX, lo primero es determinar una dotación para los trabajadores potenciales de la planta, explicitando cargos y cantidades de personal. Una vez completada esta tarea, se deben recopilar los consumos e insumos involucrados en la producción del proceso, dentro de esto se deben incluir los gastos energéticos e hídricos. La mantención y servicios de administración se pueden estimar como el 20 % del OPEX total y el 10 % del costo de mano de obra respectivamente. Por último, el OPEX, se calcula sumando todos estos costos fijo y variables, en general, para un año.

6.2. Resultados de Evaluación Económica

La resolución de la evaluación económica se llevó a cabo en etapas, primero calculando el CAPEX y luego el OPEX. Inicialmente, se estableció un régimen de funcionamiento de la planta de 6 días por semana y 8 horas por día, considerando que se llevarán a cabo 3 batchs por día considerando 12 m^3 de soda agotada por día. Esto resulta en un flujo de 2,30 $[m^3/h]$. La cotización preliminar de los equipos asciende a \$132.685 USD y para conocer a detalle los equipos y sus precios visitar el Anexo C.2.1. A fin de continuar con la evaluación económica, se estimaron los valores de CEPCI para diciembre de 2022 y para el año 2024, sus resultados se encuentran en la Tabla 6.1. Para el detalle de la estimación, revisar Anexo C.2.2.

| CEPCI diciembre 2022 | 808,9 [21] |
|----------------------|-------------|
| CEPCI estimado 2024 | 1038,9 [22] |

Tabla 6.1: Cálculo y estimación de valores de CEPCI.

Seguidamente, se calculan los valores finales de la inversión por equipos para la planta de tratamiento de soda agotada al escalar sus valores cotizados inicialmente. Dentro de esta cotización se consideraron los siguientes equipos : estanques de soda agotada, ácido sulfúrico, agua destilada y soda regenerada, un limpiador ultrasónico industrial, una celda de electrocoagulación, un sedimentador primario y un sistema de extracción de gases. Al sumar el precio de todos los equipos, se puede ver en la Tabla 6.2 que, la inversión asciende a la cifra de \$941.794 USD. Los detalles de estos costos se encuentran en el Anexo C.2.3.

Tabla 6.2: Costo de equipos escalado y trasladado al tiempo de inversión de proyecto. El CIF fue considerado como un 20% adicional del valor FOB.

| Precio cotización | | Precio escalado Precio cotización | | Precio escalado | Precio Escalado | |
|------------------------|-----------|-----------------------------------|-----------|---------------------|------------------|--|
| | | (2022) 6D año de inversión | | (2024) CIF Unitario | (2021) CIF Total | |
| Total Equipos [USD] | 132.685,0 | 179.617,2 | 230.689,0 | 276.826,8 | 941.793,2 | |

A continuación, se investigaron las vidas útiles de los equipos para calcular sus depreciaciones, sus valores libro y sus valores de reventa. Al sumar estos, resultan los datos de la Tabla 6.3. El desglose equipo por equipo se puede ver en el Anexo C.2.4.

Tabla 6.3: Total en USD de la depreciación de equipos, su valor libro y su valor de reventa.

| | Depreciación | Valor Libro | Valor de Reventa |
|-----------|--------------|---------------|------------------|
| Total USD | 59.954,2 | $342.251,\!6$ | 410.702,0 |

Finalmente, en la Tabla 6.4 se encuentran los resultados del CAPEX para este proyecto. Para mayores detalles ver Anexo C.2.5.

| Costos directos | Valor | Moneda | Porcentaje del CAPEX |
|----------------------------|-----------|--------|----------------------|
| Equipos | 941.793 | USD | 28,0% |
| Instalación de equipos | 739.980 | USD | 22,00% |
| Instrumentación y control | 739.980 | USD | 22,00% |
| Piping y bombas | 773.616 | USD | $23{,}00\%$ |
| TOTAL | 3.195.370 | USD | $95{,}0\%$ |
| Costos indirectos | Valor | Moneda | Porcentaje del CAPEX |
| Honorarios de contratistas | 67.271 | USD | 2,0% |
| Contingencia | 100.906 | USD | 3,0% |
| TOTAL | 168.177 | USD | 5,0~% |
| CAPEX | 3.363.547 | USD | 100,00 % |

Tabla 6.4: CAPEX correspondiente al proyecto de planta de tratamiento por EC.

Se partió el OPEX determinando la dotación de personal de la planta, en donde se estimaron tres trabajadores, dos operadores y un superviso o jefe de turno, esto puede verse en la Tabla 6.5 y en mas detalle en el Anexo C.2.6.

Tabla 6.5: Dotación de personal para planta de tratamiento por EC.

| Descripción | Cantidad | Total anual |
|-------------|----------|-------------|
| de cargo | Cantidad | USD |
| Supervisor | 1 | \$26.296 |
| Operador | 2 | \$33.468 |
| | | \$59.764 |

Luego, se calcularon los costos de los consumos e insumos, como muestra la Tabla 6.6. Los valores de estos elementos se estimaron según el mercado y no se consideraron precios preferentes para la empresa. Para el detalle de todos los reactivos y consumos ver Anexo C.2.7.1, para el de los insumos ver Anexo C.2.7.2.

Tabla 6.6: Costos finales del consumo de reactivos e insumos correspondientes a la planta de tratamiento de EC.

| Descripción | Costo Anual [USD] |
|-------------------------|-------------------|
| Consumibles y Reactivos | \$ 10.031.897 |
| Insumos | \$ 32.749 |

Por último, los resultados del OPEX se encuentran en la Tabla 6.7. Mientras que sus detalles se encuentran en el Anexo C.2.8.

| Descripción | Unidad | Valor |
|-----------------------------|--------|------------|
| 1. Costos Fijos | US\$/a | 65.740 |
| 1.1 Costos Mano De Obra | US\$/a | 59.764 |
| 1.2 Gastos Generales Fijios | US\$/a | 5.976 |
| 2. Costos Variables | US\$/a | 12.097.123 |
| 2.1 Consumibles Y Reactivos | US\$/a | 10.031.897 |
| 2.2 Insumos | US\$/a | 38.082 |
| 2.3 Mantención | US\$/a | 2.027.144 |
| Total OPEX (US\$/año) | US\$/a | 12.162.863 |

Tabla 6.7: OPEX correspondiente a la planta de tratamiento de

Adicionalmente, se elaboró un flujo de caja, el resumen de este se puede ver en la Tabla 6.8. Para calcular las ganancias del proyecto se estableció un valor de 43,50 USD/ m^3 como precio del producto, es decir, la soda agotada tratada, valorizada como soda caústica recuperada. También, se realizó un supuesto sobre el precio del tratamiento, estableciendo un costo de 354 USD/ m^3 . Para ver el flujo de caja completo se encuentra en el Anexo C.2.9.

Tabla 6.8: Flujo de caja correspondiente a la planta de tratamiento de

| Factores | | | | | | AÑO | | | | | |
|--------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|
| ractores | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| Flujo de caja Neto | -7.043.337 | -10.076.265 | -10.732.671 | -10.755.028 | -10.783.870 | -10.821.075 | -10.869.070 | -10.930.984 | -11.010.852 | -11.113.883 | -7.795.374 |
| VAN ANUAL | -7.043.337 | -8.996.665 | -8.556.019 | -7.655.217 | -6.853.344 | -6.140.169 | -5.506.609 | -4.944.622 | -4.447.099 | -4.007.777 | -2.509.902 |
| VAN suma (USD) | -66.660.760 | | | | | | | | | | |

6.3. Discusiones de Evaluación Económica

La evaluación económica se centró en valorizar el CAPEX y OPEX, encargados de evaluar la rentabilidad y los costos relevantes que tendrá la planta de tratamiento de soda agotada por EC. En la Tabla 6.1 se muestran los valores estimados para el CEPCI obtenidos a través de dos interpolaciones lineales, una para diciembre de 2022 y una para el año 2024. Es arriesgado realizar este tipo de estimación debido a la variabilidad de este índice en la realidad, sin embargo el valor de este índice no ha sido ponderado a la fecha, por lo que, si bien se reconoce que la herramienta no es adecuada, se necesita el valor para la evaluación económica.

En la Tabla 6.4 se observan los montos de cada categoría relevante para el proyecto y un porcentaje otorgado. El valor del CAPEX se estimó en cerca de \$ 3.4 MUSD, en los que la mayoría son gastos asociados a costos directos (el 95% aproximadamente), como lo equipos, su instalación, instrumentación y, piping y bombas. Lo que se puede traducir en una inversión muy alta pero de baja demanda administrativa, según los costos variables. Dentro de esta categoría resalta el costo de dos equipos, el limpiador ultrasónico industrial y el sistema de extracción de gases. Como se mencionó en la investigación la limpieza ultrasónica es muy costosa pero efectiva, y es la única opción compatible con la limpieza de electrodos aplicados a volúmenes industriales. Alternativamente, se podría utilizar un método manual de limpieza, como el aplicado en la presente investigación, pero esto repercutiría en la eficiencia del proceso, ya que este protocolo de limpieza requiere mucho más tiempo y dedicación manual que el equipo de limpieza ultrasónico. Mientras que, el sistema de extracción de gases es fundamental para el funcionamiento de la planta, debido a la constante emanación de gases peligrosos como sulfuros o el ácido sulfúrico en la etapa de neutralización.

Cabe destacar que, esta puede ser una inversión fuerte para una empresa en expansión como VOLTA, que recientemente comenzó con sus operaciones como planta de residuos. En general, con el CAPEX, se puede obtener una mirada a la planificación financiera y estratégica, y se debe tener en cuenta por los analistas e inversores de la empresa VOLTA.

El OPEX o gasto operativo se estimó en más de \$ 12 MUSD/año según la Tabla 6.7 donde más del 80 % de los costos recae en los consumibles y reactivos. Esto se debe mayormente al consumo de ácido sulfúrico, por lo que un estudio de mercado más extenso debe ser conside-rado dentro de una investigación más profunda. También, el costo de la mantención resulta ser elevado, como el 20 % del OPEX podría estar sobre estimado, sin embargo, los equipos seleccionados para el funcionamiento de la planta no poseen mucha historia en la industria chilena, por lo que, el costo de su mantención podría ser más alto.

El flujo de caja ofrece una imagen más completa, al incorporar el CAPEX y el OPEX dentro de sus cálculos. En la Tabla 6.8 se observan los resultados del flujo de caja neto y el VAN, que permanecen negativos pese a proyectarlos 10 años. Dentro del flujo de caja se incluyen las ganancias del proceso, estas se estimaron junto con VOLTA y sus antecedentes, sin embargo los resultados del flujo de caja hablan de una mala rentabilidad y una alta inversión, es por esto que el costo del proceso y los productos podría subir hasta recuperar la inversión o dependiendo del mercado podría mantenerse.

Capítulo 7 Conclusiones

Debido a los resultados positivos que tuvo VOLTA en una investigación anterior sobre el tratamiento de soda agotada por medio de la electrocoagulación, decidieron indagar con mayor profundidad en esta nueva tecnología y sus posibilidades en la industria. Desde su visión del manejo integral de residuos se levantó un proyecto para evaluar la factibilidad de la EC a nivel industrial con uno de sus clientes, ENAP, tanto en funcionamiento como en costos.

En consecuencia, en este trabajo se realizó una etapa experimental donde se examinaron las variables de concentración de sulfuros y desgaste de electrodos, para confirmar la relación entre estas y la eficiencia de remoción de sulfuros. Así como, el impacto del desgaste de los electrodos en el proceso y como esto afectaría a una planta de nivel industrial con la tecnología de EC. Se utilizó el montaje experimental creado por Valetto[6] en donde se trataron 750 ml de soda agotada con 6 electrodos, 3 ánodos y 3 cátodos, siguiendo una relación de 31,25 m^2 de superficie útil por m^3 de soda agotada. La corriente se mantuvo en 5 A, el volumen y el tiempo de 105 minutos se mantuvo para todo los experimentos. Con respecto a esta etapa, se concluye que si bien el proceso es atractivo y mantiene una tasa de remoción en promedio del 70%, los ánodos solo pueden ser usados en 6 batch consecutivos, empleando un método de limpieza, ya que la corrosión del sexto batch los hace perder superficie y no solo masa.

El protocolo de limpieza creado para este experimento resultó exitoso al evadir la pasivación o ensuciamiento de los electrodos. Este se confirmó exitoso al comparar la pérdida de masa de los ánodos por batch, siendo esta de 8 a 9 gramos, sin grandes variaciones. Se puede decir que el factor de corrosión de la eficiencia de Faraday se mantuvo prácticamente constante. Durante de los experimentos, se estableció un tiempo de decantación de muestras de 18 horas gracias a pruebas motivadas por la pérdida de muestreos por superar el tiempo de decantación ideal.

La segunda etapa de esta investigación, se enfocó en el escalamiento de la tecnología de EC conservando similitud geométrica, hidrodinámica y de transferencia de masa. La similitud geométrica se obtuvo de bibliografía y se considera adecuada. Mientras que, la similitud hidrodinámica fue estimada empleando un método basado en el movimiento de la solución provocado por burbujas, si bien los valores de la estimación pueden estar subestimados, ya que se observó un régimen bastante turbulento en laboratorio, se considera que la metodo-logía con la que se abordó es la apropiada a seguir. La similitud de transferencia de masa se realizó con herramientas computacionales y si bien, existió semejanza, se concluye que

se debe seguir trabajando para obtener perfiles o curvas mejor ajustadas y que por tanto, puedan predecir mejor.

La última etapa del presente trabajo, contó en realizar una evaluación económica de lo que sería una planta de tratamiento de soda agotada por EC de nivel industrial, es decir, que trate $12 m^3$ de soda al día, que es el volumen generado por ENAP. Los resultados muestran que la inversión inicial es demasiado alta para recuperarla con las ganancias, incluso proyectando a 10 años. Esto lleva a la conclusión de que se necesita una revisión a esta evaluación y a los costos más altos dentro de ella. Como el ácido sulfúrico o la mantención de la planta, que no posee información que permita definir si se sobre o subestimó.

Finalmente, con este estudio preliminar, se puede concluir que la tecnología de la EC es muy atractiva por sus cualidades como removedora de contaminantes, su escalamiento a una planta industrial aún no es rentable financieramente.

