

**TRABAJO DE FIN DE MÁSTER  
MÓDULO DE QUÍMICA INORGÁNICA  
E INGENIERÍA QUÍMICA**

**EL CLORO,  
PRODUCCIÓN  
E INDUSTRIA**

**Autor/a: Lucía Noval Gómez**

**Tutor/a: M<sup>a</sup> Elena Pérez Mayoral**

**FACULTAD DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA Y QUÍMICA TÉCNICA  
JULIO 2017**

## Contenido

|            |  |           |
|------------|--|-----------|
| <b>1.</b>  | <b>Introducción.....</b>   | <b>4</b>  |
| <b>2.</b>  | <b>Objetivos.....</b>  | <b>4</b>  |
| <b>3.</b>  | <b>Desarrollo del trabajo .....</b>                                | <b>5</b>  |
| <b>3.1</b> | <b><i>El cloro .....</i></b>                                       | <b>5</b>  |
| <b>3.2</b> | <b><i>Usos del cloro .....</i></b>                                 | <b>9</b>  |
| <b>3.3</b> | <b><i>El cloro a escala laboratorio.....</i></b>                   | <b>13</b> |
| <b>3.4</b> | <b><i>Métodos a escala industrial .....</i></b>                    | <b>14</b> |
| <b>3.5</b> | <b><i>El cloro y la industria cloro-álcali.....</i></b>            | <b>17</b> |
| <b>3.6</b> | <b><i>Tipos de electrolisis.....</i></b>                           | <b>25</b> |
| <b>3.7</b> | <b><i>Calidad, medio ambiente y prevención de riesgos.....</i></b> | <b>36</b> |
| <b>3.8</b> | <b><i>Nuevos enfoques de la industria del cloro.....</i></b>       | <b>44</b> |
| <b>3.9</b> | <b><i>La industria cloro-álcali en España .....</i></b>            | <b>45</b> |
| <b>4</b>   | <b>Conclusiones .....</b>  | <b>47</b> |
| <b>5</b>   | <b>Bibliografía.....</b>   | <b>48</b> |

## ABREVIATURAS

- tonCl<sub>2</sub>/año → Toneladas de cloro al año
- PVC → Policloruro de vinilo
- PU → Poliuretanos
- PC → Policarbonatos
- CMC → Carboximetil
- PP → Polipropileno
- HDPE, LLDPE → Cadenas de polietileno
- CFCs → Clorofluorocarbonos
- VLA-ED → valor límite ambiental de exposición diaria
- TLV-TWA → valor umbral límite
- MAK → valor límite ambiental (Alemania)
- I+D+i → Investigación + Desarrollo+ innovación
- DOT → Departamento de Transportes
- NY → Nueva York
- IFP → Instituto Frances del Petróleo
- MTD → Mejores Técnicas Disponibles

## 1. Introducción

La generación de cloro está integrada en la industria cloro-álcali; mediante la electrolisis de una solución salina se produce cloro, hidróxido de sodio (o de potasio) e hidrógeno [1]. Como materia prima se utiliza principalmente cloruro de sodio en disolución, salmuera, y en menor medida cloruro de potasio. Existen diferentes tecnologías para la producción de cloro, siendo la electrolisis la más utilizada a nivel mundial (95% de la producción mundial [2]).

El cloro se puede preparar en el laboratorio, aunque raramente se hace debido a que se comercializa en botellas de presión de distintas capacidades. La primera producción de cloro fue patentada por Charles Watt en 1851. Posteriormente Henry Deacon en 1868, lo produjo a partir de ácido clorhídrico y oxígeno [3]. Griesheim en 1885, preparó cloro mediante electrolisis utilizando la pila de diafragma; siete años más tarde Castner-Kellner inventa la pila de mercurio. Ya en el siglo XX, en 1970, aparece la tecnología de membrana [4].

En la actualidad, debido a la legislación medioambiental la electrolisis con pila de diafragma o mercurio está viéndose sometida a muchos cambios. En Europa a finales del 2017 se prohíbe el uso de mercurio debido a los límites que fija la directiva de emisiones industriales [5]

La industria cloro-álcali se caracteriza porque la demanda de cloro debe ser igual a la de hidróxido sódico; sin embargo, esto no debería ser así ya que ambas especies tienen unas dinámicas de mercado diversificadas.

## 2. Objetivos

El objetivo principal de este trabajo es conocer las diferentes metodologías para la producción de cloro, centrándose en las tecnologías electrolíticas en la industria cloro-álcali así como la comparación entre ellas.

Además se analizará la posible introducción de estas tecnologías en otras industrias con el fin de minimizar los residuos, como es el caso de la industria desalinizadora.

Por último, se estudiará la evolución de estas tecnologías en la industria española.

## 3. Desarrollo del trabajo

### 3.1 El cloro

El cloro es un gas de color amarillo verdoso, perteneciente al grupo de los halógenos, más denso que el aire [6]. No se encuentra en la naturaleza como elemento químico [7]; siempre aparece combinado con otros elementos, principalmente como sal común, en algunos sólidos o en el agua. Es un oxidante energético, extremadamente reactivo, e irritante por lo que debe ser manipulado por personal experto.

El cloro líquido es amarillo y el sólido es de color ámbar; en el caso del líquido es 1,5 veces más pesado que el agua. Desde el punto de vista químico, el cloro se presenta como una molécula diatómica.

El cloro es soluble en agua a temperatura ambiente (20°) a concentración de 7,395 gr/L, por lo que hay que tener en cuenta que, aunque se hable de cloro gas ( $\text{Cl}_2$  (g)), este puede estar en otras formas, tales como ácido hipocloroso ( $\text{HOCl}$ ) o ion hipoclorito ( $\text{OCl}^-$ ) [8]. Por ello en la industria se utilizan unos términos más o menos consolidados para definir los diferentes compuestos que contienen cloro [8]:

- Cloro libre disponible,  $\text{HOCl}$ .
- Cloro libre total, también llamado cloro libre activo o residual libre. Es la suma del cloro molecular ( $\text{Cl}_2$ ),  $\text{HOCl}$  y  $\text{OCl}^-$ . A pHs muy ácidos el cloro libre se encuentra como  $\text{HOCl}$  mientras que a  $\text{pH} < 4$  está en forma de  $\text{Cl}_2$ .
- Cloro residual combinado. En este caso son las especies de cloro combinado, como puede ser cloramidas o nitrógeno orgánico. No es convertible en  $\text{HOCl}$  o  $\text{OCl}^-$ .

En la tabla siguiente (Tabla 1) se muestra un pequeño resumen de las diferentes características físico-químicas del cloro [9]

*Tabla 1 Características del Cl<sub>2</sub>[9]*

| <b>Descripción</b>       | <b>Dato</b>                               |
|--------------------------|---|
| Peso molecular           | 70,9054 g/mol                             |
| Punto de fusión          | 172,12 K                                  |
| Punto de ebullición      | 293,12 K                                  |
| Temperatura crítica      | 416,9 K                                   |
| Presión crítica          | 7710 kPa                                  |
| Densidad crítica         | 573 kg/m <sup>3</sup>                     |
| Volumen crítico          | 1,748*10 <sup>-3</sup> m <sup>3</sup> /kg |
| Comprensibilidad crítica | 0,276 Pa                                  |

Aunque es muy irritante, se detecta olfativamente a niveles muy bajos de concentración en el ambiente (niveles que no comportan ningún riesgo). A ciertas concentraciones tiene peligros por inhalación (tos, dolor de garganta...), en la piel y en los ojos. Por otro lado, tiene riesgo de explosión y facilita la combustión de otras sustancias. (Para más información [6])

El cloro se genera por electrolisis de cloruro sódico junto a la sosa cáustica e hidrógeno, proceso que se detallará en los apartados siguientes de esta memoria.

Se comercializa licuado para facilitar su transporte y se debe mantener en lugares frescos, secos y bien ventilados [6]. Hay que tener en cuenta el material de envasado, ya que ataca a los metales, cauchos, revestimientos y algunos tipos de plásticos. Todos los contenedores y los accesorios tienen que ser aprobados por el Clorre Institute Inc [7] y tienen que cumplir especificaciones y regulaciones en cada país; en Estado Unidos por ejemplo se regula mediante el Departamento de Transportes, DOT [10].

### 3.1.1 Historia del cloro

A continuación se muestra un resumen gráfico de la historia del cloro (Figura 1).

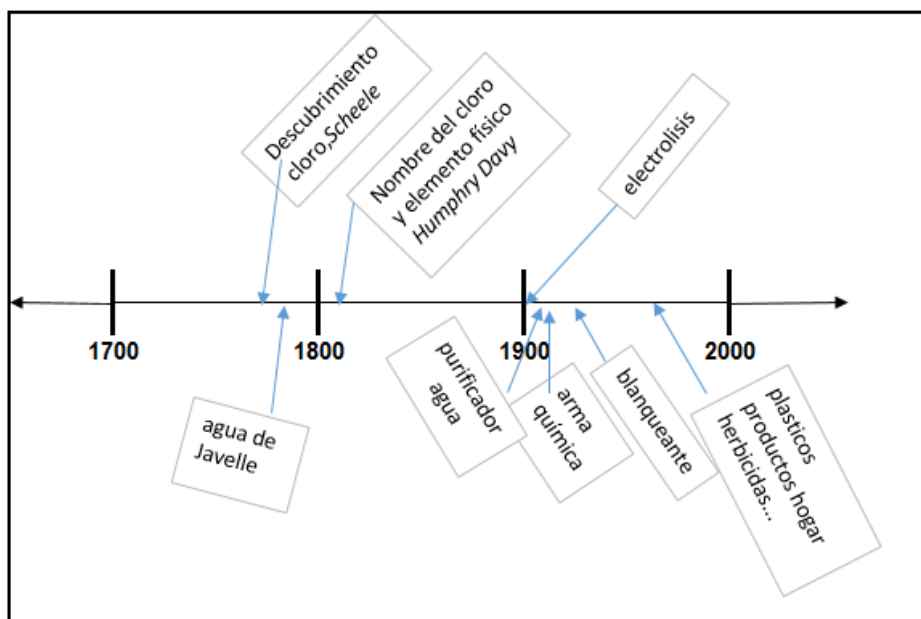


Figura 1 Representación gráfica historia del cloro

Las primeras menciones que existen sobre el cloro son del año 77; al depurar el oro se generaba un subproducto en forma de ácido clorhídrico. Escrituras muestran que 800 años después, los árabes generaban ese ácido a partir de cloro y agua. Posteriormente los alquimistas, en el 1200, descubrieron que mezclando ácido clorhídrico con ácido nítrico se disolvía el oro. En 1630 Jean Baptiste van Helmont hablaba sobre un “gas de sal” que contenía cloro [7].

El cloro se comenzó a estudiar por Carl Wilhelm Scheele en 1774; este puso unas hojas en cloro casualmente y observó que se volvían blancas. Posteriormente Antoine Lavoisier estudio el trabajo de Scheele, lo que no tenía claro era si tratarlo como un compuesto o un elemento.

El primer líquido comercial a base de cloro fue el agua de Javelle, en Francia, empleado para blanquear la ropa. En Gran Bretaña, Humphry Davy, en 1810, demostró que el cloro era un elemento químico con propiedades blanqueantes por lo que se comenzó a utilizar en la industria textil y papelera. En Alemania comienza a almacenarse a presión en 1890 [7]; así en 1918, gracias al profesor Thus Fritz Haber [11], se usaron cilindros de cloro gas como arma química, era un buen sistema de dispersión en la guerra gracias a su volatilidad.

## El cloro, producción e industria

Hacia el 1900, se comienza su producción mediante electrolisis. En 1913 se empieza a fabricar en Estados Unidos y a utilizarse como purificador de agua. La producción de cloro comenzó a tener importancia por sus propiedades desinfectantes; en el año 1944 empezó a usarse en las plantas de depuración de agua, concretamente en la estación depuradora de Niagara Fall, NY [12]. A partir de entonces se va incorporando en las demás plantas depuradoras y en el resto del mundo.

En la década de los 40 debido al aumento de la demanda de plásticos, policloruro de vinilo (PVC) y poliuretanos, la producción de cloro experimentó un incremento, que fue en aumento en los años siguientes; se comienza con la producción de cloroaromáticos, óxido de propileno, disolventes que contienen hidrocarburos clorados y diversos compuestos inorgánicos.

Tabla 2 datos (millones de toneladas de Cl<sub>2</sub>) [1,4y13]]

| Año  | Europa |
|------|--------|
| 1995 | 10,56  |
| 2000 | 11,3   |
| 2014 | 9.6    |

Teniendo en cuenta las cifras a nivel mundial en el año 1995 se producían y a  $4,4 \cdot 10^7$  toneladas de cloro (tonCl<sub>2</sub>/año), cantidad que ha descendido a  $3,5 \cdot 10^7$  tonCl<sub>2</sub>/año 2014. En la tabla 2 se puede ver una relación de la evolución producción de cloro de Europa occidental.



### 3.2 Usos del cloro

El cloro es uno de los elementos más usados por nuestra sociedad, formando parte de muchos productos que usamos en la vida cotidiana, incluso en el agua que bebemos. Es utilizado de manera directa principalmente como agente desinfectante y blanqueante; y como arma química. Además sirve de materia prima para otras industrias, como puede ser la producción de PVC.

Como se puede ver en el apartado anterior (historia del cloro 3.1.1), los primeros usos fueron como blanqueante y siendo su principal mercado en la actualidad la industria del plástico. En 2011 un 34% del cloro producido se utilizaba en la elaboración del plástico PVC (Figura 2); este se utiliza sobre todo en la industria de la construcción, auto motor, electrónica y eléctrica [14].

