



Generadores de cloro por electrólisis de salmuera con tecnología de célula con membrana

Jorge Marcó Gratacós director general de Aquatracta

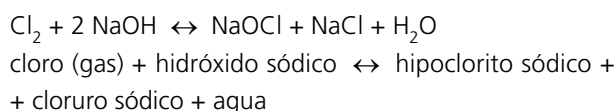
1. Introducción

Para el tratamiento y desinfección del agua de consumo humano, y también en aplicaciones industriales, frecuentemente se precisan utilizar importantes cantidades de cloro o hipoclorito como desinfectante, oxidante o como sistema de cloración.

Si bien la eficacia de estos productos es ampliamente reconocida, su transporte, acumulación, manipulación y uso presenta una serie de inconvenientes y un riesgo significativo de accidentes que debe ser siempre considerado y valorado. Además, en el caso del cloro gas su alta toxicidad obliga a establecer importantes sistema de seguridad para prevenir intoxicaciones en caso de fugas y, en este sentido, los reglamentos y las normativas aplicables al uso de cloro son cada vez más restrictivas.

2. Acumulación y uso de hipoclorito sódico

El hipoclorito sódico se produce habitualmente por reacción de cloro gas con hidróxido sódico según la reacción:



Esta reacción origina un equilibrio químico entre los diversos componentes. El cloro gas reacciona con el hidróxido sódico para formar hipoclorito, pero el hipoclorito, a su vez, se descompone para formar cloro gas e hidróxido sódico. Ambas reacciones se desarrollan hasta llegar a un punto en que se equilibran mutuamente y se obtienen unas concentraciones estables de cada sustan-



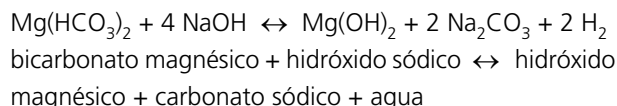
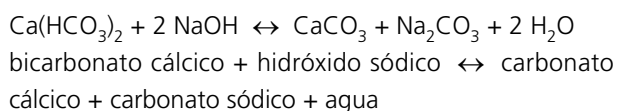
cia. No obstante, a pesar de establecerse un equilibrio en esta reacción, al ser el cloro (Cl₂) un gas, siempre tiende a evaporarse progresivamente del agua, con lo cual el equilibrio se desplaza continuamente hacia la formación de cloro (gas) para compensar el que se ha perdido.

Para evitar que el desplazamiento del equilibrio se produzca en forma excesivamente rápida, al hipoclorito sódico comercial se le añade una importante concentración adicional de hidróxido sódico para situar el pH en un valor alrededor de 12 y aumentar de esta forma su estabilidad. No obstante, el hipoclorito sódico tiende siempre a descomponerse progresivamente, liberando cloro y reduciendo su concentración. Una temperatura ambiente elevada acelerará el proceso.

Como puede observarse en la **Figura 1**, al ir aumentando el tiempo de almacenamiento, la concentración de hipoclorito se va reduciendo y cada vez se deben emplear mayores cantidades para obtener el mismo efecto.

Así mismo, la presencia de un exceso de hidróxido sódico favorece de forma muy importante la precipitación de cal, especialmente en los puntos de inyección que habitualmente requieren operaciones periódicas de limpieza y desincrustación.

Los bicarbonatos de calcio y magnesio, que constituyen la dureza del agua, son solubles en ella, pero al aumentar el pH se convierten en carbonato cálcico e hidróxido de magnesio y precipitan formando las conocidas incrustaciones calcáreas (**Figura 2**):



Además del problema de la cal, cuando se utiliza el hipoclorito sódico, el exceso de hidróxido sódico adicionado requiere generalmente un importante consumo de ácido para su neutralización.

3. Generación de cloro *in situ*

Debido al importante riesgo de manipulación del cloro gas y a todos los inconvenientes anteriormente descritos en el uso de hipoclorito sódico, a los cuales se une lógicamente su coste de adquisición, transporte y acumulación, cada vez con mayor frecuencia se están utilizando en municipios e industrias sistemas de generación de cloro *in situ* por electrólisis de cloruro sódico.