Bibliografía

- [1] VOLTA, "Residuos peligrosos: ¿cómo se clasifican y tratan?," 2019 [en línea], <https://www.voltachile.cl/residuos-peligrosos-en-chile/>. [consulta: 11 abril 2022].
- [2] CONGRESO, "Biblioteca del congreso nacional | ley chile," 2022 [en línea], <https://www.bcn.cl/leychile/navegar?idNorma=226458>. [consulta: 11 abril 2022].
- [3] RETC, "Inicio. pdao.mma.gob.cl," 2021 [en línea], <<u>https://retc.mma.gob.cl/>.</u> [consulta: 11 abril 2022].
- [4] Torres, M. y Paz, C., "Remoción de sulfato en riles mediante el uso de fitorremediación," Universidad de Chile, 2008 [en línea], <<u>https://repositorio.uchile.cl/bitstream/handle</u> /2250/103271/millan_ct.pdf?sequence=3&isAllowed=y>. [consulta: 20 mayo 2022].
- [5] Pino-Cortés, E. et al., "Characteristics and treatment of wastewater from the mercaptan oxidation process: a comprehensive review," Processes, vol. 8, no. 4, p. 425, 2020 [en línea], <https://www.researchgate.net/publication/340412747_Characteristics_and _Treatment_of_Wastewater_from_the_Mercaptan_Oxidation_Process_A_Compr ehensive_Review>. [consulta: 10 junio 2022].
- [6] Valetto-Duarte, S., "Modelo de una unidad de electrocoagulación para el diseño y escalamiento de equipos de recuperación de soda desde riles agotados, generados por endulzamiento y lavados cáusticos en la industria petrolera," Universidad de Chile, 2021 [en línea], <<u>https://repositorio.uchile.cl/handle/2250/183356</u>>. [consulta: 20 mayo 2022].
- [7] Un-Song, B. *et al.*, "Treatment method for spent caustic soda," 2012 [en línea], <https://patents.google.com/patent/US9029624B2/ko>. [consulta: 20 mayo 2022].
- [8] Moussa, D. T., Muftah, H., et al., "A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: Potentials and challenges," Journal of environmental management, vol. 186, no. 1, pp. 24–41, 2017 [en línea], <<u>https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479716308106</u>>. [consulta: 5 junio 2022].
- Hariz, I. B., Ayed, H., et al., "Treatment of petroleum refinery sulfidic spent caustic wastes by electrocoagulation," Separation and Purification Technology, vol. 107, pp. 150–157, 2013 [en línea], <<u>https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S13835866130</u>00737>. [consulta: 20 mayo 2022].
- [10] CONGRESO, "Biblioteca del congreso nacional | ley chile," 2022 [en línea], <https://www.bcn.cl/leychile/navegar?i=182637&f=2001-03-07&p=>. [consulta: 10 junio 2022].
- [11] Seyedin, S. y Hassanzadeganroudsari, M., "Evaluation of the different methods of spent caustic treatment," International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology, vol. 5, pp. 5275–5283, 2018 [en línea], <<u>http://www.ijarset.com/uplo</u>

ad/2018/february/18-IJARSET-MASJIDHASSAN-1.pdf>. [consulta: 10 junio 2022].

- [12] Djamel, G., Abdulaziz, A., y Badiaa, G., "Electrocoagulation process: A mechanistic review at the dawn of its modeling," Journal of environmental science and allied research, vol. 2, pp. 51–67, 2019 [en línea], <<u>https://www.researchgate.net/publication/3311778</u> 95_Electrocoagulation_Process_A_Mechanistic_Review_at_the_Dawn_of_its_M odeling>. [consulta: 10 junio 2022].
- [13] Ahmed, N. S., Shreeshivadasan, C., et al., "A review of electrocoagulation technology for the treatment of textile wastewater," Reviews in Chemical Engineering, vol. 33, pp. 263– 292, 2016 [en línea], <<u>https://www.researchgate.net/publication/310048804_A_review_of_electrocoagulation_technology_for_the_treatment_of_textile_wastewater></u>. [consulta: 12 junio 2022].
- [14] Delnavaz, M. et al., "Experimental, statistical and financial analysis of the treatment of organic contaminants in naphthenic spent caustic soda using electrocoagulation process modified by carbon nanotubes," Journal of Cleaner Production, vol. 327, p. 129515, 2021 [en línea], <<u>https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652621036945</u>>. [consulta: 12 junio 2022].
- [15] Ingelsson, M., Yasriu, N., et al., "Electrode passivation, faradaic efficiency, and performance enhancement strategies in electrocoagulation—a review," Water Research, vol. 187, p. 116433, 2020 [en línea], <<u>https://www.sciencedirect.com/science/article/pi</u> i/S0043135420309684>. [consulta: 20 mayo 2022].
- [16] Siva, R., Bandaru, R. A., et al., "Long-term electrode behavior during treatment of arsenic contaminated groundwater by a pilot-scale iron electrocoagulation system," Water Research, vol. 175, p. 115668, 2020 [en línea], <<u>https://www.sciencedirect.com/science/ e/article/pii/S0043135420302049</u>>. [consulta: 09 abril 2022].
- [17] Lu, J., Zhang, P., y Li, J., "Electrocoagulation technology for water purification: an update review on reactor design and some newly concerned pollutants removal," Journal of Environmental Management, vol. 296, p. 113259, 2021 [en línea], <<u>https://www.scie ncedirect.com/science/article/pii/S0301479721013219</u>>. [consulta: 20 mayo 2022].
- [18] ERCROS, "Ficha de datos de seguridad: Hidróxido sódico (disolución)," 2006 [en línea], <<u>https://www.ecosmep.com/cabecera/upload/fichas/6251.pdf</u>>. [consulta: 10 diciembre 2022].
- [19] Almazán-Ruiz, F. J. et al., "Scale-up of rotating cylinder electrode electrochemical reactor for cu(ii) recovery: Experimental and simulation study in turbulence regimen," Electrochimica Acta, vol. 77, pp. 262–271, 2012 [en línea], <<u>https://www.sciencedirect.co</u> m/science/article/pii/S0013468612009085>. [consulta: 22 diciembre 2022].
- [20] Whitesides, R., "Process equipment cost estimating by ratio and proportion," 2020 [en línea], <<u>https://www.pdhonline.com/courses/g127/g127content.pdf</u>>. [consulta: 13 febrero 2023].
- [21] JENKINS, S., "2022 cepci updates: December (prelim.) and november (final). chemical engineering," 2023 [en línea], <<u>https://www.chemengonline.com/2022-cepci-updates-d</u>ecember-prelim-and-november-final/>. [consulta: 15 febrero 2023].
- [22] Maxwell, C., "Cost indices towering skills. toweringskills.com," 2023 [en línea], <https://www.toweringskills.com/financial-analysis/cost-indices/#cepci-2001-to-present>.

[consulta: 15 febrero 2023].

- [23] Facultad de Química, C. d. P. C., "Hoja de datos de seguridad de sustancias químicas: Ácido sulfúrico," 2016 [en línea], <<u>https://quimica.unam.mx/wp-content/uploads/2</u> 017/05/HDS-Acido-sulfurico-NOM-018-2015-MARY-MEAG-Hoja-de-datos.pdf>. [consulta: 12 diciembre 2022].
- [24] Alibaba.com, "Electric heat jacket mixer tank buy aseptic tank, mixer tank, electric heat jacket mixer tank product on alibaba.com," 2022 [en línea], <<u>https://www.alibaba.com</u>/product-detail/electric-heat-jacket-mixer-tank_60684111748.html>. [consulta: 03 enero 2023].
- [25] Alibaba.com, "Vertical frp storage tank 5 10 15 20 25 30 m3 fiberglass container for water oil gasoline acid alkali from china factory rockpro - buy frp tank,glass fiber tank,tank for chemical product on alibaba.com," 2019 [en línea], <<u>https://www.alibaba.com/pr oduct-detail/Vertical-FRP-Storage-Tank-5-10_62164908343.html?spm=a2700.gallery offerlist.normal_offer.d_title.4f035f5b7pDIhH>. [consulta: 03 enero 2023].</u>
- [26] Alibaba.com, "8000w 28khz automatic sustainable electrolytic ultrasonic cleaning machine equipment buy automatic ultrasonic cleaning machine, ultrasonic cleaning machine equipment, automatic sustainable electrolytic ultrasonic cleaning machine equipment product on alibaba.com," 2020 [en línea], <https://www.alibaba.com/product-detail/8 000W-28KHZ-Automatic-Sustainable-Electrolytic-Ultrasonic_1600742359627.html?s pm=a2700.galleryofferlist.normal_offer.d_title.15b22f49omX3H2>. [consulta: 03 enero 2023].
- [27] Qingdao EVU EnvironmentalEngineering Equipment Co., L., "4tph electrocoagulation system waste water treatment plant solution," 2022, <www.evuchina.com>. [consulta: 03 enero 2023].
- [28] Alibaba.com, "Jorsun lamella settler frp tanks,lamella tube settler buy lamella settler frp tanks,lamella settler,lamella tube settler product on alibaba.com," 2021 [en línea], <https://www.alibaba.com/product-detail/Jorsun-Lamella-Settler-FRP-tanks-Lamell a_1600100558636.html?spm=a2700.galleryofferlist.normal_offer.d_title.314852fdojiqv w>. [consulta: 03 enero 2023].
- [29] de Impuestos Internos, S. . S., "Nueva tabla de vida útil de los bienes físicos del activo inmovilizado," 2023 [en línea], <<u>https://www.sii.cl/valores_y_fechas/tabla_vida_util_activo_inmovilizado.html</u>>. [consulta: 16 febrero 2023].
- [30] ATO, "Depreciation rates 2021," 2021 [en línea], <<u>https://www.depreciationrates.net</u>. au>. [consulta: 16 febrero 2023].
- [31] Perez, L. *et al.*, "Producción y características de lodos. ecuaciones y cálculos para el tratamiento de aguas," 2019. [consulta: 26 febrero 2023].
- [32] Mercadolibre.cl, "Agua desmineralizada, desionizada, ph neutro bidón 10 litros," 2023 [en línea], <https://articulo.mercadolibre.cl/MLC-1296970767-agua-desmineralizada -desionizada-ph-neutro-bidon-10-litros-_JM#position=1&search_layout=stack&typ e=item&tracking_id=8d2e60e8-f5f2-4112-9df8-309212cb690e>. [consulta: 20 febrero 2023].
- [33] Mercadolibre.cl, "Acido sulfurico por litro," 2023 [en línea], <<u>https://listado.mercadol</u> ibre.cl/acido-sulfurico-por-litro>. [consulta: 20 febrero 2023].

- [34] DE, P., "Cotización | proyectos y servicios metalmecánicos ltda.," 2021. [consulta: 21 febrero 2023].
- [35] ENEL, "Personas información Útil tarifas," 2023 [en línea], <<u>https://www.enel.cl/es/clientes/tarifas-y-regulacion/tarifas.html</u>>. [consulta: 25 febrero 2023].
- [36] de Protección Ambiental de los Estados Unidos, A., "Opportunities to reduce water use and energy consumption in the food processing industry," 2012 [en línea], <<u>https://www.epa.gov/sites/default/files/2016-02/documents/food-processing-report-508.pdf</u>>. [consulta: 27 febrero 2023].
- [37] Andinas, A., "Tarifas de agua potable y servicios de alcantarillado.," 2022 [en línea], <https://www.aguasandinas.cl/documents/20450/52092/Tarifas\%20Vigentes\%20A guas\%20Andinas>. [consulta: 27 febrero 2023].

Anexo A

Registro Fotográfico

A.1. Montaje Experimental

En la Figura A.1 se puede observar el proceso de EC experimental en laboratorio en pleno funcionamiento, con todos sus componentes.



Figura A.1: Montaje experimental de electrocoagulación como tratamiento de soda agotada en laboratorio.

Por otro lado, en la Figura A.2 se puede ver con mayor detalle la conexión de los electrodos con los pinzas que los dotan de electricidad desde la fuente de poder. Las pinzas rojas se conectan con los ánodos y los negros, con los cátodos.



Figura A.2: Detalle de conexión de electrodos a fuente de poder.

A.2. Presencia de Burbujas

En la Figura A.3 se puede observar como las burbujas se encuentran presentes en todo el proceso de EC, al inicio en un tono más claro, para ir oscureciendo por el aumento de sulfuros en esta mientras avanza el batch.



(a) Al iniciar

(b) Al finalizar

Figura A.3: Capa de burbujas o espuma formada al iniciar la electrocoagulación y al finalizar.

A.3. Decantación de Muestras

En la Figura A.4 se pueden observar las muestras tomadas en el proceso de EC, de 5 ml cada una, con un tiempo de decantación de 18 horas.



Figura A.4: Apariencia de muestras obtenidas en el proceso EC decantadas por 18 horas. Siendo la del extremo izquierdo la con mayor concentración de sulfuros, que va disminuyendo en las muestras hacia la izquierda.

A.4. Desgaste de Electrodos

A.4.1. Experiencia 1

Las fotografías del desgaste de los electrodos de la experiencia 1 se pueden ver en la Figura A.5, en donde se muestran los electrodos que han pasado solo por un batch después de la protocolar limpieza. Mientras que, en la Figura A.6 se muestran los electrodos al finalizar la experiencia, es decir, después de seis batch consecutivos, con la protocolar limpieza.



(a) Ánodos

(b) Cátodos

Figura A.5: Electrodos de experiencia 1 después de un batch. Después del protocolo de limpieza.



Figura A.6: Electrodos de experiencia 1 después de seis batch. Ánodos arriba y cátodos abajo en la figura. Después del protocolo de limpieza.

A.4.2. Experiencia 2

Las fotografías del desgaste de los electrodos de la experiencia 2 se pueden ver en la Figura A.7, en donde se muestran los electrodos que han pasado solo por un batch después de la protocolar limpieza. Mientras que, en la Figura A.8 se muestran los electrodos al finalizar la experiencia, es decir, después de seis batch consecutivos, con la protocolar limpieza.





(b) Cátodos

Figura A.7: Electrodos de experiencia 2 después de un batch. Después del protocolo de limpieza.



Figura A.8: Electrodos de experiencia 2 después de seis batch. Ánodos arriba y cátodos abajo en la figura. Después del protocolo de limpieza.

A.4.3. Experiencia 3

Las fotografías del desgaste de los electrodos de la experiencia 3 se pueden ver en la Figura A.9, en donde se muestran los electrodos que han pasado solo por un batch después de la protocolar limpieza. Mientras que, en la Figura A.10 se muestran los electrodos al finalizar la experiencia, es decir, después de dos batch consecutivos, con la protocolar limpieza.



(a) Ánodos

(b) Cátodos

Figura A.9: Electrodos de experiencia 3 después de un batch. Después del protocolo de limpieza.



Figura A.10: Electrodos de experiencia 3 después de dos batch. Ánodos arriba y cátodos abajo en la figura. Después del protocolo de limpieza.

Anexo B

Resultados Experimentales

A continuación, se detallan las mediciones realizadas en la etapa experimental del presente estudio.

