

## Índex del projecte

|       |   |    |
|-------|---|----|
| 1     | INTRODUCCIÓ .....   | 3  |
| 1.1   | Justificació .....  | 5  |
| 1.2   | Objectiu.....   | 6  |
| 1.3   | Metodologia.....  | 7  |
| 1.4   | Agraïments:.....  | 10 |
| 2     | PROCESSOS I BASE TEÓRICA.....   | 11 |
| 2.1   | Indústria Galvànica.....  | 11 |
| 2.1.1 | Resum general del procés .....  | 11 |
| 2.1.2 | Etapas del procés: efluents residuals i el seu tractament .....           | 13 |
| 2.1.3 | Bones pràctiques per assolir un procés ambientalment eficient .....       | 18 |
| 2.1.4 | Reducció de l'arrossegament .....   | 19 |
| 2.1.5 | Sistemes actuals de tractament i recuperació de les aigües de rentat..... | 23 |
| 2.2   | Electròlisi .....   | 27 |
| 2.2.1 | Aplicacions .....   | 28 |
| 2.2.2 | Història .....  | 29 |
| 2.2.3 | Base teòrica i formules principals.....                                   | 29 |
| 2.3   | Energia solar fotovoltaica.....   | 33 |
| 2.3.1 | Fonaments teòrics .....   | 33 |
| 2.3.2 | Mesura de la radiació solar.....  | 35 |
| 2.3.3 | Components instal·lació fotovoltaica .....                                | 36 |
| 2.3.4 | Aplicacions de l'energia fotovoltaica .....                               | 39 |
| 3     | PROJECTE .....  | 40 |
| 3.1   | Situació actual tractament aigua residual .....                           | 40 |
| 3.2   | Objectiu del projecte .....   | 42 |
| 3.3   | Model d'Empresa.....  | 43 |
| 3.3.1 | Localització i entorn de l'empresa .....                                  | 43 |
| 3.3.2 | Procés actual .....   | 43 |
| 3.3.3 | Composició i característiques bany .....                                  | 44 |
| 3.3.4 | Cianurs. Comportament electroquímic .....                                 | 45 |
| 3.3.5 | Tractament aigua residual del rentat .....                                | 47 |
| 3.4   | PROJECTE - MILLORA TÈCNICA .....  | 48 |
| 3.4.1 | Composició i característiques bany galvànic.....                          | 48 |
| 3.4.2 | Paràmetres del procés.....  | 48 |
| 3.4.3 | Circulació de l'aigua de rentat .....                                     | 49 |
| 3.4.4 | L'electròlisi.....  | 49 |
| 3.4.5 | Les plaques fotovoltaiques.....   | 50 |
| 3.4.6 | Diagrama de Flux.....   | 50 |
| 3.5   | Càlculs operatius .....   | 52 |
| 3.5.1 | Electròlisi – Equacions.....  | 53 |
| 3.5.2 | Resultat dels càlculs del sistema d'electròlisi.....                      | 54 |
| 3.6   | Càlcul plaques fotovoltaiques .....                                       | 55 |
| 3.6.1 | Procés de càlcul.....   | 55 |
| 3.6.2 | Determinació dels nivells d'insolació anuals a la zona de Girona .....    | 55 |
| 3.6.3 | Càlcul del consum mensual necessari .....                                 | 57 |
| 3.6.4 | Relació entre insolació i potència. Càlcul producció / Demanda .....      | 58 |
| 3.6.5 | Càlcul de la capacitat de les bateries.....                               | 59 |
| 3.7   | Resum dels paràmetres i càlculs del projecte.....                         | 60 |
| 3.7.1 | Empresa.....  | 60 |
| 3.7.2 | Procés actual .....   | 60 |
| 3.7.3 | Projecte alternatiu proposat .....  | 61 |

|     |   |                                      |
|-----|---|--------------------------------------|
| 4   | COMPARATIU COSTOS DELS SISTEMES .....     | 62                                   |
| 4.1 | Econòmic .....                            | 62                                   |
| 4.2 | Ambiental .....                           | 68                                   |
| 4.3 | Empresarial .....                         | 69                                   |
| 4.4 | Valorització dels metalls recuperats..... | 70                                   |
| 5   | CONCLUSIONS .....                         | 72                                   |
| 6   | ANNEXOS.....                              | <b>¡Error! Marcador no definido.</b> |
| 6.1 | ANNEX A Bibliografia .....                | <b>¡Error! Marcador no definido.</b> |
| 6.2 | ANNEX B Residus indústria galvànica ..... | <b>¡Error! Marcador no definido.</b> |
| 6.3 | ANNEX C Formulari i constants .....       | <b>¡Error! Marcador no definido.</b> |
| 6.4 | ANNEX D Taules de radiació solar.....     | <b>¡Error! Marcador no definido.</b> |
| 6.5 | ANNEX E Legislació.....                   | <b>¡Error! Marcador no definido.</b> |
| 6.6 | ANNEX F Materials .....                   | <b>¡Error! Marcador no definido.</b> |
| 6.7 | ANNEX G Subvencions .....                 | <b>¡Error! Marcador no definido.</b> |
| 6.8 | ANNEX H Pressupostos .....                | <b>¡Error! Marcador no definido.</b> |
| 6.9 | ANNEX I Glossari.....                     | <b>¡Error! Marcador no definido.</b> |

## 1 INTRODUCCIÓ

La **indústria galvànica** ha desenvolupat processos dirigits a reduir costos i optimitzar, al màxim, el consum tant de matèries primeres com de l'aigua que necessita pel rentat de les peces durant les fases del tractament galvànic. Les aigües de rentat contenen productes molt tòxics (cianurs, crom hexavalent, àcids,...) i els **metalls pesants** propis del procés de galvanitzar; per tant, no es poden abocar directament al clavegueram.

Les normatives d'abocament de les aigües residuals són molt estrictes amb les concentracions màximes permeses de metalls pesants, ja que aquests tipus de metalls són molt perjudicials pel medi ambient. La seva toxicitat per als éssers vius pot produir-se a molt baixes concentracions i tenen efectes acumulatius al llarg de la cadena alimentària.

Per poder complir aquesta normativa, les indústries galvàniques incorporen diferents sistemes de depuració abans d'abocar al clavegueram i, en general, l'eliminació dels metalls es fa amb tractaments fisicoquímics. Aquests generen uns llots que inertitzen i confinen els metalls. Posteriorment aquests llots són tractats per gestors de residus autoritzats i traslladats a abocadors especials, amb un cost econòmic i ambiental considerables.

A més, actualment en moltes indústries la implantació de processos de Bones Pràctiques Industrials ha portat a tenir un estalvi i un ús més racional dels cabals d'aigua que necessiten. També s'han adoptat sistemes i mesures per minimitzar la pèrdua de líquids dels banys galvànics causades, principalment, per l'efecte de l'arrossegament i el rentat i esbandida final de les peces tractades.

L'**electròlisi** és una tecnologia que té aplicacions en el tractament i recobriment metàl·lic de superfícies, en el refinat de metalls i, en general, en els processos en què els metalls estan presents en la seva forma iònica. Els seus paràmetres de funcionament, que depenen del tipus de metalls i les seves concentracions, són: corrent elèctric continu, baix voltatge i alt amperatge.

La tecnologia de captació de l'**energia solar** i la seva transformació en corrent elèctric (plaques fotovoltaïques) ha tingut un desenvolupament i evolució molt important aquests últims anys, oferint productes cada cop més eficients, potents i fiables, alhora que es reduïen els seus costos de fabricació fins a convertir-se en una opció econòmicament viable.

L'any 1839 es va descobrir l'efecte fotovoltaic; l'any 1954 es va desenvolupar la primera cèl·lula solar econòmicament rentable, i es va començar a aplicar, en l'àmbit de la exploració de l'espai, com a font d'energia per a satèl·lits. L'any 1973, i com a conseqüència de la crisi del petroli, es planteja la possibilitat de buscar fonts d'energia alternatives. A partir

de l'any 1977 els avenços en aquest camp són molt importants i el seu creixement en instal·lacions i aprofitament és exponencial.

L'energia solar és una font d'energia neta i renovable; les seves aplicacions pràctiques estan creixent i en molts casos pot substituir els sistemes convencionals d'energia elèctrica. Aquest fet comporta avantatges des del punt de vista de la sostenibilitat i la reducció de la contaminació del medi ambient.

Un dels factors limitant per aplicar aquesta tecnologia són les hores d'insolació anual; factor que per la situació geogràfica de les comarques gironines i la seva climatologia, no té una incidència significativa.

### 1.1 Justificació

Les indústries galvàniques tenen un corrent residual determinat del qual és possible recuperar la fracció de metall que conté. Aquest projecte es proposa estudiar si és viable o no la seva recuperació.

Degut al constant increment del preu de les matèries primeres comença a ser interessant i econòmicament rentable desenvolupar processos que permetin recuperar el màxim possible de la fracció de metalls pesants que encara tenen aquestes aigües residuals. La seva recuperació presenta avantatges econòmics i ambientals.

Les baixes concentracions de metalls en aquestes aigües residuals fa que els processos convencionals per a la seva recuperació no siguin rentables i s'accepta com a mal menor el fet que la depuració d'aquestes aigües necessita tractaments més agressius. En aquest sentit, els fangs resultants també estan contaminats amb metalls pesants i tenen una disposició final especial (incineradora o abocadors especials).

Aquest projecte busca alternatives que permetin recuperar els metalls, abans del tractament de depuració, amb un cost econòmic raonable i que, amb la utilització de l'energia solar, també sigui ambientalment sostenible.

El **mètode** escollit per a la recuperació del metall es **l'electròlisi** i el corrent elèctric necessari es genera amb **plaques solars fotovoltaïques**.

Els processos electrolítics permeten la separació dels metalls dissolts en l'aigua, que estan en estat iònic (cations) i que mitjançant l'electròlisi passen a l'estat metàl·lic, obtenint el metall en estat sòlid. Els processos electrolítics treballen amb corrent continu de baix voltatge.

Les plaques solars fotovoltaïques subministren corrent continu. Per tant, la instal·lació de captació d'energia solar podrà simplificar-se, ja que es podrà prescindir dels onduladors (conversió de corrent continu en altern) i dels rectificadors (conversió de corrent altern a continu). La insolació anual mitjana de les comarques gironines permet que les plaques solars ens subministrin un nivell de potència elèctrica suficient per a fer viable el seu aprofitament.

### 1.2 Objectiu

L'objectiu del projecte és:

- 🌀 Estudiar la viabilitat de **recuperar els metalls** continguts en l'esmentada aigua residual i la seva valorització
- 🌀 Recuperar els metalls fent servir els **processos d'electròlisi**, i per tant, calcular els paràmetres del procés
- 🌀 Utilitzar **l'energia solar fotovoltaica**, com a generadora del potencial elèctric necessari pel procés d'electròlisi, i per tant, proposar un tipus d'instal·lació solar
- 🌀 Estudiar la viabilitat de l'eliminació de cianurs
- 🌀 Analitzar els seus **possibles avantatges**: econòmics i ambientals

### 1.3 Metodologia

El projecte és **un estudi de viabilitat sobre un cas simulat**, basat en dades reals que aplica dues tecnologies diferents: l'electròlisi i l'energia solar fotovoltaica, per millorar un dels processos de depuració d'aigua residual de la indústria galvànica.

La metodologia de treball que s'ha seguit per el desenvolupament del projecte està definit en l'Esquema 1.

La recerca prèvia d'informació s'ha desglossat en tres línies:

*Indústria Galvànica:* coneixement de com treballen aquestes indústries

*Electròlisi:* base teòrica, equacions, reaccions químiques i electroquímiques

*Energia solar fotovoltaica:* base teòrica, dades d'insolació a Girona i tipus de plaques

La recerca ha estat principalment **bibliogràfica** i consultes a experts.

Un cop recopilada aquesta informació, s'ha fet un disseny previ del procés i, s'ha contrastat amb **treball de camp**. Hem visitat dues empreses que ens han facilitat dades específiques i reals sobre els procediments de treball i els paràmetres dels processos. Aquestes dades reals s'han contrastat amb les obtingudes per bibliografia. La seva coincidència es prou significativa com per poder-les utilitzar per als càlculs.

A continuació s'ha definit el **tipus de empresa** (simulació) i, després d'analitzar possibles escenaris, s'ha escollit el cas del bany de courejat cianurat en medi alcalí, ja que presenta aspectes molt interessants des de la perspectiva ambiental: recuperació de coure i eliminació de cianurs.

La composició i condicions de treball del bany galvànic és una de les formulacions estàndard que utilitza la indústria en els tractaments de coure cianurat. I amb aquestes dades s'ha realitzat el **diagrama de flux** i s'han fet els **càlculs** corresponents al cas concret del projecte.

Càlculs: Quantitat de coure i cianur presents en l'aigua residual

Potència elèctrica necessària per a l'electròlisi

Nombre de plaques solars que subministraran aquesta potència

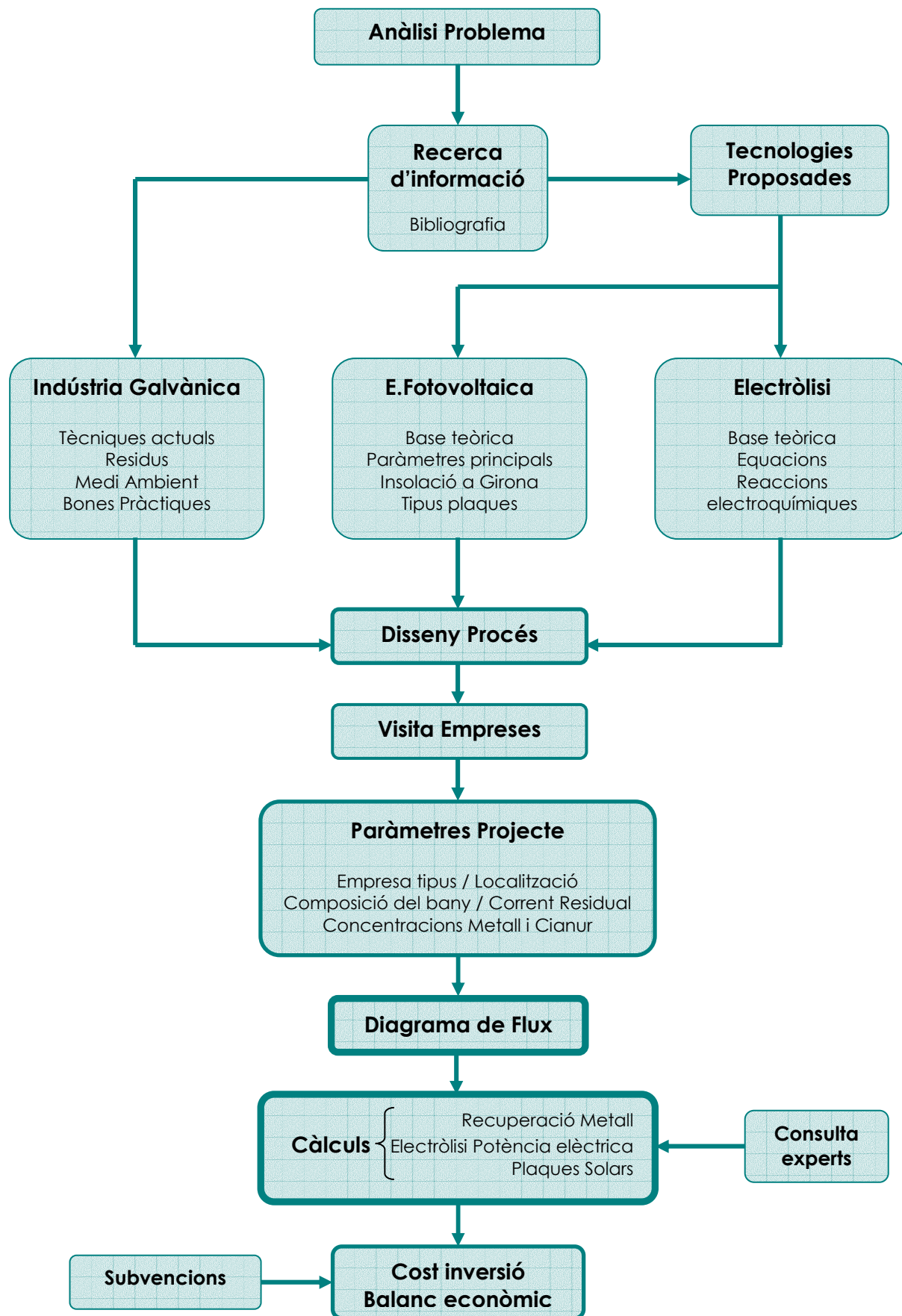
Amb el resultat d'aquest càlculs s'ha fet un pressupost del **cost de la inversió i un balanç econòmic** per poder veure la seva viabilitat. Als càlculs s'hi ha incorporat les possibles subvencions de l'Administració.

La redacció del projecte s'ha estructurat en tres parts.

- resum dels processos que tenen lloc en la indústria galvànica, de la teoria bàsica de l'electròlisi i els aspectes més rellevants de l'energia solar fotovoltaica.
- definició dels paràmetres operatius del projecte, condicions de treball i càlculs. És un **projecte teòric** en què **es simulen les condicions de treball** d'una empresa tipus. Per definir aquesta empresa s'han pres com a base les dades reals que van facilitar-nos dues empreses.
- càlcul dels costos i beneficis del sistema: econòmics i ambientals.

S'han incorporat diferents annexos amb dades complementàries dels temes tractats.





Esquema 1 Metodologia

### 1.4 Agraïments:

El nostre agraïment és per a totes les persones que ens han ajudat a convertir una idea molt difusa en un projecte estructurat. Volíem fer quelcom amb l'aigua, volíem ajudar a tenir el medi ambient una mica més net i volíem que hi intervingués una energia renovable.

Els nostres tutors tècnics, el Dr. Joaquim Comas i el Dr. Ignasi Rodríguez-Roda amb les seves idees i consells ens van ajudar a concretar i delimitar el projecte. Al llarg del procés han anat marcant els camins i facilitant-nos els contactes necessaris per desenvolupar els diferents aspectes del projecte. Gràcies per la seva paciència i interès.

La Dra. Maria Martín i el Dr. Miquel Rigola que ens van ajudar a entendre el món de la indústria galvànica i a conèixer la seva realitat i les seves necessitats.

Gràcies a la Dra. Victòria Salvadó, per ajudar-nos en l'apartat de l'electròlisi i en els seus càlculs. La seva proposta d'incorporar la problemàtica dels cianurs és la clau de volta que arrodoneix el projecte.

Les dues empreses visitades ens van facilitar dades molt valuoses per poder plantejar els càlculs amb coherència. Una està situada a l'Alt Empordà i l'altra a l'Osona; ens van donar l'oportunitat de conèixer i trepitjar una indústria en ple funcionament. També els estem molt agraïts.

Al nostre tutor docent el Dr. Emili Mató, amb els seus controls ens ha fet mantenir el ritme de treball, ens ha orientat en aspectes molt importants de presentació i estil i, en els moments de desconcert, ens ha animat.

A la Remei, en Ramon i la Mai que s'han llegit el projecte, han polit el redactat i han assenyalat les incongruències o falta de continuïtat. Només ells saben les hores que han dedicat a aquesta revisió i a escoltar-nos durant tot el temps de realització del projecte. Els nostres amics desitgen que l'acabem per poder tornar a parlar d'altres temes, també els donem les gràcies.

## 2 PROCESSOS I BASE TEÓRICA

### 2.1 Indústria Galvànica

La indústria galvànica engloba les empreses dedicades a modificar la superfície original d'una peça per mitjà d'un tractament superficial. Els tractaments superficials tenen com a objectiu canviar l'aspecte i l'acabat final de la superfície de les peces tractades, sigui per motius estètics o per millorar les seves característiques tècniques. Algunes de les millores més comunes s'expressen a continuació:

- 🌀 Protecció contra la corrosió o l'abració
- 🌀 Major duresa mecànica
- 🌀 Protecció contra els fenòmens d'electròlisi espontània
- 🌀 Millora de la resistència i el comportament de la peça a certes condicions ambientals o de treball
- 🌀 Embelliment, en bijuteria, per obtenir un aspecte final més atractiu

#### 2.1.1 Resum general del procés

##### Tractaments galvànics

A grans trets, el procés consisteix en dipositar una o vàries capes molt fines (de l'ordre de  $\mu\text{m}$ ) d'un metall o metalls determinats sobre la superfície d'una peça, metàl·lica o no, per modificar les seves propietats superficials o aparença. El recobriment de la superfície de la peça es realitza per immersió de les peces en un bany galvànic que conté el metall a dipositar en forma de sal dissolta.