La generación *in situ* minimiza la acumulación de hipoclorito, ahorra las continuas pérdidas por degradación y garantiza una disponibilidad inmediata de producto. Entre sus ventajas más significativas destacan:

- Seguridad. Se elimina el transporte y la manipulación de grandes cantidades de cloro e hipoclorito. La generación *in situ* es una tecnología segura en sí misma, con un bajo riesgo de accidentes incluso en caso de acciones malintencionadas.
- Mejor protección del medio ambiente. Desaparecen las consecuencias de una fuga. No se precisa un plan de emergencia para grandes escapes.
- Materia prima segura. Se utiliza sal en lugar de cloro e hipoclorito. La sal es un producto de precio estable y fácil de conseguir. La acumulación de sal no presenta ningún riesgo significativo.

Figura 1. Degradación media del hipoclorito.

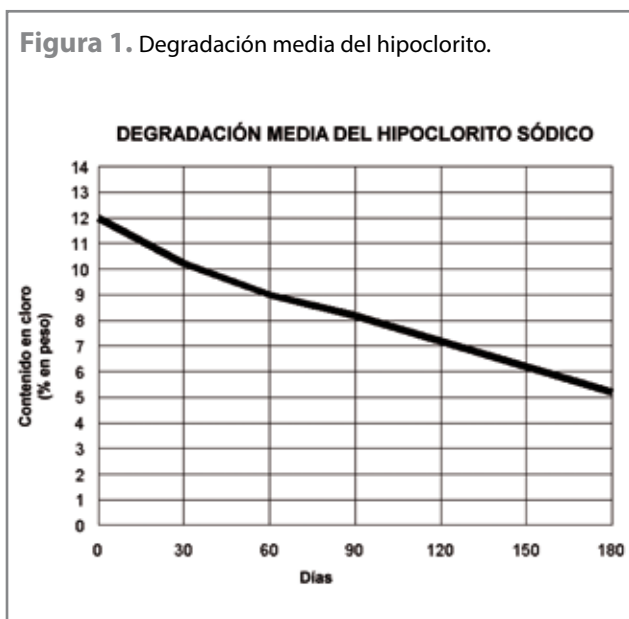


Figura 2. Incrustaciones calcáreas.



- Coste reducido para el consumidor. Los costes de la generación de cloro por electrólisis son inferiores a la compra de hipoclorito sódico.

- Solución flexible. El hipoclorito se suministra bajo demanda y siempre a la misma concentración. La producción puede efectuarse en forma centralizada o en diversas áreas. El uso de células electrolíticas permite una solución modular fácilmente adaptable para una mayor producción

4. Proceso de electrólisis

El proceso de generación electrolítica de cloro se basa, en términos generales, en la electrólisis de una disolución de cloruro sódico o sal común en agua (salmuera). El corazón del generador es una célula de electrólisis que contiene dos electrodos: el ánodo + y el cátodo -. En esta célula se introduce una solución de cloruro sódico, que se obtiene simplemente disolviendo sal en agua.

Los iones que se hallan presentes son:

- Procedentes de la sal, el ión cloruro (Cl⁻) y el ión sodio (Na⁺): $\text{NaCl} \leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$.

- Procedentes del agua, el hidrogenión (H⁺) y el ión hidroxilo (OH⁻): $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$.

A continuación se hace pasar una corriente continua a través de los electrodos. En estas condiciones:

- En el electrodo positivo (ánodo), los iones cloruro ceden un electrón y se transforman en cloro:



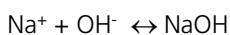
En el agua queda el sodio (Na⁺) restante.