B.1. Dilución de Muestras

En soluciones muy concentradas es necesario realizar diluciones con agua desionizada, debido al rango de medición que posee el instrumento que se utiliza. Para el caso de la concentración de sulfuros, se necesitaba encontrar una dilución que abarcara el mayor rango posible de concentraciones que pudiera presentar la soda en tratamiento. Es por esto, que se llevaron a cabo múltiples experimentos con distintas diluciones para encontrar la más adecuada. En la Tabla B.1, se pueden observar estos experimentos y sus resultados, o lecturas finales.

| n ⁰ | | Dilución 1 | D | ilución 2 | | DR000 | Concentración |
|----------------|----------|----------------|---------|----------------|---------|---------------|---------------|
| II Muostro | Soda | Agua destilada | Muestra | Agua destilada | Factor | $[m_{\pi}/I]$ | |
| Muestra | [ml] | [ml] | [ml] | [ml] | | [[IIIg/ L] | [ppm] |
| 1 | 0,25 | 25 | | | 100 | 0,01 | 1 |
| 2 | 0,25 | 50 | | | 200 | + | DILUIR |
| 3 | 0,25 | 100 | | | 400 | + | DILUIR |
| 4 | 0,25 | 250 | | | 1000 | + | DILUIR |
| 5 | 0,25 | 250 | 1 | 250 | 250000 | 0,00 | 0 |
| 6 | 0,25 | 25 | | | 100 | 0,00 | 0 |
| 7 | 0,25 | 25 | 0,25 | 25 | 10000 | 0,22 | 2200 |
| 8 | $0,\!25$ | 25 | 0,25 | 25 | 10000 | 0,21 | 2100 |
| 9 | 0,25 | 25 | 0,35 | 25 | 7142,86 | 0,28 | 2000 |
| 10 | 0,25 | 25 | 0,35 | 25 | 7142,86 | 0,27 | 1928,57 |
| 11 | 0,25 | 25 | 0,50 | 25 | 5000 | 0,41 | 2050 |
| 12 | 0,25 | 25 | 0,50 | 25 | 5000 | 0,38 | 1900 |
| 13 | 0,25 | 25 | 0,50 | 25 | 5000 | 0,51 | 2550 |
| 14 | 0,25 | 25 | 0,50 | 25 | 5000 | 0,51 | 2550 |
| 15 | $0,\!25$ | 25 | 0,50 | 25 | 5000 | 0,51 | 2550 |

Tabla B.1: Experimentos de dilución con agua desionizada y soda agotada.

En algunos experimentos sólo se realizó una dilución, por lo que los cuadros correspon-

dientes a la segunda se dejan vacíos lo que los vuelve coloridos. En estas mismas filas, se puede apreciar que las lecturas del espectrofotómetro son +, que significa que la muestra necesita una mayor dilución.

B.2. Concentración de Sulfuros

La concentración de sulfuros fue tomada cada 15 minutos en cada uno de batch procesados. En las Tablas B.2, B.3, B.4, B.5 y B.6, se presentan las concentraciones medidas en los batch 1, 3, 4, 5 y 6 de la experiencia 1.

| BATCH 1/ EXP 1 | | | | | | | |
|----------------|----------|----------------|---------------|----------|--|--|--|
| T . | Concen | tración | Concentración | | | | |
| [min] | Sulfuros | $m_{\rm mg/L}$ | Sulfuro | s [ppm] | | | |
| | Prueba 1 | Prueba 2 | Prueba 1 | Prueba 2 | | | |
| t = 0 | 0,55 | 0,52 | 2750 | 2600 | | | |
| t = 15 | 0,27 | 0,27 0,26 | | 1300 | | | |
| t = 30 | 0,16 | 0,14 | 800 | 700 | | | |
| t = 45 | 0,06 | 0,05 | 300 | 250 | | | |
| t = 60 | 0,00 | 0,00 | 0 | 0 | | | |
| t = 75 | 0,00 | 0,00 0,00 | | 0 | | | |
| t = 90 | 0,00 | 0,00 0,00 | | 0 | | | |
| t = 105 | 0,00 | 0,00 | 0 | 0 | | | |

Tabla B.2: Concentración de sulfuros en batch 1 de experiencia 1 en $[\rm mg/L]$ y en $[\rm ppm]$

Tabla B.3: Concentración de sulfuros en batch 3 de experiencia 1 en $[\rm mg/L]$ y en $[\rm ppm]$

| BATCH 3/ EXP 1 | | | | | |
|----------------|-----------|----------------|----------|----------|--|
| T: | Concen | tración | Concen | tración | |
| [min] | Sulfuros | $m_{\rm mg/L}$ | Sulfuro | s [ppm] | |
| | Prueba 1 | Prueba 2 | Prueba 1 | Prueba 2 | |
| t = 0 | 0,41 | 0,41 | 2050 | 2050 | |
| t = 15 | 0,22 0,21 | | 1100 | 1050 | |
| t = 30 | 0,18 | $0,\!17$ | 900 | 850 | |
| t = 45 | $0,\!13$ | $0,\!1$ | 650 | 500 | |
| t = 60 | 0,15 | 0,14 | 750 | 700 | |
| t = 75 | $0,\!15$ | $0,\!15$ | 750 | 750 | |
| t = 90 | 0,14 0,15 | | 700 | 750 | |
| t = 105 | 0,14 | $0,\!15$ | 700 | 750 | |

| BATCH 4/ EXP 1 | | | | | |
|----------------|----------|----------------|----------|----------|--|
| T | Concer | tración | Concen | tración | |
| [min] | Sulfuros | $m_{\rm mg/L}$ | Sulfuro | s [ppm] | |
| | Prueba 1 | Prueba 2 | Prueba 1 | Prueba 2 | |
| t = 0 | 0,45 | 0,43 | 2250 | 2150 | |
| t = 15 | 0,31 | 0,31 0,28 | | 1400 | |
| t = 30 | 0,21 | 0,21 0,2 | | 1000 | |
| t = 45 | 0,19 | 0,16 | 950 | 800 | |
| t = 60 | 0,19 | 0,18 | 950 | 900 | |
| t = 75 | 0,20 | 0,20 0,20 | | 1000 | |
| t = 90 | 0,14 | 0,14 0,17 | | 850 | |
| t = 105 | 0,19 | 0,18 | 950 | 900 | |

Tabla B.4: Concentración de sulfuros en batch 4 de experiencia 1 en $[\rm mg/L]$ y en $[\rm ppm]$

Tabla B.5: Concentración de sulfuros en batch 5 de experiencia 1 en $[\rm mg/L]$ y en $[\rm ppm]$

| BATCH 5/ EXP 1 | | | | | |
|----------------|----------|----------------|----------|---------------|--|
| T | Concen | tración | Concen | Concentración | |
| [min] | Sulfuros | $m_{\rm mg/L}$ | Sulfuro | s [ppm] | |
| | Prueba 1 | Prueba 2 | Prueba 1 | Prueba 2 | |
| t = 0 | 0,34 | $0,\!35$ | 1700 | 1750 | |
| t = 15 | 0,23 | 0,23 0,21 | | 1050 | |
| t = 30 | $0,\!13$ | 0,13 0,11 | | 550 | |
| t = 45 | $0,\!12$ | $0,\!12$ | 600 | 600 | |
| t = 60 | $0,\!14$ | $0,\!13$ | 700 | 650 | |
| t = 75 | 0,11 | 0,11 0,09 | | 450 | |
| t = 90 | 0,13 | 0,13 0,10 | | 500 | |
| t = 105 | 0,10 | 0,10 | 500 | 500 | |

| BATCH 6/ EXP 1 | | | | | |
|----------------|----------|----------------|----------|----------|--|
| T . | Concen | tración | Concen | tración | |
| [min] | Sulfuros | $m_{\rm mg/L}$ | Sulfuro | s [ppm] | |
| | Prueba 1 | Prueba 2 | Prueba 1 | Prueba 2 | |
| t = 0 | 0,32 | 0,34 | 1600 | 1700 | |
| t = 15 | $0,\!16$ | 0,16 0,14 | | 700 | |
| t = 30 | 0,07 | 0,065 | 350 | 325 | |
| t = 45 | 0,07 | 0,07 | 350 | 350 | |
| t = 60 | 0,11 | 0,11 0,14 | | 700 | |
| t = 75 | 0,09 | 0,09 | 450 | 450 | |
| t = 90 | 0,10 | 0,09 | 500 | 450 | |
| t = 105 | 0,10 | 0,10 | 500 | 500 | |

Tabla B.6: Concentración de sulfuros en batch 6 de experiencia 1 en $[\rm mg/L]$ y en $[\rm ppm]$

Seguidamente, en las Tablas B.7, B.8 y B.9, se presentan las concentraciones medidas en los batch 3, 4 y 6 de la experiencia 2.

Tabla B.7: Concentración de sulfuros en batch 3 de experiencia 2 en $[\rm mg/L]$ y en $[\rm ppm]$

| BATCH 3/ EXP 2 | | | | | |
|----------------|-----------|----------------|----------|----------|--|
| T . | Concer | tración | Concen | tración | |
| [min] | Sulfuros | $m_{\rm mg/L}$ | Sulfuro | s [ppm] | |
| | Prueba 1 | Prueba 2 | Prueba 1 | Prueba 2 | |
| t = 0 | 0,41 | 0,41 | 2050 | 2050 | |
| t = 15 | $0,\!13$ | 0,13 0,165 | | 825 | |
| t = 30 | $0,\!145$ | 0,14 | 725 | 700 | |
| t = 45 | 0,14 | 0,115 | 700 | 575 | |
| t = 60 | 0,12 | 0,115 | 600 | 575 | |
| t = 75 | 0,11 | 0,12 | 550 | 600 | |
| t = 90 | 0,125 | 0,11 | 625 | 550 | |
| t = 105 | 0,11 | 0,11 | 550 | 550 | |

| BATCH 4/ EXP 2 | | | | | |
|----------------|-----------|----------------|----------|----------|--|
| | Concen | tración | Concen | tración | |
| [min] | Sulfuros | $m_{\rm mg/L}$ | Sulfuro | s [ppm] | |
| | Prueba 1 | Prueba 2 | Prueba 1 | Prueba 2 | |
| t = 0 | 0,46 | $0,\!4$ | 2300 | 2000 | |
| t = 15 | 0,235 | 0,235 0,23 | | 1150 | |
| t = 30 | 0,17 | 0,17 0,18 | | 900 | |
| t = 45 | 0,17 | $0,\!17$ | 850 | 850 | |
| t = 60 | 0,18 | $0,\!12$ | 900 | 600 | |
| t = 75 | 0,19 | 0,19 0,16 | | 800 | |
| t = 90 | 0,19 0,16 | | 950 | 800 | |
| t = 105 | 0,16 | 0,16 | 800 | 800 | |

Tabla B.8: Concentración de sulfuros en batch 4 de experiencia 2 en $[\rm mg/L]$ y en $[\rm ppm]$

Tabla B.9: Concentración de sulfuros en batch 6 de experiencia 2 en [mg/L] y en [ppm]

| BATCH 6/ EXP 2 | | | | | |
|----------------|----------|----------------|----------|----------|--|
| T . | Concer | tración | Concen | tración | |
| [min] | Sulfuros | $m_{\rm mg/L}$ | Sulfuro | s [ppm] | |
| | Prueba 1 | Prueba 2 | Prueba 1 | Prueba 2 | |
| t = 0 | 0,34 | 0,32 | 1700 | 1600 | |
| t = 15 | 0,2 0,2 | | 1000 | 1000 | |
| t = 30 | $0,\!19$ | 0,17 | 950 | 850 | |
| t = 45 | $0,\!15$ | 0,14 | 750 | 700 | |
| t = 60 | $0,\!13$ | 0,13 | 650 | 650 | |
| t = 75 | $0,\!2$ | 0,17 | 1000 | 850 | |
| t = 90 | 0,18 | 0,18 0,18 | | 900 | |
| t = 105 | $0,\!15$ | 0,17 | 750 | 850 | |

Adicionalmente, debido a la pérdida de muestras de algunos batchs en las experiencias 1 y 2, en las Tablas B.10 y B.11, se presentan las concentraciones medidas en los batch 1 y 2 de la experiencia 3.

| BATCH 1/ EXP 3 | | | | | |
|----------------|-----------|-----------|----------|----------|--|
| | Concer | tración | Concen | tración | |
| [min] | Sulfuros | s [mg/L] | Sulfuro | s [ppm] | |
| | Prueba 1 | Prueba 2 | Prueba 1 | Prueba 2 | |
| t = 0 | 0,28 | 0,32 | 1400 | 1600 | |
| t = 15 | $0,\!15$ | 0,15 0,16 | | 800 | |
| t = 30 | 0,1 | 0,1 0,09 | | 450 | |
| t = 45 | 0,07 | 0,06 | 350 | 300 | |
| t = 60 | 0,06 | 0,07 | 300 | 350 | |
| t = 75 | 0,05 | 0,05 0,05 | | 250 | |
| t = 90 | 0,07 0,04 | | 350 | 200 | |
| t = 105 | 0,03 | 0,03 | 150 | 150 | |

Tabla B.10: Concentración de sulfuros en batch 1 de experiencia 3 en $[\rm mg/L]$ y en $[\rm ppm]$

Tabla B.11: Concentración de sulfuros en batch 2 de experiencia 3 en [mg/L] y en [ppm]

| BATCH 2/ EXP 3 | | | | | |
|----------------|----------|----------------|----------|---------------|--|
| T: | Concer | tración | Concen | Concentración | |
| [min] | Sulfuros | $m_{\rm mg/L}$ | Sulfuro | s [ppm] | |
| | Prueba 1 | Prueba 2 | Prueba 1 | Prueba 2 | |
| t = 0 | 0,32 | $0,\!27$ | 1600 | 1350 | |
| t = 15 | $0,\!19$ | 0,19 0,2 | | 1000 | |
| t = 30 | $0,\!08$ | 0,08 0,1 | | 500 | |
| t = 45 | $0,\!09$ | 0,09 | 450 | 450 | |
| t = 60 | $0,\!09$ | 0,08 | 450 | 400 | |
| t = 75 | $0,\!09$ | 0,08 | 450 | 400 | |
| t = 90 | 0,1 | 0,09 | 500 | 450 | |
| t = 105 | 0,03 | 0,03 | 150 | 150 | |

B.3. Decantación de Muestras

Las pruebas de decantación de la muestras tomadas mientras el proceso estaba en marcha fueron necesarias debido a un retraso en la medición de sulfuros que resultó en una pérdida de las muestras, ya que estas marcaban 0 [ppm] en el test de concentración de sulfuros. En consecuencia, se realizó un breve experimento para determinar cuanto tiempo podían estar en reposo las muestras una vez obtenidas del proceso, en la Tabla B.12, se puede ver en la primera fila el minuto de la duración del proceso en el que fueron tomadas las muestras, mientras que en la primera columna se encuentra el tiempo de decantación o reposo en horas.

| Tiempo de decantación | 0 | 15 | 30 | 45 | 60 | 75 | 90 | 105 |
|--------------------------|------|--------|--------|--------|--------|----------|--------|------|
| 18 hrs | 0,41 | 0,1475 | 0,1425 | 0,1275 | 0,1175 | 0,115 | 0,1175 | 0,11 |
| 48 hrs | 0,41 | 0,24 | 0,14 | 0,13 | 0,11 | 0,13 | 0,12 | 0,13 |
| 72 hrs | 0,41 | 0,28 | 0,18 | 0,15 | 0,15 | $0,\!15$ | 0,12 | 0,12 |
| 96 hrs | 0,36 | 0,21 | 0,13 | 0,13 | 0,135 | 0,125 | 0,1 | 0,08 |

Tabla B.12: Concentración de sulfuros según distintos tiempos de decantación.