Els processos tenen lloc en unes condicions molt concretes de temperatura, pH, temps, composició del bany, intensitat i voltatge, entre altres. Aquestes variables de procés depenen de:

- 🌀 Tipus de metall a dipositar
- 🌀 Gruix i propietats físiques de la capa de metall dipositat
- 🌀 Tipus de material de la peça a recobrir
- 🌀 Mida, forma i superfície de les peces
- 🌀 Resultat final que es pretén obtenir: duresa, brillantor, resistència, etc.

Existeixen dos tipus de processos per dipositar el metall sobre la superfície de la peça a galvanitzar. Aquests es poden classificar en processos d'electròlisi o bé processos d'immersió directa.

- ⦿ **Electròlisi.** Les peces metàl·liques actuen com a càtode. Al aplicar corrent elèctric continu, es produeix l'electròlisi del líquid del bany. Les peces formen part del càtode (negatiu, donador d'electrons) i per tant el metall (positiu) s'hi diposita.
- ⦿ **Immersió directa.** Es pot utilitzar en qualsevol tipus de peça, metàl·lica o no. El recobriments es realitza per immersió de les peces en un líquid que conté dissolt el metall que es vol dipositar sobre la peça, sense la intervenció del corrent elèctric.

Aquest treball es centra en els procediments, paràmetres i protocols dels processos d'electròlisi com a tècnica de recobriments. En els paràgrafs següents es defineixen breument els conceptes tractats al llarg del projecte.

### Procés de galvanitzat

Els paràmetres d'operació dels tractaments galvànics divergeixen en funció del material i forma de la peça, tipus d'acabat final de la superfície, condicions i composició del bany, etc. En qualsevol cas tenen en comú que **la superfície de les peces ha d'estar molt neta** a l'entrada del bany de deposició (bany galvànic) per garantir la màxima adherència del material de recobriments. Per tant, una part important del procés de galvanitzat correspon a la preparació de la superfície de la peça per tal d'obtenir la màxima eficiència i qualitat del tractament.

La peça passa per diferents fases de neteja de superfície i també pot tenir diferents fases de deposició electrolítica. Quan la peça surt de qualsevol de les fases del procés, té lloc un **arrossegament del líquid del bany**. Aquest arrossegament és degut en part a la forma de la peça i en part per efecte de la tensió superficial que forma una fina pel·lícula de líquid sobre la peça. Aquest líquid arrossegat contaminaria el següent bany. Per aquest motiu la peça passa per una cubeta de rentat per tal d'eliminar el líquid arrossegat de la fase anterior.

L'aigua està present en totes les fases del procés de rentat i el seu consum és elevat. La qualitat de l'aigua ha de ser òptima, ja que les impureses que porta podrien influir en el resultat del tractament. Moltes indústries tenen un pas previ de tractament de l'aigua d'entrada.

En l'apartat 2.1.4 es presenten diferents tècniques i procediments per minimitzar el consum d'aigua i aquestes pèrdues per arrossegament.

### 2.1.2 Etapes del procés: efluents residuals i el seu tractament

La Fig.1 esquematitza les diferents fases del procés de galvanitzat. Es pot dividir en dues etapes de pretractament i tractament.

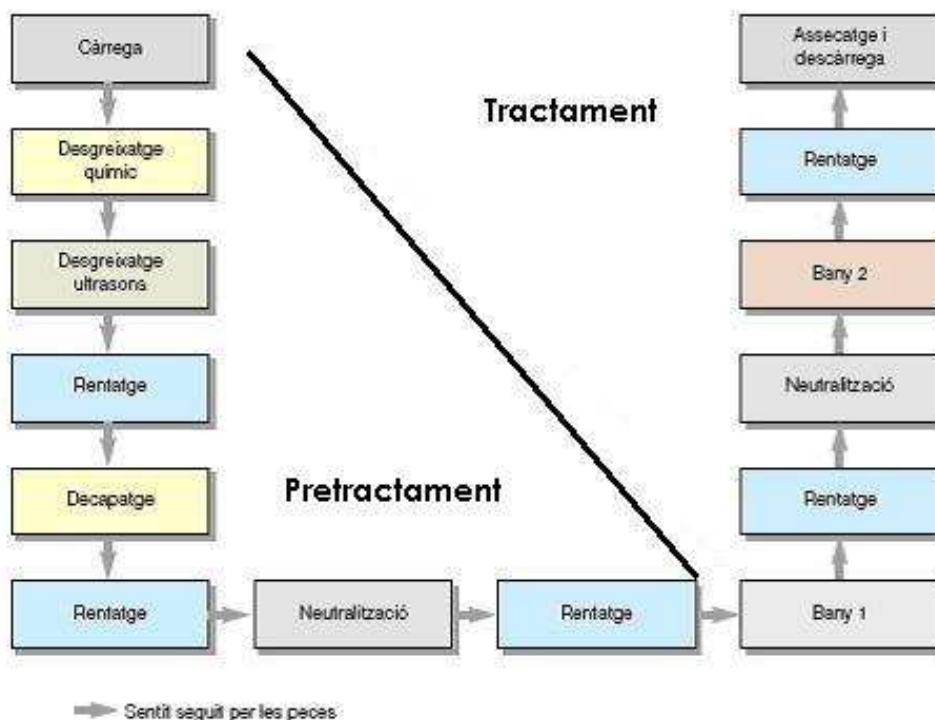


Fig. 1 Etapes del procés de galvanitzat  
 Font: Prevenció de la contaminació al sector de tractament de superfícies  
 Generalitat de Catalunya – Departament de Medi Ambient

#### Pretractament.-

És l'etapa inicial del procés. Cal netejar les peces que estan brutes per causes diverses: restes dels productes fets servir durant la seva mecanització, emmagatzematge, capa superficial oxidada, líquids protectors o bé per acció d'intempèrie, entre d'altres.

Les condicions inicials i tipus de material de la peça són les que determinen els procediments que es faran servir. Es descriuen a continuació els més utilitzats en l'actualitat:

Neteja mecànica: S'eliminen mecànicament les restes de pastes de polir, pols, greix, gotes d'olis, taques d'òxid, etc. És la neteja preliminar abans de la línia de procés pròpiament dita.

Decapatge mecànic: Projecció a gran velocitat d'un agent agressiu sòlid (sorra de sílice, granalla d'acer, escòries, etc.) sobre la superfície de la peça. Al mateix temps que neteja té un efecte de polit mecànic. El tipus de residu generat es principalment pols i partícules metàl·liques que poden recollir-se mitjançant filtres. També es genera

residu del propi material de neteja (sorra de sílice, granalla d'acer, escòries, etc.) que amb l'ús es desgasta i cal substituir periòdicament.

Desgreixatge químic: Immersió en una solució química que conté detergents o dissolvents. El procés pot tenir lloc en fase líquida o gasosa, en fred o en calent. Si es tracta d'un procediment en calent (>50°C) i/o amb dissolvents es poden emetre COV's (Compostos Orgànics Volàtils) a l'atmosfera. Amb el temps, els dissolvents es contaminen amb els greixos i olis adherits inicialment a les peces. Cal que els dissolvents es regenerin via destil·lació perquè, en cas contrari, es converteixen en un residu altament contaminant. Si el procés de neteja té lloc en medi aquós alcalí, els residus generats són sals sòdiques, tensioactius i complexants.

Desgreixatge per ultrasons: L'aplicació dels ultrasons incorporen al desgreixatge químic un efecte d'impacte sobre la superfície de la peça, que col·labora en la seva neteja mecànica i millora l'acció dels líquids de desgreixatge.

Desgreixatge electrolític: En una solució alcalina, la peça actua com a càtode. Els greixos saponificables són atacats i saponificats. La formació d'hidrogen afavoreix l'alliberament del greixos de la peça, i si queden restes d'òxids metàl·lics aquests són reduïts per l'hidrogen. Periòdicament s'ha de substituir el bany alcalí.

Desgreixatge biològic: Una dissolució alcalina amb emulgents transforma els greixos i olis en micropartícules. Aquestes micropartícules disgregades són digerides pels microorganismes *Pseudomonas stutzeri*. Aquest tipus de bacteries tenen els greixos i olis com aliment. Es tracta d'una biodegradació amb formació de CO<sub>2</sub> com a producte principal. Els paràmetres fisicoquímics de treball són: pH de 8,8 – 9,4 i temperatura moderada < 45°C. Els llots generats i l'excés de microorganismes s'han de retirar periòdicament.

Activat àcid / decapatge: L'eliminació dels òxids metàl·lics, per l'acció de l'àcid, pot realitzar-se en fred o en calent. Normalment el líquid de decapatge és una dilució d'un àcid fort en aigua. Els àcids més utilitzats són l'àcid clorhídric i l'àcid sulfúric. En alguns processos també es fa servir l'àcid nítric, fosfòric o fluorhídric. Amb el temps les dissolucions àcides queden contaminades pels metalls base que s'estan decapant i perden la seva efectivitat.

### Tractament

En aquesta etapa, **les peces ja estan netes** i preparades per a la deposició del metall sobre la seva superfície. Com en la resta del procés, a la sortida del bany les peces s'han de rentar per eliminar les restes dels líquids del bany anterior (arrossegament).

Si la peça ha de passar per diferents banys de deposició, com per exemple en un procés de cromat o passivat, és molt important assegurar que el bany no quedi contaminat per arrossegament. Com s'ha dit abans cal que hi hagi una cubeta de rentat entre cada un d'ells per eliminar les restes del bany anterior.

Si el procés de galvanitzat té lloc a més de 50°C poden haver-hi emissions difuses de vapor d'aigua i, en alguns tipus de formulacions, també poden sorgir emissions de partícules metàl·liques (cas del crom en els processos de cromat).

Els banys de galvanitzat tenen una formulació molt específica en la qual intervenen els següents elements:

- a) El metall a dipositar sobre la peça en forma de sal soluble. En alguns processos l'ànode està format pel metall que es vol dipositar sobre la peça i la seva reposició es realitza per dissolució anòdica
- b) Una solució tampó per estabilitzar el pH del procés
- c) Additius que afavoreixen la deposició del metall sobre la peça i en alguns casos li donen tonalitats o característiques especials
- d) En alguns processos es fan servir cianurs, tot i que s'estan substituint per noves formulacions que no en contenen

Si la reposició de metall es fa via anòdica, la vida útil dels líquids del bany sol ser molt gran. Normalment només s'han de restituir les pèrdues ocasionades per evaporació o arrossegament a no ser que el bany es contami. Si s'han de substituir aquests líquids, es genera un residu amb una concentració molt alta de metall i és recomanable que el seu tractament el faci un gestor autoritzat.

Tal com s'ha esmentat en paràgrafs anteriors, al sortir del bany, la peça s'emporta, amb ella, una part del líquid per arrossegament i una altra part en forma de fina pel·lícula superficial que cal eliminar abans del seu emmagatzematge. La fracció de líquid d'arrossegament és més o menys considerable en funció de la forma de la peça i de la manipulació mecànica que es faci per afavorir la seva escorrentia. Ha de rentar-se amb aigua per eliminar totes les restes del bany.

Aquesta aigua residual conté els líquids del bany i per tant està contaminada amb metalls considerats pesants, ha de ser tractada abans del seu abocament per reduir la concentració de metalls a les normatives vigents (veure Annex E). Es pot plantejar un tractament fisicoquímic convencional, però com que aquesta aigua residual té una composició específica i coneguda (la del bany de galvanitzat) el procés de bescanvi iònic o el d'osmosi inversa poden ser molt adequats. En l'apartat 2.1.5 s'analitzen més detalladament els avantatges i inconvenients d'aquests processos.

En el cas que el bany contingui cianurs o crom hexavalent -considerats tots dos altament tòxics- la seva eliminació és molt crítica.

En la Fig. 2 es presenta el diagrama de flux de les diferents fases del procés i el tipus de residu que cal tractar.

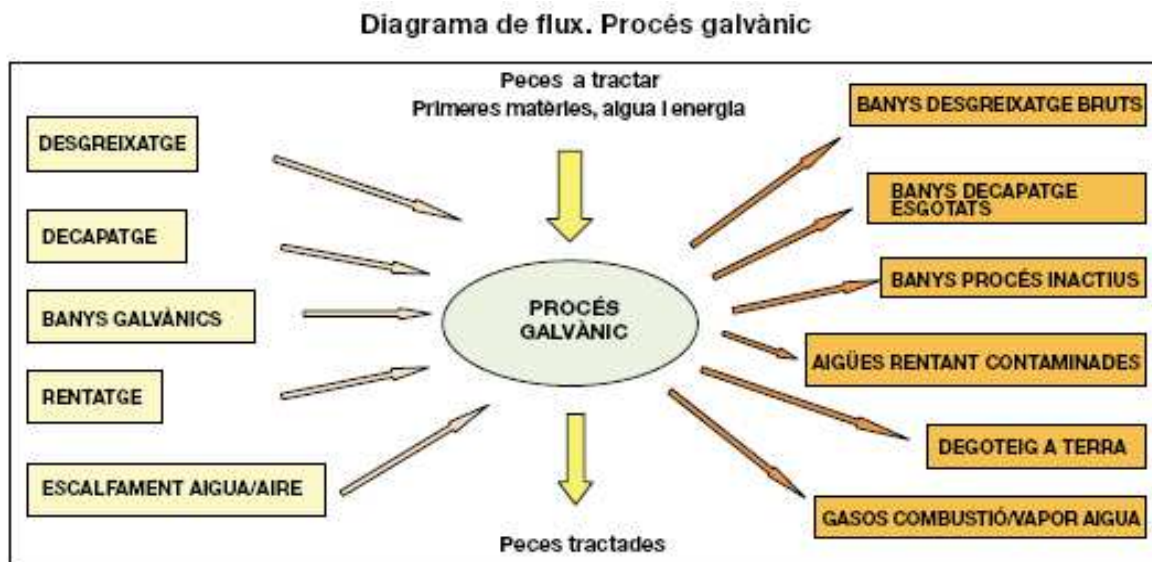





Fig.2 Procés galvànic  
 Font: Prevenció de la contaminació al sector de tractament de superfícies  
 Generalitat de Catalunya – Departament de Medi Ambient

### Efluents residuals

En el transcurs del procés de galvanitzat, es generen els següents tipus de residus:

-  Dissolucions del procés de pretractament: Aigües resultants dels diferents rentats durant el procés de pretractament. Són aigües de tipologia molt diversa, alcalines o àcides, segons el tipus de tractament aplicat. Poden depurar-se a la mateixa indústria. En general, les aigües alcalines i les àcides es mesclen en un tanc de neutralització i a continuació hi ha un tractament fisicoquímic. Els llots generats durant aquests tractament es porten a un gestor de residus autoritzat.
-  Dissolucions del procés de tractament: Aigües resultants dels rentats durant i després del procés de tractament que contenen els mateixos compostos dels líquid dels banys. Es deriven al mateix tanc que les aigües resultants del pretractament i es depuren conjuntament.
-  Dissolucions concentrades de reposició de banys: Són resultants de la substitució per esgotament o contaminació dels diferents banys i líquids. Segons la seva composició es depuren a la mateixa indústria o bé es porten a un gestor de residus autoritzat.



- ☞ Gasos: COV's procedents del decapatge amb dissolvents i vapor d'aigua en el cas que els banys treballin a temperatures >50 °C.
- ☞ Sòlids: Procedents del decapatge mecànic i llots resultants del tractament fisicoquímic de les diferents aigües residuals.

La importància o pes relatiu de cadascun del tipus de residu esmentat seria de l'ordre de:

|      |                          |   |
|------|--------------------------|---|
| 10 % | emissions a l'atmosfera: | Pols i partícules dels tractaments mecànics<br>Dissolvents (COV's) dels tractaments químics<br>Vapor d'aigua de les temperatures dels banys |
| 50 % | aigües residuals:        | Procedents dels diferents processos de rentat<br>Recuperació de resines de bescanvi iònic   |
| 40 % | residus industrials:     | Banys esgotats o contaminats<br>Llots dels tractaments de les aigües residuals<br>Materials filtrants, etc.                                 |

En l'annex B es resumeixen els diferents tipus de residus i la seva classificació.

En la Fig. 3 es mostra el diagrama de flux dels diferents tipus de residus generats pels tractaments de depuració.

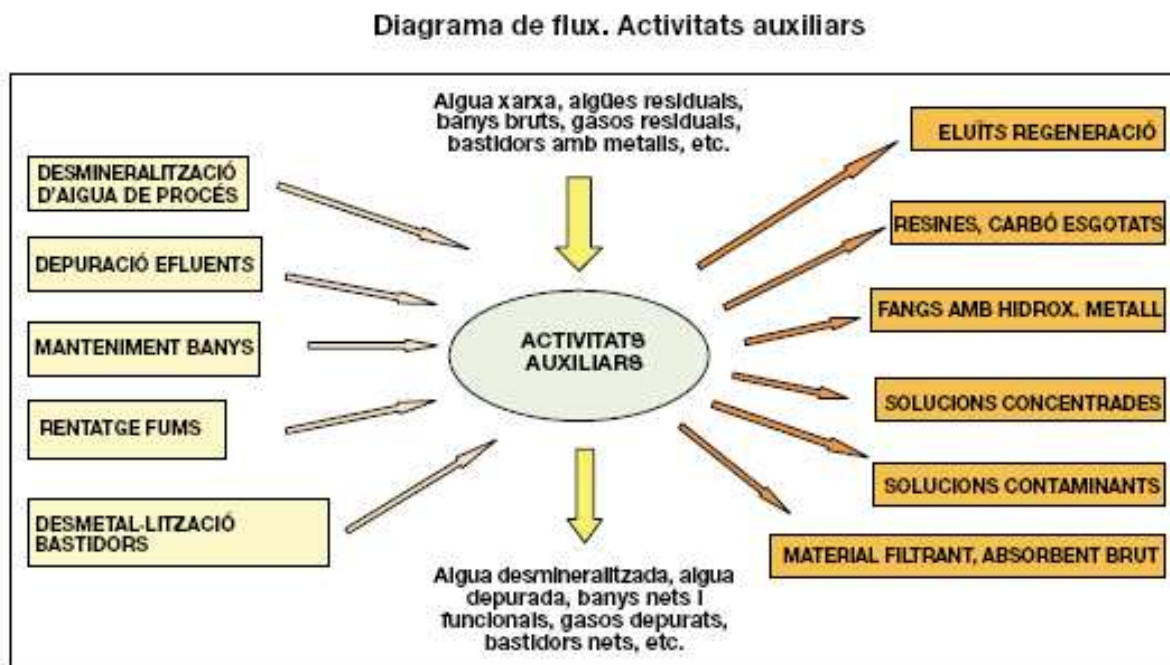


Fig.3 Depuració i tipologia residus  
 Font: Prevenció de la contaminació al sector de tractament de superfícies  
 Generalitat de Catalunya – Departament de Medi Ambient

**Resum**

- ☪ L'aigua és necessària al llarg de tot el procés i el seu consum pot ser considerable, per tant és interessant aplicar procediments de bones pràctiques per reduir el seu consum.
- ☪ Es generen diferents tipus de residus, cadascun d'ells requereix d'un tractament específic. Alguns residus poden tractar-se in-situ a la depuradora de la indústria i altres, cal derivar-los a un gestor de residus autoritzat.
- ☪ En els processos de depuració fisicoquímica, es generen llots amb elevades concentracions en metalls que han de portar-se a un gestor de residus autoritzats.

**2.1.3 Bones pràctiques per assolir un procés ambientalment eficient**

**Per definició el millor residu és el que no es genera**

La implantació de Bones Pràctiques ha de perseguir la prevenció en origen de la contaminació: minimització i reducció dels diferents residus. Una anàlisi dels diferents factors que intervenen en els processos permet veure quins són els seus punts febles i mancances i les solucions que ens ofereixen les tecnologies actuals. Cal també incloure la valoració econòmica i ambiental (costos i beneficis) que representa la seva aplicació.

Però no s'ha de perdre de vista que l'objectiu principal d'una empresa és el benefici econòmic, per tant les recomanacions de Bones Pràctiques han de tenir en compte aquest objectiu així com el fet de mantenir la qualitat dels productes finals. En molts casos, la implementació de bones pràctiques ambientals pot tenir un temps de retorn de la inversió molt curt gràcies a l'estalvi assolit en matèries primeres, aigua, energia, costos de gestió de residus, etc.