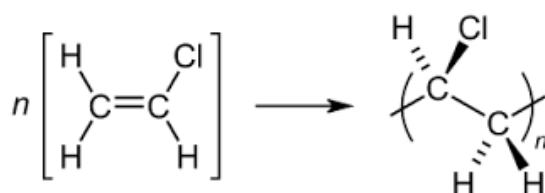


Figura 2 Fórmula de PVC

En Europa más del 85% del cloro se utiliza en la misma instalación donde se genera o en fábricas adyacentes, debido a que es difícil de almacenar y transportar, lo que conlleva a un elevado coste. Su uso principal es en la síntesis de compuestos órgano clorados; el VCM (cloruro de monovinilo) para la síntesis de PVC sigue siendo el principal impulsor de la producción de cloroálcalis en casi todos los países europeos [4].

El cloro puede utilizarse como un desinfectante alternativo a otros como son el hipoclorito de sodio, dióxido de cloro, ozono, plata, cloraminas y combinaciones [15]. En Estados Unidos (*American Water Works Association* 1998) el cloro se emplea en un 64% de los sistemas municipales de suministro de agua potable, le sigue la monocloramina con un 19%. En Alemania (*Haberer*, 1994) el cloro se empleaba en un 27%, en forma de hipoclorito de sodio 53%.

En la actualidad su uso principal es como materia prima en los plásticos, productos de limpieza, muebles, papel, herbicidas, insecticidas, entre otros productos. Por otro lado, también se usa en la producción de otros productos químicos.

A continuación, se describen algunos usos del cloro:

- Cloración.

Es un proceso ampliamente utilizado en la purificación de agua, en este caso en forma de ácido hipocloroso. Se usa en las piscinas y para producir agua potable, ya que elimina compuestos orgánicos que podrían ser infecciosos.



Figura 3 Cloro para piscinas

Es un desinfectante económico y fiable

- Ácido clorhídrico

El ácido se produce mediante síntesis directa con hidrógeno.

- Disolventes

Forma parte de numerosos disolventes no inflamables, que se utilizan para desengrasar y limpiar en seco.

- Blanqueante

Se usa el cloro para el blanqueamiento de la pulpa en el papel y como agente blanqueador en la industria textil, como por ejemplo blanqueante de algodón.

El blanqueador doméstico o lejía, también usado como desinfectante, contiene cloro en forma hipoclorito sódico (5% en masa)

En los últimos tiempos debido las características y peligrosidad del cloro, en la industria papelera es sustituido por dióxido de cloro.



Figura 4 Blanqueante comercial

- Productos intermedios

Se emplea en los procesos de fabricación de poliuretanos (PU), policarbonatos (PC), carboximetil (CMC), celulosa, epoxi, siliconas y teflón, entre otros. Estos compuestos forman parte de productos como el PU en los colchones.

- Producción de cloruro de vinilo

En la actualidad gran parte del cloro se emplea en la fabricación de cloruro de vinilo, principalmente para la síntesis de policloruro de vinilo (PVC).



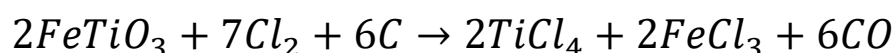
Figura 5 Tubos de PVC

- Metalurgia

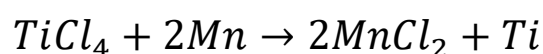
Se utiliza para fabricar titanio, aluminio, magnesio, níquel y silicio.

- Titanio, el metal se obtiene de la reducción del titanio ferrocarbonado (Ecuación 1); o de la reducción de tetracloruro de titanio que forma parte del manganotitanio (Ecuación 2).

*Ecuación 1*



*Ecuación 2*



- Medicinas

La preparación de más del 80% de los medicamentos y vitaminas sintéticas requieren el uso de cloro, y un 30% lo incluyen en el compuesto.

- Síntesis de numerosos compuestos orgánicos e inorgánicos

Entre los principales compuestos que contienen cloro están el tetracloruro de carbono ( $CCl_4$ ) o el cloroformo ( $CHCl_3$ ) que se emplean como disolventes y distintos halogenuros metálicos. También se usa como agente oxidante.

## El cloro, producción e industria

- Catalizadores

El cloro se utiliza en la producción de catalizadores para la fabricación de cadenas de polietileno (HDPE, LLDPE) y polipropileno (PP) de alta y baja densidad.

- Los clorofluorocarbonos (CFCs) son compuestos derivados de los hidrocarburos en los que un átomo de cloro sustituye a uno de hidrógeno. Estos se utilizan en la industria, en aerosoles, pinturas o aparatos de refrigeración.

Están prohibidos en numerosos países.

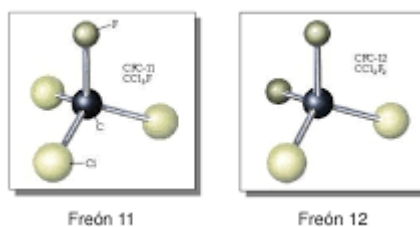


Figura 6 Compuestos CFCs

### 3.3 El cloro a escala laboratorio

El Cl<sub>2</sub> raramente se prepara a escala de laboratorio ya que son necesarias unas condiciones de almacenamiento determinadas, botellas de presión de distintas capacidades [ 7,10 y/o 16].

En el laboratorio se puede generar principalmente a partir de NaCl [16] en presencia de óxido de manganeso (IV) (MnO<sub>2</sub>) en medio ácido, (ver apartado 3.3.2).

#### 3.3.1 Método de Scheele

A pequeña escala se puede obtener Cl<sub>2</sub> a partir de HCl y MnO<sub>2</sub> hidratado según la ecuación 3.

*Ecuación 3 [15]*

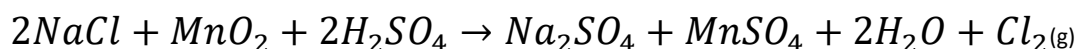


La reacción entre HCl concentrado y MnO<sub>2</sub> genera Cl<sub>2</sub> contaminado con trazas de HCl, siendo necesaria la purificación del gas resultante que se purifica pasándolo a través de agua, esta se elimina mediante H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y finalmente el Cl<sub>2</sub> se vuelve a purificar atravesando un tubo que contiene CaO y P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

#### 3.3.2 Método de Scheele modificado

En este caso en el proceso redox del método original se cambia el HCl por NaCl y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Ecuación 4), con ello se mejora y eliminan los procesos posteriores de purificación ya que el Cl<sub>2</sub> se libera directamente como gas

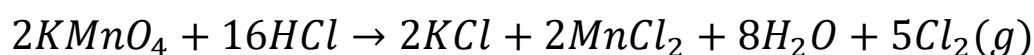
*Ecuación 4 [17]*



#### 3.3.3 Otros métodos

La reacción se produce también en presencia de otros oxidantes. En el caso de usar permanganato potásico (KMnO<sub>4</sub>) la reacción se produce en frío dando lugar a Cl<sub>2</sub> (g) directamente (Ecuación 5).

*Ecuación 5[17]*



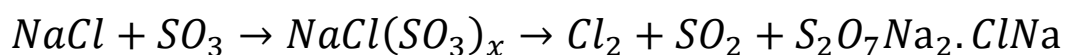
### 3.4 Métodos a escala industrial

#### 3.4.1 Obtención de cloro a partir de sal (NaCl)

Como ya se ha mencionado, debido a que la electrolisis produce excedentes de NaOH, se investiga a cerca de la obtención de Cl<sub>2</sub> mediante otros métodos, siendo la materia prima la NaCl ya que es la más económica.

El método American Cianamid Co utiliza óxido de azufre (VI) (SO<sub>3</sub>) y genera cloro sulfato de sodio (S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>Na<sub>2</sub>.ClNa) y óxido de azufre (IV) (SO<sub>2</sub>) (Ecuaciones 6).

*Ecuaciones 6[18]*

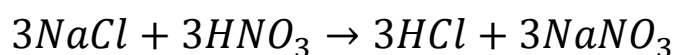


Los subproductos generados son el SO<sub>2</sub> que se recicla en forma de SO<sub>3</sub> y el sulfato de sodio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) que tiene poco interés comercial.

El problema en este caso es la separación de los gases una vez generados; el proceso se puede realizar en presencia de Cl<sub>2</sub>S o CCl<sub>4</sub> que disuelven al Cl<sub>2</sub>, o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> que reacciona con el SO<sub>2</sub>. Otro de los procesos empleados para la separación consiste en la licuación y posterior destilación.

Solvay Process Co es un método que utiliza HNO<sub>3</sub> y HCl, este último funcionando como producto y reactivo en la misma proporción.

*Ecuaciones 7[19]*

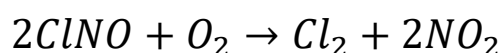


En este proceso también se produce cloruro de nitrosilo (ClNO), (Ecuación 8), que se puede regenerar (Ecuación 9) sobre un catalizador de alúmina. La separación de los gases en este caso se lleva a cabo por rectificación, proceso en el que el NO<sub>2</sub> se recircula en forma de HNO<sub>3</sub>.

*Ecuación 8 [19]*



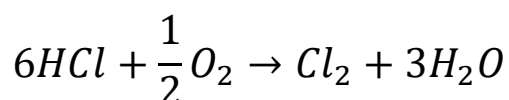
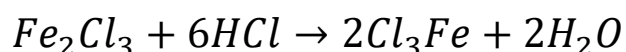
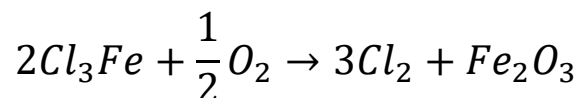
*Ecuación 9 [19]*



### 3.4.2 Obtención de cloro a partir de ácido clorhídrico (HCl)

El método del cloruro de hierro (III) consiste en la oxidación del HCl en presencia de  $Cl_3Fe$  (Ecuaciones 10).

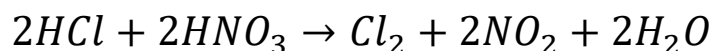
*Ecuaciones 10[19]*



La separación de los gases se realiza mediante la retención del HCl en una torre regada con disolución clorhídrica. Posteriormente los gases se secan en una torre de contacto con  $H_2SO_4$  y, finalmente, se comprimen y se pasan por una torre en la que el  $Cl_2$  se absorbe sobre  $Cl_2S$  quedando libre el HCl que se recircula.

El Instituto Francés del Petróleo también desarrolló un método para la producción de  $Cl_2$ , llamado IFP, en el que la oxidación, a diferencia del anterior, se lleva a cabo en presencia de  $HNO_3$  (Ecuación 11).

*Ecuación 11 [19]*

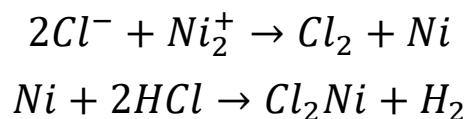


Para la obtención de los productos finales se separa el agua mediante lavado con  $H_2SO_4$  y una vez que se tiene la mezcla de gases se licuan y se destilan, el  $NO_2$  obtenido se oxida y vuelve al proceso en forma de  $HNO_3$ .

### 3.4.3 Otros métodos

El método Schroeder es un método en este caso electrolítico en donde se separa el Ni del Cl<sub>2</sub>, mediante las reacciones que aparecen en las ecuaciones 12.

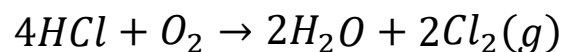
*Ecuaciones 12 [19]*



En el caso del método Low [17] la electrolisis se realiza empleando una disolución de cloruro de cobre (II) (Cl<sub>2</sub>Cu), el Cl<sub>2</sub> se desprende en el ánodo y el cloruro cuproso (Cl<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>) resultante en el cátodo. El Cl<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub> se oxida en presencia de HCl y se obtiene Cl<sub>2</sub>Cu, por lo que vuelve a utilizarse. Hay que tener en cuenta que también se pierde agua y HCl por lo que se hace pasar por una torre de recuperación.

Un método que tiene que ver con el método del hierro III es el método Deacon [17], en el cual se mezcla aire y HCl en un tubo que se calienta hasta los 400°C en presencia de CuCl, el cual actúa como catalizador. Este método en la actualidad no se usa ya que el rendimiento es bajo y la reacción (Ecuación 13) reversible.

*Ecuación 13 [17]*





## **3.5 El cloro y la industria cloro-álcali**

### **3.5.1 Industria del cloro-álcali. Historia**

La electrolisis se usa desde finales del siglo XIX en Europa y Estados Unidos, para la producción de hidróxido sódico, gracias a que la electricidad suponía una fuente económicamente viable y eficiente. Desde un comienzo las células electrolíticas con diafragma y con cátodo de mercurio fueron perfilándose como las dos formas de hacer electrolisis; en el mercado europeo las primeras en usarse fueron las de diafragma.

En 1884 surgieron los modelos de producción discontinua con diafragmas verticales de cemento, célula Griesheim Elektron, posteriormente en 1907 los diafragmas horizontales de amianto. De manera paralela se desarrollaron las células de mercurio, las primeras eran las llamadas Castner-kellner que se perfeccionaron con la célula Solvay [20]. En 1970 aparecieron en el mercado las membranas, lo cual supuso un cambio tecnológico [1].

A nivel mundial el cloro utiliza las diferentes tecnologías dependiendo de la capacidad de producción, por ejemplo, en el año 2000 en Japón el proceso de membrana es el mayoritario con un 90% y en Estados Unidos impero la pila de diafragma con un 75%. En ese mismo año en Europa occidental se usaba principalmente la pila de mercurio (55%) [4]. En las figuras 7-9 se muestran las diferentes tecnologías, así como la evolución del uso.