- En el electrodo negativo (cátodo), el hidrogenión (H⁺) capta un electrón y se transforma en hidrógeno (H₂):



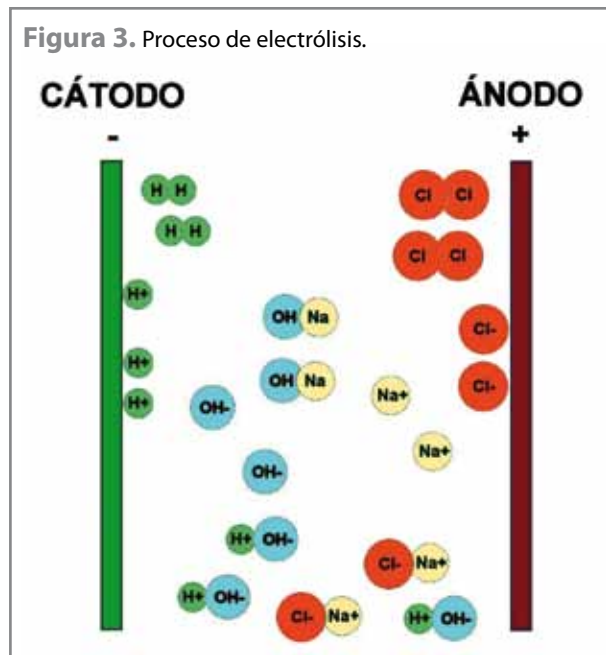
En el agua quedan los iones hidroxilo (OH⁻) restantes.

Los iones sodio (Na⁺) e hidroxilo (OH⁻) restantes se unen para formar hidróxido sódico (NaOH), que queda en solución junto con el resto de la salmuera no utilizada en el proceso de electrólisis (**Figura 3**):

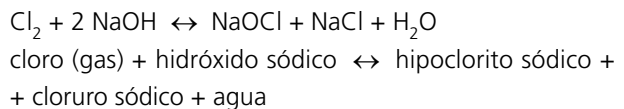


ión sodio + ión hidroxilo ↔ hidróxido sódico

En presencia de hidróxido sódico (NaOH), el cloro (Cl₂) formado en el ánodo no puede extraerse de la célula ya



que reacciona inmediatamente para formar hipoclorito sódico (NaOCl) y cloruro sódico (NaCl):



Finalmente, se obtiene una mezcla de:

- Hipoclorito sódico de baja concentración, aproximadamente al 0,8%.
- Una concentración residual de cloro en equilibrio.
- Una concentración residual de hidróxido sódico en equilibrio.
- Salmuera residual no utilizada en el proceso de electrólisis.

5. Tecnologías de células con membranas

Si se desea obtener cloro gas o hipoclorito de elevada pureza, con un elevado rendimiento y sin la presencia de salmuera residual, en la célula de electrólisis es imprescindible separar los procesos de cada electrodo (**Figura 4**).

Esta separación se consigue utilizando una membrana catiónica que no deja pasar el agua pero permite el paso de cationes, como el sodio, necesario para conseguir el equilibrio iónico del agua. Con esta membrana será posible separar los productos que se forman en los electrodos y recuperarlos en forma individual.

La parte de la célula donde se halla el ánodo y en la cual se genera el cloro (Cl₂) se alimenta con la disolución de salmuera. La parte de la célula donde se halla el cá-



Figura 4. Generador de cloro por electrólisis con célula con membrana.



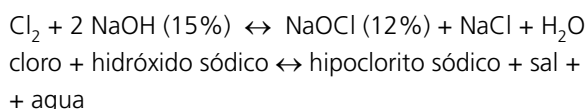
todo, en la cual se forma el hidrógeno (H₂) y el agua se concentra en iones hidroxilo (OH⁻), se alimenta con agua descalcificada.

Utilizando una membrana (**Figura 5**) se obtienen dos soluciones diferentes:

- Una, en la parte del ánodo, que contiene cloro y salmuera residual no utilizada en el proceso de electrólisis. Como no existe hidróxido sódico que reaccione con el cloro, de esta solución, por vacío, se puede separar el cloro puro y la salmuera puede recuperarse para su reutilización posterior.

- Otra en la parte del cátodo, que será una solución de hidróxido sódico concentrado (aproximadamente al 15%), de elevada pureza y sin presencia de salmuera.