La Fig. 4 mostra diferents tipus de pèrdues i residus generats al llarg del procés de galvanitzat

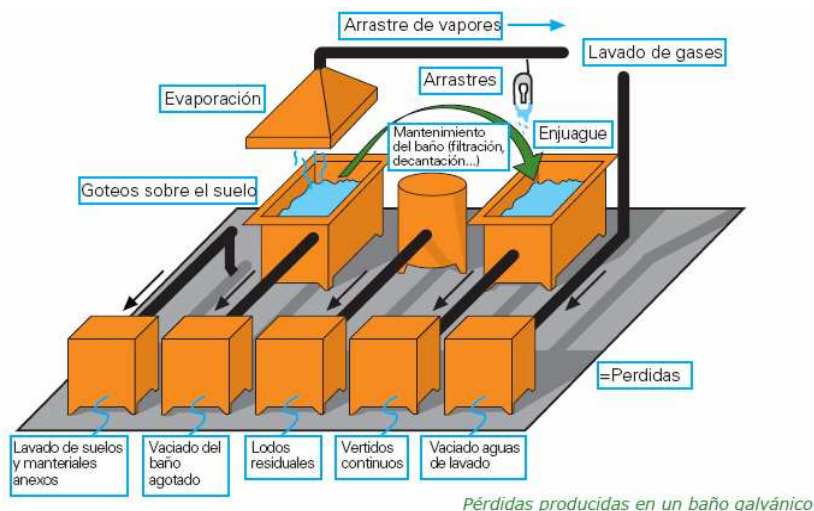


Fig. 4 Pèrdues durant el procés  
Font: Herramientas de concienciación y sensibilización para la prevención de la contaminación en el sector metal-metálico.  
AIMME – Fundación Biodiversidad – Fondo Social Europeo

Les Bones Pràctiques poden aplicar-se en:

- ☞ Condicions d'emmagatzematge: Adequades a les peces a tractar i als diferents productes que es fan servir. Tot i l'evidència, cal recalcar que les peces menys brutes permeten una neteja més fàcil i tenen menys necessitat de productes químics. Per tant és recomanable protegir-les per exemple de la intempèrie, llocs on es generi pols o humitat, mantenir-les en dipòsits tancats o bé sota cobertes protectores
- ☞ Substitució de primeres matèries per d'altres no tant agressives amb el medi ambient, o que deixin menys residus, o bé amb menys exigències de potència de corrent elèctric
- ☞ Recuperació dels dissolvents dels banys o de la fracció evaporada
- ☞ Manteniment i regeneració dels líquids del banys: ja que amb el temps s'embruten i perden la seva efectivitat. Pot realitzar-se una filtració contínua o utilitzar altres tècniques per retirar les impureses. També es pot tenir en compte la retirada de les peces o estris que hagin pogut caure dins la cubeta, retirar l'ànode quan no es fa servir
- ☞ Neteja dels elèctrodes i els bastidors per eliminar impureses i restes de metall que amb el temps s'hi dipositen

### 2.1.4 Reducció de l'arrossegament

Tal com s'ha esmentat, cal tenir en compte el valor de l'arrossegament produït a la sortida dels banys, ja que origina pèrdues de líquids dels banys, possible contaminació del bany següent i un major consum de l'aigua necessària per al rentat de la peça. La quantitat d'arrossegament depèn de diversos factors: forma i rugositat de la peça i dels bastidors, viscositat i concentració del líquid del bany, temperatura de treball i forma de treballar.

En aquest context, per tal de minimitzar la quantitat d'arrossegament, cal incidir en els següents punts :

- ☞ Optimitzar la forma de treballar: extreure la peça lentament, deixar-la un cert temps sobre la cubeta i sempre que sigui possible donar-li moviment per afavorir la caiguda del líquid. Aquest procediment és molt recomanable quan les peces estan dins d'un tambor
- ☞ Considerar la forma de la peça i dels bastidors: La forma de la peça, la seva col·locació en el bastidor i la forma i material d'aquest últim, poden significar una escorrentia important del líquid del bany

- ☞ Tenir en compte la concentració del líquid del bany: Una menor concentració del bany propicia un menor arrossegament. Malgrat aquest fet, s'han de respectar les condicions de treball del procés
- ☞ Valorar el factor Viscositat versus temperatura: S'ha de tenir en compte el fenomen d'evaporació d'aigua esmentat en els paràgrafs anteriors
- ☞ Incorporar cubetes de recuperació: Plantejar la col·locació de cubetes de recuperació al llarg del recorregut de la peça, entre les cubetes dels diferents banys de procés. Cal inclinar-les en el sentit de la cubeta del bany

La Taula 1 proporciona uns valors mitjans d'arrossegament que depenen d'una bona operativa d'escorrentia, del tipus de superfície i del tractament. L'arrossegament es mesura en ml/dm<sup>2</sup>. Si es coneix la producció, aquest factor també es pot expressar en litres/hora.

| A. PÉRDIDAS MEDIAS POR ARRASTRE (SODERBERG) |                   |            |                  |
|---|-------------------|------------|------------------|
| NATURALEZA DEL ESCURRIDO                    | RAZÓN DE DILUCIÓN |            |                  |
|   | Vertical          | Horizontal | Con concavidades |
| Bien escurrido                              | 0.2               | 0.3        | 3.3              |
| Mal escurrido                               | 0.8               | —          | —                |
| Muy mal escurrido                           | 1.6               | 4.1        | 9.8              |

| B. CANTIDAD DE ARRASTRE (HOGABOOM) |                                |                        |
|------------------------------------|--------------------------------|------------------------|
| TIPO DE SOLUCIÓN                   | ARRASTRE (ml/dm <sup>2</sup> ) |                        |
|                                    | Superficies lisas              | Superficies conformada |
| Bronce                             | 0.4                            | 1.3                    |
| Cadmio                             | 0.4                            | 1.3                    |
| Cromo (247 g/L)                    | 0.5                            | 1.2                    |
| Cromo (389 g/L)                    | 1.8                            | 4.9                    |
| Cobre cianurado                    | 0.4                            | 1.3                    |
| Niquel Watts                       | 0.4                            | 1.5                    |
| Plata                              | 0.5                            | 1.3                    |
| Estaino                            | 0.3                            | 0.7                    |
| Cinc ácido                         | 0.5                            | 1.4                    |
| Cinc cianurado                     | 0.5                            | 1.5                    |

Taula 1 Pèrdues per arrossegament

Font:

Herramientas de concienciación y sensibilización para la prevención de la contaminación en el sector metal-metálico.

AIMME – Fundación Biodiversidad – Fondo Social Europeo

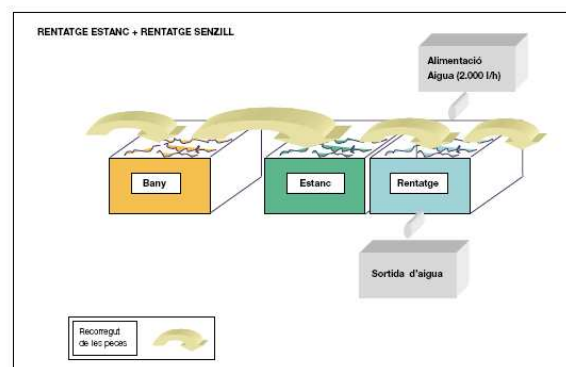
Valores estimados de caudal de arrastre

### Rentat estanc de recuperació

Actualment el Rentat estanc de recuperació és un dels millors sistemes per **minimitzar les pèrdues per arrossegament** i, alhora, recuperar els líquids dels banys (Fig. 5).

Fig.5 Rentat estanc de recuperació

Font: Prevenció de la contaminació al sector de tractament de superfícies  
Generalitat de Catalunya – Departament de Medi Ambient



A la sortida de la peça del bany (degudament escorreguda) s'hi col·loca una cubeta sense renovació d'aigua (estanca) on es fa el primer rentat de la peça. Amb el temps, la seva concentració augmenta i s'hauria de substituir, però com que aquest líquid té la mateixa composició del bany principal, es pot restituir gradualment en el bany, tenint en compte els marges de concentració operacionals. L'aigua d'aquesta cubeta ha de ser aigua destil·lada ja que qualsevol impuresa podria afectar a la composició del bany.

### Rentat estanc ECO

És una variant de l'anterior. La peça es submergeix en aquesta cubeta abans i després del bany. El líquid no es substitueix mai i amb el temps **s'estabilitza a la meitat de la concentració** del bany principal. Permet una recuperació de matèria primera i també assegura un menor consum d'aigua en l'etapa posterior de rentat. Com a desavantatge, cal esmentar que aquest procediment té certes limitacions si el tractament és realitza en calent.

La Fig.6 mostra l'esquema d'aquest tipus de rentat

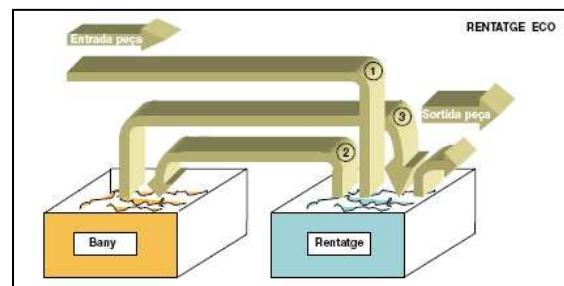


Fig.6 Rentat estanc ECO  
Font: Prevenció de la contaminació al sector de tractament de superfícies  
Generalitat de Catalunya – Departament de Medi Ambient

### Rentats i càlcul dels cabals de rentat

Per racionalitzar el consum d'aigua, és necessari realitzar un bon disseny de la circulació de l'aigua i el càlcul del cabal just i necessari per a cada procés.

En les següents línies es defineixen els càlculs per a obtenir el cabal de rentat òptim.

#### Càlcul del cabal **Q** d'aigua de rentat necessari.-

S'introdueix en aquest apartat el concepte de **raó de dilució (Rd)**, que es defineix com la quantitat de vegades que el líquid arrossegat amb les peces ha de ser diluït perquè la qualitat final de les peces no es vegi afectada.

Aquest factor és inversament proporcional a l'arrossegament **q**. El valor d'arrossegament - i també els valors de dilució finals - han de determinar-se empíricament (anteriorment ja s'han descrit alguns dels factors que el provoquen i tècniques per minimitzar-lo). A partir d'aquestes dades es calcula la raó de dilució.

Per a una etapa de rentat el cabal **Q** d'aigua de rentat es defineix com:

$$Q = q \cdot Rd$$

Si es posen **n** cubetes de rentat en paral·lel el cabal (**Q**) de rentat total és:

$$Q = Q_1 + Q_2 + \dots + Q_n = n \cdot q \cdot \sqrt[n]{Rd}$$

En el cas que la disposició sigui a contracorrent, el cabal de rentat es calcula amb la següent fórmula:

$$Q = q \cdot \sqrt[n]{Rd}$$

Pels mateixos valors d'arrossegament (**q**) i de raó de dilució (**Rd**), la disposició de rentat a contracorrent és la més eficient en consum d'aigua.

Exemple:      Suposant:      Arrossegament (q)      = 5 l/h  
    Raó de dilució (Rd)      = 2.000

Els cabals (Q) necessaris serien:

|                          |            |
|--------------------------|------------|
| Rentat simple            | 10.000 l/h |
| Doble rentat en cascada  | 220 l/h    |
| Triple rentat en cascada | 65 l/h     |

La Fig.7 mostra l'esquema d'un sistema de rentat triple en cascada a contracorrent, el recorregut de l'aigua és invers al de la peça de tal forma que a mida que la peça va avançant es va rentant i al mateix temps es va trobant amb aigua més neta.

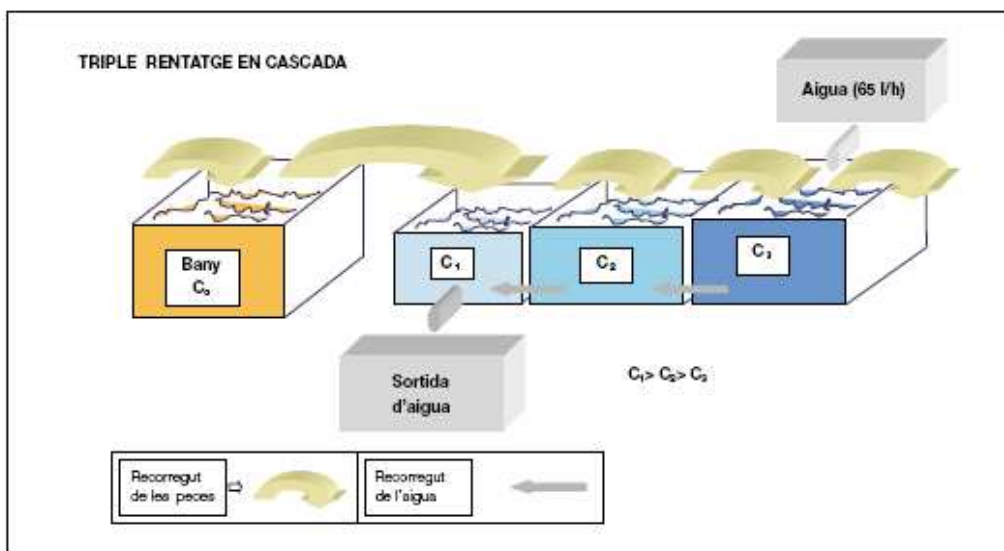


Fig.7 Rentat triple cascada a contracorrent  
 Font: Prevenció de la contaminació al sector de tractament de superfícies  
 Generalitat de Catalunya – Departament de Medi Ambient

### 2.1.5 Sistemes actuals de tractament i recuperació de les aigües de rentat

A continuació es descriuen els processos actuals de tractament d'aigües residuals dels banys galvànics.

#### Tractaments fisicoquímics

En l'apartat 2.1.2 s'han descrit diferents sistemes per netejar les peces i les tipologies de les aigües residuals resultants. Aquestes aigües poden contenir greixos i olis, que s'han de separar, i els compostos inorgànics propis del procés com són metalls pesants, cianurs, cromats. Algunes d'aquestes aigües són alcalines i d'altres són àcides. En aquest sector industrial la contaminació biològica té molt poca incidència.

La depuradora de la indústria es dissenya d'acord amb els tipus i composició de les aigües a tractar. Podem agrupar els diferents tractaments com de destrucció, transformació o separació. A continuació es fa un breu resum dels més importants.

- ☼ Els cianurs s'han de destruir. La destrucció s'efectua per clorinació alcalina, amb excés de reactius i un temps de reacció en cap cas inferior a les 5 hores. En l'apartat 3.3.5 es descriu amb més detall aquest tractament.
- ☼ L'àcid cròmic (Crom VI o hexavalent) és molt tòxic i perillós; es depura reduint-lo en mitjà àcid a la forma trivalent i posteriorment es precipita durant l'etapa de neutralització. Cal un gran excés de reactius -156 kg de bisulfit sòdic i 74 Kg d'àcid sulfúric per 1 Kg d'àcid cròmic- però la proporció de reactius pot arribar a ser del 300%. El cost econòmic del crom és relativament elevat i s'han desenvolupat tècniques per aprofitar aquest crom trivalent en la indústria de l'adob de pells.
- ☼ Els metalls pesants s'eliminen per floculació en medi alcalí, amb un floculant que sol ser sulfat ferrós, seguit de la decantació, filtrat i premsat per separar els fangs de l'aigua. Els fangs s'envien a un gestor autoritzat i l'aigua pot abocar-se a claveguera. Durant tot el procés es manté el pH alcalí al màxim permès per normativa (Agència Catalana de l'Aigua, pH màxim 9,5), per assegurar que no hi ha redissolució del metall.

#### Osmosi inversa

Aquest mètode de neteja consisteix en fer passar per una membrana semipermeable i a una pressió elevada el líquid a tractar. S'obté per una banda un líquid amb pocs ions i per l'altra un concentrat de sals/ions. Les membranes es netegen amb àcid cítric o acètic per tal d'eliminar les possibles deposicions de calci i/o carbonats.

Aquest mètode requereix unes instal·lacions annexes per tal de regenerar de forma periòdica les membranes semipermeables.

Aquest procés de regeneració és econòmicament costós i les aigües residuals resultants contenen els metalls retinguts i han de passar per un procés de depuració. Els llots resultants estan contaminats amb el metall. És un bon procés de tractament de l'aigua però no soluciona el problema de recuperació de metalls.

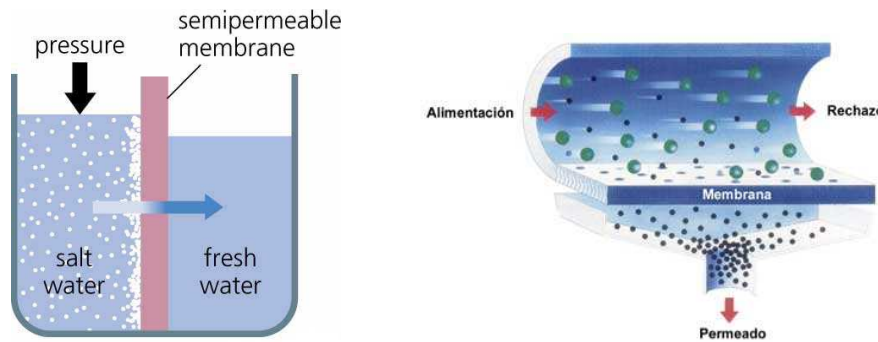


Fig. 8 i 9 Font: www.lentech.com

### Electroflotació

Consisteix en un tractament fisicoquímic per separar el dissolvent del compost contaminant. Aquest sistema es basa en la saturació de l'aigua a tractar amb aire, oxigen, ozó o peròxid d'hidrogen. L'agent oxidant dependrà del contaminant. Seguidament l'aigua amb els agents oxidants és introduïda en un reactor que treballa a baixa pressió.

El reactor està format per un tanc rectangular que conté canonades i plaques metàl·liques utilitzades com elèctrodes (el material de l'elèctrode dependrà del contaminant a tractar).

Aquest sistema s'empra en aigües que contenen una part de compostos dissolts i una fracció de compostos no dissolts.

### Electrodiàlisi

És un sistema electroquímic que permet retirar els ions continguts en una solució. Consisteix en fer passar la solució a través d'unes membranes selectives sota la influència d'un camp elèctric. Aquestes membranes estan disposades de la següent forma: una membrana catiònica entre dues membranes aniòniques.

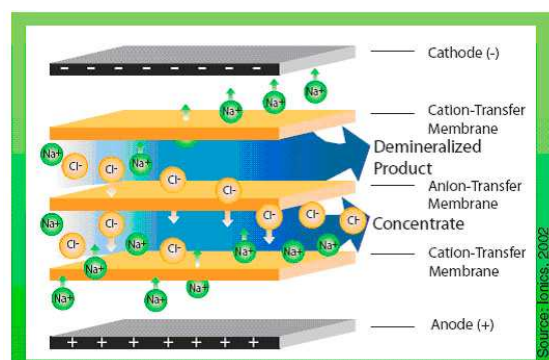


Fig.10 Font: www.lentech.com

Aquest mètode permet:

- Separar determinats ions d'una solució
- Concentrar una solució



Requereix un control i manteniment diari de l'equip i una neteja de les membranes. Té un rendiment del 95-97%. Les membranes són selectives per a cada tipus de ions a tractar.

### Electro-electrodiàlisi

Aquesta metodologia és una combinació de l'electròlisi amb l'electrodiàlisi. Consisteix en interposar una membrana d'electrodiàlisi (aniònica o catiònica) entre dos elèctrodes, creant dos compartiments: un compartiment aniònic limitat per un ànode i la membrana, i un altre de catiònic limitat per la mateixa membrana i un càtode.

El principal cost d'aquest mètode és el consum energètic, a banda del cost que suposa la inversió inicial.

### Electrodesionització (EDI)

És un mètode derivat de l'electrodiàlisi i es caracteritza per ser un mètode que combina resines d'intercanvi iònic amb membranes selectives i electròlisi. Aquest mètode consisteix en situar dues membranes selectives d'ions (una permeable als cations i una altra de permeable als anions) entre dos elèctrodes. Quan s'aplica un potencial elèctric, els cations es desplacen cap el càtode i els anions cap a l'ànode en funció de les membranes.

Es crea un moviment d'ions entre els compartiments, perquè un d'ells està més concentrat que l'altra. Les membranes contenen resines d'intercanvi iònic que faciliten un flux conductiu.