La producción de cloro mediante la tecnología de mercurio se prohibirá a finales del 2017 en Europa [5]. En el año 2011 en España existían nueve instalaciones de cloro-álcali, de las cuales ocho empleaban celdas de mercurio y la novena (Electroquímica de Hernani) tecnología de membranas [21]. En la actualidad cinco de las nueve industrias aún en funcionamiento siguen utilizando mercurio [22], las cuales están estudiando el cambio de tecnología a membranas o el cierre de las plantas.

## El cloro, producción e industria

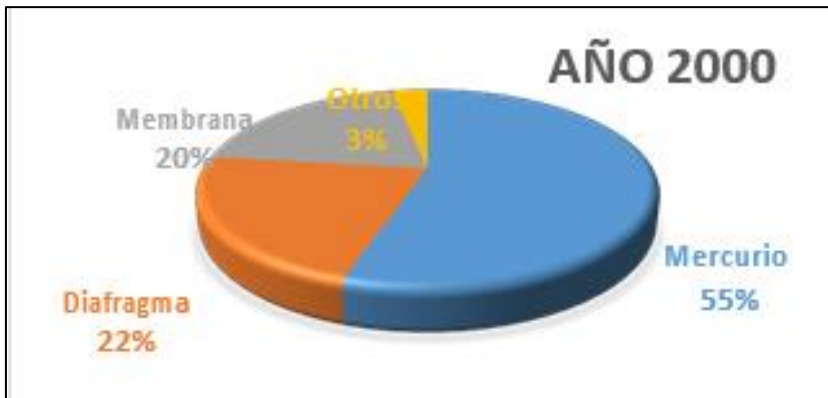


Figura 7 Industria cloro-álcali Europa occidental 2000 [4]

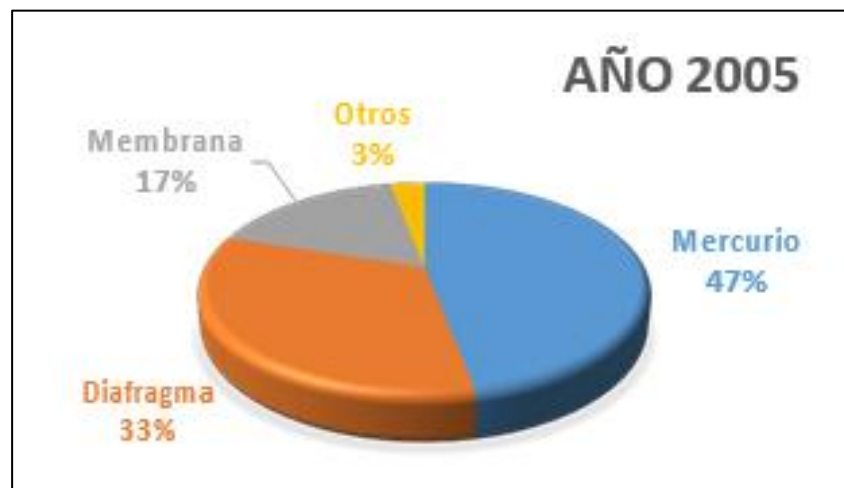


Figura 8 Industria cloro-álcali Europa occidental 2005 [1]

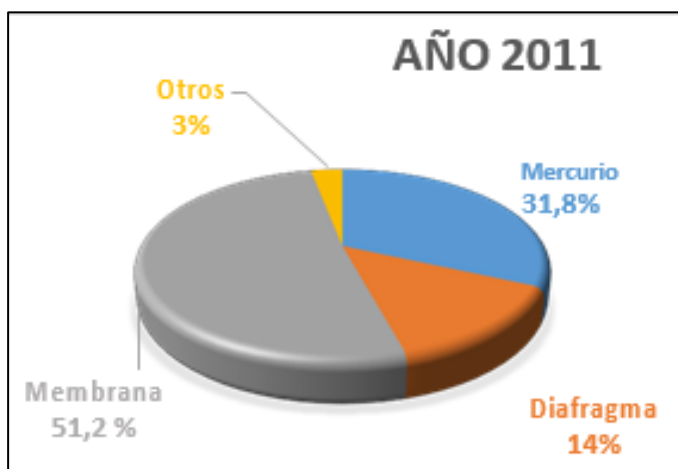


Figura 9 Industria cloro-álcali Europa 2011 [22]

## El cloro, producción e industria

A principios del Siglo XX la industria química en España estaba poco desarrollada, tenían poca existencia sectores como los álcalis, que en otros países eran líderes. En este caso gran parte de la demanda española se cubría a través de las importaciones de los principales productores extranjeros. La introducción de industria extranjera en el país hizo que esta se desarrollara y se crearan productos que hasta ahora se importaban, como es el caso del cloro.

El proceso de electrolisis para generar hidróxido de sodio comenzó a usarse a finales de la década de 1880 y a comienzos del Siglo XX tuvo su gran éxito; en España se dio el salto a las tecnologías pioneras que traían las industrias extranjeras. En el plazo de ocho años (1900-1908) se instalaron cuatro industrias álcalis; hay que tener en cuenta que en el comienzo el producto principal era la sosa, luego ya se comenzó a llamar industria cloro-álcalis.

En 1985 se comenzó a fabricar carbonato de sodio mediante el método Solvay; este proceso hizo que el método Leblanc, que se usaba hasta el momento, desapareciera. Una de las causas por las que prosperó el método Solvay fue gracias a establecer mecanismos basados en innovaciones tecnológicas y técnicas de mercado, que hicieron revalorizar el cloro, producto que el método Leblanc no poseía [20].

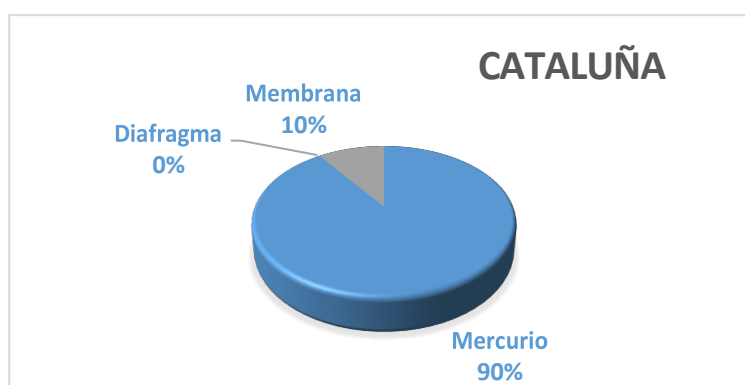


Figura 10 Industria cloro-álcali Cataluña [1]

En España en el año 2005 existían seis comunidades autónomas con un total de nueve plantas de industria de cloro, se producían 828.000 toneladas anuales, lo que suponía el 8% de la capacidad de los países de Europa occidental. Entre ellas Cataluña era la de mayor capacidad un 67.5%, con una producción de 558.000 toneladas de cloro anuales (Figura 10) [1].

### 3.5.2 Productos de la industria cloro-álcali

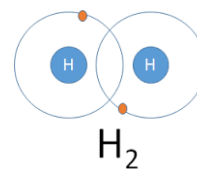
Además del cloro en la electrolisis se genera hidróxido sódico e hidrógeno, mediante una proporción química de 1 de cloro, 1,13 de NaOH y 0,028 de H<sub>2</sub>.

El hidróxido de sodio es una sustancia incolora e higroscópica que se puede comercializar de manera sólida o disuelta en agua "lejía de sosa". Los usos son:

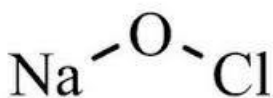
- Mediante la formación de sal de sodio neutraliza los ácidos fuertes y solubiliza los productos químicos insolubles en agua.
- Facilita la precipitación de metales pesados en forma de hidróxidos.
- Fabricación de compuestos de sodio como puede ser el hipoclorito de sodio.
- Industria textil.
- Detergentes y Tensioactivos.
- Producción de Gas y Petróleo.
- Producción de aluminio.
- Industria de la Celulosa y el Papel.
- Industria del Rayón.
- Industria alimentaria.
- Tratamiento de agua.
- Industria Agrícola.



El hidrógeno es un gas incoloro, inodoro e insípido, es el elemento más ligero que existe, es poco soluble en agua, pero soluble en algunos metales, se combina con muchos otros elementos como el oxígeno para dar agua. Se quema al aire con llama apenas visible y muy caliente, las mezclas de hidrógeno se denominan detonantes por ser muy explosivas.



Los usos del hidrógeno son principalmente como combustible de baja energía.



Aunque no es un producto que sale directamente del proceso electrolítico, se considera un producto álcali al hipoclorito de sodio; para su fabricación se combina agua destilada con hidróxido sódico y cloro.

Otros productos que pertenecen a la industria álcalis en general son el carbonato de sodio, bicarbonato de sodio, cloruro de sodio y cloruro de calcio.

### 3.5.3 Fundamentos de la electrolisis

La electrolisis de manera general es un proceso redox electroquímico, que consiste en aplicar una corriente eléctrica a una determinada sustancia iónica para separar los iones. Se produce en una celda con dos compartimentos o electrodos, el polo positivo (ánodo) que atrae a los iones negativos ( $\text{Cl}^-$ ) y polo negativo (cátodo) que atrae a los iones positivos ( $\text{Na}^+$ ) (Figura 11).

El término electrolisis surgió para definir el proceso de descomposición química de la corriente galvánica, en 1834. Las placas o varillas de metal introducidas en la sustancia fundida o solución o son como, ánodo y cátodo [30]. El británico William Whewell y Michael Faraday en las primeras décadas del siglo XIX realizaban experimentos donde: en un conductor es introducido una sustancia fluida que permite el flujo de electricidad, dependiendo de la sustancia pueden surgir diferentes descomposiciones; esto permitió a los científicos comprender mejor los elementos que componían las diferentes sustancias. En los años 1850-60 se ensayaba también con electrolisis a nivel médico, para el tratamiento de dolencias.

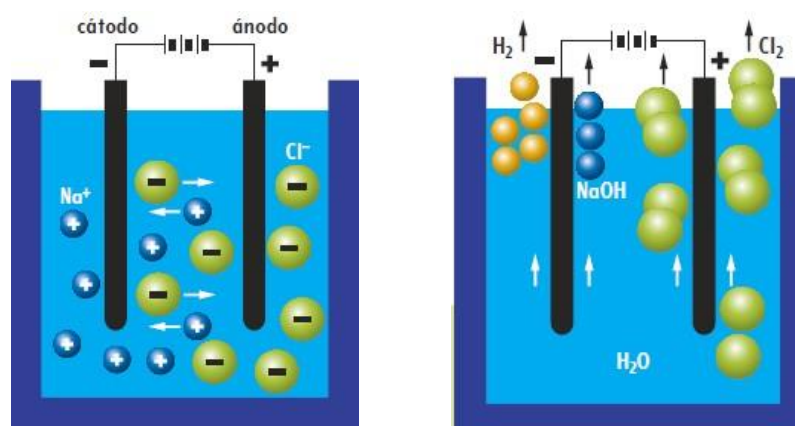


Figura 11 Electrólisis  $\text{NaCl}$  [23]

La electrolisis se ha estudiado en otros campos dada su importancia económica; gracias a la inversión de las industrias en I+D+i, permite desarrollar electrodos y membranas que han facilitado la mejora también de los procesos existentes.

En el caso que se trata, la disolución es de  $\text{NaCl}$ , salmuera y los productos generados son  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{NaOH}$  y  $\text{H}_2$ . Hay que tener en cuenta que la electrolisis genera  $\text{Cl}_2$  y  $\text{H}_2$  a la vez, por lo que debe existir una tecnología que evite la mezcla de ambos y con ello la explosión.

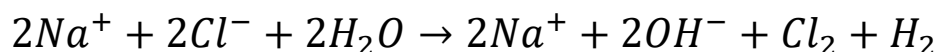
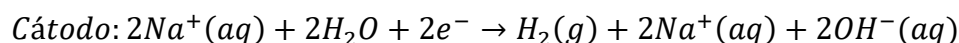
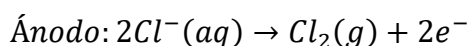
### 3.5.4 Proceso

Existen tres tipos de electrolisis (ver apartado 3.6): celdas de diafragma, celda de mercurio y de membrana. Todas parten del NaCl como materia prima por lo que en general se pueden dividir en tres grandes etapas [1]:

- Purificación de la salmuera
- Electrolisis
- Purificación de los productos obtenidos

Una vez introducida la disolución en la celda se pasa una corriente continua a través de los electrodos; de manera general en el ánodo los iones  $Cl^-$  ceden un electrón y se transforman en cloro  $Cl_2$  y en el cátodo los protones captan un electrón y pasa a ser hidrógeno molecular  $H_2$ . El  $Na^+$  queda disuelto en el agua junto con los  $OH^-$  los cuales se unen para formar NaOH [28].

Las reacciones químicas del proceso se pueden ver en la siguiente ecuaciones:



*Ecuaciones 14. Electrolisis [2]*

Hay que tener en cuenta que el cloro no se puede extraer de la célula en presencia de hidróxido sódico ya que tienden a formar de nuevo cloruro sódico o hipoclorito sódico; en cada tipo se realizará de una determinada manera.

La disolución final una vez obtenidos los tres productos, es una salmuera con una concentración residual de NaOH en equilibrio y cloro en equilibrio, así como aproximadamente una concentración de NaOCl del 0,8% [24].