Por otro lado, se realizó un segundo experimento para determinar si las muestras podían ser recuperadas, en la Tabla B.13 se pueden ver los resultados de esta prueba. En donde se documentó la concentración de sulfuros de tres muestras distintas del batch 2 de la experiencia 2, justo antes y después de agitar los viales, incluyendo distintos tiempos de decantación.

Tabla B.13: Concentración de sulfuros de distintas muestras del batch 2 de la experiencia 2, usando protocolo de recuperación de muestras desarrollado en laboratorio.

| Recuperación de muestras Exp $2~\mathrm{B2}$ | | | Sulfuros | | |
|--|-------|---------------------------|----------|------|------|
| Fecha | Hora | Tiempo de decantación | T1 | Τ2 | Τ3 |
| 24-oct | 15:30 | Antes de agitar | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| 24-oct | 16:00 | Después de agitar $(t=0)$ | 0,00 | 0,07 | 0,09 |
| 25-oct | 10:00 | 18 hrs | 0,04 | 0,01 | 0,01 |
| 25-oct | 16:00 | 24 hrs | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| 26-oct | 16:00 | 48 hrs | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| 27-oct | 16:00 | 72 hrs | 0,00 | 0,00 | 0,00 |

B.4. Consumo de Ácido Sulfúrico

En la neutralización o acidificación de la soda agotada se documentaron los gastos de ácido sulfúrico junto con su caída de pH, con el fin de predecir el uso de este reactivo para futuras experiencias. En la Tabla B.14 se puede observar el consumo del ácido para la experiencia 1, en la Tabla B.15 los de la experiencia 2, mientras que los de la experiencia extra, la experiencia 3 se encuentran en la Tabla B.16.

| Exp 1 | Gasto [g] | Gasto [ml] | pH incial | pH final |
|---------|-----------|------------|-----------|----------|
| BATCH 1 | 94,509 | $51,\!336$ | 14,20 | 9,04 |
| BATCH 2 | 97,273 | 52,837 | $13,\!65$ | 9,14 |
| BATCH 3 | 96,373 | 52,348 | 14,73 | 9,26 |
| BATCH 4 | 93,161 | 50,603 | 14,53 | 9,24 |
| BATCH 5 | 93,485 | 50,779 | 14,31 | 9,24 |
| BATCH 6 | 93,668 | 50,879 | $14,\!56$ | 9,27 |

Tabla B.14: Consumo de ácido sulfúrico en neutralización de soda agotada, experiencia 1.

Tabla B.15: Consumo de ácido sulfúrico en neutralización de soda agotada, experiencia 2.

| Exp 2 | Gasto [g] | Gasto [ml] | pH incial | pH final |
|---------|------------|------------|-----------|----------|
| BATCH 1 | $97,\!28$ | 52,841 | $13,\!68$ | $9,\!15$ |
| BATCH 2 | $95,\!545$ | 51,898 | 14,44 | 9,24 |
| BATCH 3 | 95,131 | 51,674 | 14,61 | 9,26 |
| BATCH 4 | 91,511 | 49,707 | 14,27 | 9,26 |
| BATCH 5 | 94,251 | 51,196 | 14,80 | 9,26 |
| BATCH 6 | 94,718 | 51,449 | 14,20 | 9,24 |

Tabla B.16: Consumo de ácido sulfúrico en neutralización de soda agotada, experiencia 3.

| Exp 3 | Gasto $[g]$ | Gasto [ml] | pH incial | pH final |
|---------|-------------|------------|-----------|----------|
| BATCH 1 | 95,461 | $51,\!853$ | 14,77 | 9,26 |
| BATCH 2 | 92,358 | 50,167 | 14,28 | 9,30 |

Para transformar los gramos a mL se utilizó una densidad de 1.841 [g/mL] para el ácido sulfúrico [23].

B.5. Pesaje de Electrodos

Los pesos documentados de los electrodos al inicio, a la salida del proceso y posterior al protocolo de limpieza se muestran a continuación. En las Tablas B.17, B.18, B.19, B.20, B.21 y B.22, se presenta el peso de los electrodos en distintas fases del protocolo de limpieza para los batchs 1, 2, 3, 4, 5 y 6 de la experiencia 1.
| Masa [g] | | BA | ATCH 1/ E | XP 1 | |
|------------|--------|----------------|-----------|-------------------|---------|
| Disstander | t = 0 | t = final | Pérdida | t = final | Pérdida |
| Electrodos | υ — υ | (sin limpieza) | inicial | (con limpieza $)$ | final |
| 1 | 99,478 | 96,813 | $2,\!665$ | 96,705 | 2,773 |
| 2 | 93,808 | 93,822 | -0,014 | 93,789 | 0,019 |
| 3 | 92,155 | 88,507 | 3,648 | 88,412 | 3,743 |
| 4 | 90,514 | $90,\!578$ | -0,064 | 90,405 | 0,109 |
| 5 | 92,717 | 91,378 | 1,339 | 91,251 | 1,466 |
| 6 | 92,369 | $92,\!387$ | -0,018 | 92,342 | 0,027 |

Tabla B.17: Pesaje de electrodos de batch 1 de experiencia 1 al iniciar el proceso, al terminar sin realizar limpieza y al terminar la limpieza

Tabla B.18: Pesaje de electrodos de batch 2 de experiencia 1 al iniciar el proceso, al terminar sin realizar limpieza y al terminar la limpieza

| Masa [g] | | BATCH 2/ EXP 1 | | | | |
|------------|--------|----------------|---------|----------------|---------|--|
| | t = 0 | t = final | Pérdida | t = final | Pérdida | |
| Electrodos | υ — υ | (sin limpieza) | inicial | (con limpieza) | final | |
| 1 | 96,705 | 92,843 | 3,862 | 92,664 | 4,041 | |
| 2 | 93,789 | 93,802 | -0,013 | 93,787 | 0,002 | |
| 3 | 88,412 | 88,072 | 0,340 | 87,718 | 0,694 | |
| 4 | 90,405 | 90,421 | -0,016 | 90,372 | 0,033 | |
| 5 | 91,251 | 87,151 | 4,100 | 86,794 | 4,457 | |
| 6 | 92,342 | 92,354 | -0,012 | 92,326 | 0,016 | |

Tabla B.19: Pesaje de electrodos de batch 3 de experiencia 1 al iniciar el proceso, al terminar sin realizar limpieza y al terminar la limpieza

| Masa [g] | | BATCH 3/ EXP 1 | | | | | |
|------------|--------|----------------|-----------|----------------|---------|--|--|
| Disstander | t = 0 | t = final | Pérdida | t = final | Pérdida | | |
| Electrodos | υ — υ | (sin limpieza) | inicial | (con limpieza) | final | | |
| 1 | 92,664 | 88,691 | 3,973 | 88,522 | 4,142 | | |
| 2 | 93,787 | 93,795 | -0,008 | 93,766 | 0,021 | | |
| 3 | 87,718 | 84,201 | $3,\!517$ | 83,947 | 3,771 | | |
| 4 | 90,372 | 90,380 | -0,008 | 90,33 | 0,042 | | |
| 5 | 86,794 | 86,069 | 0,725 | 85,845 | 0,949 | | |
| 6 | 92,326 | 92,358 | -0,032 | 92,297 | 0,029 | | |

| Masa [g] | | BA | ATCH 4/ E | XP 1 | |
|--------------|--------|----------------|-----------|-------------------|---------|
| Electro de c | t = 0 | t = final | Pérdida | t = final | Pérdida |
| Electrodos | t — 0 | (sin limpieza) | inicial | (con limpieza $)$ | final |
| 1 | 88,522 | 87,615 | 0,907 | 87,398 | 1,124 |
| 2 | 93,766 | $93,\!805$ | -0,039 | 93,759 | 0,007 |
| 3 | 83,947 | 79,305 | 4,642 | $79,\!107$ | 4,84 |
| 4 | 90,33 | 90,364 | -0,034 | 90,313 | 0,017 |
| 5 | 85,845 | 83,671 | $2,\!174$ | 83,472 | 2,373 |
| 6 | 92,297 | 92,318 | -0,021 | 92,292 | 0,005 |

Tabla B.20: Pesaje de electrodos de batch 4 de experiencia 1 al iniciar el proceso, al terminar sin realizar limpieza y al terminar la limpieza

Tabla B.21: Pesaje de electrodos de batch 5 de experiencia 1 al iniciar el proceso, al terminar sin realizar limpieza y al terminar la limpieza

| Masa [g] | | BATCH 5/ EXP 1 | | | | |
|-----------------------|--------|-------------------|--|-----------|---------|--|
| D leature de c | t = 0 | t = final | Pérdida | t = final | Pérdida | |
| Electrodos | ι — 0 | $(\sin limpieza)$ | Pérdida $t = final$ (con limpieza)3,57083,601-0,06393,750,60278,188-0,04590,296 | final | | |
| 1 | 87,398 | 83,828 | 3,570 | 83,601 | 3,797 | |
| 2 | 93,759 | 93,822 | -0,063 | 93,75 | 0,009 | |
| 3 | 79,107 | 78,505 | $0,\!602$ | 78,188 | 0,919 | |
| 4 | 90,313 | $90,\!358$ | -0,045 | 90,296 | 0,017 | |
| 5 | 83,472 | 79,51 | 3,962 | 79,429 | 4,043 | |
| 6 | 92,292 | 92,296 | -0,004 | 92,265 | 0,027 | |

Tabla B.22: Pesaje de electrodos de batch 6 de experiencia 1 al iniciar el proceso, al terminar sin realizar limpieza y al terminar la limpieza

| Masa [g] | | BA | ATCH 6/ E | XP 1 | |
|------------|--------|----------------|-----------|-------------------|---------|
| | t = 0 | t = final | Pérdida | t = final | Pérdida |
| Electrodos | ι — 0 | (sin limpieza) | inicial | (con limpieza $)$ | final |
| 1 | 83,601 | 80,473 | 3,128 | 80,25 | 3,351 |
| 2 | 93,75 | 93,786 | -0,036 | 93,745 | 0,005 |
| 3 | 78,188 | 73,916 | 4,272 | 73,74 | 4,448 |
| 4 | 90,296 | 90,339 | -0,043 | 90,29 | 0,006 |
| 5 | 79,429 | 78,677 | 0,752 | 78,45 | 0,979 |
| 6 | 92,265 | 92,293 | -0,028 | 92,261 | 0,004 |

Seguidamente, en las Tablas B.23, B.24, B.25, B.26, B.27 y B.28, se presenta el peso de los electrodos en distintas fases del protocolo de limpieza para los batchs 1, 2, 3, 4, 5 y 6 de la experiencia 2.

| Masa [g] | | BATCH 1/ EXP 2 | | | | |
|------------|-------------|-------------------|-----------|-------------------|-----------|--|
| Floatradag | t = 0 | t = final | Pérdida | t = final | Pérdida | |
| Electrodos | ι — Ο | $(\sin limpieza)$ | inicial | (con limpieza $)$ | final | |
| 1 | 93,627 | 92,995 | 0,632 | 92,945 | 0,682 | |
| 2 | 100,698 | 100,704 | -0,006 | 100,684 | 0,014 | |
| 3 | 100,261 | 96,804 | $3,\!457$ | 96,682 | $3,\!579$ | |
| 4 | 92,669 | 92,677 | -0,008 | 92,633 | 0,036 | |
| 5 | $101,\!569$ | $97,\!135$ | 4,434 | 97,005 | 4,564 | |
| 6 | 93,944 | 93,942 | 0,002 | 93,892 | 0,052 | |

Tabla B.23: Pesaje de electrodos de batch 1 de experiencia 2 al iniciar el proceso, al terminar sin realizar limpieza y al terminar la limpieza

Tabla B.24: Pesaje de electrodos de batch 2 de experiencia 2 al iniciar el proceso, al terminar sin realizar limpieza y al terminar la limpieza

| Masa [g] | | BATCH 2/ EXP 2 | | | | |
|--------------------|---------|-------------------|---------|-------------------|---------|--|
| Flastus das | t = 0 | t = final | Pérdida | t = final | Pérdida | |
| Electrodos | ι — Ο | $(\sin limpieza)$ | inicial | (con limpieza $)$ | final | |
| 1 | 92,945 | 91,591 | 1,354 | 91,379 | 1,566 | |
| 2 | 100,684 | 100,722 | -0,038 | 100,673 | 0,011 | |
| 3 | 96,682 | 92,297 | 4,385 | $92,\!176$ | 4,506 | |
| 4 | 92,633 | 92,644 | -0,011 | 92,606 | 0,027 | |
| 5 | 97,005 | 94,186 | 2,819 | 94,065 | 2,940 | |
| 6 | 93,892 | 93,905 | -0,013 | 93,865 | 0,027 | |

Tabla B.25: Pesaje de electrodos de batch 3 de experiencia 2 al iniciar el proceso, al terminar sin realizar limpieza y al terminar la limpieza

| Masa [g] | | BATCH 3/ EXP 2 | | | | |
|------------|---------|----------------|---------|----------------|---------|--|
| Floetrodos | t = 0 | t = final | Pérdida | t = final | Pérdida | |
| Electrodos | ι — Ο | (sin limpieza) | inicial | (con limpieza) | final | |
| 1 | 91,379 | 89,373 | 2,006 | 89,247 | 2,132 | |
| 2 | 100,673 | 100,702 | -0,029 | 100,669 | 0,004 | |
| 3 | 92,176 | 88,4 | 3,776 | 88,288 | 3,888 | |
| 4 | 92,606 | 92,642 | -0,036 | 92,599 | 0,007 | |
| 5 | 94,065 | 91,072 | 2,993 | 90,971 | 3,094 | |
| 6 | 93,865 | 93,899 | -0,034 | 93,852 | 0,013 | |

| Masa [g] | | BATCH 4 / EXP 2 | | | | | |
|------------|---------|-------------------|---------|-------------------|---------|--|--|
| | t = 0 | t = final | Pérdida | t = final | Pérdida | | |
| Electrodos | ι — Ο | $(\sin limpieza)$ | inicial | (con limpieza $)$ | final | | |
| 1 | 89,247 | 86,918 | 2,329 | 86,768 | 2,479 | | |
| 2 | 100,669 | 100,713 | -0,044 | 100,663 | 0,006 | | |
| 3 | 88,288 | 85,424 | 2,864 | $85,\!095$ | 3,193 | | |
| 4 | 92,599 | 92,62 | -0,021 | $92,\!586$ | 0,013 | | |
| 5 | 90,971 | 88,173 | 2,798 | 87,695 | 3,276 | | |
| 6 | 93,852 | $93,\!852$ | 0 | 93,846 | 0,006 | | |

Tabla B.26: Pesaje de electrodos de batch 4 de experiencia 2 al iniciar el proceso, al terminar sin realizar limpieza y al terminar la limpieza