Posteriormente, si así se desea, se puede unir el cloro con el hidróxido sódico para obtener hipoclorito sódico concentrado, de alta pureza y sin presencia de salmuera. Las reacciones que tienen lugar se muestran en la **Figura 6**. Además, el cloro y el hidróxido sódico que se obtienen en forma individual y por separado, pueden combinarse para formar hipoclorito sódico:

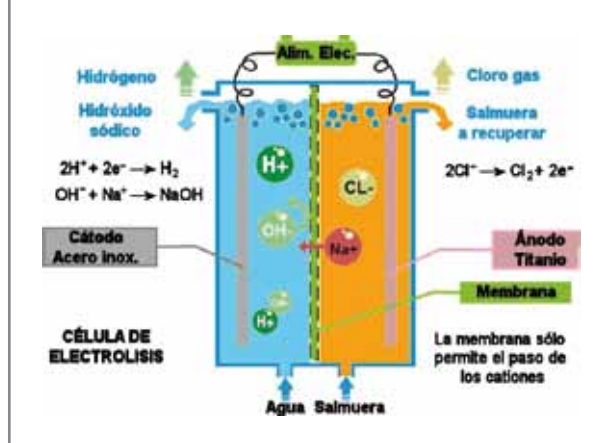


La salmuera residual pasa posteriormente a una etapa de tratamiento para extraer el cloro residual que contiene y recircula de nuevo a la célula.

De esta forma, en la tecnología de célula con membrana se obtiene:

- Cloro gas.

Figura 5. Célula con membrana.



- Hidróxido sódico puro, aproximadamente al 15%.
- Opcionalmente, hipoclorito sódico de alta concentración, aproximadamente al 12,5%

6. El problema de la dureza del agua

En las células de electrólisis con membrana debe siempre tenerse presente que la dureza del agua afecta de forma muy importante a su rendimiento y a la vida útil de la membrana.

Si el agua de aporte al compartimento del cátodo no se halla totalmente descalcificada, el calcio y el magnesio existentes (que forman la dureza del agua), en presencia de hidróxido sódico reaccionarán rápidamente y precipitarán como cal sobre el electrodo.

Del mismo modo, si la salmuera contiene algo de dureza, al ser el calcio y el magnesio cationes, atravesarán la membrana catiónica y en cuanto entren en contacto con el compartimento del ánodo precipitarán como cal en la membrana e impedirán el paso de iones.

Para poder garantizar una larga vida útil de los electrodos y de la membrana es imprescindible que la dureza del agua de aporte al compartimento del cátodo y de la salmuera de aporte al ánodo sea prácticamente nula.

Figura 6. Reacciones.

ÁNODO (+)	
Sal + Agua ⇌ Cloruro + Sodio	NaCl ⇌ Na ⁺ + Cl ⁻
Cloruro + electricidad ⇌ Cloro	Cl ⁻ + electricidad ⇌ Cl ₂
La membrana permite el paso de los iones sodio Na ⁺	
Agua ⇌ Hidrogenión + Hidroxilo	H ₂ O ⇌ H ⁺ + OH ⁻
Hidrogenión + electricidad ⇌ Hidrógeno	H ⁺ + electricidad ⇌ H ₂
Hidroxilo + Sodio ⇌ Hidróxido sódico	OH ⁻ + Na ⁺ ⇌ NaOH
CÁTODO (-)	

Tabla 1. Estudio para una producción de 500 kg/día de cloro. Nota: (*) = reactivos utilizados en tratamientos internos del generador (descalcificación, etc.); (**) = calculado como hidróxido sódico al 50%.

Costes diarios aproximados	Consumo	Precio	Cloro + hidróxido sódico	Hipoclorito sódico
Sal	825 kg	0,20 €/kg	165 €	165 €
Agua	4 m ³	1,4 €/m ³	5,6 €	5,6 €
Energía eléctrica	1.925 kWh	0,08 €/kWh	154 €	154 €
Reactivos (*)	varios	varios	15 €	15 €
Coste producción diario			340,5 €	340,5 €
Recuperación NaOH (**)	1.127 kg	0,24 €/kg	- 270,5 €	
Coste total diario			70,0 €	340,5 €
Coste por kg de cloro			0,14 €/kg	0,68 €/kg

7. Eliminación del hidrógeno

Durante el proceso de electrólisis, en el compartimento del cátodo se forma hidrógeno (H₂). Este gas, en el aire, en concentraciones superiores al 2%, forma mezclas explosivas. Por consiguiente, debe ser eliminado de forma segura.