El  $Cl_2$  que se obtiene es caliente y húmedo; se debe acondicionar, secar y comprimir, para su comercialización en forma líquida, en el caso de uso interno se determinara la manera correcta de transporte.

### 3.5.4.1 Leyes fundamentales

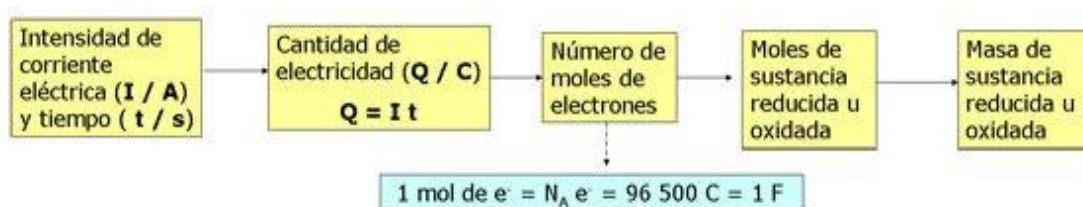
La mayoría de los ácidos, bases y sales dejan pasar a través la corriente eléctrica cuando están disueltos en agua, es decir son buenos conductores. A la sustancia disuelta en el agua se le llama electrolito.

Primera Ley de Faraday: la cantidad de un elemento que se libera o deposita en un electrodo es directamente proporcional a la cantidad de electricidad que pasa por la disolución. En el caso de la electrolisis de sal común, si se dobla la intensidad de corriente (A) que pasa por la salmuera, la masa de cloro y de sodio obtenidos se duplicara también.

Segunda Ley de Faraday: el peso de los elementos liberados por la misma cantidad de corriente es directamente proporcional a sus equivalentes químicos.

La cantidad de electricidad necesaria para depositar un equivalente químico de cualquier elemento es de unos 96.500 culombios, lo que permite calcular la cantidad de cualquier elemento depositado o liberado sabiendo su equivalente químico, la intensidad de corriente y el tiempo medido en segundo del trabajo electrolítico.

El equivalente químico de cualquier especie se define como el peso atómico del elemento en cuestión entre la valencia. En el caso del Na es 23 y del NaOH es de 40.



Al pasar la corriente por los electrodos, estos dirigen a los iones mediante las fuerzas de atracción entre cargas de signo diferente. En el caso particular que nos ocupa, al llegar los iones  $\text{Cl}^-$  al ánodo, cada uno de ellos deposita el electrón que lleva de más sobre el conductor, estos electrones van hacia el polo positivo del generador, constituyendo una corriente eléctrica. (A la corriente eléctrica se le asigna convencionalmente sentido del polo positivo al negativo, aunque realmente es al contrario). Los iones de  $\text{Na}^+$  e  $\text{H}^+$  van al cátodo, donde hay exceso de electrones y cogen a uno para su neutralización.

### 3.5.4.2 Purificación de salmuera (ejemplo)

La purificación de la salmuera es similar para los diferentes procesos, aunque puede variar según el tipo de solución que se utilice y las características del proceso. A continuación, se muestra un diagrama de flujo donde se describe la preparación y purificación en una planta de cloro.

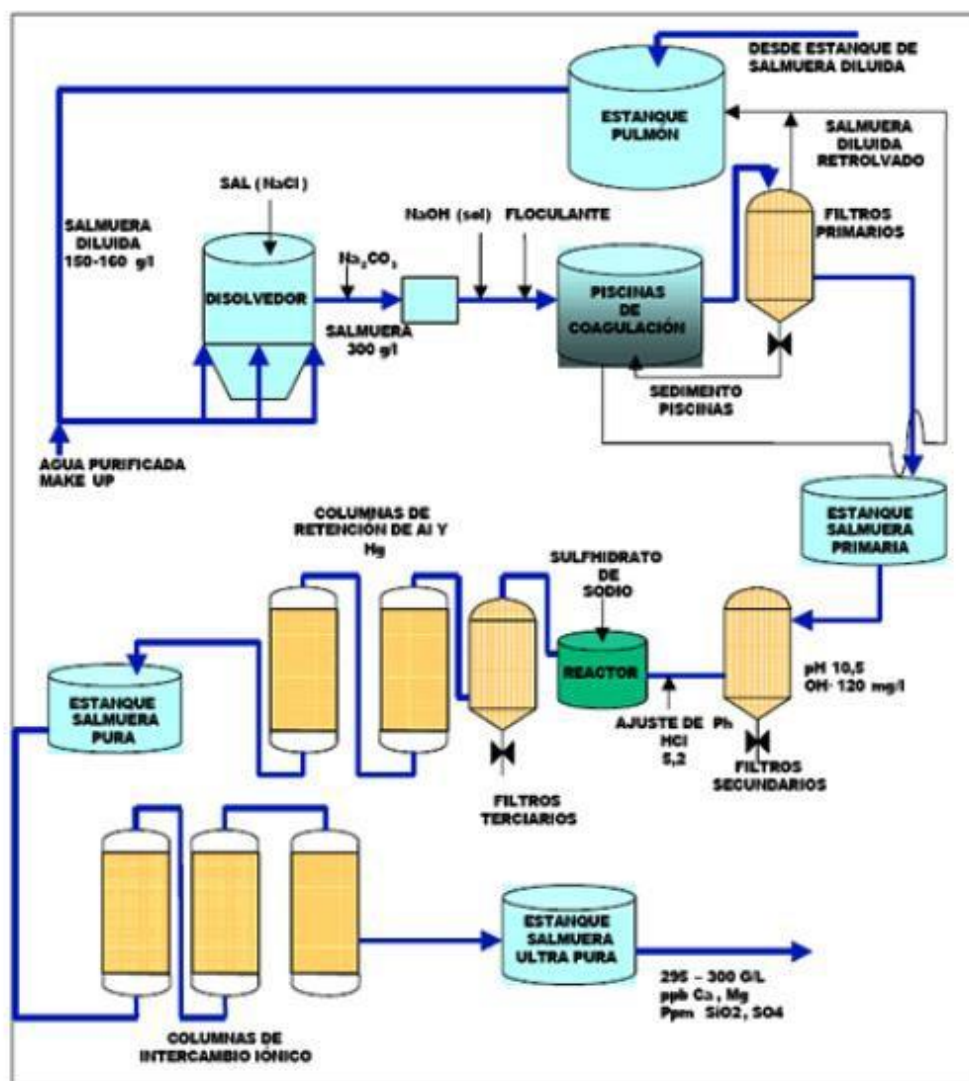


Figura 12 Diagrama de flujo Purificación de salmuera [1]

En general la salmuera, que proviene de diferentes puntos, se ajusta para obtener una disolución de 300g/l y va hacia los tanques o piscinas de coagulación para eliminar las impurezas (iones de hierro, calcio y magnesio principalmente) mediante sedimentación; posteriormente pasa por diferentes filtros. En este caso (Figura 12) es una planta de celda de mercurio y como parte de la salmuera es recuperada hay que reducir el mercurio a sulfuro de mercurio para retenerlo en los filtros terciarios. A continuación, se pasa la salmuera por un filtro que retiene aluminio y ya está lista para realizar la electrolisis.



### 3.6 Tipos de electrolisis

#### 3.6.1 Diafragma

La introducción del diafragma en el proceso de electrolisis se produjo por la necesidad de realizar la separación física del cloro y del hidrógeno, además de dividir los compartimentos del ánodo y el cátodo. Esta doble función del diafragma se ve complementada por la posibilidad de establecer una diferencia de nivel entre el líquido catódico y el anódico, no solo para compensar la diferencia de densidades entre los dos medios, sino también para poder imponer a la célula un flujo continuo de salmuera a través del diafragma.

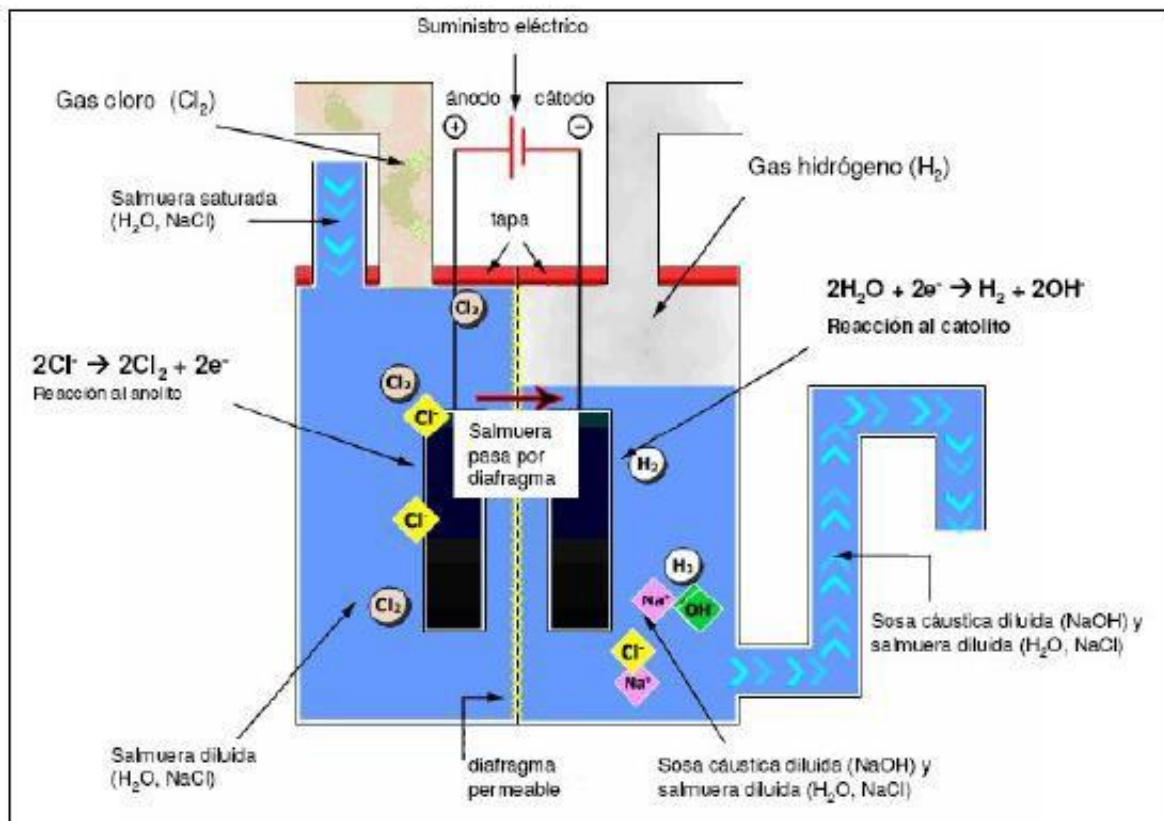
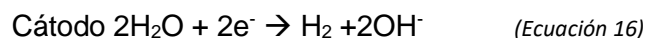


Figura 13 Celdas de diafragma [25] (clic en la imagen)

En la figura 13 se puede observar el esquema de la electrodiálisis mediante este método. La salmuera se alimenta por el recipiente anódico con una concentración de sal del 30%. En el ánodo es donde se produce el Cl<sup>-</sup> y el resto va hacia el cátodo mediante difusión; la reducción de agua produce iones hidróxilo e hidrógeno y el ión sodio que está disuelto se une a los primeros dando lugar al hidróxido de sodio. El diafragma separa el ánodo y el cátodo para que no entren en contacto los gases generados.

## El cloro, producción e industria

El proceso comienza con una alimentación en continuo de salmuera al sistema, que circula desde el ánodo, donde el  $\text{Cl}^-$  desprende el  $e^-$ , hasta el cátodo en el que tiene lugar la disociación del agua, según las reacciones siguientes:



En el caso del  $\text{Cl}_2$  (Ecuación 15), esta reacción representa aproximadamente el 97% de la descarga en el ánodo, teniendo en cuenta la situación ideal, ya que se producen reacciones secundarias que tienen un efecto negativo en la pureza del producto, así como sobre la duración de vida del ánodo y del diafragma. La eficacia en la descarga del  $\text{H}_2$  es del 100%; en este caso no le afectan las reacciones secundarias. Un 50% de la sal que es sometida a electrolisis se descompone en  $\text{Cl}_2$  y  $\text{Na}$ , este último en forma de  $\text{NaOH}$ .

El cátodo está compuesto por acero o hierro perforados al que se le adhiere un diafragma poroso de fibras de amianto mezclado con otros polímeros, (ej. el politetrafluoroetileno); se le recubre también de catalizadores como níquel expandido para minimizar el sobrevoltaje al desprenderse el  $\text{H}_2$ . El ánodo es titanio recubierto de platino, es un ánodo dimensionalmente estable.

Un parámetro importante en la electrolisis por diafragma es el potencial que determina el consumo energético; cuanto menor sea el utilizado, menos energía será consumida. El potencial total [26] se define como la suma de tres componentes:

- Potencial termodinámico: es el mínimo para que se den reacciones en el ánodo y cátodo. Se puede determinar a partir de la termodinámica, mediante la ecuación de Nerst, normalmente esta sobre 2,3V.
- Potencial de sobrepresión: es el necesario para que circule corriente por la célula; en los electrodos existe una polarización por la deposición de los gases sobre ellos. El valor que se estima es de 0,5 V.
- Potencial óhmico: los electrodos tienden a estar lo más cerca posible el uno del otro y con la mayor superficie posible, tanto el electrolito como el diafragma producen una resistencia en la corriente eléctrica. Este valor ronda el voltio.

Considerando un proceso ideal en el que no hay reacciones secundarias, sumando los tres potenciales se obtiene un valor de aproximadamente 3,8 V, que se correspondería con un consumo energético en torno a 2,2-2,8 kWh.