Tabla B.27: Pesaje de electrodos de batch 5 de experiencia 2 al iniciar el proceso, al terminar sin realizar limpieza y al terminar la limpieza

| Masa [g] | BATCH 5/ EXP 2 | | | | | |
|------------|----------------|-------------------|---------|-------------------|---------|--|
| | t = 0 | t = final | Pérdida | t = final | Pérdida | |
| Electrodos | ι — Ο | $(\sin limpieza)$ | inicial | (con limpieza $)$ | final | |
| 1 | 86,768 | 84,477 | 2,291 | 84,02 | 2,748 | |
| 2 | $100,\!663$ | 100,817 | -0,154 | 100,63 | 0,033 | |
| 3 | $85,\!095$ | 83,476 | 1,619 | 83,132 | 1,963 | |
| 4 | $92,\!586$ | 92,719 | -0,133 | 92,56 | 0,026 | |
| 5 | 87,695 | 83,501 | 4,194 | 83,162 | 4,533 | |
| 6 | 93,846 | 93,902 | -0,056 | 93,806 | 0,04 | |

Tabla B.28: Pesaje de electrodos de batch 6 de experiencia 2 al iniciar el proceso, al terminar sin realizar limpieza y al terminar la limpieza

| Masa [g] | | BA | ATCH 6/ E | XP 2 | |
|------------|--------|----------------|-----------|-------------------|---------|
| Disstander | t = 0 | t = final | Pérdida | t = final | Pérdida |
| Electrodos | ι — 0 | (sin limpieza) | inicial | (con limpieza $)$ | final |
| 1 | 84,02 | 81,539 | 2,481 | 81,422 | 2,598 |
| 2 | 100,63 | 100,663 | -0,033 | 100,632 | -0,002 |
| 3 | 83,132 | 80,041 | 3,091 | 79,859 | 3,273 |
| 4 | 92,56 | 92,584 | -0,024 | $92,\!545$ | 0,015 |
| 5 | 83,162 | 80,163 | 2,999 | 80,04 | 3,122 |
| 6 | 93,806 | 93,839 | -0,033 | 93,793 | 0,013 |

Finalmente, en las Tablas B.29, B.30, se presenta el peso de los electrodos en distintas fases del protocolo de limpieza para los batchs 1 y 2 de la experiencia 3.

| Masa [g] | | BATCH 1/ EXP 3 | | | | | | | | |
|------------|---------|-------------------|-----------|-------------------|---------|--|--|--|--|--|
| Floatradag | t = 0 | t = final | Pérdida | t = final | Pérdida | | | | | |
| | 0 - 0 | $(\sin limpieza)$ | inicial | (con limpieza $)$ | final | | | | | |
| 1 | 93,813 | $93,\!684$ | $0,\!129$ | 93,632 | 0,181 | | | | | |
| 2 | 100,268 | 100,293 | -0,025 | 100,2 | 0,068 | | | | | |
| 3 | 90,698 | 84,746 | $5,\!952$ | 84,586 | 6,112 | | | | | |
| 4 | 90,21 | 90,2 | 0,01 | $90,\!133$ | 0,077 | | | | | |
| 5 | 99,741 | $97,\!304$ | $2,\!437$ | $97,\!11$ | 2,631 | | | | | |
| 6 | 93,649 | 93,669 | -0,02 | 93,63 | 0,019 | | | | | |

Tabla B.29: Pesaje de electrodos de batch 1 de experiencia 3 al iniciar el proceso, al terminar sin realizar limpieza y al terminar la limpieza

Tabla B.30: Pesaje de electrodos de batch 2 de experiencia 3 al iniciar el proceso, al terminar sin realizar limpieza y al terminar la limpieza

| Masa [g] | | BATCH 2/ EXP 3 | | | | | | | | |
|------------|--------|----------------|---------|----------------|-----------|--|--|--|--|--|
| Floetrodos | t = 0 | t = final | Pérdida | t = final | Pérdida | | | | | |
| LICCHOUDS | 0 - 0 | (sin limpieza) | inicial | (con limpieza) | final | | | | | |
| 1 | 93,632 | 91,831 | 1,801 | 91,413 | 2,219 | | | | | |
| 2 | 100,2 | 100,273 | -0,073 | 100,149 | $0,\!051$ | | | | | |
| 3 | 84,586 | 82,562 | 2,024 | 82,06 | 2,526 | | | | | |
| 4 | 90,133 | 90,217 | -0,084 | 90,119 | 0,014 | | | | | |
| 5 | 97,11 | 93,778 | 3,332 | 92,982 | 4,128 | | | | | |
| 6 | 93,63 | 93,722 | -0,092 | 93,601 | 0,029 | | | | | |

Anexo C

Memoria de Cálculo

C.1. Escalamiento

C.1.1. Similitud Hidrodinámica

Dentro de la metodología para escalar la tecnología de la electrocoagulación, se debe tener en cuenta la similitud hidrodinámica, que es la que rige la transferencia de masa dentro del proceso. Es por esto, que se realizan múltiples cálculos para determinar coeficientes, parámetro y números adimensionales.

El primer coeficiente en ser calculado corresponde al coeficiente convectivo de transferencia de masa, expresado por la siguiente ecuación [13]:

$$K_m = \frac{i_L}{n \cdot F \cdot A \cdot C_b} \tag{C.1}$$

Reemplazando los datos conocidos:

$$K_m = \frac{5[A]}{2 \cdot 96500 \frac{[C]}{[mol]} \cdot 0,025[m^2] \cdot 3,125 \cdot 10^{-4} \frac{[mol]}{m^3}}$$
(C.2)

Considerando que 1 C equivale a 1 $A \cdot s$, se desarrolla la ecuación y se obtiene el siguiente resultado:

$$K_m = 0,33161\frac{m}{s} = 331,61\frac{cm}{s} \tag{C.3}$$

Seguidamente, se calcula la difusividad de las partículas dentro del tratamiento, expresada por la siguiente ecuación [13]:

$$D = \frac{K_B \cdot T}{3 \cdot \pi \cdot \mu \cdot d_o} \tag{C.4}$$

Tomando como diámetro de partícula el tamaño de las burbujas dentro del reactor, que son las que fomentan la transferencia de masa. Reemplazando los datos conocidos [13]:

$$D = \frac{1,388 \cdot 10^{16} \left[\frac{g \cdot cm^2}{s \cdot K}\right] \cdot (20 + 273, 15)[K]}{3 \cdot \pi \cdot 0,042 \left[\frac{g}{cm \cdot s}\right] \cdot 0,05[cm]}$$
(C.5)

Se estima el valor del diámetro de la burbuja como 0,05 [cm]. Es así como, la difusividad

toma el siguiente valor:

$$D = 2,056 \cdot 10^{-12} \left[\frac{cm^2}{s}\right] \tag{C.6}$$

Luego, se calculan los números adimensionales. Comenzando por el número de Schmidt (Sc) [13].

$$Sc = \frac{\mu}{\rho \cdot D} \tag{C.7}$$

$$Sc = \frac{0,042[\frac{g}{cm \cdot s}]}{1,11[\frac{g}{cm^3}] \cdot 2,056 \cdot 10^{-12}[\frac{cm^2}{s}]}$$
(C.8)

$$Sc = 1,841 \cdot 10^{10}$$
 (C.9)

Posteriormente, se calcula el número de Reynolds como se indica en la metodología de escalamiento. Primero, se resuelve la ecuación para la velocidad de la burbuja obtenida a través de un diagrama de cuerpo libre.

$$v = \frac{2}{9} \cdot \frac{\rho \cdot g}{\mu} \cdot r^2 \tag{C.10}$$

$$v = \frac{2}{9} \cdot \frac{1,11[\frac{g}{cm^3}] \cdot (9,8 \cdot 100)[\frac{cm}{s^2}]}{0,042[\frac{g}{cm \cdot s}]} \cdot (0,05/2)^2 \cdot [cm^2]$$
(C.11)

$$v = 3,597[\frac{cm}{s}]$$
 (C.12)

Sin embargo, solo se toma el 50% de esta velocidad para el fluido, por lo que el valor de la velocidad del fluido es el siguiente:

$$v_{fluido} = 1,80\left[\frac{cm}{s}\right] \tag{C.13}$$

Después de esta estimación, se puede calcular el valor del número de Reynolds [13].

$$Re = \frac{\rho \cdot v_{fluido} \cdot d_o}{\mu} \tag{C.14}$$

$$Re = \frac{1,11[\frac{g}{cm^3}] \cdot 1,80[\frac{cm}{s}] \cdot 0,05[cm]}{0,042[\frac{g}{cm \cdot s}]}$$
(C.15)

$$Re = 2,3767$$
 (C.16)

Con el resultado del número de Reynolds y el de Schmidt se puede calcular el número de Sherwood (Sh). Como el valor del número de Reynolds no se encuentra entre 100 y 1000, se asume un régimen de flujo turbulento, por lo que se utiliza la siguiente correlación [13]:

$$Sh = 0,023 \cdot Re^{0,45} \cdot Sc^{0,33} \tag{C.17}$$

$$Sh = 0,023 \cdot (2.3767)^{0,45} \cdot (1.841 \cdot 10^{10})^{0,33}$$
(C.18)

$$Sh = 82,86$$
 (C.19)

C.2. Evaluación Económica

C.2.1. Cotización de Equipos

En la Tabla C.1, se puede ver la cotización de los equipos de la linea de tratamiento de soda agotada, esta incluye las dimensiones características de estos consideradas para el diseño. Por otro lado, muestra las mismas dimensiones pero encontradas en el mercado junto con su precio en dolares.

| Operación | Equipo | DIS | SEÑO | | | | REFEF | ENCIA | | |
|---------------------|------------------------|----------------|----------|----------|----------------|-------|---------|--------------|--------|-------------|
| Unitaria | Ецшро | Dimensión | Valar | II. de d | Dimensión | Valar | II: Jad | Dessia | Manada | Defenserais |
| | | Característica | Valor | Unidad | Característica | Valor | Unidad | Precio | Moneua | Referencia |
| Almacenamiento | Estanque | volumon | 20.0 | | volumon | 22.0 | | ¢ 2 100 | USD | [94] |
| soda agotada | Soda agotada | volumen | 30,0 | 6111 | vorumen | 32,0 | mo | \$ 2.100 | 050 | [24] |
| Almacenamiento | Estanque | volumon | 6.0 | | volumon | 80 | | ¢ 967 | USD | [35] |
| reactivos | Ácido sulfúrico | volumen | 0,0 | GIII | volumen | 0,0 | 6111 | \$ 207 | 050 | [20] |
| Almacenamiento | Estanque | volumon | 9.1 | | volumon | 4.0 | | ¢ 194 | USD | [35] |
| reactivos | Agua destilada | volumen | 3,1 | 1110 | vorumen | 4,0 | 110 | 9 194 9 | 0.5D | [20] |
| Timmiana alastandas | Limpiador | | 1.0 | | | 0.9 | 2 | @ 95.000 | USD | [26] |
| Limpieza electrodos | Ultrasónico industrial | volumen | 1,5 | mə | volumen | 0,2 | - ma | \$ 25.000 | | |
| Electrocoagulación | Celda EC | Flujo | 2,3 | m3/h | Flujo | 5,0 | m3/h | \$ 32.850 | USD | [27] |
| Decentedan | Sedimentador | Eluia | | 2 /h | El | 2.0 | 2 /h | ¢ 10.000 | UGD | [90] |
| Decantador | Primario | Flujo | 2,3 | mə/n | Flujo | 3,0 | mə/n | \$ 10.000 | 050 | [20] |
| Tanada da mana | Sistema | Fluin | 19.0 | | El | 19.0 | | ¢ 69.000 | UCD | |
| Lavado de gases | Completo para gases | Fiujo | 12,0 | m3/dia | Flujo | 12,0 | m3/dia | \$ 62.000 | USD | [VOLTA] |
| Almacenamiento | Estanque | . 1 | 0.0 | | .1 | 10.0 | | 0.994 | UCD | [or] |
| producto | Soda regenerada | volumen | 9,0 | dina | volumen | 10,0 | - mə | D 004 | USD | [20] |

Tabla C.1: Cotización de equipos con sus dimensiones de diseño y las de referencia de mercado.

C.2.2. Estimación CEPCI

Para la estimación del CEPCI del mes correspondiente a la cotización, diciembre 2022, se calculó aumentando el valor de diciembre de 2021 en un 4,2% [21]. El valor del CEPCI de diciembre de 2021 fue de 776,3 [22].

$$CEPCI_{diciembre\ 2022} = 1,042 \cdot 776, 3 = 808,90 \tag{C.20}$$

Por otro lado, para calcular el CEPCI del año en que se realizará la inversión se estudio la tendencia de este valor a través de los años. En la Figura C.1 se puede observar el desarrollo de los CEPCI a desde el 2001 al 2022.



Figura C.1: CEPCI anual a través de los años.

Entre los años 2020 y 2022 se puede ver una tendencia lineal de aumento del valor del CEPCI, por lo que se realiza una regresión lineal con estos tres puntos para estimar los valores del 2023 y 2024. La Figura C.2 muestra el desarrollo de esta regresión y su ecuación final.



Figura C.2: Regresión lineal con valores de CEPCI entre los años 2020 y 2022.

Según la ecuación obtenida, los valores del CEPCI de diciembre 2022 toma el valor de 808,90 y el de 2024 1038,90.