Para su eliminación, el hidrógeno formado habitualmente se diluye rápidamente en el aire mediante un sistema de ventilación. La dilución se realiza a una concentración inferior al 2% (de esta forma no existe riesgo de explosión), y siempre con ventilador de seguridad para su envío de forma segura a la atmósfera.

8. Costes de generación de cloro con membrana

El sistema de generación de cloro por electrólisis de salmuera permite obtener cloro o hipoclorito concentrado

con un coste significativamente inferior al de su preparación a partir de cloro gas e hidróxido sódico o bien al de adquisición de hipoclorito sódico comercial.

En el caso de que la planta pueda aprovechar el hidróxido sódico por separado, el balance económico es todavía más positivo y la amortización del equipo mucho más rápida. La **Tabla 1** muestra un ejemplo de costes de producción.

En la **Figura 7** puede comprobarse el ahorro anual estimado (orientativo) en la producción de cloro por electrólisis en comparación con el uso de hipoclorito sódico comercial concentrado. La gráfica tiene en consideración la diferencia entre el coste de producción y adquisición así como las pérdidas medias por degradación del hipoclorito sódico acumulado y el valor del ácido necesario para neutralizar el exceso de hidróxido sódico utilizado para la estabilización del hipoclorito. Se incluyen dos op-

Figura 7. Ahorro anual estimado.

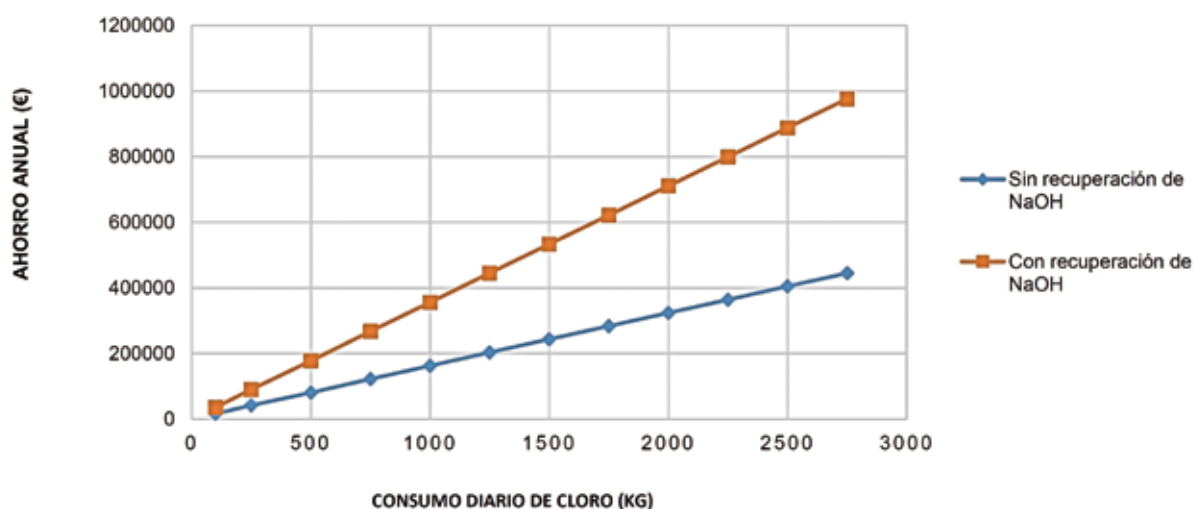




Tabla 2. Diferencias comparativas.