### 3.6.1.1 Problemática uso de amianto (diafragma)

El amianto, también llamado asbesto o crisotilo (Figura 14), está prohibido, según el Real Decreto 396/2006 [27], en las actividades que exponen a los trabajadores a las fibras de amianto en la extracción del amianto, la fabricación y la transformación de productos de amianto o la fabricación y transformación de productos que contienen amianto añadido deliberadamente.



|                    |              |  |   |
|--------------------|--------------|--|---|
| CAS:               | 12001-29-5   | Asbesto, crisotilo                     |   |
| RTECS:             | C16478500    | Asbesto blanco                         |   |
| NU:                | 2590         | Crisotilo serpentina                   |   |
| CE Índice Anexo I: | 650-013-00-6 | $Mg_3Si_2H_4O_9 / Mg_3(Si_2O_5)(OH)_4$ |   |
|                    |              | Masa molecular: 277                    |   |

Figura 14 Ficha técnica Crisotilo [6 y 28]

Se debe evitar el contacto con el polvo que genera esta sustancia. Se deben usar diferentes protecciones:

- Protección respiratoria.
- Sistema cerrado y ventilación.
- Guantes de protección.
- Traje de protección.
- Gafas ajustadas de seguridad o protección ocular.
- Protección respiratoria si se trata de polvo.

EL valor límite ambiental de exposición diaria (VLA-ED) es de 0,1 fibras/cm<sup>3</sup> medidas como una media ponderada en el tiempo para un período de ocho horas.

Las fibras de amianto entran en las vías respiratorias gracias a sus características aerodinámicas, su pequeño tamaño y su forma alargada. Hay diferentes tipos y su exposición puede generar:

- Cáncer de pulmón: es la primera causa de muerte relacionada con la exposición de esta sustancia.
- Mesotelioma maligno: es un tipo de cáncer que afecta a la pleura y al peritoneo.
- Asbestosis: es una enfermedad pulmonar crónica.
- Otros daños en los pulmones tras exposiciones prolongadas o repetidas si se inhala.

### 3.6.2 Mercurio

Este tipo de celdas de amalgama de mercurio son el método por el cual la electrolisis se comenzó a emplear para producir cloro a nivel industrial a finales del siglo XIX y estará a partir de diciembre del 2017 prohibido su uso (ver normativa europea [5]).

Utilizan la propiedad del sodio de formar una amalgama líquida con el mercurio que puede descomponerse por el agua en hidróxido sódico y mercurio.

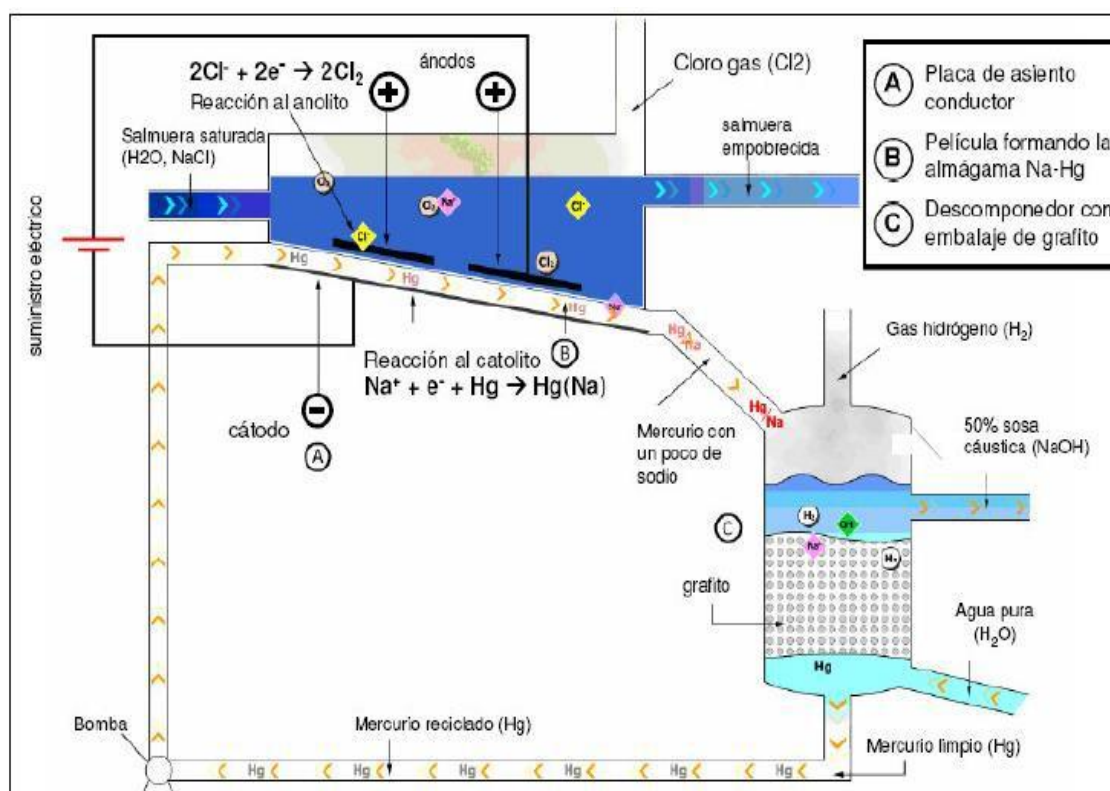
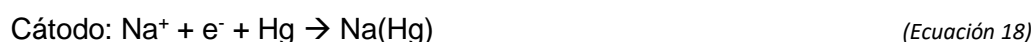


Figura 15 Celdas de mercurio [25] (clic en la imagen))

La celda de mercurio (Figura 15) está formada esencialmente por una cubeta larga y estrecha, en cuya tapa o parte superior van colocados los ánodos, mientras que el fondo de la célula va cubierto por una delgada capa de mercurio en circulación, que actúa como cátodo. Se puede decir que el cátodo está depositado en el fondo de la celda de electrolisis y el ánodo sobre éste; en el caso del ánodo el material es de titanio recubierto de platino u óxido de platino.

El proceso se alimenta en continuo con salmuera en una concentración del 25% en peso y la electrolisis se produce según las ecuaciones 17 y 18 a una temperatura de 60°C. El  $\text{Cl}^-$  desprende el  $e^-$  y el  $\text{Na}^+$  lo capta formando un compuesto con el mercurio (Hg) (0,5% en peso de sodio) que va saliendo de la celda gracias a una cierta inclinación de la misma. Por encima de la capa de mercurio discurre la salmuera que es sometida a electrolisis con desprendimiento de  $\text{Cl}_2$  en el ánodo y formación de amalgama en el cátodo.



La producción de la sosa se realiza por medio de un descomponedor relleno de grafito, llamado desamalgamador o pila, donde se introduce agua en contracorriente (Ecuación 19), y tiene lugar el desprendimiento de  $\text{H}^+$  y la formación de  $\text{NaOH}$ , el Hg vuelve al circuito.



En este caso no se genera  $\text{H}_2$  en el mismo recinto que el  $\text{Cl}_2$ , por lo que no hay problema de compuestos no deseables ni impurezas.

Además de estar libre de cationes como  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$  se debe realizar un aporte a la salmuera de ácido para ajustar el pH para evitar formación de  $\text{NaOCl}$  y una filtración de arena para quitar las impurezas. En el caso de Solvay Torrelavega se le añade  $\text{NaOCl}$  para evitar la formación de tricloroamina, ya que la salmuera viene procedente de tanques comunes a los de fabricación de carbonato sódico con el método amoniaco.

En una planta industrial se conectan en serie hasta 100 celdas de manera que la corriente total está comprendida entre 180 y 315 kA, con un voltaje de 480 V y una potencia requerida de entre 80 y 160 MW.

La salmuera de la celda y la solución cáustica no tiene una conexión directa por lo que el producto  $\text{NaOH}$  producido en las celdas de mercurio es muy puro; debe tener una concentración del 50% por lo que el agua se regula para que se cumpla esa condición de comercialización, aunque se puede llegar a concentraciones de hasta 73%.

### 3.6.2.1 Problemática uso mercurio

Desde el punto de vista ecológico, hay que evitar la polución por mercurio, en las instalaciones se debe tener una atención constante para reducir las posibles pérdidas y emisiones mercuriales:

- Los efluentes son desmercurizados.
- El hidróxido sódico filtrado.
- Los gases residuales y el hidrógeno desmercurizados.

El mercurio es un contaminante que en la industria cloro-álcali afecta a las celdas de mercurio; tiene una alta movilidad y liberado en el medio ambiente puede transformarse en compuesto orgánicos más tóxicos, especialmente el metilmercurio. Estos compuestos se pueden acumular en animales y seres humanos y provocar daños en el sistema nervioso. El principal problema medioambiental es la bioacumulación en peces.

Es un metal pesado, en estado líquido a temperatura ambiente y móvil, de color plateado e inodoro. Por calentamiento intenso se producen humos tóxicos, tiene peligro de incendio y explosión debido a que reacciona violentamente con amoniaco y halógenos. Por otro lado, ataca a muchos metales, entre ellos el aluminio formando amalgamas.

|                    |              |               |                       |
|--------------------|--------------|---------------|-----------------------|
| CAS:               | 7439-97-6    | Hg            |                       |
| RTECS:             | OV4550000    | Masa atómica: | Masa atómica: [200.6] |
| NU:                | 2809         |               |                       |
| CE Índice Anexo I: | 080-001-00-0 |               |                       |
| CE/EINECS:         | 231-106-7    |               |                       |




Figura 16 Ficha Técnica Mercurio [6]

Los límites de exposición son [6]:

- Valor límite TLV-TWA: 0,025 ppm, que equivale a la concentración media ponderada en el tiempo, para una jornada normal de 8 horas y 40 horas semanales.
- MAK 0,1 mg/m<sup>3</sup>, son las concentraciones medias en aire ponderadas para periodos diarios de 8 horas de exposición, en semanas laborales de 40 horas. Son equivalentes a los TLV-TWA, están asignados por Alemania.
- VLA-ED: 0,5, 1,5 mg/m<sup>3</sup>, que corresponde al valor límite de exposición diaria, cuya definición es la concentración media del agente químico (Hg en este caso) en la zona de respiración del trabajador medida, o calculada de forma ponderada con respecto al tiempo, para la jornada estándar de 8 horas diarias. Proporcionado por el INSHT (Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo)

En exposiciones prolongadas o repetidas la sustancia puede afectar al tracto respiratorio y a los pulmones, lo que da lugar a inflamaciones crónicas y alteraciones funcionales. Por otro lado, puede afectar a los dientes, mediante erosiones dentales.

En la normativa europea de emisiones industriales [5], Directiva 2010/75/UE, se recoge la prohibición del mercurio a partir de diciembre del 2017, por lo que las empresas que utilicen electrolisis con celdas de mercurio deberán cambiar la tecnología o dejar la fabricación de cloro. Se ha desarrollado un marco general basado en permisos que tengan en cuenta el comportamiento medioambiental de una instalación para evitar que la contaminación se transfiera al medio. Se debe de dar prioridad a la prevención de la contaminación con normas para prevenir y controlar la contaminación en la atmósfera, el agua y el suelo y evitar la generación de residuos procedentes de grandes instalaciones industriales.

### 3.6.3 Membranas

Es una técnica de desarrollo muy reciente, en donde las reacciones redox son las mismas que en las celdas de diafragma, pero que en este caso el material que separa el compartimento del ánodo y del cátodo es una membrana de intercambio catiónico perfluorada, selectiva a los  $\text{Na}^+$ . Por lo que el cátodo se alimenta independientemente por una disolución acuosa diluida de  $\text{NaOH}$ , no está constituido por la salmuera proveniente del ánodo.

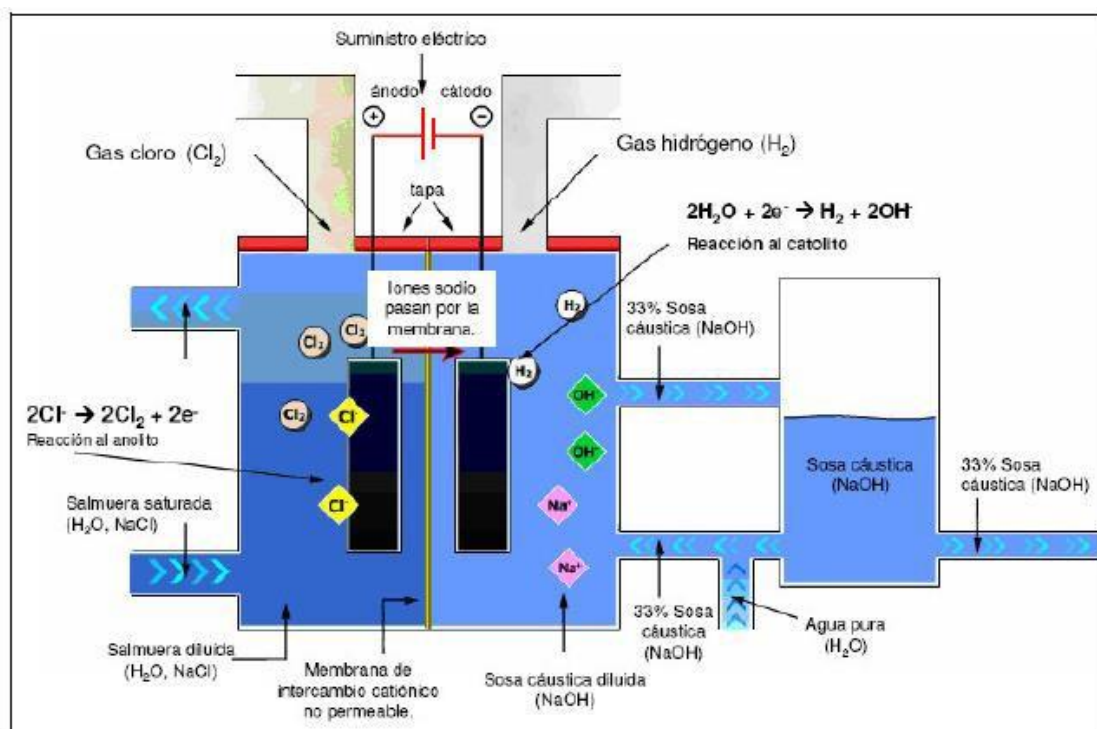


Figura 17 Celdas de membrana [25] (clic en la imagen)

En la figura 17 se puede ver el esquema del proceso. La salmuera se alimenta por el compartimento del ánodo a una concentración del 25% en peso y a una temperatura de entre 80 y 95°C. aquí se desprende el  $\text{Cl}_2$  que se queda en esta cuba, ya que no pasa la membrana.