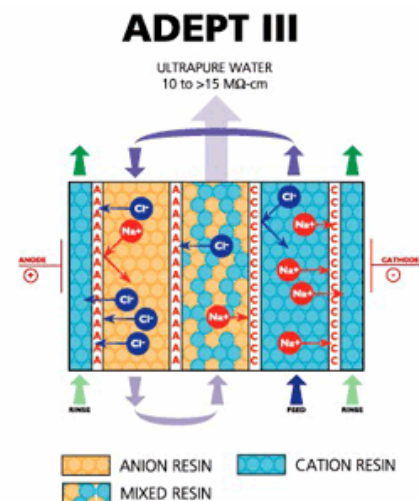


Fig.11 Font: [www.lentech.com](http://www.lentech.com)

### Electrocoagulació

Aquest mètode consisteix en realitzar una precipitació i formació de col·loides mitjançant fenòmens elèctrics. L'ànode està compost per ferro, el líquid del bany és àcid sulfúric diluït. Quan l'àcid arriba a l'ànode reacciona amb el ferro i el dissolt, per tant tenim sulfat ferrós que forma els col·loides. S'aconsegueix una millor dosificació del sulfat ferrós necessari per formar els col·loides. Els col·loides incrementen la seva massa per contacte entre ells. Aquest contacte es duu a terme mitjançant el moviment del líquid.



Fig. 12 Font: [www.lentech.com](http://www.lentech.com)

### **Bescanvi iònic**

El bescanvi iònic és una tecnologia utilitzada per “netejar” aigües diluïdes o molt diluïdes - com ara les aigües de rentat - mitjançant una resina que cedeix uns ions per tal de retenir-ne els que es volen eliminar.

Segons els ions que es pretenen eliminar, es distingeixen dos tipus de resines:

- Resina d'intercanvi catiònic: consisteix en una substitució dels cations presents en el dissolvent per ions d'hidrogen que conté la resina.
- Resina d'intercanvi aniònic: es dóna un intercanvi dels ions amb càrrega negativa presents en el líquid (per exemple cromats i cianurs) per ions hidròxids que cedeix la resina.

Amb el temps aquesta resina perd eficàcia degut a què es va quedant saturada. Per poder seguir utilitzant-la cal regenera-la. Aquesta tecnologia s'utilitza per concentrar el compost iònic.

### **Evaporació**

Consisteix en provocar un canvi d'estat del dissolvent que passaria de líquid a gas mitjançant una energia calorífica. En aquest cas, les sals dissoltes es concentren, degut a l'evaporació del dissolvent.

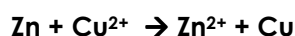
## 2.2 Electròlisi

L'electròlisi és un procés electroquímic que va ser descobert l'any 1794 per Alessandro Volta, i fins a l'actualitat s'ha aplicat en diferents processos industrials.

La base teòrica de l'electroquímica consisteix en què si una sal està en fase líquida, sigui per efecte de la temperatura (fusió) o dissolta per l'acció d'un dissolvent que en molts casos és l'aigua, es dissocia en ions. Els ions tenen càrrega elèctrica positiva (→ cations) o negativa (→ anions), i un potencial elèctric propi, que s'ha determinat experimentalment prenent com a **referència zero el potencial de l'Hidrogen**. Aquest potencial pot ser positiu o negatiu respecte al de l'Hidrogen.

Si diferents ions es posen en contacte, els seus respectius potencials interaccionen i es poden produir reaccions espontànies d'oxidació-reducció. Per saber si una reacció d'oxidació-reducció té lloc de forma espontània, es determina l'energia lliure de Gibbs o entalpia lliure de la reacció.

Si en el procés d'oxidació-reducció s'allibera energia de **forma espontània**, el procés rep el nom de **pila**. Un exemple seria la pila Daniel: consisteix en posar en un vas de precipitats dividit per un diafragma, un ànode de zinc (Zn) i un càtode de coure (Cu) units per un fil conductor. Les reaccions que tenen lloc en el vas són les següents:



(-) ànode (oxidació):  $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$

(+) càtode (reducció):  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$

En el cas que la reacció redox **no sigui espontània**, caldrà una aportació externa d'energia (corrent elèctric). En aquest cas el procés rep el nom **d'electròlisi**. A l'aplicar corrent elèctric mitjançant uns elèctrodes, es produeix una migració d'aquests ions cap a l'elèctrode de sentit elèctric invers on té lloc un intercanvi d'electrons. En aquest context, els cations agafen electrons del càtode (reducció) i els anions els cedeixen a l'ànode (oxidació).

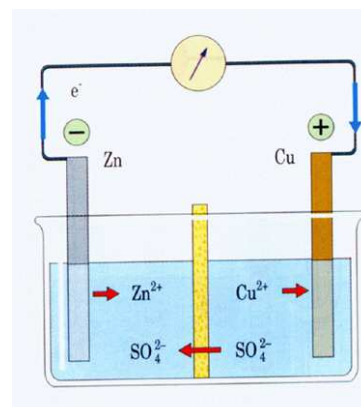


Fig. 13 Font: *Electròlisi de aigua (KOH-2 celdas)*, UAM, Àrea de ingeniería Química

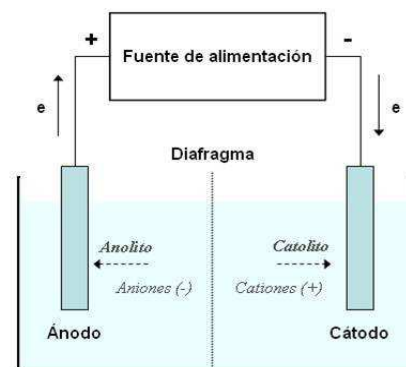
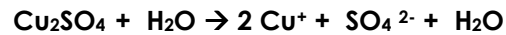
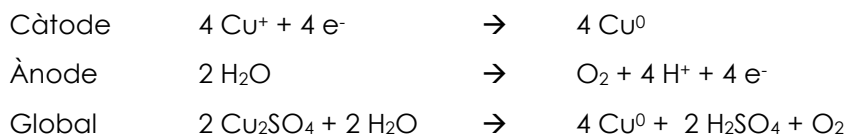


Fig. 14 Font: <http://www.uam.es/personal/pdi/ciencias/fheras/Electrolisis-KOH-MultiCamara2008.doc>

Per posar un exemple, en un recipient es col·loca sulfat de coure ( $\text{Cu}_2\text{SO}_4$ ) i aigua, el sulfat de coure es dissolt i es dissocia en els seus ions. La reacció iònica que es dona és la següent:









Introduïm dos elèctrodes (càtode i ànode) units a una font de corrent continua. En fer circular el corrent, s'aplica una diferència de potencial als elèctrodes provocant un moviment de l'ió coure cap al càtode on recupera els electrons, queda en estat neutre i es diposita. L'ió sulfat és atret per l'ànode, però no es dissocia ja que té preferència la dissociació de l'aigua formant de nou àcid sulfúric. Les reaccions (en medi àcid) que es donen són les següents:



**El procés de l'electròlisi** està condicionat per una sèrie de paràmetres que influeixen en la seva eficiència, els més importants són **el voltatge, la intensitat i el temps**. D'altres paràmetres com el pH i la concentració de la dissolució, la temperatura o la presència de matèria orgànica poden afavorir o dificultar l'electròlisi. Aquests paràmetres poden influir en la formació de compostos o reaccions secundàries no desitjades. En el cas de la indústria galvànica aquests paràmetres han d'estar molt controlats ja que determinaran el gruix de capa del metall dipositat i en definitiva, la qualitat de la peça tractada. Les formulacions dels líquids dels banys galvànics i les condicions de treball són molt específics per a cada cas. Normalment hi ha una primera fase d'assaig en laboratori, proves pilot i finalment aplicació a escala industrial.

### 2.2.1 Aplicacions

Les aplicacions de l'electròlisi poden introduir-se en un ampli ventall de processos industrials. A continuació se citen algunes de les aplicacions més usals.

-  Descomposició de l'aigua per obtenir hidrogen i oxigen
-  Obtenció electrolítica de metalls
-  Diposició electrolítica de metalls/recobriments de superfícies
-  Corrosió:
  - Protecció mitjançant recobriments superficials
  - Modificació de la composició del metall
  - Protecció galvànica
-  Producció i refinament de metalls
-  Protecció catòdica

## 2.2.2 Història

En les línies següents de forma esquemàtica, es llisten les fites científiques més rellevants que han permès desenvolupar els processos d'electròlisi que es coneixen en l'actualitat.

- 1794 : Alessandro Volta va construir la primera pila  
William Nicholson i Anthoni Carlise van realitzar la primera electròlisi obtenint oxigen i hidrogen
- 1833 i 1836: Michael Faraday va desenvolupar les lleis de l'electròlisi, establint les bases del procés
- 1886: Es va aplicar per primer cop el procés d'electròlisi per a l'obtenció d'alumini metàl·lic a partir de la bauxita o el corindó. El mètode utilitzat va ser el de Hall-Héroult que en l'actualitat encara es fa servir.

## 2.2.3 Base teòrica i formules principals

### Conceptes bàsics:

- ☞ Compost reductor: Substància que cedeix els electrons
- ☞ Compost oxidant: Substància que accepta els electrons
- ☞ Càtode: Fa referència a l'elèctrode negatiu d'una cèl·lula electrolítica. Per tant és l'elèctrode en el qual es dipositen els ions positius (cations)
- ☞ Ànode: Fa referència a l'elèctrode positiu d'una cèl·lula electrolítica. Per tant és l'elèctrode al qual migren o es dipositen els ions negatius (anions)
- ☞ Coulomb (q) : Unitat de mesura que quantifica el nombre d'electrons que circulen per un conductor.
- ☞ Intensitat de corrent (I) : Paràmetre que mesura la quantitat d'electricitat que circula per un conductor per unitat de temps. Les unitats d'intensitat són els Amper: 1 A = 1 coulomb/seg.)

$$I = q/t \rightarrow q = I \times t \quad \text{on } t \text{ és el temps (seg.)}$$

- ☞ Camp elèctric (E): Zona de l'espai en què es manifesten les accions d'atracció o repulsió entre partícules carregades elèctricament. Es pot comparar amb l'acció de la gravetat

- ⦿ Potencial elèctric (V): Energia potencial d'una partícula situada dins d'un camp elèctric, el seu moviment dins del camp produeix un treball. Es pot comparar a l'energia potencial d'una massa respecte a la seva altura
- ⦿ Voltatge (V): És la diferència de potencial elèctric entre dos punts. La seva unitat de mesura es el Volt (V)
- ⦿ Resistència (R): És l'oposició que presenta un material al pas dels electrons (corrent elèctrica). El seu valor és l'invers de la conductància. Un material bon conductor d'electricitat té una conductància molt alta i una resistència molt baixa. En els materials aïllants és al revés, el valor de la conductància és molt baix i el de la resistència és molt alt. La seva unitat de mesura és l'Ohm ( $\Omega$ )
- ⦿ Llei d'Ohm: En un circuit elèctric la relació entre el voltatge (V) aplicat entre dos punts i la intensitat (I) que hi circula és constant i rep el nom de Resistència (R)

$$R = V / I$$

- Quan un corrent determinat (flux d'electrons) circula per un conductor, es dóna una resistència al flux de corrent ( $R = \text{ohm}$ ) i es produeix una caiguda del potencial ( $V = \text{Volts}$ ) entre els dos extrems del conductor.

$$V = I \times R$$

- Les unitats de la variable resistència són els Ohms ( $\Omega$ ), les unitats de la caiguda del potencial són els Volts (V) i les unitats de la intensitat de corrent són els Ampers (A)
- ⦿ Potencial de reducció d'elèctrode (E): És el potencial de la cel·la formada per l'elèctrode (càtode) i l'elèctrode estàndard d'hidrogen (ànode). Es mesura en Volts (V)
- ⦿ Sobretensió ( $\eta$ ): La sobretensió fa referència a la caiguda de la tensió en la cel·la com a conseqüència de determinats fenòmens que dificulten el procés. El potencial de reducció (E) és un potencial d'equilibri (reversible), la tensió addicional necessària per desequilibrar-lo és la sobretensió. Aquests fenòmens es donen en els elèctrodes. També es pot definir com la diferència entre el potencial aplicat i el potencial teòric. Es mesura en Volts (V)
- ⦿ Lleis de Faraday:
  - Primera llei de Faraday: La quantitat de massa d'una substància, que es redueix o oxida en els elèctrodes d'una cubeta electrolítica, és directament proporcional a la quantitat de corrent que circula

- Segona llei de Faraday: La massa de la substància que es redueix o s'oxida en un elèctrode per una determinada quantitat de corrent ve determinada per la relació estequiomètrica entre la substància i el nombre d'electrons de la semi-reacció considerada

Faraday, també va determinar la quantitat d'electricitat necessària per dipositar una determinada massa d'ions (un mol d'electrons). Aquesta quantitat es va anomenar **constant/numero de Faraday (F)** i el seu valor és 96.500 coulomb.

- Equivalent electroquímico ( $\zeta$ ): És la massa dipositada d'un element, durant l'electròlisi, per la càrrega d'un coulomb. És el pes atòmic dividit per la valència

### Fórmules principals

Voltatge: equació de Nernst

(eq 1) 
$$\Delta E = \Delta E^{\circ} - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln(Q)$$

On: R → La constant dels gasos: 8,314  
 T → La temperatura en Kelvins (k)  
 n → Nombre de mols  
 F → Nombre de Faraday  
 Q → És una constant d'equilibri  
 $\Delta E^{\circ}$  → Increment del potencial

(eq 2) 
$$Q = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

On: [C] i [D] → Són concentracions o pressions parcials dels productes  
 [A] i [B] → Són Concentracions o pressions parcials dels reactius  
 a, b, c i d → Són els coeficients estequiomètrics

(eq 3) 
$$\Delta E^{\circ} = E_c - E_a - \eta$$

On:  $\eta$  → És la sobretensió  
 $E_c$  → És el potencial estàndard del càtode  
 $E_a$  → És el potencial estàndard de l'ànode

L'equació 1, ens permet calcular el voltatge necessari que haurem d'aplicar en el nostre cas pràctic.

Intensitat:

El càlcul de la intensitat es basa en les lleis de Faraday:

(eq 4)

$$E_q = \frac{P_a}{V}$$

On:  $E_q$  = Equivalent químic  
 $P_a$  = Pes atòmic  
 $V$  = València

Si apliquem la primera llei de Faraday, tenim:

(eq 5)

$$m = \zeta * I * t$$

On:  $I$  = Intensitat  
 $t$  = Temps (seg.)  
 $\zeta$  = Equivalent electroquímic:  
constant que depèn de l'ió

(eq 6)

$$\zeta = \frac{E_q}{F}$$

On:  $F$  = Constant de Faraday =  
96.500 C  
 $E_q$  = Equivalent químic

Si es substitueix a l'equació 6 l'equivalent químic per l'equació 4, s'obté:

(eq 7)

$$\zeta = \frac{P_a}{F * V}$$

On:  $F$  = Constant de Faraday =  
96.500 C  
 $P_a$  = Pes atòmic  
 $V$  = València

Tot seguit si se substitueix l'equació 5 per l'equació trobada anteriorment (eq 7) s'obté l'equació següent:

(eq 8)

$$m = \frac{P_a * I * t}{F * V}$$

On:  $F$  = Constant de Faraday = 96.500 C  
 $P_a$  = Pes atòmic  
 $V$  = València  
 $I$  = Intensitat  
 $t$  = Temps (seg.)

Si s'aïlla de l'equació 8 la intensitat, s'obté l'equació següent:

$$I = \frac{m * V * F}{P_a * t}$$

Aquesta fórmula (eq 8) permet calcular la intensitat necessària per dur a terme el procés electrolític, calcular la potència elèctrica i les característiques de plaques fotovoltaïques associades a la instal·lació.



## 2.3 Energia solar fotovoltaica

L'energia solar és una de les energies renovables més democràtica, abundant, neta i gratuïta de la que disposa el planeta, essent a més inesgotable. Tot i ser una energia molt avantatjosa presenta els següents inconvenients:

- ☞ La seva intensitat i hores d'insolació depenen de la latitud i de l'època de l'any
- ☞ S'obté de forma intermitent
- ☞ No es pot emmagatzemar de manera directa, per la qual cosa s'ha de realitzar una transformació energètica

Per aquest motiu, per a la seva utilització i aprofitament és necessari dissenyar un conjunt de subsistemes de captació, conversió, emmagatzematge i distribució adients per a cada situació.

### 2.3.1 Fonaments teòrics

Intensitat de radiació solar: La radiació solar és el conjunt de radiacions electromagnètiques emeses pel Sol. Existeix una intensitat fixa de radiació solar a l'exterior de l'atmosfera terrestre. Aquesta intensitat prové de les característiques de l'astre solar i la seva relació espacial amb el nostre planeta

Constant solar: És l'energia rebuda per unitat de temps sobre la unitat de superfície (perpendicular a la radiació extraterrestre), segons una distància mitjana anual Terra - Sol. A partir de les dades proporcionades pels satèl·lits i naus espacials ha estat possible la mesura directa de la intensitat de la radiació solar més enllà de l'atmosfera. El valor de la constant solar **I<sub>sc</sub>** és:

$$1.353 \text{ W / m}^2 = 1.940 \text{ Cal / cm}^2 \times \text{min.} = 4.871 \text{ KJ / m}^2 \times \text{h.}$$

Però aquesta constant, no és del tot constant. A partir de diverses mesures, s'ha determinat que les variacions de la radiació emesa pel Sol són probablement superiors a 1,5%, i si es té en compte la variació de la distància Terra - Sol, les variacions són de + 3 %.

Per a fer possible el càlcul de la radiació solar directa que es rep sobre un pla qualsevol de la superfície terrestre, segons quina sigui la posició del Sol respecte d'aquest pla, és convenient conèixer i parametritzar diferents relacions geomètriques com per exemple els angles entre el Sol, la Terra i la superfície a irradiar.

Paràmetres per a calcular la radiació solar: La Terra, en la seva translació al voltant del Sol, es mou sobre el pla de l'eclíptica. Al mateix temps, efectua un gir diari sobre sí mateixa al

voltant d'un eix inclinat respecte al pla de l'eclíptica, amb un valor constant de  $23^{\circ}27'$ . Aquests moviments originen l'alternança dia - nit i les 4 estacions de l'any amb els equinoccis de primavera - tardor i els solsticis de estiu - hivern. La posició del Sol es determina mitjançant 2 variables: l'Altura solar i l'Azimut.

☯️ **Altura solar:** Es representa per la lletra  $\alpha$ . És l'angle format per la recta que uneix el Sol amb el punt considerat (raig incident) i el pla horitzontal que passa per aquest punt. L'altura solar té el valor  $0^{\circ}$  a l'alba,  $90^{\circ}$  al migdia, i  $0^{\circ}$  a l'ocàs

☯️ **Azimut solar:** Es representa per la lletra  $\gamma$ . És l'angle format per la projecció del raig incident sobre un pla horitzontal i la recta que assenyala la direcció Sud

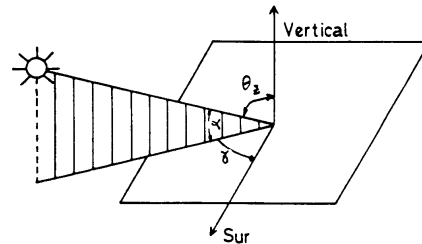


Fig. 15 Font: Curs Pràctic d'Energia Solar Fotovoltaic, Udg (2004)

☯️ **Latitud i longitud terrestres:** Són les coordenades que defineixen la situació d'un punt sobre la superfície de la Terra. Es representen amb les lletres  $\Phi$  i  $\lambda$  respectivament. La latitud d'un lloc és la distància angular mesurada sobre el meridià corresponent i el pla de l'Equador. Varia de  $0^{\circ}$  a  $90^{\circ}$ , essent positiva a l'hemisferi nord i negativa a l'hemisferi sud. L'origen de les longituds és el meridià 0 que passa per Greenwich. Als punts situats a l'est d'aquest meridià se'ls assigna un valor positiu, en tant que els situats a l'oest prenen un valor negatiu

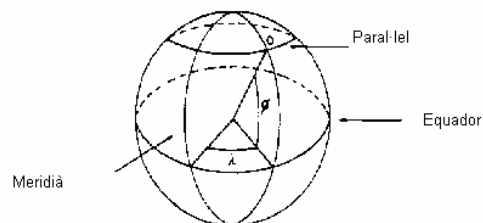


Fig. 16 Font Curs Pràctic d'Energia Solar Fotovoltaic, Udg (2004)

☯️ **Angle horari:** Es representa amb la lletra  $\omega$ , apareix com a conseqüència de la rotació de la Terra sobre el seu eix. És l'angle format per les projeccions sobre el pla de l'Equador del meridià del punt considerat amb la recta que uneix els centres de la Terra i el Sol en aquell instant. Cada hora equival a  $15^{\circ}$ . El valor de  $\omega$  és 0 al migdia solar, positiu després i negatiu abans

☯️ **Declinació Solar:** Es representa per la lletra  $\delta$ . És l'angle format pel raig incident i el pla de l'Equador. La declinació solar varia senoidalment en funció del dia de l'any (n)

$$\delta = 23,45 \cdot \text{sen} [ 360 \cdot (284 + n) / 365 ]$$

Els valors extrems són  $+ 23^{\circ} 27'$  i  $-23^{\circ} 27'$  en els solsticis d'estiu i hivern, essent nul·la en els equinoccis. En aquests quatre punts, la declinació coincideix amb l'obliquïtat de l'eclíptica.