C.2.3. Costos Escalados

En la Tabla C.2, se pueden ver los costos finales de los equipos después de el escalamiento por la regla de los seis décimos, el costo asociado a invertir el 2024 y su respectivo escalamiento.

| Equipo | Número de | Precio | Precio escalado | Período | CEPCI | CEPCI | Precio cotización | Precio escalado | Precio Escalado |
|------------------------|-----------|------------------|-----------------|------------------|--------------------|-------------------|------------------------|---------------------------|------------------------|
| Equipo | equipos | cotización [USD] | [USD] (2022) 6D | cotización [año] | período cotización | período inversión | año de inversión [USD] | [USD] (2024) CIF Unitario | [USD] (2021) CIF Total |
| Estanque | 9 | 9,100,0 | 9,090,9 | 2022 | 202.0 | 1.028.0 | 9 504 7 | 2 112 6 | 6 997 9 |
| Soda agotada | 2 | 2.100,0 | 2.020,2 | 2022 | 808,9 | 1.056,9 | 2.394,7 | 3.113,0 | 0.227,2 |
| Estanque | 1 | 967.0 | 994.7 | 2022 | 202.0 | 1.028.0 | 000 C | 9.46. 9 | 9.46-9 |
| Ácido sulfúrico | 1 | 201,0 | 224,1 | 2022 | 808,9 | 1.056,9 | 200,0 | 340,3 | 340,3 |
| Estanque | 1 | 124.0 | 114.9 | 2022 | 202.0 | 1.028.0 | 146.9 | 176.9 | 176.9 |
| Agua destilada | 1 | 154,0 | 114,5 | 2022 | 808,9 | 1.056,9 | 140,8 | 170,2 | 170,2 |
| Limpiador | 6 | 25,000,0 | 95 925 0 | 2022 | 808.0 | 1.028.0 | 110 228 2 | 129 972 0 | 702 642 4 |
| Ultrasónico industrial | 0 | 20.000,0 | 00.020,0 | 2022 | 808,5 | 1.030,9 | 110.220,0 | 132.273,5 | 155.040,4 |
| Celda EC | 1 | 32.850,0 | 20.615,3 | 2022 | 808,9 | 1.038,9 | 26.477,0 | 31.772,4 | 31.772,4 |
| Sedimentador | 1 | 10,000,0 | 8 504 1 | 2022 | 202.0 | 1.028.0 | 10.022.1 | 12 106 6 | 12 106 <i>C</i> |
| Primario | 1 | 10.000,0 | 6.004,1 | 2022 | 808,9 | 1.056,9 | 10.922,1 | 13.100,0 | 13.100,0 |
| Sistema | 1 | 62,000,0 | 69,000,0 | 2022 | 202.0 | 1.028.0 | 70,628,0 | 05 554 7 | 05 554 7 |
| Completo para gases | 1 | 02.000,0 | 62.000,0 | 2022 | 808,9 | 1.056,9 | 19.028,9 | 95.554,7 | 93.334,7 |
| Estanque | 2 | 224.0 | 212.5 | 2022 | 808.0 | 1.028.0 | 402.7 | 492.2 | 066 5 |
| Soda regenerada | 2 | 334,0 | 010,0 | 2022 | 000,9 | 1.036,9 | 402,7 | 400,2 | 500,5 |
| Total | N/A | 132.685,0 | 179.617,2 | N/A | N/A | N/A | 230.689,0 | 276.826,8 | 941.793,2 |

Tabla C.2: Costo de equipos escalado y trasladado al tiempo de inversión de proyecto. El CIF fue considerado como un 20 % adicional del valor FOB.

C.2.4. Depreciación, Valor Libro y Valor Reventa

En la Tabla C.3, se pueden ver los cálculos asociados a la depreciación de todos los equipos involucrados en la planta de tratamiento de soda agotada. También, se observan los valores libros y su total, junto con el valor de reventa y su total.

Tabla C.3: Detalle del total en USD de la depreciación de equipos, su valor libro y su valor de reventa.

| Activos | Vida útil | Deferencia | Valor de | Depreciación | Valor libro | Valor de |
|----------------------------------|-----------|-------------|-------------------|-----------------|--------------|---------------|
| Activos | (años) | nelefelicia | adquisición (USD) | anual (USD/año) | año 10 (USD) | reventa (USD) |
| Estanque soda agotada | 15 | [29] | 6.227,2 | 415,1 | 2.075,7 | 2.490,9 |
| Estanque Ácido sulfúrico | 15 | [29] | 346,3 | 23,1 | 115,4 | 138,5 |
| Estanque Agua destilada | 15 | [29] | 176,2 | 11,7 | 58,7 | 70,5 |
| Limpiador ultrasónico industrial | 15 | [30] | 793.643,4 | 52.909, 6 | 264.547,8 | 317.457,4 |
| Celda EC | 20 | [30] | 31.772,4 | 1.588,6 | 15.886,2 | 19.063,4 |
| Sedimentador primario | 80 | [30] | 13.106,6 | 163,8 | 11.468,2 | 13.761,9 |
| Sistema completo para gases | 20 | [30] | 95.554,7 | 4.777,7 | 47.777,3 | 57.332,8 |
| Estanque de soda regenerada | 15 | [29] | 966,5 | 64,4 | 322,2 | 386,6 |
| | | | Total USD | 59.954,2 | 342.251,6 | 410.702,0 |

C.2.5. CAPEX

El valor final del CAPEX se puede ver en la Tabla C.4, en donde algunas categorías no fueron consideradas debido a su previa existencia en la planta, su no necesidad o a que su supervisión no corresponde al área encargada del proyecto.

| CAPEX | Valor | Unidad | TOTAL |
|----------------------------|-----------|--------|----------------------|
| CALEA | 3.363.547 | USD | 100,00% |
| Costos directos | Valor | Moneda | Porcentaje del CAPEX |
| Equipos | 941.793 | USD | 28,0% |
| Instalación de equipos | 739.980 | USD | 22,00% |
| Instrumentación y control | 739.980 | USD | 22,00% |
| Piping y bombas | 773.616 | USD | 23,00% |
| Instalación eléctrica | 0 | USD | 0,0% |
| Construcciones | 0 | USD | 0,0% |
| Mejoras de terreno | 0 | USD | 0,0% |
| Instalaciones de servicios | 0 | USD | 0,0% |
| Terreno | 0 | USD | 0,0% |
| Total | 3.195.370 | USD | 95,0% |
| Costos indirectos | Valor | Moneda | Porcentaje del CAPEX |
| Ingeniería y supervisión | 0 | USD | 0,0% |
| Gastos de construcción | 0 | USD | 0,0% |
| Honorarios de contratistas | 67.271 | USD | 2,0% |
| Contingencia | 100.906 | USD | 3,0% |
| Total | 168.177 | USD | 5,0% |

Tabla C.4: Cálculo de CAPEX correspondiente al proyecto de planta de tratamiento por EC.

C.2.6. Dotación

En la Tabla C.5 se puede ver la distribución de personal necesario para la funcionalidad de la planta.

| Descripción | Costo mensual | Costo mensual | Costo anual | Cantidad | Total anual |
|-------------|---------------|---------------|-------------|----------|-------------|
| de cargo | CLP | USD | USD | | USD |
| Supervisor | \$1.760.000 | \$2.191 | \$26.296 | 1 | \$26.296 |
| Operador | \$1.120.000 | \$1.394 | \$16.734 | 2 | \$33.468 |

Tabla C.5: Dotación de personal para planta de tratamiento por EC.

C.2.7. Consumos

C.2.7.1. Consumibles y Reactivos

Dentro de los consumibles y reactivos de la planta se encuentran; el agua desionizada, el ácido sulfúrico y los electrodos de hierro. Para el agua desionizada se realizó una estimación basada en su uso en laboratorio. En este se utilizaba cerca de 1 litro para la limpieza de los electrodos de un batch, 3 pares de electrodos, 3 cátodos y 3 ánodos, 0.05 m^2 de electrodos. Considerando 12 m^3 de soda agotada al día, se necesitan 375 m^2 de ánodo, por lo tanto 750 m^2 de electrodos. Se necesitan 16 m^3 de agua desionizada por día.

En el caso del ácido sulfúrico, se tiene una razón de $0,084 m^3 de ácido/m^3 de sodaagotada$ [6] de consumo de este reactivo. Diariamente, se necesitan $1,02 m^3$ de ácido sulfúrico aproximadamente.

Los electrodos duran solo 6 batch en condiciones óptimas, se necesitan 375 m^2 de ánodo por día, pero estos duran 6 días, por lo que, su consumo es semanal.

La inertización de los lodos sulfurados resultantes es encargada a terceros, por lo que debe estar incluida como un consumo dentro del OPEX. Según VOLTA, el costo es de \$ 24.000 CLP/tonelada de lodo, para conocer el peso de los lodos se estimó una densidad similar a la de los lodos de los tratamientos de aguas residuales que salen del sedimentador primario, 1006 kg/ m^3 [31].

Además, son necesarios los servicios de un laboratorio para realizar un muestreo de la soda en tratamiento para llevar un seguimiento de la concentración de sulfuros en esta. Este costo es de \$3.000.000 CLP/mes según VOLTA.

Con respecto a su valor, se realizó una cotización en pesos chilenos para calcular su valor anual. En la Tabla C.6 se puede ver la cantidad y el valor de estos reactivos.

| Popetivo | Cantidad | Valor | Referencia | |
|--------------------------|----------|---------------|------------|--|
| neactivo | Anual | [USD] | | |
| Agua Desionizada $[m^3]$ | 0,01 | 2.728.582 | [32] | |
| Ácido Sulfúrico $[m^3]$ | 0,001 | \$5.898.378 | [33] | |
| Electrodos $[m^2]$ | 5,9 | \$1.331.976 | [34] | |
| Inertización lodos | 041.69 | ¢ 98 127 | | |
| sulfurados [ton] | 941,02 | \$ 20.137 | [VOLIA] | |
| Prestaciones laboratorio | | \$ 44.823 | [VOLTA] | |
| | Total | \$ 10.031.897 | | |

Tabla C.6: Consumo de reactivos necesario en el funcionamiento de la planta de tratamiento.

C.2.7.2. Insumos

En la categoría de insumos entran el consumo eléctrico y el consumo de agua para limpieza de la planta.

Las máquinas o equipos que consumen electricidad son; el tanque de almacenamiento de soda agotada, el limpiador de electrodos ultrasónico industrial y la celda de electrocoagulación. En la Tabla C.7, se pueden ver sus consumos por hora y anuales, junto con su precio anual. El precio de la electricidad actualmente es de 82 pesos chilenos por kWh [35], que equivalen a unos 0,10 USD/kWh.

| Equipo | Consumo [kWh] | Consumo Anual [kWh/año] | Costo Anual [USD/año] | Referencia |
|--------------|------------------|----------------------------|--------------------------|------------|
| Estanque | 15 | 37.440 | \$ 3.636,04 | [24] |
| Soda Agotada | | | , | |
| Limpiador | 7 | 17 479 | \$ 1 606 82 | [26] |
| Electrodos | 1 | 11.412 | Φ 1.090,82 | [20] |
| Celda EC | $13,\!5$ | 33.696 | \$ 3.272,43 | [27] |

Tabla C.7: Consumo eléctrico de equipos de la planta de tratamiento, junto a sus consumos y costos anuales.

El consumo hídrico dedicado sólo a la limpieza es estimado en 9,5 m^3/dia [36] y su precio es de 469,47 CLP/ m^3 [37]. También, se incluye el sistema de lavado de gases como un consumo mensual dentro de la categoría de insumos, su valor es de \$1.500.000 CLP/mes según VOLTA.

| Conguna | Cantidad | Valor |
|--------------------|-----------------|----------|
| Consumo | Anual | [USD] |
| Agua limpieza [m3] | \$ 2.964,00 | \$ 1.733 |
| Sistema de lavado | \$18.000.000,00 | \$22.411 |
| de gases [CLP] | | |

Tabla C.8: Consumos extra de la planta de tratamiento por EC.

C.2.8. OPEX

En la Tabla C.4 se puede ver el detalle del cálculo del OPEX del proyecto.

| DESCRIPCIÓN | UNID. | Valor |
|-------------------------------|--------|------------|
| 1. COSTOS FIJOS | US\$/a | 65.740 |
| 1.1 COSTOS MANO DE OBRA | US\$/a | 59.764 |
| Supervisor | US\$/a | 26.296 |
| Operador A | US\$/a | 33.468 |
| 1.2 GASTOS GENERALES FIJOS | US\$/a | 5.976 |
| Servicios de administración | US\$/a | 5.976 |
| 2. COSTOS VARIABLES | US\$/a | 12.097.123 |
| 2.1 CONSUMIBLES Y REACTIVOS | US\$/a | 10.031.897 |
| Agua Desionizada | US\$/a | 2.728.582 |
| Ácido sulfúrico | US\$/a | 5.898.378 |
| Electrodos de hierro | US\$/a | 1.331.976 |
| Inertización lodos sulfurados | US\$/a | 28.137 |
| Prestaciones laboratorio | US\$/a | 44.823 |
| 2.2 INSUMOS | US\$/a | 38.082 |
| Energía eléctrica | US\$/a | 13.938 |
| Agua limpieza | US\$/a | 1.733 |
| Sistema de lavado de gases | US\$/a | 22.411 |
| 2.3 MANTENCIÓN | US\$/a | 2.027.144 |
| Mantención | US\$/a | 2.027.144 |
| TOTAL OPEX (US\$/año) | US\$/a | 12.162.863 |

Tabla C.9: Cálculo de OPEX correspondiente a la planta de tratamiento por EC.

C.2.9. Flujo de Caja

El flujo de caja realizado para el proyecto se puede ver en la Tabla C.10.

Tabla C.10: Detalle de flujo de caja correspondiente a la planta de tratamiento de

| Er stores | | | | | | AÑO | | | | | |
|--|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|
| Factores | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| (+) Ingresos por ventas | - | 1.447.524 | 1.447.524 | 1.447.524 | 1.447.524 | 1.447.524 | 1.447.524 | 1.447.524 | 1.447.524 | 1.447.524 | 1.447.524 |
| (-) OPEX | - | -12.162.863 | -12.180.195 | -12.202.552 | -12.231.394 | -12.268.599 | -12.316.594 | -12.378.508 | -12.458.376 | -12.561.407 | -12.694.316 |
| (+/-) Ganancias/pérdidas de Capital | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 68.450 |
| (-) Depreciaciones | - | -59.954 | -59.954 | -59.954 | -59.954 | -59.954 | -59.954 | -59.954 | -59.954 | -59.954 | -59.954 |
| (-) Pérdidas ejercicio anterior | - | 0 | -10.775.293 | -21.567.918 | -32.382.900 | -43.226.724 | -54.107.754 | -65.036.778 | -76.027.716 | -87.098.522 | -98.272.359 |
| (=) Utilidad antes de Impuesto | 0 | -10.775.293 | -21.567.918 | -32.382.900 | -43.226.724 | -54.107.754 | -65.036.778 | -76.027.716 | -87.098.522 | -98.272.359 | -109.510.654 |
| (-) Impuesto (27%) | - | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| (=) Utilidad después de Impuesto | 0 | -10.775.293 | -21.567.918 | -32.382.900 | -43.226.724 | -54.107.754 | -65.036.778 | -76.027.716 | -87.098.522 | -98.272.359 | -109.510.654 |
| (+) Depreciaciones | - | 59.954 | 59.954 | 59.954 | 59.954 | 59.954 | 59.954 | 59.954 | 59.954 | 59.954 | 59.954 |
| (-/+) Ganancias/pérdidas de Capital | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | -68.450 |
| (+) Pérdida ejercicio anterior | - | 0 | 10.775.293 | 21.567.918 | 32.382.900 | 43.226.724 | 54.107.754 | 65.036.778 | 76.027.716 | 87.098.522 | 98.272.359 |
| (=) Flujo de caja Operacional | 0 | -10.715.339 | -10.732.671 | -10.755.028 | -10.783.870 | -10.821.075 | -10.869.070 | -10.930.984 | -11.010.852 | -11.113.883 | -11.246.792 |
| (-) Inversiones (CAPEX) | -3.363.547 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| (-) IVA de la inversión | -639.074 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| (+) Recuperación del IVA de la inversión | - | 639.074 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| (+) Valor Residual de los activos | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 410.702 |
| (-) Capital de trabajo | -3.040.716 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| (+) Recuperación del Capital de Trabajo | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 3.040.716 |
| (=) Flujo de Capitales | -7.043.337 | 639.074 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 3.451.418 |
| Flujo de caja Neto | -7.043.337 | -10.076.265 | -10.732.671 | -10.755.028 | -10.783.870 | -10.821.075 | -10.869.070 | -10.930.984 | -11.010.852 | -11.113.883 | -7.795.374 |
| VAN ANUAL | -7.043.337 | -8.996.665 | -8.556.019 | -7.655.217 | -6.853.344 | -6.140.169 | -5.506.609 | -4.944.622 | -4.447.099 | -4.007.777 | -2.509.902 |
| VAN (USD) | -66.660.760 | | | | | | | | | | |

Además, en la Tabla C.11 se puede ver el detalle de los precios del producto y tratamiento, y la tasa de retorno utilizada.

| Datos | Valor |
|----------------------------------|-------------|
| Precio del producto $[USD/m3]$ | $43,\!50$ |
| Producción anual [m3] | 2.808,00 |
| Tasa de retorno (r) | $12{,}00\%$ |
| Precio de tratamiento $[USD/m3]$ | 354 |
| Soda tratada anual [m3] | 3744 |

Tabla C.11: Datos de producción y precios de venta y tratamiento para el proceso.