El  $\text{Cl}_2(\text{g})$  sale de la celda por la sección del anolito mediante una corriente gaseosa saturada en agua y una corriente de agua saturada en  $\text{Cl}_2$  que se almacena en el tanque de anolito, el cual tiene un venteo conectado al sistema de recolección de  $\text{Cl}_2$ .

Los iones de sodio atraviesan la membrana hacia el cátodo, se desprende  $\text{H}_2$  por lo que el  $\text{OH}^-$  se une al  $\text{Na}^+$  para formar  $\text{NaOH}$  con una concentración del 35% en peso. Hay que tener en cuenta que de la sosa formada un 10% es destinado a la venta y el resto retorna al proceso.



La membrana de intercambio catiónico es de tipo bicapa y está diseñada para impedir el paso de los  $\text{Cl}^-$  al compartimento catódico, para que no se una al  $\text{H}_2$  y obtener el producto. Al ser de tipo bicapa, en una capa existe un ácido débil ( $-\text{COOH}$ ) y la otra está compuesta por un ácido fuerte ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ). La membrana suele estar trabajando entre tres y cinco años; su vida útil depende de la pureza de la salmuera, así como de las condiciones del proceso.

Partiendo de una capa de intercambio catiónico sulfónicos, se introduce en la cara de contacto con el catolito una capa funcionalizada con grupos carboxílicos (Figura 18). Regulando el espesor de la capa de estos grupos se obtiene una concentración de  $\text{NaOH}$  de 30-35% en peso, con una eficacia de corriente mayor del 95% y sin exceso en el aumento del consumo específico de energía. El espesor de la capa de ácido débil está comprendido entre 5 y 30 micras; a medida que aumenta ese espesor la resistencia de la membrana es mayor y el contenido de cloruro sódico en el catolito es menor, por lo que aumenta la concentración de  $\text{NaOH}$ .

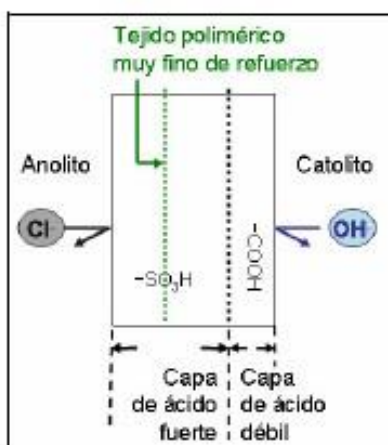


Figura 18 Membrana de intercambio catiónico [29]

El ánodo es el denominado como ánodo dimensionalmente estable y el cátodo está constituido por acero inoxidable recubierto de catalizadores para disminuir el sobrevoltaje de  $\text{H}_2$ . La celda opera a densidades de corriente de 2.500-4.000  $\text{A/m}^2$ .

La salmuera precisa de una purificación excesiva, además de la eliminación de  $\text{Fe}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Ca}^{2+}$ , que en este caso debe ser menor de 15 ppb. Para ello se hace pasar la salmuera a través de resinas de intercambio aniónico.

El compartimento del cátodo se mantiene a una presión un poco superior a la atmosférica para evitar ingreso de aire y que se formen mezclas explosivas. La sección del anolito se mantiene a una presión manométrica nula, para evitar que existan filtraciones de  $\text{Cl}_2$  al ambiente.

### 3.6.4 Comparativa de las diferentes metodologías

La principal diferencia de los tres tipos de electrolisis descritos es que en las celdas de mercurio no existe una separación física entre el ánodo y el cátodo como en el caso de las celdas de diafragma o membrana. En la tabla 3 se muestra una comparativa generalizada de las ventajas y desventajas de los diferentes procesos de electrolisis.

Tabla 3 Comparativa [30]

| Proceso            | Ventajas  | Desventajas   |
|--------------------|---|---|
| Celda de Mercurio  | <ul style="list-style-type: none"> <li>Produce sosa caustica de alta calidad</li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>Proceso menos eficiente en el uso de energía (3560 kWh/tonCl<sub>2</sub>)</li> <li>Produce emisiones de mercurio</li> </ul>  |
| Celda de Diafragma |   | <ul style="list-style-type: none"> <li>Proceso menos eficiente en el uso de energía (3580 kWh/ton Cl<sub>2</sub>)</li> <li>Utiliza asbestos en las celdas con potencial de emisión al ambiente</li> </ul> |
| Celda de Membrana  | <ul style="list-style-type: none"> <li>Proceso energéticamente más eficiente (2970 kWh/ton Cl<sub>2</sub>)</li> <li>No produce emisiones de mercurio ni asbestos</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>Requiere actualización de las plantas existentes con elevadas inversiones</li> </ul>   |

En las celdas de membrana y diafragma la concentración de salmuera a la entrada es del 30%, en la celda de mercurio es del 35%.

En el caso del diafragma de amianto no es una barrera selectiva por lo que en la disolución de NaOH se puede encontrar entre un 1% a un 50% de NaCl. Por otro lado, la NaOH no puede aumentar de un 12% para evitar su migración al anolito y formar con ello oxígeno. En las celdas de mercurio el NaOH se produce en un reactor posterior a la celda por lo que se obtiene una sosa del 50% en peso directamente y la concentración de la salmuera a la salida es de 19% aproximadamente, esta última disolución sale directamente de la celda. Las membranas tienen una particularidad que es que el 90% de la disolución de salida vuelve al proceso, con una concentración del 31,6% de NaOH; la membrana solo dejar pasar los cationes, en este caso si es selectiva.

## El cloro, producción e industria

El consumo de energía es mayor en las celdas de diafragma ya que la sosa se comercializa al 50% por lo que se debe evaporar un 80% de agua. Aun así, es de un 10-15% menos que en la celda de mercurio. En el caso de las membranas se consume un 77% menos.

A continuación, en las Tablas 4 y 5 se muestran algunos datos relevantes de los tres tipos de electrolisis.

Tabla 4 Comparativa de las diferentes electrólisis [29]

| Datos   | Celdas de mercurio | Celdas de diafragma | Celdas de membrana |
|---|--------------------|---------------------|--------------------|
| Voltaje de celda, V   | 3,9-4,2            | 2,9-3,5             | <b>3-3,6</b>       |
| Densidad de corriente, kA*m <sup>2</sup>  | 8-13               | 0,9-2,6             | <b>3-5</b>         |
| Eficacia de la corriente Cl <sub>2</sub> , %  | 97                 | 96                  | <b>98,5</b>        |
| Consumo específico de energía, kWh/ton Cl <sub>2</sub> (teniendo en cuenta concentración de NaOH a 50%) | 3.560              | 3.580               | <b>2.970</b>       |
| Pureza del Cl <sub>2</sub> , %  | 99,2               | 98                  | <b>99,3</b>        |
| Pureza del H <sub>2</sub> , %   | 99,9               | 99,9                | <b>99,9</b>        |
| O <sub>2</sub> en Cl <sub>2</sub> , %   | 0,1                | 1-2                 | <b>0,3</b>         |
| Cl <sup>-</sup> en NaOH 50%, %  | 0,003              | 1-1,2               | <b>0,3</b>         |
| Concentración NaOH antes de la evaporación, %   | 50                 | 12                  | <b>33</b>          |
| Necesidad de purificar la salmuera  | Pequeña            | Media               | <b>Grande</b>      |
| Productividad por celda unitaria, Tons NaOH/año   | 5.000              | 1.000               | <b>100</b>         |
| Superficie de terreno para una planta de 10 <sup>5</sup> t <sub>NaOH</sub> /año, m <sup>2</sup>         | 3.000              | 5.300               | 2.700              |

Tabla 5 complemento tabla 4

| Datos                          | Celdas de mercurio  | Celdas de diafragma  | Celdas de membrana  |
|--------------------------------|---------------------|----------------------|---------------------|
| Consumo energético (Kwh/t)     | 3100                | 2900                 | 2700                |
| Requerimientos tecnológicos    | Alto costo mercurio | Cambio cada dos años | Alto costo membrana |
| Concentración de salmuera a la | 19%                 | 1-50%                | Recircula           |
| Impacto ambiental              | alto                | medio                | bajo                |

### 3.7 Calidad, medio ambiente y prevención de riesgos

A pesar de los peligros directos e indirectos (productos químicos que se utilizan para fabricarlo), el cloro sigue siendo un elemento básico para la industria química en todo el mundo. Por ello hoy en día es necesario asumir un compromiso para elaborarlo de manera eficiente, satisfaciendo a los clientes y obteniendo un reconocimiento de los mismos. Todo ello teniendo en cuenta la necesidad de proteger el medio ambiente y la seguridad en el trabajo. En general las consideraciones a tener en cuenta en una industria son:

- La protección ambiental y la seguridad en el trabajo tienen prioridad frente a los intereses económicos.
- Minimizar tanto los impactos del medio ambiente y de los seres humanos en la fabricación, transporte, almacenamiento, distribución y aplicación.
- Producir artículos de fabricación, aplicación y eliminación seguros.

La Química Verde se ocupa del diseño de productos o procesos químicos que reduzcan o eliminen el uso y producción de sustancias peligrosas. Los doce principios de la Química Verde se enumeran en la Figura 19 [31]

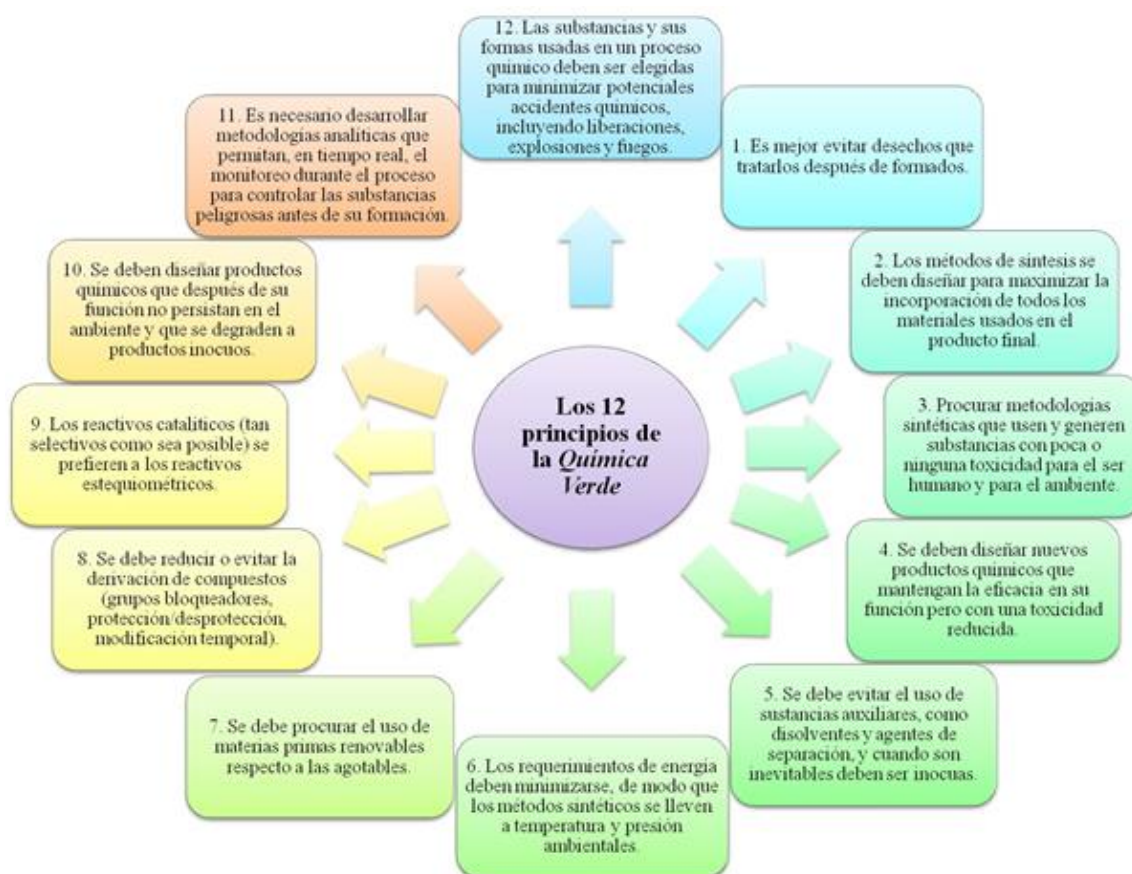
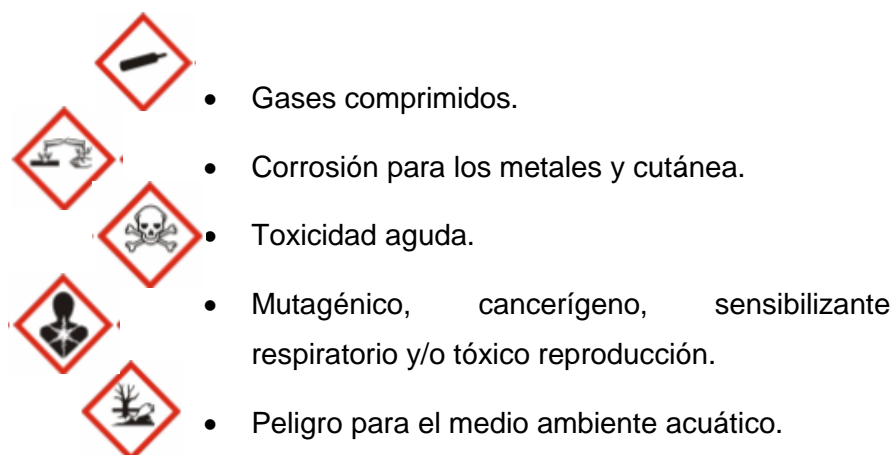


Figura 19 Principios de la Química Verde [31]

## El cloro, producción e industria

Aunque dependiendo de la tecnología hay diferentes tipos de contaminación, los comunes a los tres procesos electrolíticos son las emisiones de cloro gaseoso a la atmósfera, de oxidantes libres a las aguas, de los ácidos usados, de agentes refrigerantes y de las impurezas eliminadas de la sal o salmuera consumida. Hay que tener en cuenta que el mayor contaminante es el mercurio y que la producción de materiales con amianto está prohibida desde 2002 [27].