### 2.3.2 Mesura de la radiació solar

La magnitud que mesura la radiació solar és la irradiància, la qual mesura l'energia per unitat de temps i àrea ( $W/m^2$ ). La radiació solar es mesura per radiometria. La radiometria té per objecte determinar les magnituds instantànies de les radiacions directa, difusa i total sobre superfícies horitzontals o inclinades en un determinat angle amb l'horitzontal. Els instruments que s'utilitzen són els següents:

- Piroheliòmetre: Per mesurar la radiació solar directa sobre una superfície normal als raigs solars
- Piranòmetre: Per mesurar la radiació d'ona curta total del Sol i del cel. El piranòmetre pot mesurar tant la radiació global com la difusa

#### Atles de radiació solar

A escala nacional, l'Institut Nacional de Meteorologia disposa d'un ATLAS DE RADIACIÓN SOLAR per a les diferents províncies d'Espanya. A Catalunya, l'Institut Català d'Energia amb la col·laboració de la Universitat Politècnica de Catalunya, va publicar l'any 1992 un primer ATLES DE RADIACIÓ SOLAR partint de les dades recollides per 22 estacions entre els anys 1971 i 1987. A partir de 1986 es va ampliar el nombre d'estacions de mesura fins a 65. Les mesures d'aquestes estacions van servir de base per a l'elaboració de l'actual **ATLES DE RADIACIÓ SOLAR A CATALUNYA**, publicat l'any 1996.

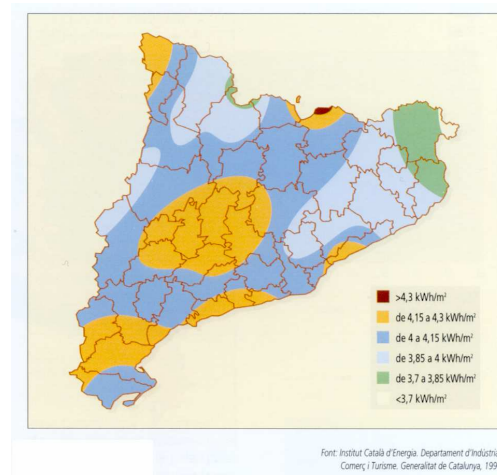


Fig. 17 Font: ATLAS DE RADIACIÓ SOLAR A CATALUNYA, Institut Català d'Energia (ICAEN) Generalitat de Catalunya (2000)

El mètode de càlcul emprat per l'elaboració dels diferents mapes es basa en dos models:

- Model ALTITUD el qual determina la distribució de la radiació segons l'altitud a partir de les dades de les estacions de mesura existents al territori català.
- Model TOPOGRAFIA per tal d'incorporar les obstruccions a la radiació solar produïdes per la topografia.

En ell s'hi poden trobar els mapes de radiació solar global diària per als diferents mesos de l'any, així com taules de radiació global sobre superfícies horitzontals i inclinades on s'expressen els valors de diverses poblacions per als diferents mesos de l'any en valors d'azimuts de 0°, 30°, 60° i 90° (corresponent 0° a la direcció Sud (Hemisferi Nord)). També es

poden trobar les taules de radiació solar global horària sobre superfícies horitzontals i sobre superfícies inclinades 30°, 45°, 60° i 90°, amb angles azimuthals de 0° a 90° per a superfícies amb inclinació de 90°.

### 2.3.3 Components instal·lació fotovoltaica

La figura següent presenta els principals components d'una instal·lació solar fotovoltaica:

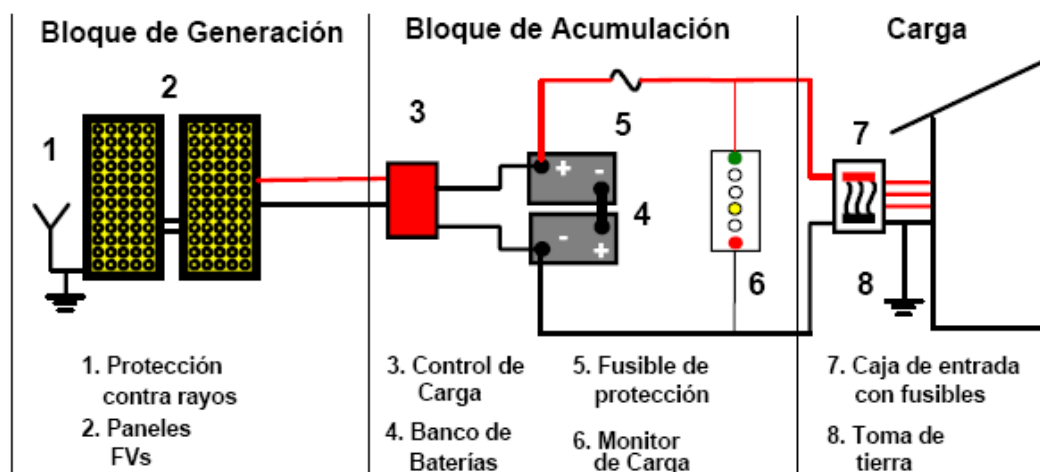


Fig. 18 Font: Instalaciones Solares Fotovoltaicas

Es pot dir que l'element principal de la instal·lació són els panells fotovoltaics, però també existeixen aparells de suport que permeten adequar l'energia generada d'acord amb els requisits de l'usuari receptor. En els paràgrafs següents es descriu breument cadascun dels equips que formen la instal·lació.

### Cèl·lula fotovoltaica

La unitat elemental de producció d'energia fotovoltaica és la cèl·lula fotovoltaica. Les cèl·lules són de silici (Si) dopat amb bor (B) i fòsfor (P) per crear les **capes p - n** (díode). Aquesta interfície té la propietat de generar electricitat quan és il·luminada pel Sol (efecte fotovoltaic). L'energia solar excita els electrons de les capes p-n de la placa de Silici provocant el seu moviment d'una capa a l'altra i per tant generant un corrent elèctric, amb un valor de 2-4 Ampers i 0,46-0,48 Volts. Aquests valors són proporcionals a la intensitat de la radiació solar, que depèn de les següents variables: altura solar, azimuth, latitud, època del any i angle horari, transparència de l'atmosfera, posició de la placa, tipus de placa.

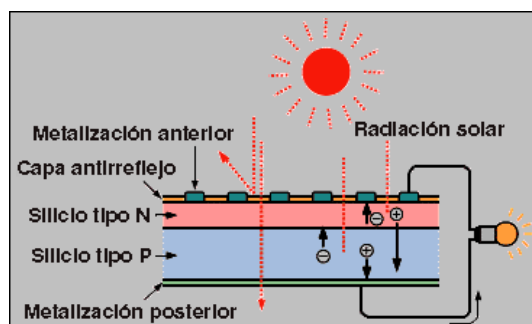


Fig. 19 Font: Instalaciones Solares Fotovoltaicas

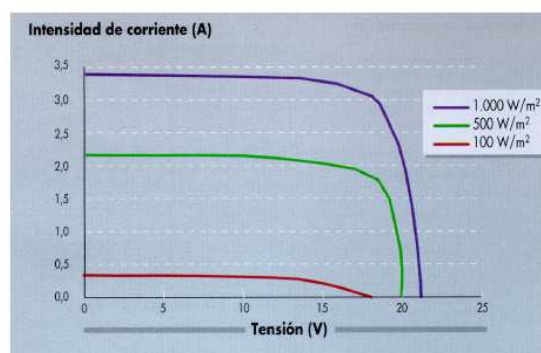
Les cèl·lules fotovoltaïques solen tenir un gruix de 200 a 400 micres i una superfície de 8 a 10 cm<sup>2</sup>. El rendiment de la transformació fotovoltaica varia segons el tipus de silici utilitzat.

|                       |           |         |
|-----------------------|-----------|---------|
| Silici monocristal·lí | rendiment | 15–17 % |
| Silici policristal·lí | rendiment | 12–14 % |
| Silici amorf          | rendiment | 9%      |

La **potència nominal** de les cèl·lules es mesura en **watts pic (Wp)**, que és la potència que pot donar una cèl·lula a una intensitat de radiació de 1000 W/m<sup>2</sup> i a una temperatura de 25°C. Per exemple, una instal·lació de 10 Wp donaria una potència de 10 W sota una radiació de 1000 W/m<sup>2</sup>. Evidentment, si aquesta radiació incident augmenta o disminueix, també ho farà la potència donada per la cèl·lula.

En la gràfica 1 es pot veure la relació entre la Intensitat i el voltatge subministrats en funció de la radiació solar. Es pot observar que la tensió no es veu tant influenciada per la radiació solar com la intensitat, però que la potència ( $I \cdot V$ ) també canvia amb la radiació.

Gràfica 1 Font: Instalaciones Solares Fotovoltaicas



En general, una cèl·lula individual té una potència de 1 Wp, el que significa, per exemple, que amb una radiació de 1000 W/m<sup>2</sup> donarà una tensió de 0,5 V i una intensitat de 2 A. Per obtenir una potència utilitzable en la pràctica, s'han d'unir un cert nombre de cèl·lules fins a obtenir la tensió i el corrent necessaris. La unitat bàsica de les instal·lacions fotovoltaïques és la placa fotovoltaica, que té entre 20 i 40 cèl·lules solars per produir un corrent continu de 12 o 24 volts i unes potències d'entre 50 i 100 Wp.

Per poder saber l'**energia aprofitable diària** d'una instal·lació s'utilitza el **Wh/dia**. Per calcular-la, cal multiplicar les **hores-pic** mesurades per a cada emplaçament, per la potència nominal de la instal·lació.

Per saber el nombre d'hores-pic d'un emplaçament, es divideix el valor de la insolació diària en W·h/m<sup>2</sup> per 1000 W/m<sup>2</sup>.

## Resta de components de la instal·lació fotovoltaica

Per al funcionament d'una instal·lació fotovoltaica, a més de la placa fotovoltaica fan falta diferents equips auxiliars indispensables. Cal tenir en compte que aquestes instal·lacions poden ser aïllades o bé estar connectades a la xarxa elèctrica convencional. A continuació es defineixen els diferents elements d'una instal·lació, tenint en compte que alguns d'ells només es faran servir en funció de què la instal·lació estigui o no aïllada.

- ☞ Estructura de suport de les plaques fotovoltaïques: L'estructura de suport de les plaques compleix les següents funcions:
  - Fixar les plaques fotovoltaïques de manera rígida i resistent a l'acció de les sobrecàrregues mecàniques previsibles
  - Fixar l'orientació i la inclinació del camp fotovoltaic
  - L'estructura que suporta les plaques pot tenir un **sistema de seguiment** durant el dia de la posició del sol (heliòstat), per tal que els raigs de sol incideixin en tot moment el més perpendicularment possible a la superfície de la placa, maximitzant la captació solar. Aquests sistemes són indicats en zones de poca nuvolositat, i poden representar un guany mig anual d'energia d'entre un 20% i un 40%. Tanmateix aquests sistemes representen un sobrecost important i una ocupació superficial major, consumeixen una part de l'energia per al seu propi moviment i precisen d'un manteniment. Es divideixen en:
    - Sistemes d'un sol eix de gir (N - S o polar)
    - Sistemes de dos eixos (per memòria, amb motor compensat, etc.)
- ☞ Bateria: Les bateries són quasi sempre imprescindibles en instal·lacions autònomes per tal de poder suplir la demanda d'energia independentment del recurs instantani. En algunes aplicacions (bombeig directe, etc.) la bateria no és necessària. Les bateries solen ser de Níquel/Cadmí o bé de Plom/àcid
- ☞ Regulador: Té la missió de regular el corrent de càrrega i descàrrega de la bateria, per tal d'evitar que en cap moment pugui sobrecarregar-se perillosament, però al mateix temps d'aprofitar al màxim l'energia captada per les plaques. I també ha d'evitar una descàrrega massa profunda de les bateries. Normalment incorpora díodes de bloqueig o algun altre sistema, per evitar que quan no hi ha sol la bateria es descarregui donant energia als mòduls FV, que la dissiparien actuant com a resistències
- ☞ Ondulador: És l'element que transforma el corrent continu, que produeixen les plaques FV i el que emmagatzema la bateria, a corrent alterna amb les mateixes característiques del de la xarxa convencional per tal de poder utilitzar els aparells i electrodomèstics habituals. Aquesta transformació comporta inevitablement una pèrdua d'energia
  - Tipologies de l'ona de corrent alterna generada
    - D'ona quadrada: són els més barats, aptes per a càrregues resistives
    - D'ona sinusoidal modificada: bastant comuns, la majoria d'aparells elèctrics AC i de motors funcionen bé, però poden donar problemes amb

electròniques sensibles com ordinadors o equips estèreo

- o D'ona sinusoidal: la qualitat d'ona és igual o millor que la de la xarxa, però són més cars

☞ *Altres elements:* Carregador de bateries, convertidor d'acoblament, convertidors, protecció contra sobretensions

### 2.3.4 Aplicacions de l'energia fotovoltaica

Una instal·lació solar fotovoltaica està projectada per a la generació d'energia elèctrica. Existeixen dos tipus de projectes d'energia fotovoltaica.

Sistemes aïllats.- Permeten disposar d'energia elèctrica de forma autònoma. Solen utilitzar-se per autoabastir-se d'electricitat en zones on no hi ha cobertura de xarxa elèctrica.

En la fig.20 es presenta l'esquema bàsic d'un sistema autònom

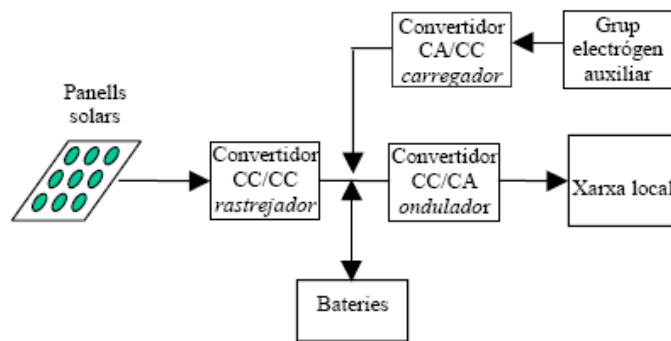


Fig. 20 Font: Curs Pràctic d'Energia Solar Fotovoltaic, Udg (2004)

Sistemes connectats a xarxa.- Estan concebuts per generar, consumir i/o vendre energia elèctrica. Cal recordar que l'energia fotovoltaica venuda a xarxa presenta una prima de venda elèctrica atractiva que permet rendibilitzar la instal·lació.

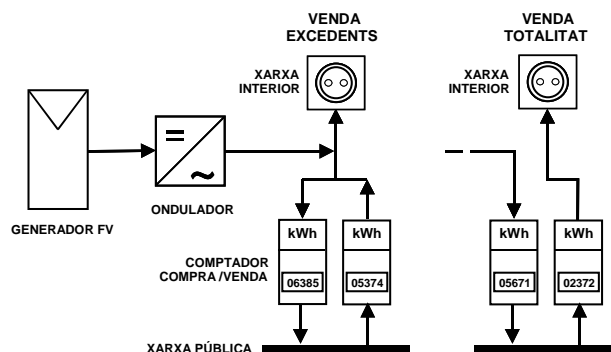


Fig. 21 Font: Curs Pràctic d'Energia Solar Fotovoltaic, Udg (2004)

### 3 PROJECTE

#### 3.1 Situació actual tractament aigua residual

En la indústria galvànica es generen diferents corrents d'aigua residual i un dels sistemes més usuals per depurar-les *in situ* consisteix en un procés d'homogeneïtzació de les aigües àcides i alcalines seguit d'un procés fisicoquímic de floculació que deriva en una decantació de llots. Amb aquest sistema l'aigua decantada resultant compleix les normatives d'abocament (Taula 2):

| Límits d'abocament segons l'organisme competent |            |   |                                |                              |
|---|------------|---|--------------------------------|------------------------------|
| Paràmetres                                      | Unitats    | Agència Catalana de l'Aigua (Taula III de RDPH) | Entitat del Medi Ambient (AMB) | Consorti Defensa Conca Besòs |
| pH  | u. pH      | 5,5-9,5   | 5-11                           | 6-10                         |
| conductivitat                                   | $\mu$ S/cm | no legislat                                     | 6.000                          | 5.000                        |
| crom hexavalent                                 | mg/l       | 0,2   | 1                              | 0,5                          |
| crom total                                      | mg/l       | no legislat                                     | 10                             | 5                            |
| cianurs totals                                  | mg/l       | 0,5   | 10                             | 5                            |
| níquel  | mg/l       | 2   | 10                             | 5                            |
| coure   | mg/l       | 0,2   | 5                              | 3                            |
| zenc  | mg/l       | 3   | 10                             | 10                           |
| ferro   | mg/l       | 2   | 20                             | 20                           |
| alumini   | mg/l       | 1   | 30                             | 20                           |

Taula 2

Font: Manual d'ecogestió 6:Prevenió de la contaminació al sector de tractaments de superfície. Generalitat de Catalunya, Departament de Medi Ambient.

Pel que fa als llots resultants, aquests contenen un alt percentatge de metalls, són considerats residus tòxics i s'han de portar a gestors de residus especialitzats.

En el capítol 2 s'ha presentat la tipologia d'aquestes aigües residuals, i en la majoria d'elles el procediment de floculació i decantació és el més adequat, ja que la seva composició fa molt difícil trobar un tractament que pugui aïllar i tractar de forma personalitzada els diferents compostos continguts en els diferents cabals d'aquestes aigües que es deriven a la depuradora. Tot i això, hi ha certes aigües residuals, com per exemple, **l'aigua de rentat de la peça a la sortida del bany galvànic** de la qual se'n coneix perfectament la seva composició i, dins d'un interval, la seva concentració.



En aquest context és necessari fer esment dels següents punts:

- ☞ La peça ha d'arribar a la cubeta del bany galvànic el màxim de neta possible
- ☞ La composició i concentració del líquid del bany és coneguda i no varia en excés, (l'èxit del procés depèn, en gran part, de la seva composició i estabilitat)
- ☞ Es coneix la proporció d'arrossegament de líquid del bany per part de la peça durant el procés
- ☞ Es coneix el cabal de l'aigua de rentat, que s'ha calculat en funció de la raó de dilució, la concentració del bany i l'arrossegament

Per tant es té **un corrent residual identificat** que pot separar-se dels altres i tractar-se de forma individualitzada.

Pel fet de conèixer la seva composició, en algunes indústries aquesta aigua rep un tractament individualitzat i específic, sigui bescanvi iònic o bé osmosi inversa. L'aigua resultant del procés és aigua neta que pot reincorporar-se al circuit de rentat, contribuint a l'estalvi d'aigua de la indústria. En el cas de les resines iòniques, aquestes es colmaten i s'han de regenerar. Per altra banda, en el procés d'osmosi inversa s'han de netejar els filtres i l'aigua de regeneració, carregada amb els metalls retinguts, passa pel procés de floculació i decantació abans del seu abocament. Amb aquests processos hi ha un estalvi d'aigua, però els metalls continuen anant a parar als llots i finalment es destinen a un abocador de residus especials.

### 3.2 Objectiu del projecte

L'objectiu del projecte és:

- 🌀 Estudiar la viabilitat de recuperar els metalls continguts en l'esmentada aigua residual i la seva valorització
- 🌀 Recuperar els metalls fent servir els processos d'electròlisi, i per tant, calcular els paràmetres del procés
- 🌀 Utilitzar l'energia solar fotovoltaica, com a generadora del potencial elèctric necessari pel procés d'electròlisi, i per tant proposar un tipus d'instal·lació solar
- 🌀 Estudiar la viabilitat de l'eliminació de cianurs
- 🌀 Analitzar els seus possibles avantatges: econòmics i ambientals.