Anexo D

Código de Ajuste de Modelo

D.1. Functiones Auxiliares

D.1.1. Eficiencia

Se define una función de eficiencia dependiente del tiempo que estima el porcentaje de remoción de sulfuros. Los coeficientes corresponden a un ajuste polinómico de primer orden formulado a partir de los datos experimentales.

Código D.1: Eficiencia de remoción de sulfuros.

```
<sup>1</sup> % Input: estructura de parametros P y el numero de batch del que se desea
2 % saber la eficiencia (n)
3 % Output: eficiencia
4
  function e=eff(P,t)
5
      %Esto se puede escribir dependiente de P (estructura)
6
     t_{eff} = P.tiempo_{exp};
7
      %Se genera vector con eficiencias de remoción por tiempo en cada batch n
8
     eff_exp=P.eff_exp;
9
      %Se crea el polinomio de ajuste de primer orden
10
     ajuste=polyfit(t_eff,eff_exp,1);
11
      %Se define la eficiencia en función del numero de de batch
12
     e=ajuste(1)*t+ajuste(2);
13
14 end
```

D.2. Ajuste de Modelo

El ajuste de parámetros consta de 3 archivos ; la cinética de sulfuros o su ecuación diferencial, el error cuadrático medio y el optimizador. Todos estos códigos se encuentran basados en el trabajo de Valetto [6] y se encargar de encontrar los parámetros más adecuados o que generan el mínimo error cuadrático medio al ser comparado con los datos obtenidos experimentalmente.

D.2.1. Cinética de Sulfuros

En el archivo de cinética de sulfuros se puede encontrar la ecuación diferencial obtenida en el trabajo de Valetto [6] de forma fenomenológica.

```
Código D.2: Cinética de sulfuros.
```

¹ % Input: la función recibe una estructura P de parámetros y datos, los %parámetros a \hookrightarrow ajustar k1 y k2, el tiempo en segundos, el volumen inicial en %litros y la intensidad \hookrightarrow de corriente en amperes. ² % Output: la función retorna el vector de la resolución de la EDO, %concentración de \hookrightarrow sulfuros [molar] totales en cierto tiempo dado en segundos. 3 4 function ds=cinetica_sulfuros(t,s,P,vi,I,k) 5 % %Se definen los factores que reducen la remoción en batchs consecutivos $_{6}$ k1 = k(1); $_{7}$ k2 = k(2); ⁸ %Se definen los parametros de la estructura P $_{9} \text{ kp1} = \text{P.kp1};$ %Adivinanza inicial kp1 L/(mol s) $_{10}$ kp2 = P.kp2; %Adivinanza inicial kp2 L/(mol s) 11 kf = P.kf;%Adivinanza inicial kf L/(mol s) 12 f_ajuste = P.f_ajuste; %Adivinanza inicial factor de ajuste experimental %pka de reacción de desprotonación de HS- $_{13}$ pka = P.pka; $_{14} z = P.z;$ %Electrones de valencia de Fe %Constante de Faraday C/mol 15 F = P.F; ¹⁶ %Se crean variables auxiliares para la cinetica fenomenologica a=k1*kp1*s/(10^(ph(P,t)-pka)+1); %Precipitación de sulfuros 18 b=k2*kp2*s*((10^(ph(P,t)-pka))/(10^(ph(P,t)-pka)+1)); %Precipitación de sulfuros ¹⁹ c=kf*10^{(ph(P,t)-14)}; %Generación de hidróxido de hierro III 20²¹ %Se define la concentracion de Fe en el tiempo 22 Fe=sigma(I)*I/(z*F*volumen(I,vi,t)*(a+b+c)); 23 %Se define la ecuación diferencial 24 ds=-Fe*(a+b)*f_ajuste; 25 end

D.2.2. Error Cuadrático Medio

En el archivo de error cuadrático medio se puede encontrar una función que se encarga de encontrar, por medio de la iteración, los valores resultantes de la ecuación diferencial que más se parecen a los datos experimentales.

Código D.3: Error cuadrático medio.

```
    1 %Input: la función recibe una estructura P de parámetros y datos y un vector %con los pará
    → metros a ajustar.
```

```
2 %Output: la función retorna el ECM entre el modelo y los datos para el vector de pará

→ metros dado.
```

```
4 function ECM=ecmin(k,P,n)
```

3

5

```
<sup>6</sup> %Se entrega un vector con los parámetros a ajustar (adivinanza inicial)
```

```
_{7} k1 = k(1);
_{8} k2 = k(2);
0
  %Se definen los parametros necesarios de la estructura P
10
11 I5=P.I5:
                 %Intensidad de corriente 2 en amperes
12
  %Se definen los vectores que contienen los datos experimentales de
13
  %concentracion de sulfuros
14
15 S_5A=P.batchs(:,n); %sulfuros en el tiempo en batch 5 Amperes en mol/L
16
17 t=P.texp;
                    %Se denomina t como el vector del tiempo experimental
_{18} ti=t(2);
                   %Se define el tiempo inicial como "900" porque si se parte de "0" no itera
19 tf=t(8);
                   %Se define el tiempo final como "6300" o 105 min de batch
20 tspan=ti:1:tf;
                    %Se define un vector de tiempo que cuenta de 1 en 1 desde el tiempo
      \hookrightarrow inicial al final
                  % desde 900, 901, ..., 6299, 6300
21
22
  %Se definen los valores iniciales de variables
23
_{24} S 0=S 5A(2);
                      %Se define la concentracion inicial de sulfuros para la corriente 5A
                    %Volumen inicial en litros
25 vi=P.vi;
26
  % %Se globalizan variables
27
  global S_b_modelo;
28
29
  %%
30
  %Se resuelve la edo de la cinetica de sulfuros
31
<sup>32</sup> [tmod,b]=ode45(@(t,s)cinetica_sulfuros(t,s,P,vi,I5,k), tspan, S_0);
33 S_b_modelo=b();
34
  %Se genera un ciclo para obtener el valor de la ecuación diferencial en el tiempo de
35
  % medición experimental para cada intensidad de corriente.
36
  for i= 2: 8
37
     index=find(tmod==P.texp(i)); %El comando find sirve para encontrar los
38
      % elementos distintos de cero en un arreglo matematico, me devuelve
39
      % índices de donde están
40
     auxiliar_5A(i-1)=b(index);
41
  end
42
43
  global errorajuste
44
45
  46
      \leftrightarrow end)));
47
  ECM = Error_5A;
48
49
  errorajuste=ECM;
50
51
 end
52
```

D.2.3. Optimización

En el archivo de optimización se puede encontrar el uso del error cuadrático medio, donde una vez encontrada una diferencia marginal es detenido por el optimizador y retorna los vectores de los parámetros ajustados.

Código D.4: Optimización de parámetros para seis batch.

```
%Se resetea la consola y worksace
1
2 clear all
3 close all
4 clc
  %%
5
  %Se definen los parámetros conocidos del sistema
6
                     %valencia de la especie de hierro disuelta
8 P.z=2;
                       %pka de reacción de desprotonación de HS-
9 P.pka=11.96;
<sup>10</sup> P.F=96500;
                       %cte de Faraday C/mol
11 P.I3=3;
                     % corriente 1, 3 Amperes
12 P.I5=5;
                     % corriente 2, 5 Amperes
13 P.I7=7;
                     % corriente 3, 7 Amperes
14 P.sigma_3A=0.8169; %Factor de corrección experimental de masa corroída, 3A
<sup>15</sup> P.sigma_5A=0.843;
                         %Factor de corrección experimental de masa corroída, 5A
<sup>16</sup> P.sigma_7A=0.6888; %Factor de corrección experimental de masa corroída, 7A
17 P.f_unidades= 32000; %Factor de cambio de unidades de mg/L a mol de sulfuros
                     %Volumen inicial de batch en L.
<sup>18</sup> P.vi=0.8;
<sup>19</sup> P.fe=55.847;
                      %Peso molecular de Fe en g/mol
20
  %%
21
  %Se fijan los parámetros obtenidos por sicelY
22
<sup>23</sup> P.kp1=9.324e-15;
                           %Adivinanza inicial kp1 L/(mol s)
<sup>24</sup> P.kp2=7.562e-5;
                          %Adivinanza inicial kp2 L/(mol s)
<sup>25</sup> P.kf=1.611e-4;
                          %Adivinanza inicial kf L/(mol s)
<sup>26</sup> P.f_ajuste=1.897;
                          %Adivinanza inicial factor de ajuste experimental
27
   %Se importan los datos experimentales
28
<sup>29</sup> datos_3A=load('Datos_3A.txt'); %Se cargan los datos batch 3 A
<sup>30</sup> datos_5A=load('Datos_5A.txt'); %Se cargan los datos batch 5 A
  datos_7A=load('Datos_7A.txt'); %Se cargan los datos batch 7 A
31
32
33 P.php_3A=datos_3A(:,7);
                                      %ph en el tiempo en batch 3 Amperes
                                     %sulfuros en el tiempo en batch 3 Amperes en mg/L
<sup>34</sup> P.sp_3A=datos_3A(:,8);
<sup>35</sup> P.S_3A=P.sp_3A/P.f_unidades;
                                         %sulfuros en el tiempo en batch 3 Amperes en mol/L
36 P.dqo_3A=datos_3A(:,9);
                                      %DQO en el tiempo en batch 3 Amperes en mg/L
37
38 P.php_7A=datos_7A(:,7);
                                      %ph en el tiempo en batch 7 Amperes
39 P.sp_7A=datos_7A(:,8);
                                     %sulfuros en el tiempo en batch 7 Amperes en mg/L
40 P.S_7A=P.sp_7A/P.f_unidades;
                                         %sulfuros en el tiempo en batch 7 Amperes en mol/L
41 P.dqo_7A=datos_7A(:,9);
                                      %DQO en el tiempo en batch 7 Amperes en mg/L
42
  %%
43
44 %Se recuperan las columnas de datos en el archivo txt como vectores
```

```
45 datos_sulf = load('datos_sulf.txt');
                                              %Se cargan los datos promedio de exp1 y exp2 de
      \hookrightarrow concentración de sulfuros
46 datos eff = load('datos eff.txt');
                                             %Se cargan los datos promedio de exp1 y exp2 de
      \hookrightarrow eficiencia
47 datos_dif = load('datos_diferencias.txt'); %Se cargan los datos promedio de exp1 y exp2 de
      \hookrightarrow diferencia de masa de electrodos entre batchs
48
  P.texp=[0;15;30;45;60;75;90;105]*60;
                                            %Vector de tiempo experimental en segundos 1 batch
49
  P.texp1=datos_sulf(:,1)*60;
                                          %Vector de tiempo experimental en segundos 6 batch
50
<sup>52</sup> P.php_5A=datos_5A(:,7);
                                            %ph en el tiempo en batch 5 Amperes
                                          %sulfuros en el tiempo en batch 5 Amperes en mg/L
<sup>53</sup> P.sp_5A=datos_sulf(:,2);
54 P.S_5A=datos_sulf(:,3)/P.f_unidades;
                                              %sulfuros en el tiempo en batch 5 Amperes en mol
      \rightarrow /L
<sup>55</sup> P.dqo_5A=datos_5A(:,9);
                                            %DQO en el tiempo en batch 5 Amperes en mg/L
56
  %Separo datos por batch
57
58 P.batch1 = P.S_5A(1:8,:);
59 P.batch2 = P.S_5A(9:16,:);
60 P.batch3 = P.S_5A(17:24,:);
61 P.batch4 = P.S_5A(25:32,:);
62 P.batch5 = P.S_5A(33:40,:);
63 P.batch6 = P.S_5A(41:48,:);
64
65 P.batchs = [P.batch1 P.batch2 P.batch3 P.batch4 P.batch5 P.batch6];
66
67 t=P.texp;
68 ti=t(2);
69 tf=t(8);
70 tspan=[ti:1:tf];
71
_{72} t_total = P.texp1;
_{73} ti_total = P.texp1(2);
_{74} tf_total = P.texp1(48);
_{75} tspan_total = P.texp1(2):1:P.texp1(48);
76
  %%
77
78 % BATCH 1
_{79} k1 0=[1.0e+06 3.8789];
n = 1;
   %batch 1 k1 =1.0e+06 k2=3.8789
81
82
   % %Se plantea el ajuste de los parámetros desconocidos buscando el valor del
83
   % %parámetro, a partir de la adivinanza inicial, tal que minimice la función
84
  % %de error calculado entre el modelo y los datos experimentales
85
  options = optimset('PlotFcns', Coptimplotfval, 'MaxFunEvals', 1000);
86
  [optimo]=fminsearch(@(k)ecmin(k,P,n),k1_0,options);
87
  global S_b_modelo;
89
  b1 = S_b_modelo();
90
91
92 % % Resultados gráficos
```

```
93 % plot(tspan,b1,'r')
                             %Datos obtenidos por optimización
   % hold on
94
   % plot(t(2:end),P.batch1(2:end),'ro') %Datos experimentales
95
96
   %%
97
   % BATCH 2
98
99 k2_0=[1.0e+07 1.8169];
100 n=2:
   % batch 2 k1 =1.0e+07 k2=1.8169
101
102
   % Se plantea el ajuste de los parámetros desconocidos buscando el valor del
103
   % parámetro, a partir de la adivinanza inicial, tal que minimice la función
104
   % de error calculado entre el modelo y los datos experimentales
105
   options = optimset('PlotFcns', Coptimplotfval, 'MaxFunEvals', 1000);
106
   [optimo]=fminsearch(@(k)ecmin(k,P,n),k2_0,options);
107
108
   global S_b_modelo;
109
   b2 = S_b_modelo();
110
111
   % %Resultados gráficos
112
   % plot(tspan,b2,'r')
                             %Datos obtenidos por optimización
113
   % hold on
114
   % plot(t(2:end),P.batch2(2:end),'ro') %Datos experimentales
115
116
   %%
117
118 % BATCH 3
119 k3_0=[1.0e+06 4.9279];
120 n=3;
   %batch 3 k1 =1.0e+06 k2=3.8789
121
122
   %Se plantea el ajuste de los parámetros desconocidos buscando el valor del
123
   %parámetro, a partir de la adivinanza inicial, tal que minimice la función
124
   %de error calculado entre el modelo y los datos experimentales
125
   options = optimset('PlotFcns', Coptimplotfval, 'MaxFunEvals', 1000);
126
   [optimo]=fminsearch(@(k)ecmin(k,P,n),k3_0,options);
127
128
   global S_b_modelo;
129
   b3 = S_b_modelo();
130
131
   % % %Resultados gráficos
132
   % plot(tspan,b3,'r')
                             %Datos obtenidos por optimización
133
   % hold on
134
   % plot(t(2:end),P.batch3(2:end),'ro') %Datos experimentales
135
136
   %%
137
   % BATCH 4
138
139 k4_0=[1.0e+07 1.0144];
140 n=4;
   %batch 4 k1 =1.0e+07 k2=1.0144
141
142
   %Se plantea el ajuste de los parámetros desconocidos buscando el valor del
143
144 %parámetro, a partir de la adivinanza inicial, tal que minimice la función
```

```
%de error calculado entre el modelo y los datos experimentales
145
   options = optimset('PlotFcns', Coptimplotfval, 'MaxFunEvals', 1000);
146
   [optimo]=fminsearch(@(k)ecmin(k,P,n),k4_0,options);
147
148
   global S_b_modelo;
149
   b4 = S_b_modelo();
150
151
   % % Resultados gráficos
152
   % % plot(tspan,b4,'r')
                                %Datos obtenidos por optimización
153
   % % hold on
154
   % % plot(t(2:end),P.batch4(2:end),'ro') %Datos experimentales
155
156
   %%
157
  % BATCH 5
158
159 k5_0 = [1.0e + 07 1.5562];
160 n=5:
   %batch 5 k1 =1.0e+07 k2=1.5562
161
162
   %Se plantea el ajuste de los parámetros desconocidos buscando el valor del
163
   %parámetro, a partir de la adivinanza inicial, tal que minimice la función
164
    %de error calculado entre el modelo y los datos experimentales
165
   options = optimset('PlotFcns', Coptimplotfval, 'MaxFunEvals', 1000);
   [optimo]=fminsearch(@(k)ecmin(k,P,n),k5_0,options);
167
168
   global S_b_modelo;
169
   b5 = S_b_modelo();
170
171
   % % %Resultados gráficos
172
   % plot(tspan,b5,'r')
                             %Datos obtenidos por optimización
173
   % hold on
174
   % plot(t(2:end),P.batch5(2:end),'ro') %Datos experimentales
175
176
   %%
177
   % BATCH 6
178
179 k6_0=[1.0e+07 1.1542];
180 n=6;
   %batch 6 k1 =1.0e+07 k2=1.1542
181
182
   %Se plantea el ajuste de los parámetros desconocidos buscando el valor del
183
   %parámetro, a partir de la adivinanza inicial, tal que minimice la función
184
   %de error calculado entre el modelo y los datos experimentales
185
   options = optimset('PlotFcns', Coptimplotfval, 'MaxFunEvals', 1000);
186
   [optimo]=fminsearch(@(k)ecmin(k,P,n),k6_0,options);
187
188
189
   global S_b_modelo;
   b6 = S_b_modelo();
190
191
   % % %Resultados gráficos
192
<sup>193</sup> % plot(tspan,b6,'r')
                             %Datos obtenidos por optimización
194 % hold on
<sup>195</sup> % plot(t(2:end),P.batch6(2:end),'ro') %Datos experimentales
196 %%
```

```
197 % GRAFICOS
index_b1 = find(tspan_total==6300);
199 t_b1 = tspan_total(:,1:index_b1);
200
index b2 = find(tspan total = 8100);
_{202} index_b3 = find(tspan_total==13500);
  t_b2 = tspan_total(:,index_b2:index_b3);
203
204
_{205} index_b4 = find(tspan_total==15300);
index b5 = find(tspan total==20700);
t_{b3} = t_{cindex_b4:index_b5};
208
_{209} index_b6 = find(tspan_total==22500);
index b7 = find(tspan total==27900);
t_b4 = tspan_total(:,index_b6:index_b7);
212
index_b8 = find(tspan_total==29700);
index_b9 = find(tspan_total==35100);
215 t_b5 = tspan_total(:,index_b8:index_b9);
216
index b10 = find(tspan total==36900);
index_b11 = find(tspan_total==42300);
  t_b6 = tspan_total(:,index_b10:index_b11);
219
220
221 P.tiempo_mod = [t_b1 t_b2 t_b3 t_b4 t_b5 t_b6];
222
  P.b_mod = [b1; b2; b3; b4; b5; b6];
223
224
225 P.tiempo_exp = [P.texp1(2:8); P.texp1(10:16); P.texp1(18:24); P.texp1(26:32); P.texp1
       \hookrightarrow (34:40); P.texp1(42:48)];
226
_{227} P.b exp = [P.batch1(2:end); P.batch2(2:end); P.batch3(2:end); P.batch4(2:end); P.batch5(2:
       \hookrightarrow end); P.batch6(2:end)];
228
229 plot(P.tiempo_mod,P.b_mod,'r')
230 hold on
231 plot(P.tiempo_exp,P.b_exp,'ro')
```