El cloro es un producto peligroso, según los pictogramas de la Ficha de Seguridad [6].



Según la Ficha Internacional de Seguridad Química [6]:

- Peligros físicos: es más denso que el aire.
- Peligros químicos:
  - La disolución en agua forma un ácido fuerte que reacciona violentamente con bases y es corrosiva.
  - Es un oxidante fuerte y reacciona violentamente con materiales combustibles y reductores.
  - Reacciona con la mayoría de los compuestos orgánicos e inorgánicos causando peligro de incendio y explosión.
  - Ataca a los metales, a algún tipo de plásticos, cauchos y revestimientos.

Por otro lado, si se produce una pérdida y se alcanza una concentración nociva en el aire, la inhalación puede originar reacciones asmáticas, neumonitis y edema pulmonar, pero sólo tras producirse los efectos corrosivos iniciales en los ojos o las vías respiratorias, a exposiciones de corta duración el cloro es corrosivo para los ojos, la piel y el tracto respiratorio. La evaporación rápida del líquido puede producir congelación y hasta puede producir la muerte. En el caso de que la exposición sea prolongada o repetitiva puede afectar al tracto respiratorio y a los pulmones dando lugar a inflamaciones crónicas y alteraciones funcionales también puede afectar a los dientes, dando lugar a erosión dental.

Los límites de exposición son:

- Valor límite TLV-TWA: 0,5 ppm, que equivale a la concentración media ponderada en el tiempo, para una jornada normal de 8 horas y 40 horas semanales, a la cual la mayoría de los trabajadores pueden estar expuestos repetidamente día tras día sin sufrir efectos adversos.
- Valor límite TLV-STEL: 1 ppm, que es la concentración a la que pueden estar expuestos los trabajadores durante un corto espacio de tiempo sin sufrir irritación, daño crónico o irreversible en los tejidos o narcosis importante.
- Valor límite ambiental VLA-EC: 0,5 ppm, 1.5 mg/m<sup>3</sup>, es el valor de referencia para la Exposición de Corta Duración, que es la concentración media del agente químico en la zona de respiración del trabajador, medida o calculada para cualquier periodo de 15 minutos a lo largo de la jornada laboral.

### 3.7.1 Electrolisis y Mejoras técnicas disponibles (MTD)

Para conocer y evaluar cuales son las mejores técnicas disponibles en el caso de la electrolisis para producir cloro a partir de cloruro sódico nos podemos dirigir a la Decisión 2013/732/UE [32], en la que se muestran las tres técnicas que se consideran MTD:

- Técnica de celdas de membrana bipolar: es una variante de las celdas de membrana cuya configuración bipolar consiste en que las distintas celdas están conectadas eléctricamente en serie.
- Técnica de celdas de membrana monopolar: en este caso las distintas celdas están conectadas en paralelo. No es aplicable a capacidades de Cl<sub>2</sub> mayores de 20kt/año
- Técnicas de celdas de diafragma sin amianto: celdas en la que el ánodo y el cátodo están separados por un diafragma, pero en este caso el material no es amianto y pueden estar conectadas eléctricamente en serie (bipolar) o en paralelo (monopolar).

A continuación, en la Tabla 6 se muestra el consumo de energía según los diferentes métodos de electrólisis.

Tabla 6 Comparativa de consumo de energía de diferentes métodos de electrolisis [1]

| Datos                     | Unidad                 | UE-Hg | UE-D  | UE-M mono | UE-M bipolar |
|---------------------------|------------------------|-------|-------|-----------|--------------|
| E <sub>o</sub>            | V                      | 3,15  | 2,35  | 2,35      | 2,35         |
| E                         | V                      | 4,15  | 3,2   | 3,4       | 2,92         |
| Densidad e corriente      | kA/m <sup>2</sup>      | 10    | 1,7   | 4         | 5            |
| K fact                    | mΩ*m <sup>2</sup>      | 0,1   | 0,6   | 0,26      | 0,15         |
| Energía para electrolisis | kWh/tonCl <sub>2</sub> | 3.400 | 2.580 | 2.595     | 2.362        |
| Energía de evaporación    | kWh/tonCl <sub>2</sub> | -     | 704   | 225       | 225          |
| <b>Total</b>              | kWh/tonCl <sub>2</sub> | 3.400 | 3.284 | 2.820     | 2.587        |

E: es el potencial de equilibrio, que viene dado por la ecuación de Nernst:

$$E = E_o - \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln\left(\frac{C}{C_o}\right)$$

E<sub>o</sub>: es el potencial estándar del par redox estudiado en el electrodo de referencia utilizado para medirlo.

Por otro lado, dentro de las MTD [32] existen diferentes técnicas que se deben tener en cuenta.

### Generación de aguas residuales:

- Recirculación de la salmuera: se puede realizar mediante evaporación de la misma o con introducción de sal sólida.
- Reciclado de otras corrientes de proceso: tratamiento de cloro, hidróxido sódico e hidrógeno.
- Reciclado de aguas residuales que contengan sal procedentes de otros procesos productivos.
- Utilización de aguas residuales para sondeos.
- Concentración de lodos de filtración de la salmuera: el agua residual se puede reutilizar.
- Nanofiltración: se utiliza para concentrar el sulfato en la purga de salmuera, con ello se reduce el agua residual.
- Técnicas de reducción de las emisiones de clorato: reducen el volumen de purga de salmuera (ver MTD 14 [32]).

### Eficiencia energética

- Membranas de alto rendimiento: tienen un nivel bajo de caída de tensión y un rendimiento de corriente elevado, garantiza una estabilidad mecánica y química en unas condiciones operativas determinadas.
- Diafragmas sin amianto: el material sustituyente es un polímero de fluorocarburo y productos de relleno, muestran una resistencia inferior.
- Electrodo y revestimientos de alto rendimiento: mayor liberación de gases y bajas sobretensiones de electrodo.
- Salmuera de gran pureza: minimiza la contaminación de electrodos y diafragmas o membranas.
- Utilización de hidrógeno como reactivo químico o combustible.

### Control de las emisiones

Consiste en controlar las emisiones mediante las normas EN (Norma Europea) o en su caso ISO ( Organización Internacional de Normalización) u otras normas nacionales o internacionales que garanticen la obtención de datos de calidad científica.



### Emisiones a la atmósfera

Existe una MTD para el diseño, mantenimiento y explotación de una unidad de adsorción de cloro para reducir las emisiones canalizadas a la atmósfera procedentes del tratamiento de cloro.

### Emisiones al agua

- Técnicas integradas en el proceso para impedir o reducir la generación de contaminantes.
- Tratamiento de aguas residuales en origen.
- Pretratamiento de aguas residuales.
- Tratamiento final de las aguas residuales.
- Reducción de las emisiones de cloruros procedentes de la planta.
- Tratamiento las corrientes de agua residual que contengan cloro libre lo más cerca del origen para evitar la desorción de cloro y/o la formación de compuestos orgánicos halogenados.
- Reducción de las emisiones al agua de clorato procedentes de la planta.

### Generación de residuos.

- Reducción de ácido sulfúrico residual.
- Utilización en la instalación o fuera de ella, controlar el pH de las aguas de proceso y residuales o destruir excedentes de hipoclorito.
- Reconcentración: se limita para plantas en donde pueda haber uso.

### Rehabilitación del emplazamiento

Un plan de rehabilitación del emplazamiento (ver MTD 17 [32]), que se integra el suelo, las aguas subterráneas y el aire, cuyo objetivo también es frenar la dispersión y la transferencia de los contaminantes de instalaciones de cloro-álcali a los seres vivos.

En el caso de las celdas de diafragma con amianto, el cambio, tanto a otra tecnología como de material, genera una manipulación de la sustancia, para ello el INST ha realizado una Guía Técnica [33] en relación al Real Decreto 396/2006.

## El cloro, producción e industria

Según lo que se ha expuesto hasta ahora, una de las técnicas a la que se debe vincular la producción de cloro es la celda de membrana. En la tabla 7 se muestran algunas diferencias entre las células provistas o no con membranas. En este caso se genera también hipoclorito de sodio en la planta.

*Tabla 7 Células con membranas vs sin membranas [24]*

| <b>Al 12,5% - Células con membrana</b>   | <b>Al 0,8% - Células sin membrana</b>   |
|--|---|
| El Cl <sub>2</sub> se separa de la salmuera; la dosificación del OCl <sup>-</sup> formado no incorpora ClNa en el agua   | El Cl <sub>2</sub> no se separa de la salmuera; la dosificación del OCl <sup>-</sup> comporta también la adicción de NaCl   |
| El NaCl usado no entra en contacto con el agua y no debe cumplir ninguna Norma específica, basta con que sea de elevada dureza   | El NaCl usado entra en contacto con el agua cuando se destina a consumo humano debe cumplir la norma UNE-EN 14805 según la Orden Ministerial SSI 304/2013   |
| La salmuera se recircula y se aprovecha. EL 90% se convierte en Cl <sub>2</sub>  | La salmuera no se reaprovecha. Solo el 33% se convierte en Cl <sub>2</sub>  |
| La producción de Cl <sub>2</sub> y el consumo de sal pueden regularizarse fácilmente en el proceso electrolítico (del 10 al 100%); la salmuera que no se ha convertido en se reaprovecha | La producción de Cl <sub>2</sub> en el proceso de electrólisis y el consumo de sal no pueden regularse, ya que la salmuera que no se ha convertido en no se reaprovecha sino que queda en el producto final |
| El proceso con membrana puede producir NaOCl al 12,5% o Cl <sub>2</sub> (g)+NaOH al 15%  | El proceso sin membrana solo puede producir NaOCl al 0,8%   |
| El proceso con membrana puede producir NaOH puro, por separado, al 15% con posibilidad de consumo o venta  | El proceso sin membrana no produce NaOH por separado  |
| El proceso con membrana produce 7mg de ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> por cada gramo de Cl <sub>2</sub>   | El proceso sin membrana produce 40mg de ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> por cada gramo de Cl <sub>2</sub>   |
| La acumulación requerida de NaOCl al 12,5% es 15 veces inferior a la necesaria si se genera al 0,8%, con los ahorros materiales y espacio correspondientes                               | La acumulación requerida de NaOCl al 0,8% es 15 veces superior a la necesaria si se genera 12,5%, con los ahorros materiales y espacio correspondientes   |
| Por cada kg de Cl <sub>2</sub> generado se consumen 1,65kg de sal  | Por cada kg de Cl <sub>2</sub> generado se consumen de 2,2 a 3,5 kg de sal  |
| Por cada kg de Cl <sub>2</sub> generado se consumen 8 litros de agua   | Por cada kg de Cl <sub>2</sub> generado se consumen 126 litros de agua  |
| Por cada kg de Cl <sub>2</sub> generado se consumen 3,9 kWh de energía eléctrica   | Por cada kg de Cl <sub>2</sub> generado se consumen de 4,5 a 5,5 kWh de energía eléctrica   |

Para el mercurio se dispone de mejores técnicas disponibles (MTD 2 y 3 [32]) para el desmantelamiento o conversión de las plantas de celdas de mercurio, conforme a la Directiva 2010/75/UE. Existe una guía realizada por EuroChlor [33] “Decommissioning of Mercury Chlor-Alkali Plants” [34].

En cuanto a los costes, se establece una media de 530 €/t Cl<sub>2</sub> [25], en donde se tiene en cuenta el estudio técnico, el material y la realización del desmontaje y limpieza de las antiguas celdas de mercurio. Este coste no incluye los nuevos edificios, los servicios suplementarios o la rehabilitación del emplazamiento. Si esto se tuviera en cuenta la inversión podría superar los 600€/ Cl<sub>2</sub>, donde también se pueden incluir costes indirectos, como la formación del personal, incremento de la capacidad o puesta en marcha entre otros.

En el caso de la empresa española aragonesa, cuya capacidad es de 40.000 t Cl<sub>2</sub>/año, la inversión fue de 28 millones de euros, lo que supone 700 €/t Cl<sub>2</sub> que incluía equipamiento de las celdas, alimentación de salmuera, rectificadores, edificios nuevos, formación y puesta en servicio.