Aquests objectius s'aplicaran a un cas concret, que és el de la recuperació del corrent residual resultant d'un tractament de **courejat alcalí cianurat**, en què la deposició superficial del coure es fa amb una dissolució alcalina de cianur.

El projecte proposa **recuperar el coure via catòdica i destruir el cianur via anòdica** de l'aigua de rentat de l'última etapa del tractament de superfícies d'un bany galvànic de coure cianurat.

## 3.3 Model d'Empresa

Per la nostra simulació, s'ha pres com a model una empresa mitjana. Les dades operatives principals ens les han facilitat dues empreses, una de la zona d'Osona i l'altre de l'Alt Empordà. Aquestes dades s'han contrastat amb les obtingudes per bibliografia. El nivell de coincidència entre elles és prou significativa per fer-les servir en els nostres càlculs.

### 3.3.1 Localització i entorn de l'empresa

Aquesta PIME està situada en un polígon industrial de la rodalia de la ciutat de Girona, ben comunicada, en un terreny pla. Els edificis propers són de menor alçada i no té ombres properes.



Imatge 1 Font [http://www.atotech.cz/gmf\\_deco.htm](http://www.atotech.cz/gmf_deco.htm)

### 3.3.2 Procés actual

L'empresa ja ha implementat Bones Pràctiques Ambientals, té diverses línies de tractament galvànic i una depuradora per les aigües residuals que es barregen i es tracten amb un procés fisicoquímic. Els residus, com per exemple els llots i altres corrents residuals especials que no poden tractar *in situ*, es porten a gestors autoritzats.

Cada línia de tractament és específica per a un tipus determinat d'acabat de superfície. Les peces a tractar tenen formes variades i són de mida petita o mitjana. A l'inici del procés s'introdueixen dins d'un tambor rotatori que les anirà traslladant per les diferents cubetes. En cada etapa es prenen les màximes precaucions per reduir al mínim el factor arrossegament, tal com hem descrit en la Pag. 19.



Imatge 2 Font: [www.isf.bz/capabilities.html](http://www.isf.bz/capabilities.html)

En el tram final del procés, s'està fent servir la tècnica ECO, cubeta estanca en la qual es submergeix la peça dos cops: abans d'entrar al bany i al sortir-ne, (procés descrit en el capítol 2, Fig. 7). A continuació es produeix un triple rentat en cascada a contracorrent, en el qual la peça i l'aigua van en sentit contrari. A mesura que la peça avança i es renta, cada cop topa amb aigua més neta i, en el cas de l'aigua, passa al contrari, a mesura que l'aigua avança, s'embruta i troba també la peça més bruta.

L'esquema del procés està representat en la Fig. 22

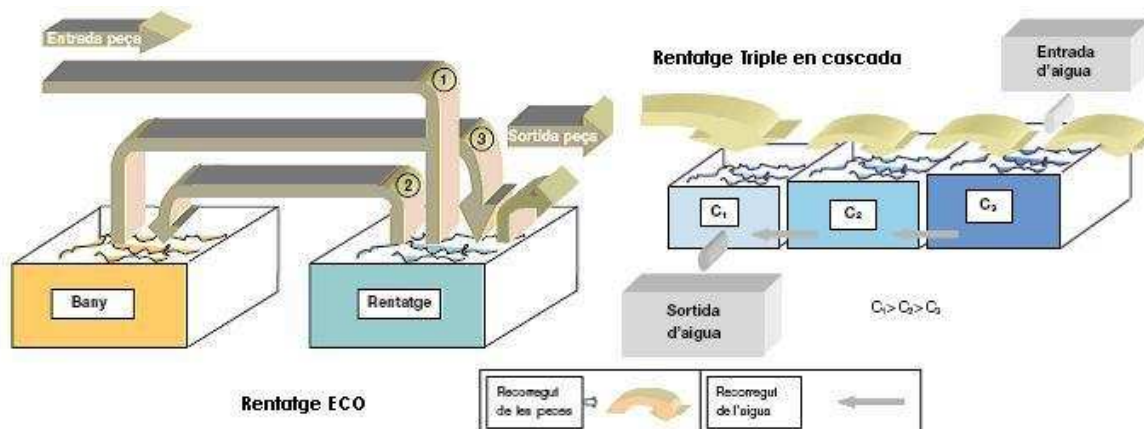


Fig. 22 Rentat ECO + Triple rentat en cascada

Font: Prevenció de la contaminació al sector de tractament de superfícies  
Generalitat de Catalunya – Departament de Medi Ambient

Un dels tractaments superficials que fa l'empresa és el **courejat alcalí cianurat**. Actualment l'eliminació del cianur es fa per oxidació amb hipoclorit sòdic.

El tractament de courejat cianurat en base alcalina s'aplica a peces que requereixen un acabat uniforme i brillant. És flexible en quant al tipus de superfícies a tractar, la composició del bany pot tenir oscil·lacions sense que la qualitat final de la peça es vegi afectada i la velocitat de deposició és ràpida; per tant, l'eficiència energètica del procés és bona. El fet de poder dipositar-se com una capa molt fina i uniforme fa que també sigui el recobriment base de la peça, preparant-la per després poder rebre altres capes de diferents metalls. Actualment hi ha formulacions i tècniques que substitueixen el cianur però els resultats i rendiments no sempre assolixen la mateixa qualitat.



Imatge 3 Font [http://www.atotech.cz/gmf\\_deco.htm](http://www.atotech.cz/gmf_deco.htm)

### 3.3.3 Composició i característiques bany

|                  |                                 |            |  |
|------------------|---------------------------------|------------|--|
| Cianur de coure  | CuCN                            | 22,5 g / l | conté el metall a dipositar              |
| Cianur sòdic     | NaCN                            | 34,0 g / l | per formar els complexos de coure-cianur |
| Carbonat sòdic   | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 15,0 g / l | augmentar la conductivitat del bany      |
| Hidròxid de sodi | NaOH                            |            |  |

|                     |  |
|---------------------|--|
| control de pH:      | 12–12,6  |
| Ànode               | Cu en forma de barres cilíndriques o boles     |
| Càtode              | les peces a tractar, dins d'un tambor rotatori |
| Temperatura         | ambient 25-35°C                                |
| Densitat de corrent | 10-15 A/dm <sup>2</sup>                        |

### 3.3.4 Cianurs. Comportament electroquímic

L'àcid cianhídric HCN, és un producte molt tòxic i letal a molt baixes concentracions (60-90 mg), la seva pressió de vapor és relativament alta: 100 kPa a 26°C, i la dosi letal és molt propera a la de detecció per olor (Dutra et al, 2008). La seva manipulació i eliminació està molt regulada per les lleis ambientals.

El cianur és un àcid dèbil que té la propietat de formar complexos solubles amb els metalls considerats pesants (or, plata, ferro, zinc, coure, níquel). Aquesta característica s'aprofita, entre d'altres aplicacions, en la indústria minera per la separació del metall del seu mineral i en la indústria galvànica per obtenir uns acabats superficials de gran qualitat.

Amb pH àcid o neutre predomina el HCN i amb pH alcalí l'equilibri es decanta cap a la formació de cianur CN<sup>-</sup>, (Perez i Fabian, 2008), segons el gràfic següent:

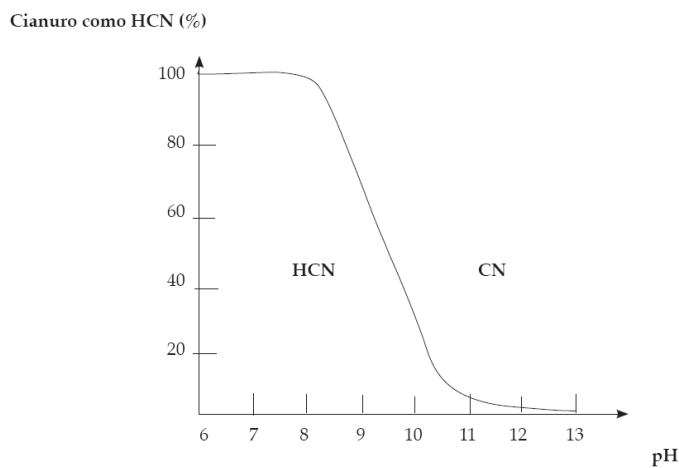


Figura 1. Formación de cianuro de hidrógeno y cianuro libre en soluciones acuosas en función del pH.

podem veure que a un pH > 11 la proporció de cianur és molt superior a la del HCN, i que a partir de pH 12 el HCN pràcticament no hi és. Tenint en compte la seva alta toxicitat i volatilitat, **les condicions de treball són en medi alcalí superior a pH 12 i temperatura ambient.**

Fig.23 Font.- Perez y Fabián / Ingeniería y Desarrollo 24(2008)63-76

El cianur té la capacitat de solubilitzar els metalls pesants en formar complexos amb ells. Aquests complexos són del tipus Me(CN)<sub>n</sub><sup>n+1-</sup> (Dutra et al, 2008), **la proporció de cadascun d'ells es troba en funció de la concentració de cianur** present segons el gràfic de la fig. 24.

Per aquest motiu en la formulació del bany hi ha més quantitat (tant en pes com en mols 2,78:1) de NaCN respecte a la de CuCN, per afavorir la formació dels complexos, ja que amb la seva formació augmenta la solubilitat del metall i per tant la seva mobilitat i facilitat de deposició en el càtode.

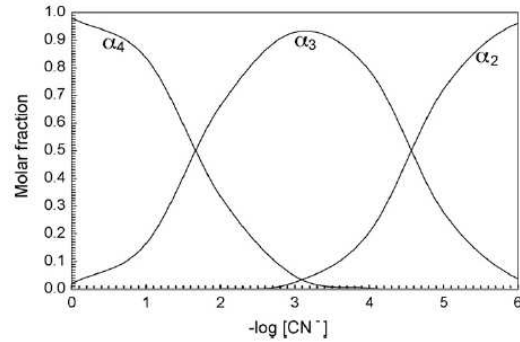
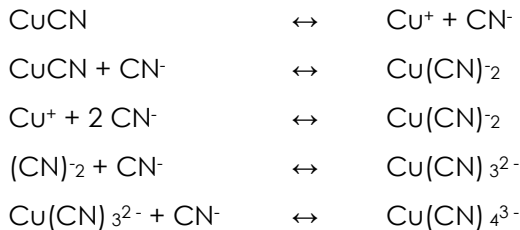


Fig. 1. Distribution diagram of cuprous-cyanide ions as function of free cyanide concentration.

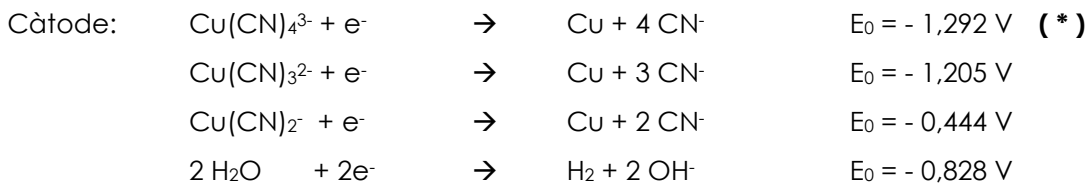
Fig.24 Font: A.J.B. Dutra et al. / Journal of Hazardous Materials 152 (2008) 648–655

Com més alta és la relació molar CN/Cu més gran és el complex que es forma. En el nostre cas, la relació molar CN/Cu es > 8. La seqüència de formació dels complexos és:

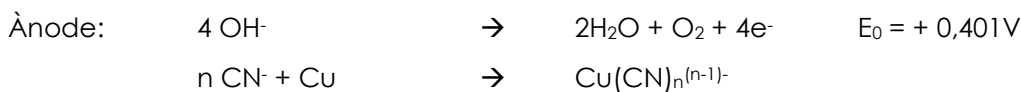


A més de la relació CN/Cu, també influeix la concentració total de CN, el pH i la temperatura. (Fig.23 ) i (Fig. 24 )

**Reaccions** Durant l'electròlisi, dins del bany galvànic, tenen lloc principalment les següents reaccions:



El Cu es diposita sobre **les peces que actuen com a càtode**. La quantitat, qualitat i densitat de la capa de Cu dipositat està en funció de: la densitat de corrent, del temps que s'aplica, de la superfície de les peces, composició i concentració del bany, pH i temperatura.

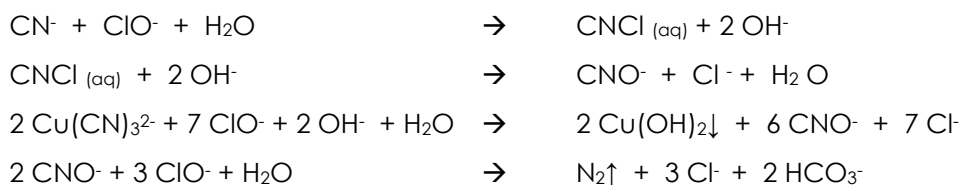


**L'ànode està format per Cu de gran puresa (>99 %).** El CN<sup>-</sup> migra cap a l'ànode, solubilitza el Cu i l'incorpora al bany. La formació d'un o altre complex, és funció dels paràmetres descrits anteriorment.

**(\*)** Hi ha 3 possibles complexos de CN<sup>-</sup>, cadascun d'ells amb diferent potencial.

### 3.3.5 Tractament aigua residual del rentat

En primer lloc s'ha d'**eliminar el cianur**. Un dels processos d'eliminació més utilitzats és la seva neutralització per clorinació alcalina amb hipoclorit sòdic (NaClO) dins un rang de pH de 10,5 – 11,5; segons les següents reaccions:



El control del pH és molt estricte per evitar subreaccions no desitjades. Es recomana un temps d'operació llarg, com a mínim de 4 hores, i **un excés d'hipoclorit**, de l'ordre de 12,5 Kg NaClO/1 Kg CN<sup>-</sup>. Si aquesta proporció d'hipoclorit és inferior, les reaccions no són complertes i l'eliminació de cianur és insuficient. La concentració de cianurs en l'aigua resultant pot ser de l'ordre de només 0,028 mg/l, inferior als límits d'abocament (Gavira et al, 2006).

L'aigua resultant té una concentració salina considerable perquè conté NaCl i també coure precipitat en forma de **hidròxid Cu(OH)<sub>2</sub>**. S'ha de preveure el seu tractament; en la mateixa depuradora de la indústria i, per tant, passa a formar part dels llots.

### 3.4 PROJECTE - MILLORA TÈCNICA

Actualment, en els tractaments superficials de **courejat alcalí cianurat**, una de les tècniques més eficients per a l'eliminació del cianur és l'oxidació amb hipoclorit sòdic. En l'apartat 2.4.3, al explicar el procés i les seves reaccions, s'ha vist que el coure precipita en forma de hidròxid ( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ), per tant s'incorpora als llots de depuració.

El nostre projecte proposa:

**recuperar el coure per via catòdica i destruir el cianur per via anòdica,**  
continguts en l'aigua de rentat de l'última etapa.

A continuació s'expliquen breument els **punts bàsics** del procés alternatiu plantejat en aquest projecte.

#### 3.4.1 Composició i característiques bany galvànic

|                  |                          |                 |  |
|------------------|--------------------------|-----------------|--|
| Cianur de coure  | CuCN                     | 22,5 g / l      | conté el metall a dipositar              |
| Cianur sòdic     | NaCN                     | 34,0 g / l      | per formar els complexos de coure-cianur |
| Carbonat sòdic   | $\text{Na}_2\text{CO}_3$ | 15,0 g / l      | augmentar la conductivitat del bany      |
| Hidròxid de sodi | NaOH                     |                 | formació del medi alcalí                 |
| control de pH    |                          | 12-12,6         |  |
| Temperatura      |                          | ambient 25-35°C |  |

#### 3.4.2 Paràmetres del procés

|   |   |
|---|---|
| Concentració mitjana de la cubeta ECO     | 50 % de la concentració del bany                                  |
| Règim de treball                          | 4 tambors/hora  |
| Arrossegament                             | 0,25 a 1,5 l/tambor   |
| Raó de dilució $Q = q \cdot \sqrt[3]{Rd}$ | 10.000 ( $Q = 1,5 \cdot 4 \cdot \sqrt[3]{10000} = 129,27$ l/hora) |
| Cabal del rentat a contracorrent          | 130 l/hora  |

Aigua Residual:

|                                     |                 |                 |          |
|-------------------------------------|-----------------|-----------------|----------|
| <b>concentració inicial Cianurs</b> | <b>567 mg/l</b> | límit abocament | 0,5 mg/l |
| <b>concentració inicial Coure</b>   | <b>368 mg/l</b> | límit abocament | 0,2 mg/l |
| pH                                  | 12,5            | límit abocament | 9,5      |

(Normativa Agència Catalana de l'Aigua. Taula 2)

|   |                                     |
|---|-------------------------------------|
| Volum de la cubeta de recuperació                 | 650 l                               |
| Temps de residència aigua de rentat               | 5 hores                             |
| Tipus d'operació                                  | contínua durant l'horari de treball |
| Densitat de la corrent ( $\text{A}/\text{cm}^2$ ) | 10 a 20 $\text{mA}/\text{cm}^2$     |



Intensitat (A)

a determinar per càlcul

Un cop coneguda la intensitat necessària, es podrà calcular la potència i els requeriments de la instal·lació fotovoltaica.

### 3.4.3 Circulació de l'aigua de rentat

L'aigua que surt de l'última cubeta de rentat, s'introduirà en la cubeta de recuperació on tindrà lloc l'electròlisi, la qual tindrà un volum suficient per garantir un temps de residència elevat i així afavorir la màxima recuperació del metall. L'entrada de l'aigua serà per la part inferior i la sortida per la part superior de la cubeta, a fi de generar el moviment del líquid i per tant millorar el seu contacte amb els elèctrodes.

### 3.4.4 L'electròlisi

L'elèctrode negatiu, **Càtode**, serà del mateix tipus que el metall que es vol recuperar i en forma de malla per oferir la màxima superfície de contacte. En aquest cas serà **malla de coure (Cu)** que, quan quedi reomplerta de metall recuperat podrà retirar-se i **valoritzar-se**, ja que la qualitat del seu metall serà pràcticament del 100%.

L'elèctrode positiu, **Ànode**, serà de **grafit**, material inert amb una molt bona conductivitat elèctrica, en forma de diverses làmines per oferir també la màxima superfície de contacte. En el cas de l'ànode no està prevista cap deposició de material i per tant no caldrà substituir-lo. **El cianur s'oxidarà** i es descompondrà en CO<sub>2</sub> i nitrogen.

Experimentalment (Dutra et al, 2008) s'ha determinat que la millor eficiència es dóna amb un temps d'electròlisi llarg (5 hores), una densitat de corrent baixa (10-20 mA/cm<sup>2</sup>, que minimitza les possibles reaccions del hidrogen H<sub>2</sub>) i la màxima superfície de contacte del càtode (la malla és més efectiva que la placa) Fig. 25.

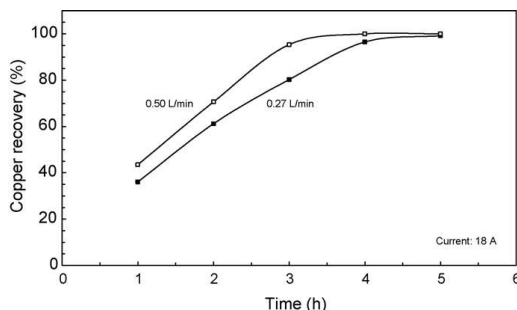


Table 3  
Influence of cell current after a 5-h electrolysis with stainless steel mesh cathodes and a solution flow rate of 0.27 L/min, at 50°C, on the cyanide oxidation

| Current (A)                    | Total cyanide removal (%) |
|--------------------------------|---------------------------|
| 14                             | 98,8                      |
| 16                             | 98,3                      |
| 18                             | 99,7                      |
| 18 (Industrial bleed solution) | 99,5                      |

Fig. 25 Font: A.J.B. Dutra et al. / Journal of Hazardous Materials 152 (2008) 648–655

Per a realitzar un procés electrolític es necessita corrent elèctric continu. El voltatge pot tenir un rang comprès entre 1-6 Volts i la intensitat de l'ordre del centenar d'Ampers.

Aquest projecte proposa proporcionar l'electricitat al procés d'electròlisi mitjançant una **instal·lació d'energia solar fotovoltaica**. Serà necessari un regulador que converteixi el voltatge i la intensitat subministrades per les plaques en corrent continu, als valors que es necessitin per a l'electròlisi.