Generación de hipoclorito sódico	
Al 12,5% - Células con membrana	Al 0,8% - Células sin membrana
El cloro se separa de la salmuera; la dosificación del hipoclorito formado no incorpora cloruro sódico en el agua	El cloro no se separa de la salmuera; la dosificación del hipoclorito comporta también la adición de cloruro sódico
El cloruro sódico usado no entra en contacto con el agua y no debe cumplir ninguna Norma específica, basta con que sea de elevada pureza	El cloruro sódico usado entra en contacto con el agua y cuando el agua 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 reaprovecha. El 90% de la salmuera se convierte en cloro	La salmuera no se reaprovecha. Solo el ~33% de la salmuera se convierte en cloro
La producción de cloro y el consumo de sal pueden regularse fácilmente en el proceso electrolítico (del 10% al 100%); la salmuera que no se ha convertido en cloro se reaprovecha	La producción de cloro en el proceso de electrólisis y el consumo de sal no pueden regularse, ya que la salmuera que no se ha convertido en cloro no se reaprovecha sino que queda en el producto final
El proceso con membrana puede producir hipoclorito sódico al 12,5% o cloro gas + hidróxido sódico al 15%	El proceso sin membrana solo puede producir hipoclorito sódico al 0,8%
El proceso con membrana produce hidróxido sódico puro (sin salmuera), por separado, al 15% con posibilidad de consumo o venta	El proceso sin membrana no produce hidróxido sódico por separado
El proceso con membrana produce ~7 mg de ión clorato (ClO ₃ ⁻) por cada gramo de cloro	El proceso sin membrana produce ~40 mg de ión clorato (ClO ₃ ⁻) por cada gramo de cloro
La acumulación requerida de hipoclorito al 12,5% es 15 veces inferior a la necesaria si se genera al 0,8%, con los ahorros de materiales y espacio correspondientes	La acumulación requerida de hipoclorito al 0,8% es 15 veces superior a la necesaria si se genera al 12,5%, con los costes de materiales y espacio correspondientes
Por cada kg de cloro generado se consumen ~1,65 kg de sal	Por cada kg de cloro generado se consumen de 2,2 a 3,5 kg de sal
Por cada kg de cloro generado se consumen ~8 litros de agua	Por cada kg de cloro generado se consumen ~126 litros de agua
Por cada kg de cloro generado se consumen ~3,9 kWh de energía eléctrica	Por cada kg de cloro generado se consumen de 4,5 a 5,5 kWh de energía eléctrica

ciones: con posibilidad de recuperación y reutilización del hidróxido sódico producido (se genera cloro + hidróxido sódico) y sin posibilidad de recuperación (se combina el hidróxido sódico con el cloro y se genera hipoclorito sódico concentrado).

9. Ventajas de la tecnología de células con membrana

Las ventajas más significativas en la utilización de células con membrana pueden observarse en la **Tabla 2**.

10. Componentes y esquema del tratamiento

Los principales componentes de un generador de cloro por electrólisis con célula de membrana (**Figura 8**) son:

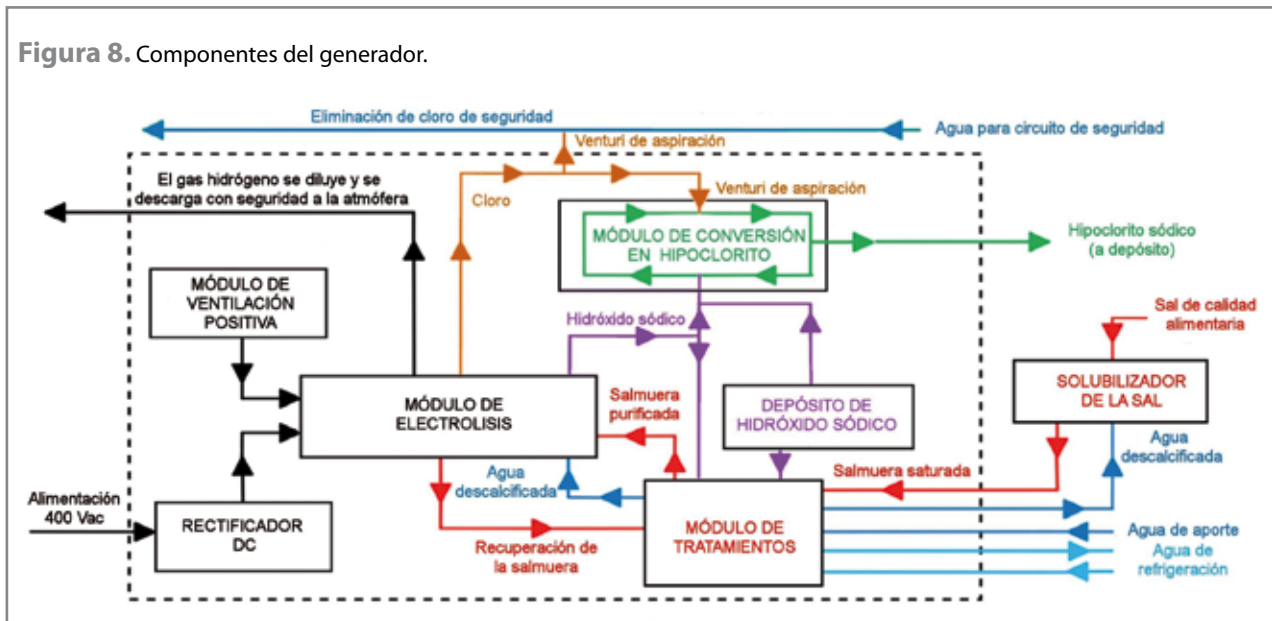
- Módulo de disolución de salmuera. Es un componente habitualmente externo que parte de sal de eleva-