### 3.8 Nuevos enfoques de la industria del cloro

Para eliminar la manipulación, transporte y acumulación del cloro, con los inconvenientes que ello conlleva, se puede generar cloro e hipoclorito sódico in situ en municipios e industrias mediante electrolisis con membranas. Entre las ventajas de esta tecnología están:

- Tecnología segura con bajo riesgo de accidentes y se evita el transporte y manipulación de grandes cantidades de cloro.
- Mejor protección del medio ambiente, ya que no hay riesgo de fuga.
- Materia prima segura, la sal tiene precio estable y es accesible.
- Coste reducido para el consumidor.
- Solución flexible, el uso de celdas electrolíticas permite una solución modular. Adaptable para una mayor producción.

La generación de cloro es una industria en sí misma, pero los problemas de abastecimiento de agua hacen que se integre en la desalinización, por lo que se genera cloro a partir del “residuo” de las desalinizadoras. Esta técnica es una alternativa emergente y prometedora de obtención de agua potable que genera mucho coste. El hecho de vender el  $\text{Cl}_2$  hace que ese coste disminuya.

La corriente de agua de rechazo es agua concentrada en sales, principalmente cloruro de sodio. Cuando la planta es costera la salmuera se puede verter al mar, pero en el interior hay que realizar una gestión de residuos más costosa. En el caso del vertido al mar se origina una serie de fenómenos medio ambientales que afectan al medio marino, pero en el caso del interior el impacto ambiental es aún mayor.

Las salmueras procedentes de desaladoras son ricas en iones sodio y cloruro, por lo que la recuperación de sus correspondientes ácidos y bases conlleva importantes beneficios desde el punto de vista comercial, ya que pueden ser reutilizados en la misma planta y/o comercializados. Mediante la electrolisis se forma cloro, hidróxido de sodio e hidrógeno, en el caso de los dos gases se pueden unir para formar el ácido clorhídrico.

Como ejemplo se puede ver la patente “Proceso de conversión de salmueras en ácidos y bases y productos obtenidos” [36]; el producto que se obtiene es ácido clorhídrico e hidróxido sódico a partir de la salmuera de una desalinizadora y la técnica que se emplea es electrodiálisis con membranas bipolares. En este caso también se obtendría agua desalinizada que se puede reutilizar o tratar para otros fines. El objetivo es convertir la obtención de agua desalinizada en un proceso sostenible.

### 3.9 La industria cloro-álcali en España

Como ya se ha mencionado en la actualidad existen en España nueve empresas que fabrican cloro mediante electrolisis, las cuales generan 706.900 t Cl<sub>2</sub>/año; dos de ellas en la actualidad tienen celdas de membranas y las restantes utilizan mercurio, por lo que el 80% de la producción es por celdas de mercurio. Como ya se ha mencionado a partir de diciembre del 2017 este material está prohibido y todas las plantas deben cambiar de tecnología.

Particularizando en las diferentes empresas los últimos datos (diciembre 2016) son:

- Química de Cinca, Huesca: utilizan celdas de membrana desde el 2015. La inversión fue de 20 M€ y la capacidad de producción es de 31.000 t Cl<sub>2</sub>/año.
- Electroquímica de Hernani, Guipúzcoa: con una capacidad de producción de 15.000 t Cl<sub>2</sub>/año utilizan membranas desde el 2002.
- Ercros Flix, Tarragona: cuya producción actual es de 78 t Cl<sub>2</sub> /año se cerrará cuando entre en vigor la directiva; los puestos de trabajo en principio se pierden.
- Ercros Sabiñanigo, Huesca: aumentará 15.000 tCl<sub>2</sub> /año su producción que en la actualidad es de 25.000 t Cl<sub>2</sub>/año. Ya se ha comenzado a implementar el uso de la tecnología de membrana.
- Ercros Vilaseca: producirá un 55% menos de cloro. En la actualidad el 30% de su fabricación ya se realiza mediante membranas. Produce 135.000 t Cl<sub>2</sub>/año con celdas de mercurio y 55.000 t Cl<sub>2</sub>/año con membranas.

## El cloro, producción e industria

- Solvay Torrelavega, Cantabria: produce 58.000 t Cl<sub>2</sub>/año, 100.000 t ClNaO/año y 70.000 t HCl/año. Está en negociaciones con la empresa portuguesa CUF que pretende invertir 40 M€ para la sustitución de la tecnología de células de mercurio por membranas; el desmantelamiento será por Solvay.
- Inovyn Martorell, Barcelona: en la actualidad produce 218.000 t Cl<sub>2</sub>/año y de momento no es seguro que se realice la inversión para transformar la tecnología e invertir en celdas de membranas, la compañía ha señalado que la competitividad en materia energética hace que una futura inversión “sea significativamente menos atractiva”. Esta compañía si ha anunciado la conversión en otras plantas de Europa.
- Elnosa, Pontevedra: con una producción de 60.000 t Cl<sub>2</sub>/año. además del problema de la conversión de cloro, existe la finalización de la concesión del emplazamiento, por lo que no está claro su futuro.
- Electroquímica Onubense: en este caso no vende cloro como tal sino en forma de ácido clorhídrico e hipoclorito, cuya producción es de 12.000 t/año y 100.000 t/año respectivamente. Se sabe que invertirá 1,5 M€ para triplicar la capacidad de producción, pero aún no ha concretado sobre el cambio de tecnología.

## 4 Conclusiones

- Las celdas de membrana son las más recomendadas por su menor consumo de electricidad y la ausencia de materiales tóxicos como son el mercurio y el amianto.
- En la industria cloro-álcali, como en todas las demás, hay que tener en cuenta y estar al día en legislación, ya que puede suponer el cambio total de tecnología.
- El cloro es un producto que puede ser peligroso, por lo que lo más conveniente es fabricarlo cerca de su uso.
- La electrolisis de los residuos de las plantas desalinizadoras puede ser una alternativa de alto coste energético.

## 5 Bibliografía

- [1] Solvay Torrelavega, Procedimientos Técnicos y otra documentación interna, 2016-2017.
- [2] Centro Coordinador del Convenio de Basilea para América Latina y el Caribe (BCCC). Guía para el manejo ambiental seguro de los residuos con mercurio en la industria cloro-álcali, 2014.
- [3] <http://www.lenntech.es/periodica/elementos/cl.htm> (acceso diciembre 2016).
- [4] Comisión Europea. Mejores Técnicas Disponibles, Documento BREF, 2009.  
<http://www.prtr-es.es/data/images/resumen%20ejecutivo%20bref%20cloro-sosa-3846ce248cd9f42e.pdf> (acceso diciembre 2016).
- [5] Normativa Europea de Emisiones industriales, Directiva 2010/75/UE (Dic 2016).  
<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/?uri=URISERV%3Aev0027>
- [6] Ficha técnica cloro, amianto y mercurio <http://www.insht.es/> (acc. diciembre 2016).
- [7] OxyChem Chlorine Handbook, documentación técnica propia Solvay Torrelavega.
- [8] Velasco Aparicio, F., Sistemas de Análisis Analizadores de Proceso, Proyecto Icue, Tarragona, 2007.
- [9] Euro Chlor, Physical, Thermodynamic and selected chemical properties of chlorine chapter 1, Euro Chlor publication, Brussels, septiembre 2002.
- [10] Clorosur, Manual del cloro, Nueva Orleans, EE.UU., enero 2004.
- [11] Vilches, D.; Alburquerque, G.; Ramirez Tagle, R. One hundred and one years after a milestone: Modern chemical weapons and World War I. *Educación Química* **2016**, *27*, 232-236.
- [12] Marco Aieta, E.; Berg, J.D. A Review of Chlorine Dioxide in Drinking Water Treatment. *Journal American Water Works Association* 1986, *62*.
- [13] Herrero González, M. Análisis de ciclo de vida de los procesos de extracción y purificación de la salmuera del proceso cloro-álcali, Proyecto fin de Máster, Universidad de Cantabria 2015.
- [14] Asociación Nacional de Productores de Cloro, Datos clave sobre el cloro, Euro Chlor, Brussels, 2011.
- [15] Deininger, R.A.; Ancheta, A.; Ziegler, A., Dióxido de cloro, Escuela de salud pública The university of Michigan, 1999.



- [16] The chlorine Institute <https://www.chlorineinstitute.org/> (acceso diciembre 2016).
- [17] Micheloud, P. Obtención de cloro - Métodos y Técnicas Analíticas Instrumentales I, Escuela de Educación Técnica N<sup>o</sup>455, 2010.
- [18] Happel, J.; Jordan, D. G. *Economía de los procesos químicos*, Editorial Reverte, traducción Barcelona 1981.
- [19] Vian Ortuño, Ángel, Introducción a la química industrial, Editorial Reverte, Barcelona 1994 (acceso mediante [www.books.google.es](http://www.books.google.es)).
- [20] Toca O., A. Industria química y cambio tecnológico: El proceso electrolítico Solvay en Torrelavega. *Quaderns d'història de l'enginyeria* **1997**, volumen II, 40-69.
- [21] Labunska, I., Brigden, K.; Santillo, D. Johnston, P. Walters, A. Characterisation of wastewater discharges from chloralkali plants and associated chlorinated chemical production facilities in Spain, Nota Técnica 12/2008.
- [22] Asociación Española de Productores de cloro (acceso diciembre 2016).  
<http://www.cloro.info/Acerca-de-ANE>
- [23] Albarracín, M. Como se fabrica el Cloro. Guía del alumno. 2011.
- [24] Marcó Gratacós, J. Generadores de cloro por electrólisis de salmuera. Aquatracta, 2014.
- [25] EuroChlor, [www.eurochlor.org](http://www.eurochlor.org) (Acceso Diciembre 2016)
- Diafragma: <http://www.eurochlor.org/the-chlorine-universe/how-is-chlorine-produced/the-diaphragm-cell-process/diaphragm-process.aspx>
- Mercurio: <http://www.eurochlor.org/the-chlorine-universe/how-is-chlorine-produced/the-mercury-cell-process/mercury-cell-process.aspx>
- Membrana: <http://www.eurochlor.org/the-chlorine-universe/how-is-chlorine-produced/the-membrane-cell-process/membrane-process.aspx>
- [26] Gaskue, I. Producción de sosa por electrolisis, Ingeniería Química.net, 2012.
- [27] Real Decreto 396/2006 <http://www.boe.es/buscar/act.php?id=BOE-A-2006-6474> (acceso diciembre 2016).
- [28] Guía técnica para la Evaluación y Prevención de los riesgos relacionados con la Exposición al Amianto. (acceso diciembre 2016) [www.insht.es](http://www.insht.es).
- [29] Ochoa J.R. Electrosíntesis y Electrodiálisis, *Fundamentos, aplicaciones tecnológicas y tendencias*, Madrid, **1996**, páginas 76, 236-244.

- [30] Industria Cloro álcali, Bases para la gestión ambientalmente segura (acceso diciembre 2016) <http://www.ccbasilea-crestocolmo.org.uy/wp-content/uploads/2011/08/Taller-31.01.11-HVentimiglia-CloroAlcali.pdf> .
- [31] Sierra, A.; Mélendez, L.; Ramírez-Monroy, A.; Arroyo, M. *Green chemistry and sustainable development*. Puebla (Mejico), **2014**, *núm9*, vol 5, ISSN 2007-7467.
- [32] Decisión de Ejecución de la Comisión 2013/732/UE (acceso diciembre 2016). [http://www.prtr-es.es/Data/images/Decisionconclusioncloroalcali\\_es.pdf](http://www.prtr-es.es/Data/images/Decisionconclusioncloroalcali_es.pdf)
- [33] [http://economia.elpais.com/economia/2016/05/16/actualidad/1463424783\\_336828.html?id\\_externo\\_rsoc=FB\\_CC](http://economia.elpais.com/economia/2016/05/16/actualidad/1463424783_336828.html?id_externo_rsoc=FB_CC) (Acceso diciembre 2016).
- [34] EuroChlor. *Guideline for Decommissioning of Mercury Chlor-Alkali Plants*, Euro Chlor Publication, Bruselas, septiembre 2009.
- [35] Valera Lamas, S. Verdugo Cisneros, J.A. Rodríguez Ventura, G. Ramírez Cruz, M. Producción de cloro por medio de electrólisis en celda dividida por membrana de polisulfona.
- [36] Ortiz Urbe, I.; Urtiaga Mendia, A.M.; Ibañez Mendizabal, R.; Pérez González, A. *Proceso de conversión de salmueras en ácidos y bases y productos obtenidos*, patente, Universidad de Cantabria 18/07/2012, número de publicación 2, 388 252.
- [37] Gourbe, M. Evaluación de la reutilización de residuos salinos en la industria cloro-álcali, Proyecto fin de carrera, Universidad Politécnica de Cataluña 2007. <http://upcommons.upc.edu/handle/2099.1/4339> (acceso diciembre 2016)
- [38] Asociación nacional de electroquímica <http://www.cloro.info/> (acc. diciembre 2016).
- [39] Petrelly Celis, A; Vargas Buitrago, N.J. Approximation physical – chemistry and substances in solution study. MaDoQuim: Memorias de la Maestría en Docencia de la Química, Vol 1. ISSN 2323-010x
- [40] Kirk Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Hanford Technical Library, 2010.
- [41] Solvay Martorell, documentación interna, Procedimientos, 2005.
- [42] Macias León, J. Los Peligros del Cloro. *MoleQla* **2011**, *Número 4*, pág. 17-1.