### 3.4.5 Les plaques fotovoltaïques

Les plaques fotovoltaïques són les encarregades de subministrar aquest corrent continu, per tant, s'han de dimensionar tenint en compte les característiques **d'insolació anual de la zona de Girona**. Disposaran de bateries suficients per preveure les incidències de dies núvols o plujosos en què la placa fotovoltaica no pot donar bon rendiment.

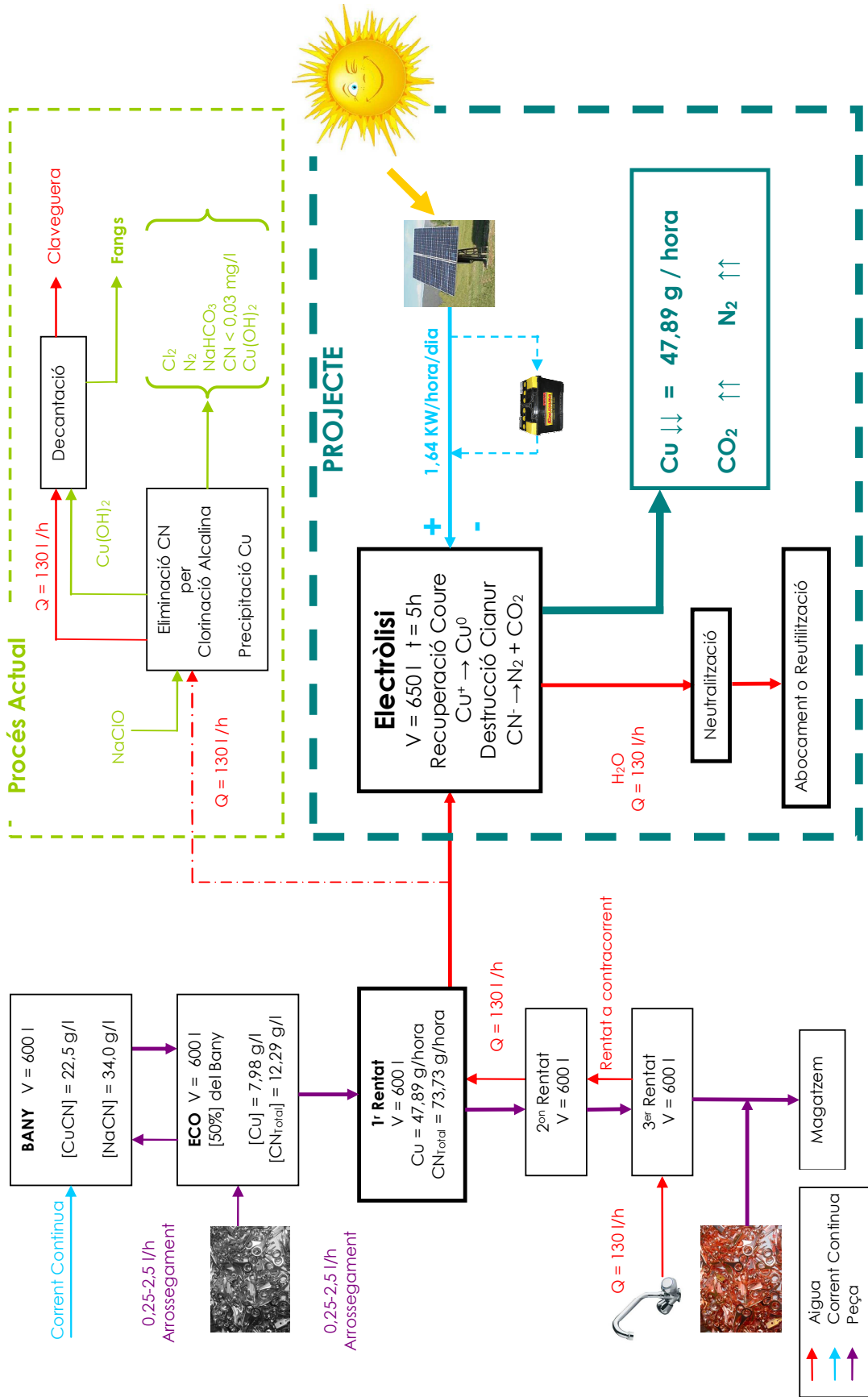
La instal·lació preveu l'equipament necessari per un bon règim de treball de la placa. Els càlculs es fan amb el supòsit més desfavorable, que és la insolació mitjana del mes de desembre. Possiblement hi haurà un excedent d'energia (estiu, caps de setmana o vacances en què l'empresa no treballa, etc.) que pot comercialitzar-se o bé destinar-se a altres usos dins de la mateixa empresa. En tot cas aquest excedent representa un ingrés o un estalvi.

### 3.4.6 Diagrama de Flux

El diagrama de flux mostra:

- un bloc amb el recorregut de les peces i de l'aigua de rentat a contracorrent
- un bloc -emmarcat en color **verd**- amb el procediment que actualment es fa servir per a la depuració de l'aigua
- un bloc -emmarcat en color **blau**- en el qual es descriu el procediment que proposem.

# Diagrama de Flux Recuperació Metalls Indústria Galvànica



### 3.5 Càlculs operatius

| Composició del bany: |                                 |  | Pes Molecular   | Pes Atòmic       |
|----------------------|---------------------------------|--|---|------------------|
| Cianur de coure      | CuCN                            | 22,5 g/l                                       | 89,5  | Cu 63,5 // CN 26 |
| Cianur sòdic         | NaCN                            | 34,0 g/l                                       | 49,0  | Na 23 // CN 26   |
| Carbonat sòdic       | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 15,0 g/l                                       | No intervé en el procés, només millora la conductivitat |                  |
| Hidròxid de sodi     | NaOH                            | No intervé en el procés. Manteniment pH alcalí |   |                  |

Taula. 3 Font: Elaboració pròpia

| Dades operatives                                      |               |  |                       |                  |                       |
|---|---------------|--|-----------------------|------------------|-----------------------|
| Tambors - hora  |               | 4 tambors  |                       |                  |                       |
| Cabal aigua rentat                                    |               | 130 l/hora   |                       |                  |                       |
| Concentració cubeta estanca <b>ECO</b>                |               | 50 % concentració del bany tractament  |                       |                  |                       |
| Arrossegament Bany<br>↔<br>cubeta ECO                 |               | grams / hora (1 hora - 4 tambors)  |                       |                  |                       |
|   |               | CuCN   | NaCN                  |                  |                       |
| Arrossegament mínim                                   | 0,25 l/tambor | 22,5 g/h   | 34,0 g/h              |                  |                       |
| Arrossegament màxim                                   | 1,5 l/tambor  | 135,0 g/h  | 204,0 g/h             |                  |                       |
| Arrossegament 1a. cubeta rentat<br>↔<br>sortida aigua |               | grams/hora (1 hora - 4 tambors)  |                       |                  |                       |
|   |               | CuCN   | NaCN                  | Cu <sup>+</sup>  | CN <sup>-</sup> Total |
| Arrossegament mínim                                   | 0,25 l/tambor | 11,25 g/h  | 17,00 g/h             | 7,98 g/h         | 12,29 g/h             |
| Arrossegament màxim                                   | 1,5 l/tambor  | 67,50 g/h  | 102,00 g/h            | <b>47,89 g/h</b> | <b>73,73 g/h</b>      |
| Concentració cubeta estanca ECO<br>(50 % del bany)    |               | Concentració 1a. cubeta rentat<br>(arrossegament 1,5l -- 4 tambors/hora --<br>cabal 130 l/h) |                       |                  |                       |
| CuCN  |               |  |                       |                  |                       |
| Coure (g/l)   |               | <b>7,98</b>  | Coure (g/l)           |                  | <b>0,368</b>          |
| CN <sup>-</sup> (g/l)                                 |               | 3,27   |                       |                  |                       |
| NaCN  |               |  |                       |                  |                       |
| CN <sup>-</sup> (g/l)                                 |               | 9,02   |                       |                  |                       |
| Total CN <sup>-</sup> (g/l)                           |               | <b>12,29</b>   | CN <sup>-</sup> (g/l) |                  | <b>0,567</b>          |

Taula. 4 Font: Elaboració pròpia

En els càlculs anteriors no es tenen en compte el carbonat sòdic (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), ni l'hidròxid sòdic (NaOH) ni el ió sodi (Na<sup>+</sup>). El potencial de reducció de Na<sup>+</sup> és de -2,71 V, netament superior

al de  $\text{Cu}^+$  que és de +0,34 V, per tant, en el càtode es reduiran tots els compostos abans que pugui començar qualsevol reacció amb el  $\text{Na}^+$ ; aquesta reacció només podria començar a potencials més alts que el de treball (<3 Volts) i a més, el Na és tan reactiu que immediatament reaccionaria amb  $\text{H}_2\text{O}$  per convertir-se de nou en hidròxid sòdic ( $\text{NaOH}$ ). Pot haver-hi un increment de pH que no perjudica les reaccions.

Pel que fa referència al carbonat sòdic ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), el grup carbònic ( $\text{CO}_3$ )<sup>-2</sup>, pot dissociar-se en diòxid de carboni ( $\text{CO}_2$ ) i aigua, però tampoc intervé en els càlculs de la intensitat necessària per les reaccions d'electròlisi.

### 3.5.1 Electròlisi – Equacions

La intensitat de corrent és igual al càtode i a l'ànode.

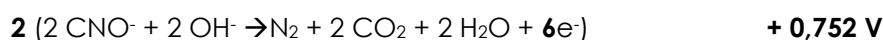
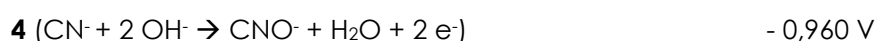
En la descomposició del complex tenim 1 mol de  $\text{Cu}^+$  i 4 mols de  $\text{CN}^-$ . Per tant s'han d'igualar les reaccions de l'ànode i del càtode per aquests 4 mols de  $\text{CN}^-$ . Un cop igualades, tindrem el número d'electrons necessaris. Amb aquesta dada pot calcular-se la intensitat necessària.

#### Càtode:



Total d'electrons: **12 e<sup>-</sup>** recuperem **1 mol de Cu<sup>+</sup>**

#### Ànode:



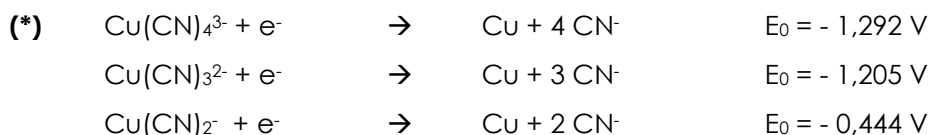
Total d'electrons: **12 e<sup>-</sup>** per eliminar **4 mols de CN<sup>-</sup>**

Voltatge de la reacció:  $E = E_C - E_A$  (Eq. 3 de la pag. 31)

$$E = (-1,292) - (+0,752) = -2,042 \text{ V (els valors màxims)}$$

Falta afegir el valor de la sobretensió  $\eta$ , que es determina experimentalment, ja que pot variar en funció de la concentració (equació de Nernst, Eq.1 i Eq. 2 de la pag. 31).

(\*) Hi ha 3 possibles complexos de  $\text{CN}^-$ , cada un d'ells amb diferent potencial. Pels càlculs del potencial i de la Intensitat, escollim el més alt, per garantir que podem reduir els 3 tipus. Depenent de les proporcions dels 3 tipus de complexos el voltatge i la intensitat pot variar.



Aplicant la formula de Faraday (Eq. 8 pag 32) tenim el valor de la intensitat total necessària.

$$I = \frac{m_{\text{Cu}} \cdot 12 \text{ electrons} \cdot F}{P_a \cdot t} = \frac{47,89 \text{ gr} \cdot 12 \text{ electrons} \cdot 96500}{63,5 \cdot 5 \text{ h} \cdot 3600 \text{ s}} = 48,52 \text{ A}$$

(Pes atòmic Cu = 63,5 Pes atòmic grup CN = 26)

### 3.5.2 Resultat dels càlculs del sistema d'electròlisi

| Arrossegament 1a. cubeta rentat ↔ sortida aigua           |                    |                       |
|---|--------------------|-----------------------|
| grams / hora (1 hora - 4 tambors)                         |                    |                       |
| Arrossegament   | Cu <sup>+</sup>    | CN <sup>-</sup> Total |
| Mínim   | 7,98               | 12,29                 |
| <b>Màxim</b>  | <b>47,89</b>       | <b>73,73</b>          |
| Temps electròlisi   | 5 hores (18.000 s) |                       |
| Intensitat <b>càtode</b> (Cu <sup>+</sup> ↔ 12 electrons) | 48,52 A            |                       |
| Eliminació cianur (càlcul)                                | 78,44 g (> 73,73g) |                       |
| <b>Intensitat Total</b>                                   | <b>48,52 A</b>     |                       |

Taula. 5 Font: Elaboració pròpia

Amb el màxim arrossegament (1,5 l/tambor) i un règim de treball de 4 tambors/h, per eliminar els cianurs (73,73 g/h) i recuperar el coure (47,89 g/h) es necessiten 48,52 A/h aplicats durant 5 hores (18.000 s). El voltatge serà de 3 Volts, i per tant **la potència necessària és 145,56 W/h.**

Aquesta dada de potència permet calcular la instal·lació fotovoltaica.

Nota addicional.- Per als càlculs s'han fet servir els valors de màxim arrossegament per preveure les condicions extremes de treball.

### 3.6 Càlcul plaques fotovoltaïques

En el capítol anterior s'ha calculat la potència necessària per al procés

**Potència necessària: 145,56 W/hora**

Per calcular les plaques necessàries, a més de la potència, s'han de tenir en compte diferents factors, que permetran determinar la seva quantitat, situació i inclinació.

Els **càlculs de potència** necessària per a l'electròlisi s'han fet amb les dades de les condicions màximes de treball (**màxim arrossegament**). Per contra, els càlculs de l'energia solar es fan amb les condicions **mínimes d'insolació**, que són les del mes de desembre.

#### 3.6.1 Procés de càlcul

La Generalitat de Catalunya ha elaborat l'Atlas de radiació solar de Catalunya (Any 2000), en el qual s'hi troben les diferents taules que es faran servir per els càlculs següents. Prenent com a base les dades de la zona de Girona (42,0° N 2,8° E, altitud 50 m), s'ha elaborat el gràfic 3, per determinar les millors condicions al llarg de l'any.

#### 3.6.2 Determinació dels nivells d'insolació anuals a la zona de Girona

Segons les taules de l'Atlas, els millors nivells d'insolació s'obtenen quan la placa solar està orientada al Sud (0°). La taula 6 dona els valors d'insolació, segons l'angle d'inclinació a la zona de Girona per una orientació Sud (0°), expressada en MJ/m<sup>2</sup> dia.

| Inclinació | RADIACIO SOLAR (MJ/M2DIA) |              |              |              |              |              |              |              |              |              |              |              | GIRONA a ORIENTACIO 0° (SUD) |              |              |              |
|------------|---------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|------------------------------|--------------|--------------|--------------|
|            | Gener                     | Febrer       | Març         | Abril        | Maig         | Juny         | Juliol       | Agost        | Setembre     | Octubre      | Novembre     | Desembre     | Annual                       | Promig       | Valor Max.   | Valor Min.   |
| 0 °        | 6,79                      | 9,52         | 13,48        | 17,77        | 21,12        | 22,64        | 21,91        | 19,07        | 14,98        | 10,71        | 7,40         | 5,39         | <b>14,30</b>                 | 14,23        | 22,64        | 5,39         |
| 5 °        | 7,72                      | 10,44        | 14,30        | 18,35        | 21,44        | 22,83        | 20,16        | 19,54        | 15,72        | 11,57        | 8,30         | 6,87         | <b>14,96</b>                 | 14,77        | 22,83        | 6,87         |
| 10 °       | 8,62                      | 11,30        | 15,04        | 18,86        | 21,64        | 22,87        | 23,28        | 19,90        | 16,37        | 12,37        | 9,16         | 7,75         | <b>15,53</b>                 | 15,60        | 23,28        | 7,75         |
| 15 °       | 9,46                      | 12,09        | 15,70        | 19,26        | 21,71        | 22,79        | 22,26        | 20,16        | 16,91        | 13,09        | 9,96         | 8,58         | <b>16,02</b>                 | 16,00        | 22,79        | 8,58         |
| 20 °       | 10,24                     | 12,80        | 16,26        | 19,53        | 21,64        | 22,56        | 22,11        | 20,32        | 15,36        | 13,73        | 10,71        | 9,36         | <b>16,40</b>                 | 16,22        | 22,56        | 9,36         |
| 25 °       | 10,96                     | 13,44        | 16,71        | 19,69        | 21,50        | 22,20        | 21,85        | 20,36        | 17,70        | 14,29        | 11,39        | 10,08        | <b>16,70</b>                 | 16,68        | 22,20        | 10,08        |
| 30 °       | 11,61                     | 14,00        | 17,07        | 19,73        | 21,24        | 21,79        | 21,51        | 20,28        | 17,94        | 14,76        | 11,99        | 10,74        | <b>16,90</b>                 | 16,89        | 21,79        | 10,74        |
| 35 °       | 12,19                     | 14,46        | 17,32        | 19,66        | 20,86        | 21,25        | 21,05        | 20,08        | 18,06        | 15,14        | 12,52        | 11,33        | <b>17,00</b>                 | 16,99        | 21,25        | 11,33        |
| 40 °       | 12,68                     | 14,84        | 17,47        | 19,46        | 20,35        | 20,59        | 20,46        | 19,76        | 18,08        | 15,43        | 12,97        | 11,84        | <b>17,00</b>                 | 16,99        | 20,59        | 11,84        |
| 45 °       | 13,10                     | 15,12        | 17,51        | 19,15        | 19,72        | 19,81        | 19,74        | 19,32        | 17,98        | 15,61        | 13,34        | 12,27        | <b>16,90</b>                 | 16,89        | 19,81        | 12,27        |
| 50 °       | 13,42                     | 15,30        | 17,43        | 18,72        | 18,98        | 18,91        | 18,92        | 18,76        | 17,78        | 15,70        | 13,62        | 12,63        | <b>16,69</b>                 | 16,68        | 18,98        | 12,63        |
| 55 °       | 13,66                     | 15,39        | 17,26        | 18,18        | 18,13        | 17,90        | 17,98        | 18,09        | 17,46        | 15,69        | 13,81        | 12,90        | <b>16,37</b>                 | 16,37        | 18,18        | 12,90        |
| 60 °       | <b>13,81</b>              | <b>15,37</b> | <b>16,97</b> | <b>17,53</b> | <b>17,17</b> | <b>16,81</b> | <b>16,94</b> | <b>17,32</b> | <b>17,04</b> | <b>15,59</b> | <b>13,91</b> | <b>13,08</b> | <b>15,96</b>                 | 15,96        | 17,53        | 13,08        |
| 65 °       | 13,87                     | 15,26        | 16,58        | 16,78        | 16,15        | 15,72        | 15,90        | 16,45        | 16,52        | 15,38        | 13,92        | 13,18        | <b>15,47</b>                 | 15,48        | 16,78        | 13,18        |
| 70 °       | 13,83                     | 15,05        | 16,09        | 15,93        | 15,10        | 14,54        | 14,77        | 15,48        | 15,90        | 15,08        | 13,83        | 13,19        | <b>14,90</b>                 | 14,90        | 16,09        | 13,19        |
| 75 °       | 13,71                     | 14,75        | 15,50        | 14,99        | 13,96        | 13,29        | 13,57        | 14,49        | 15,18        | 14,68        | 13,66        | 13,11        | <b>14,24</b>                 | 14,24        | 15,50        | 13,11        |
| 80 °       | 13,49                     | 14,35        | 14,82        | 13,98        | 12,75        | 11,97        | 12,30        | 13,42        | 14,38        | 14,19        | 13,40        | 12,94        | <b>13,49</b>                 | 13,50        | 14,82        | 11,97        |
| 85 °       | 13,19                     | 13,86        | 14,05        | 12,92        | 11,48        | 10,63        | 10,98        | 12,28        | 13,49        | 13,62        | 13,05        | 12,69        | <b>12,68</b>                 | 12,69        | 14,05        | 10,63        |
| 90 °       | 12,79                     | 13,29        | 13,20        | 11,80        | 10,16        | 9,37         | 9,70         | 11,08        | 12,53        | 12,96        | 12,62        | 12,35        | <b>11,81</b>                 | 11,82        | 13,29        | 9,37         |
| Promig     | <b>11,85</b>              | <b>13,72</b> | <b>15,93</b> | <b>17,49</b> | <b>18,16</b> | <b>18,34</b> | <b>18,18</b> | <b>17,69</b> | <b>16,28</b> | <b>14,19</b> | <b>12,08</b> | <b>11,07</b> | <b>15,44</b>                 | <b>15,42</b> | <b>19,21</b> | <b>10,75</b> |
| Valor Max. | <b>13,87</b>              | <b>15,39</b> | <b>17,51</b> | <b>19,73</b> | <b>21,71</b> | <b>22,87</b> | <b>23,28</b> | <b>20,36</b> | <b>18,08</b> | <b>15,70</b> | <b>13,92</b> | <b>13,19</b> | <b>17,00</b>                 | <b>16,99</b> | <b>23,28</b> | <b>13,19</b> |
| Malor Min. | <b>6,79</b>               | <b>9,52</b>  | <b>13,20</b> | <b>11,80</b> | <b>10,16</b> | <b>9,37</b>  | <b>9,70</b>  | <b>11,08</b> | <b>12,53</b> | <b>10,71</b> | <b>7,40</b>  | <b>5,39</b>  | <b>11,81</b>                 | <b>11,82</b> | <b>13,29</b> | <b>5,39</b>  |