da pureza y de agua descalcificada y produce salmuera concentrada.

- Módulo de tratamientos. Incorpora los tratamientos necesarios para el correcto funcionamiento de la planta. Generalmente incluye: un sistema de filtración y eliminación de la posible dureza residual de la salmuera; un descalcificador que parte de agua de la red municipal y produce agua totalmente descalcificada para la disolución de la sal y la alimentación al compartimento del cátodo de la célula de electrólisis; y un sistema de tratamiento de la salmuera para su recuperación y reutilización, que separa el cloro residual remanente y lo conduce al sistema de producción de hipoclorito.

- Módulo de electrólisis. Es el corazón del equipo. Está formado por una o varias células electrolíticas con membrana catiónica que separa el compartimento del ánodo y del cátodo. Produce cloro e hidróxido sódico. El cloro

Figura 8. Componentes del generador.



El sistema de generación de cloro por electrólisis de salmuera es una tecnología con múltiples beneficios. Por ejemplo, el uso de células con membranas permite recuperar la salmuera no utilizada y generar cloro o hipoclorito con un menor coste de producción y un menor consumo energético

se separa por aspiración y se conduce al sistema de producción de hipoclorito.

- Sistema de ventilación del hidrógeno. Diluye rápidamente el hidrógeno en el aire hasta una concentración no explosiva mediante un sistema de ventilación positiva y con ventilador de seguridad.

- Sistema de acumulación de hidróxido sódico. Recibe el hidróxido sódico procedente del compartimento del cátodo y lo envía al sistema de producción de hipoclorito.

- Módulo de producción de hipoclorito sódico. Genera hipoclorito sódico a partir del hidróxido sódico y del cloro gas aspirado del compartimento del ánodo de la célula y del sistema de recuperación de la salmuera. Cuando el sistema utiliza directamente el cloro gas y se aprovecha el hidróxido sódico por separado, este módulo queda en reserva.

- Transformador y rectificador. Suministra corriente continua de bajo voltaje a la célula de electrólisis.
- Intercambiador de calor. Ajusta las diversas temperaturas de los procesos.
- Cuadro general de control. Sistema, habitualmente basado en PLC para el control automático de los diversos procesos con módulo de potencia para suministrar energía eléctrica a los motores de bombas y ventiladores.

11. Conclusiones

El sistema de generación de cloro por electrólisis de salmuera permite obtener cloro o hipoclorito concentrado mediante una tecnología segura en sí misma, con un bajo riesgo de accidentes incluso en caso de acciones malintencionadas.

La incorporación de una membrana permite separar los productos que se forman en los electrodos y recuperarlos en forma individual, con una elevada pureza y sin restos de salmuera. La posibilidad de aprovechamiento del hidróxido sódico por separado permite un balance económico muy positivo y una rápida amortización del equipo.

El uso de células con membranas permite recuperar la salmuera no utilizada y generar cloro o hipoclorito con un menor coste de producción y un menor consumo energético. Además, en las instalaciones de agua de consumo humano facilitan un mejor control sanitario, ya que la sal utilizada no entra nunca en contacto con el agua tratada.

Es evidente que se trata de una tecnología que aporta múltiples beneficios y que en el futuro tendrá una amplia difusión. 🌱