Anexo E

Código de Escalamiento

E.1. Cinética de Sulfuros para Escalamiento

En el archivo de cinética de escalamiento se puede encontrar la misma ecuación diferencial empleada anteriormente, con la diferencia de que en este escenario se usan los parámetros ajustados como conocidos.

Código E.1: Cinética de sulfuros para escalamiento.

```
%Input: la función recibe una estructura P de parámetros y datos, el tiempo en %segundos,
1
      \hookrightarrow el volumen inicial en litros, el área anódica en m2 y la densidad de %corriente.
  %Output: a función retorna el vector de la resolución de la EDO.
2
3
4 function ds=escalamiento C(t,s,P,vi,m,rho)
<sup>5</sup> %Se redefine la intensidad de corriente como función del área
6 % anódica y la densidad de corriente.
7 I=m*rho;
  % %Se definen los factores que reducen la remoción en batchs consecutivos
9
_{10} k1 = P.k1;
11 k^2 = P.k^2;
12 %Se definen los parametros de la estructura P
_{13} kp1 = P.kp1;
                      %Adivinanza inicial kp1 L/(mol s)
                         %Adivinanza inicial kp2 L/(mol s)
_{14} kp2 = P.kp2;
                      %Adivinanza inicial kf L/(mol s)
_{15} kf = P.kf;
16 f_ajuste = P.f_ajuste; %Adivinanza inicial factor de ajuste experimental
                         %pka de reacción de desprotonación de HS-
_{17} pka = P.pka;
_{18} z = P.z;
                       %Electrones de valencia de Fe
19 F = P.F;
                       %Constante de Faraday C/mol
20 %Se crean variables auxiliares para la cinetica fenomenologica
a=k1*kp1*s/(10^(ph(P,t)-pka)+1); %Precipitación de sulfuros
22 b=k2*kp2*s*((10^(ph(P,t)-pka))/(10^(ph(P,t)-pka)+1)); %Precipitación de sulfuros
23 c=kf*10^(ph(P,t)-14); %Generación de hidróxido de hierro III
24
  %Se define la concentracion de Fe en el tiempo
25
<sup>26</sup> Fe=sigma_escalamiento(rho)*I/(z*F*vi*(a+b+c));
   % Fe=sigma(I)*I/(z*F*volumen(I,vi,t)*(a+b+c));
27
28
```

```
<sup>29</sup> %Se define la ecuación diferencial de sulfuros totales
```

E.2. Simulación de Escalamiento

En este archivo se puede encontrar la simulación de un batch que incorpora el nuevo modelo de remoción de sulfuros que incluye seis batch consecutivos, con la opción de cambiar algunos parámetros dependiendo de las consiciones en las que se realice el proceso.

Código E.2: Simulador de escalamiento.

```
<sup>1</sup> %Se resetea la consola y worksace
2 clear all
3 close all
4 clc
  %Se definen los parámetros conocidos del sistema
6
7
8 P.z=2;
                       %valencia de la especie de hierro disuelta
9 P.pka=11.96;
                         %pka de reacción de desprotonación de HS-
10 P.F=96500;
                        %cte de Faraday C/mol
11 P.I3=3;
                       % corriente 1, 3 Amperes
12 P.I5=5;
                       % corriente 1, 5 Amperes
13 P.I7=7;
                       % corriente 1, 7 Amperes
14 P.sigma_3A=0.8169;
                            %Factor de corrección experimental de masa corroída, 3A
<sup>15</sup> P.sigma_5A=0.843;
                           %Factor de corrección experimental de masa corroída, 5A
                            %Factor de corrección experimental de masa corroída, 3A
16 P.sigma_7A=0.6888;
17 P.f unidades= 32000;
                           %Factor de cambio de unidades de mg/L a mol de sulfuros
                       %Volumen inicial de batch en L.
  P.vi=0.8;
18
19
20
  %Se importan los datos experimentales
21
  datos_3A=load('Datos_3A.txt'); %Se cargan los datos batch 3 A
22
  datos_5A=load('Datos_5A.txt'); %Se cargan los datos batch 5 A
  datos_7A=load('Datos_7A.txt'); %Se cargan los datos batch 7 A
24
25
  %Se recuperan las columnas de datos en el archivo txt como vectores
26
27
28 P.php_3A=datos_3A(:,7);
                                    %ph en el tiempo en batch 3 Amperes
29 P.sp_3A=datos_3A(:,8);
                                    %sulfuros en el tiempo en batch 3 Amperes en mg/L
30 P.S_3A=P.sp_3A/P.f_unidades;
                                       %sulfuros en el tiempo en batch 3 Amperes en mol/L
 P.dqo_3A=datos_3A(:,9);
                                    %DQO en el tiempo en batch 3 Amperes en mg/L
31
32
33 P.php_5A=datos_5A(:,7);
                                    %ph en el tiempo en batch 5 Amperes
                                    %sulfuros en el tiempo en batch 5 Amperes en mg/L
^{34} P.sp_5A=datos_5A(:,8);
<sup>35</sup> P.S_5A=P.sp_5A/P.f_unidades;
                                       %sulfuros en el tiempo en batch 5 Amperes en mol/L
36 P.dqo_5A=datos_5A(:,9);
                                    %DQO en el tiempo en batch 5 Amperes en mg/L
37
38 P.php_7A=datos_7A(:,7);
                                    %ph en el tiempo en batch 7 Amperes
<sup>39</sup> P.sp_7A=datos_7A(:,8);
                                   %sulfuros en el tiempo en batch 7 Amperes en mg/L
40 P.S_7A=P.sp_7A/P.f_unidades;
                                       %sulfuros en el tiempo en batch 7 Amperes en mol/L
```

```
41 P.dqo_7A=datos_7A(:,9);
                                      %DQO en el tiempo en batch 7 Amperes en mg/L
42
  %%
43
44 %Se recuperan las columnas de datos en el archivo txt como vectores
45 datos sulf = load('datos sulf.txt');
                                             %Se cargan los datos promedio de exp1 y exp2 de
      \hookrightarrow concentración de sulfuros
46 datos_eff = load('datos_eff.txt');
                                             %Se cargan los datos promedio de exp1 y exp2 de
      \hookrightarrow eficiencia
47 datos_dif = load('datos_diferencias.txt'); %Se cargan los datos promedio de exp1 y exp2 de
      \hookrightarrow diferencia de masa de electrodos entre batchs
48
  P.texp=[0;15;30;45;60;75;90;105]*60;
                                           %Vector de tiempo experimental en segundos 1 batch
49
  P.texp1=datos_sulf(:,1)*60;
                                          %Vector de tiempo experimental en segundos 6 batch
50
51
<sup>52</sup> P.php_5A2=datos_5A(:,7);
                                             %ph en el tiempo en batch 5 Amperes
                                           %sulfuros en el tiempo en batch 5 Amperes en mg/L
53 P.sp 5A2=datos sulf(:,2);
54 P.S_5A2=datos_sulf(:,3)/P.f_unidades;
                                               %sulfuros en el tiempo en batch 5 Amperes en
      \hookrightarrow mol/L
<sup>55</sup> P.dqo_5A2=datos_5A(:,9);
                                            %DQO en el tiempo en batch 5 Amperes en mg/L
56
  %Separo datos por batch
57
58 P.batch1 = P.S_5A2(1:8,:);
59 P.batch2 = P.S_5A2(9:16,:);
60 P.batch3 = P.S_5A2(17:24,:);
61 P.batch4 = P.S_5A2(25:32,:);
P.batch5 = P.S_5A2(33:40,:);
P.batch6 = P.S_5A2(41:48,:);
64
<sup>65</sup> P.batchs = [P.batch1 P.batch2 P.batch3 P.batch4 P.batch5 P.batch6];
66
67 t=P.texp;
_{68} ti=t(2);
69 tf=t(8);
70 tspan=[ti:1:tf];
71
_{72} t_total = P.texp1;
_{73} ti_total = P.texp1(2);
_{74} tf_total = P.texp1(48);
_{75} tspan_total = P.texp1(2):1:P.texp1(48);
76
77 %%
78 %Datos ajustados
79 P.kp1=9.324e-15;
                           %Adivinanza inicial kp1 L/(mol s)
                          %Adivinanza inicial kp2 L/(mol s)
80 P.kp2=7.562e-5;
                         %Adivinanza inicial kf L/(mol s)
81 P.kf=1.611e-4;
82 P.f_ajuste=1.897;
                          %Adivinanza inicial factor de ajuste experimental
P.k1 = 1.0e+06;
P.k2 = 3.8789;
85
86 %Se determina el tiempo de la unidad batch en minutos
87 t_batch=105; % <- variable modificable
88 t=t_batch*60;
```

```
89 tspan=[0:1:t];
90
   %Factor de geometria experimental (Sicely)
91
  factor = 31.25; % m2 superficie de anodo util/ m3 solución a tratar
92
93
   %Se determina el volumen de la unidad batch en m3
94
95 v_batch=12; % <- variable modificable
96 v=v_batch*1000; %Se pasa a litros
97
   %Se deterina el area anodica del sistema calculada previamente en m2
98
99 m_batch= v_batch*factor;
100 m=m_batch;
101
   %Se determina la concentración inicial de sulfuros en el RIL en ppm
102
   S0_batch=10000; % <- variable modificable
103
  S0=S0_batch/P.f_unidades; %Se pasa a mol/L
104
105
   %Se determina la densidad de corriente aplicada A/m2
106
  rho=230; % <- variable modificable 130-360 A/m2
107
108
  [tmod,simulacion]=ode45(@(t,s)escalamiento_C(t,s,P,v,m,rho), tspan, S0);
109
110 plot(tmod/60,simulacion)
```