Taula.6

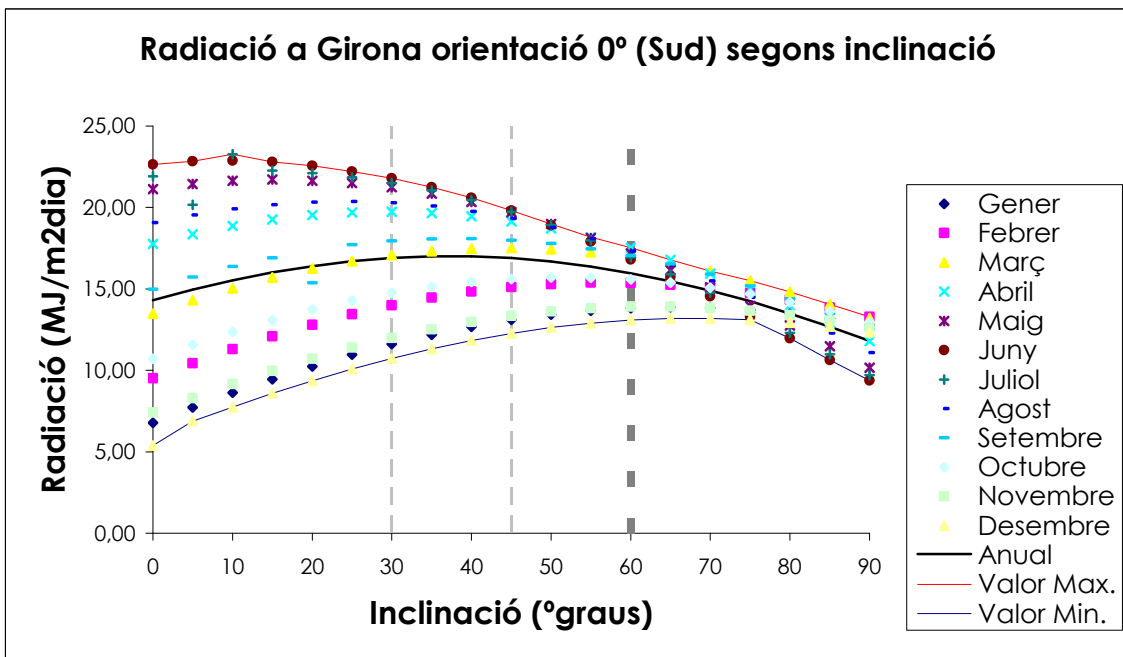
Font: ATLES DE RADIACIÓ SOLAR A CATALUNYA, Institut Català d'Energia (ICAEN)

Generalitat de Catalunya(2000)

Amb les dades d'aquesta taula s'ha construït el gràfic 3 dels valors màxim, mínim i mitjana al llarg de l'any. L'empresa treballa tot l'any, per tant s'ha de buscar una franja de radiació solar que no tingui variacions pronunciades en funció de l'època de l'any.

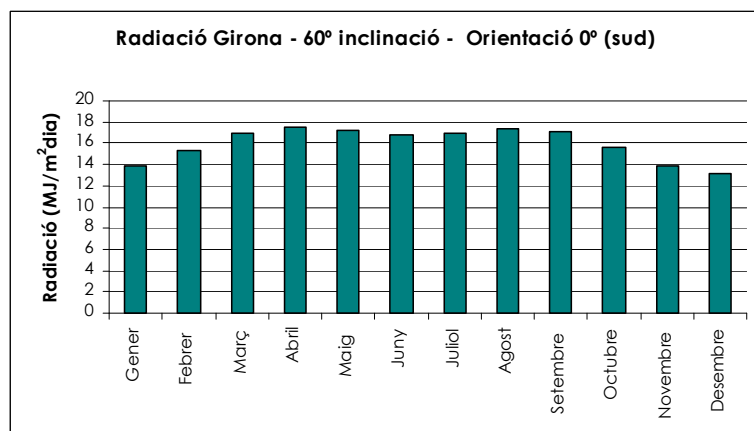
El gràfic 3 mostra que la **inclinació més favorable és 60°**, ja que malgrat que el valor màxim és relativament petit (17,53 MJ/m<sup>2</sup>dia el mes d'abril), el valor mínim és alt (13,08 MJ/m<sup>2</sup>dia, el mes de desembre).

Altres inclinacions, com per exemple 10°, són molt favorables a l'època estival i molt poc favorables a l'època hivernal (23,28 - 7,75 MJ/m<sup>2</sup>dia).



Gràfic. 3 Font: Elaboració pròpia, segons dades de l'Atlas d'Insolació Solar de Catalunya

El gràfic 4 mostra el perfil anual corresponent a la inclinació de 60°, els valors d'insolació estaran compresos entre 13,08 MJ/m<sup>2</sup>dia el mes de desembre i 17,53 MJ/m<sup>2</sup>dia el mes d'abril.



Gràfic.4 Font: Elaboració pròpia, segons dades de l'Atlas d'Insolació Solar de Catalunya



### 3.6.3 Càlcul del consum mensual necessari

Consum necessari: 145,56 W/hora  
 8 hores jornada laboral 1.164 W/hora/dia = 1,164 KW/hora/dia

La taula 7 calcula el consum mensual necessari, tenint en compte l'horari laboral de l'empresa:

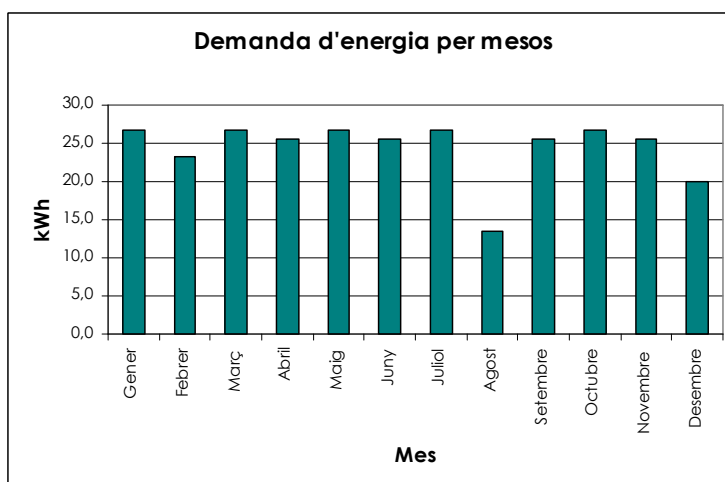
- 40 hores setmanals
- jornada de dilluns a divendres
- vacances durant el mes d'agost i per Nadal

| Mes                  | Màxima demanda diària (Wh/dia) | Factor correctiu mensual | Demanda diària real (Wh/dia) | Utilització mensual (dies/mes) | Demanda energètica mensual (kWh/mes) |
|----------------------|--------------------------------|--------------------------|------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|
| Gener                | 1.164                          | 1,00                     | 1.164                        | 23                             | 26,8                                 |
| Febrer               | 1.164                          | 1,00                     | 1.164                        | 20                             | 23,3                                 |
| Març                 | 1.164                          | 1,00                     | 1.164                        | 23                             | 26,8                                 |
| Abril                | 1.164                          | 1,00                     | 1.164                        | 22                             | 25,6                                 |
| Maig                 | 1.164                          | 1,00                     | 1.164                        | 23                             | 26,8                                 |
| Juny                 | 1.164                          | 1,00                     | 1.164                        | 22                             | 25,6                                 |
| Juliol               | 1.164                          | 1,00                     | 1.164                        | 23                             | 26,8                                 |
| Agost                | 1.164                          | 0,50                     | 1.164                        | 12                             | 13,4                                 |
| Setembre             | 1.164                          | 1,00                     | 1.164                        | 22                             | 25,6                                 |
| Octubre              | 1.164                          | 1,00                     | 1.164                        | 23                             | 26,8                                 |
| Novembre             | 1.164                          | 1,00                     | 1.164                        | 22                             | 25,6                                 |
| Desembre             | 1.164                          | 0,75                     | 1.164                        | 17                             | 20,1                                 |
| <b>Mitjana anual</b> |                                |                          | 1.164                        | 21                             | 24,4                                 |

Taula.7 Font: Elaboració Pròpia

La demanda diària de consum (1.164 W/hora/dia = 1,164 KW/hora/dia) servirà per al càlcul de les plaques solars necessàries i la demanda energètica mensual permetrà calcular l'excedent d'energia.

La demanda energètica mensual està representada en el gràfic 5.



Gràfic.5 Font: Elaboració pròpia

### 3.6.4 Relació entre insolació i potència. Càlcul producció / Demanda

El càlcul per determinar la quantitat de plaques necessàries es fa amb el valor real de l'hora solar pic (HSP) del mes de desembre, i les dades de consum mensual calculats en la Taula 8

|   |                            |
|---|----------------------------|
| Potència unitària mòduls solars   | 125 Wp                     |
| Rendiment de les plaques solars<br>(dades facilitades per el fabricant) | 75 % del seu valor nominal |
| Hora solar pic real de desembre   | 2,73 h.s.p./dia.           |
| Demanda diària d'electricitat   | 1.164 Wh/dia               |

$$\frac{1.164 \text{ Wh / dia}}{2,73 \text{ h.s.p. / dia} \times 125 \text{ Wp}} = 3,41 \text{ mòduls} \rightarrow 4 \text{ mòduls}$$

$$\text{Potència instal·lació} \quad 4 \text{ mòduls} \times 125 \text{ Wp} = 0,50 \text{ KWp}$$

La Taula 8 resumeix les dades obtingudes a taules, o calculades anteriorment, i les relaciona entre elles per poder determinar si aquest càlcul de quatre (4) plaques solars és correcte o bé es poden tenir mancances de potència.

1. Mesos de l'any
2. De la Taula 6 s'obtenen els valors d'insolació, per les condicions que s'han fixat prèviament (Girona, orientació Sud, inclinació 0°), expressat en MJ/m² dia
3. Aquest valor s'ha de transformar a unitats de potència - superfície Wh/m²dia. Per tant es divideix per la constant de transformació( 3600kJ=1MWh)
4. L'**hora solar pic** (HSP) és una unitat que mesura la irradiació solar i es defineix com el temps, en hores, d'una hipotètica irradiació solar constant de 1000 W/m². Té en compte les hores diàries d'insolació, que varien al llarg de l'any (variació estacional)
5. Producció màxima diària bruta és el producte de l'hora pic solar per la potència de la instal·lació
6. Producció màxima mensual bruta, en funció dels dies que té el mes
7. Rendiment placa 75%, aplica la correcció de rendiment, segons les especificacions del fabricant
8. Producció màxima mensual **neta**, amb el factor de correcció aplicat
9. Demanda real mensual neta, calculada en funció dels dies treballats aquell mes

10. Potència sobrant és l'excedent d'energia, inclosa la del cap de setmana o dies que l'empresa estigui tancada, que s'emmagatzemarà en bateries com a reserva per als dies que la insolació no sigui suficient (dies núvols o plujosos)

| Mes                  | INSOLACIO                     |                               | PRODUCCIONS BRUTES (MÒDULS)    |  |   | PRODUCCIONS NETES                    |  | DEMANDA                                | RESERVA                                  |
|----------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|--|---|--------------------------------------|--|--|--|
|                      | Radiació a 60°<br>(MJ/m2.dia) | Radiació a 60°<br>(Wh/m2.dia) | Hora solar pic<br>(h.s.p./dia) | Producció màxima diària bruta<br>(kWh/dia) | Producció màxima mensual bruta<br>(kWh/mes) | Rendiment placa 75 %<br>(h.s.p./dia) | Producció màxima mensual neta<br>(kWh/mes) | Demanda real mensual neta<br>(kWh/mes) | Potència sobrant per vendre<br>(kWh/mes) |
| Gener                | 13,81                         | 3.836                         | 3,84                           | 1,92                                       | 59,46                                       | 2,88                                 | 44,59                                      | 26,8                                   | 17,81                                    |
| Febrer               | 15,37                         | 4.269                         | 4,27                           | 2,13                                       | 59,77                                       | 3,20                                 | 44,83                                      | 23,3                                   | 21,54                                    |
| Març                 | 16,97                         | 4.714                         | 4,71                           | 2,36                                       | 73,07                                       | 3,54                                 | 54,80                                      | 26,8                                   | 28,02                                    |
| Abril                | 17,53                         | 4.869                         | 4,87                           | 2,43                                       | 73,04                                       | 3,65                                 | 54,78                                      | 25,6                                   | 29,16                                    |
| Maig                 | 17,17                         | 4.769                         | 4,77                           | 2,38                                       | 73,93                                       | 3,58                                 | 55,44                                      | 26,8                                   | 28,66                                    |
| Juny                 | 16,81                         | 4.669                         | 4,67                           | 2,33                                       | 70,04                                       | 3,50                                 | 52,53                                      | 25,6                                   | 26,91                                    |
| Juliol               | 16,94                         | 4.706                         | 4,71                           | 2,35                                       | 72,94                                       | 3,53                                 | 54,70                                      | 26,8                                   | 27,92                                    |
| Agost                | 17,32                         | 4.811                         | 4,81                           | 2,41                                       | 74,57                                       | 3,61                                 | 55,93                                      | 13,4                                   | 42,54                                    |
| Setembre             | 17,04                         | 4.733                         | 4,73                           | 2,37                                       | 71,00                                       | 3,55                                 | 53,25                                      | 25,6                                   | 27,63                                    |
| Octubre              | 15,59                         | 4.331                         | 4,33                           | 2,17                                       | 67,12                                       | 3,25                                 | 50,34                                      | 26,8                                   | 23,56                                    |
| Novembre             | 13,91                         | 3.864                         | 3,86                           | 1,93                                       | 57,96                                       | 2,90                                 | 43,47                                      | 25,6                                   | 17,85                                    |
| Desembre             | 13,08                         | 3.633                         | 3,63                           | 1,82                                       | 56,32                                       | <b>2,73</b>                          | 42,24                                      | 20,1                                   | 22,15                                    |
| <b>Anual-mitjana</b> | <b>15,96</b>                  | <b>4.433,80</b>               | <b>4,43</b>                    | <b>2,22</b>                                | <b>67,43</b>                                | <b>3,33</b>                          | <b>50,58</b>                               | <b>24,4</b>                            | <b>26,15</b>                             |

Taula. 8 Font: Elaboració pròpia

### 3.6.5 Càlcul de la capacitat de les bateries

Les bateries substituiran les plaques solars els dies que l'eficiència solar sigui baixa (dies núvols o plujosos). D'acord amb la meteorologia pròpia de la zona de Girona s'ha fet el càlcul per unes condicions de 3 dies sencers i seguits de cel molt cobert.

S'ha tingut en compte que la insolació solar, durant el dia, pràcticament no baixa mai a zero; en funció de la densitat de la capa de núvols, l'atmosfera reté i filtra una part de la radiació directa però sempre queda la difusa (gràfic d'insolació diària de Girona, Annex D).

|                        |       |        |
|------------------------|-------|--------|
| Energia necessària     | 1.164 | Wh/dia |
| Dies autonomia         | 3     | dies   |
| Voltatge               | 6     | V      |
| Profunditat descàrrega | 0,8   |        |
| Capacitat              | 728   | Ah     |

Aplicant la següent fórmula:

$$\text{Capacitat (Ah)} = \frac{(\text{Energia necessària (Wh/dia)} * \text{dies autonomia})}{(\text{Voltatge (V)} * \text{Profunditat (\%)})}$$

|                                |                       |
|--------------------------------|-----------------------|
| <b>Capacitat bateria (A/h)</b> | <b>Nº Bateries</b>    |
| <b>280</b>                     | <b>2,59926177 → 3</b> |

Segons les especificacions tècniques del fabricant, es necessiten **3 bateries** (Annex F)

### 3.7 Resum dels paràmetres i càlculs del projecte

#### 3.7.1 Empresa

PIME situada a la rodalia de Girona

Indústria galvànica de tractament de superfícies, diferents línies de tractament

Torns de treball de 8 hores diàries (40 setmanals)

Vacances durant els mesos d'agost i desembre

Té implantades mesures correctores de Bones Pràctiques Ambientals

#### 3.7.2 Procés actual

Tractament de deposició de coure amb la tècnica de cianur en medi alcalí

Composició del bany :

|                     |                                 |  |
|---------------------|---------------------------------|--|
| Cianur de coure     | CuCN                            | 22,5 g/l                               |
| Cianur sòdic        | NaCN                            | 34,0 g/l                               |
| Carbonat sòdic      | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 15,0 g/l                               |
| Hidròxid de sodi    | NaOH                            |  |
| pH:                 |                                 | 12-12,6                                |
| Ànode               |                                 | Cu en forma de barres cilíndriques     |
| Càtode              |                                 | les peces a tractar, dins de un tambor |
| Temperatura ambient |                                 | 25-35°C                                |
| Densitat de corrent |                                 | 10-20 mA/cm <sup>2</sup>               |

Etapa final rentat peces:

|  |  |
|--|--|
| Cubeta estanca ECO                       | (concentració 50 % de la del bany)     |
| Triple rentat en cascada a contracorrent |  |
| Arrossegament                            | 0,25 a 1,5 l/tambor (depèn de la peça) |
| Raó de dilució                           | 10.000                                 |
| Cabal entrada aigua                      | 130 l/hora                             |
| Règim de treball                         | 4 tambors hora                         |
| Pèrdua per arrossegament                 |  |

**Coure 47,89 g/hora**

**Cianur 73,73 g/hora**

Tractament aigua residual

Cianurs eliminació per clorinació alcalina

Coure depuració fisicoquímica de l'empresa → fangs

### 3.7.3 Projecte alternatiu proposat

#### Electròlisi

|                           |                                     |
|---------------------------|-------------------------------------|
| <b>Recuperació coure</b>  | <b>47,89 g/hora // 96,45 Kg/any</b> |
| <b>Destrucció cianur</b>  | <b>73,73 g/hora</b>                 |
| Temps electròlisi         | 5 hores (18.000 s)                  |
| Concentracions de sortida |                                     |
| Coure                     | ≤ 0,2 ppm (normativa ACA)           |
| Cianur                    | ≤ 0,5 ppm (normativa ACA)           |
| Volum cubeta electròlisi  | 650 l (per un cabal de 130 l/hora)  |
| Intensitat                | 48,52 A/hora                        |
| Voltatge                  | ≤ 3 Volts                           |
| Potència                  | 145,56 W/hora // 1.164 Wh/dia       |

#### Instal·lació fotovoltaica

|                              |                              |
|------------------------------|------------------------------|
| Plaques solars               | 4 mòduls                     |
| Potència nominal             | 0,50 kWp                     |
| Orientació plaques           | Sud (0°)                     |
| Inclinació plaques           | 60° (igual durant tot l'any) |
| Producció mensual neta       | 50,58 kWh/mes (mitjana)      |
| Demanda real mensual         | 24,4 kWh/mes (mitjana)       |
| Excedent (reserva, bateries) | 26,15 kWh/mes (mitjana)      |
| Bateries                     | 3 unitats                    |

## 4 COMPARATIU COSTOS DELS SISTEMES

### 4.1 Econòmic

#### Avaluació econòmica de la instal·lació

En aquest projecte s'han avaluat els marges d'explotació resultants de la instal·lació d'un sistema de recuperació de metalls de les aigües residuals, amb electròlisi, que utilitza com a font d'energia plaques solars fotovoltaïques.

S'han tingut en compte les següents variables en el compte d'explotació:

#### Beneficis fixos o punts positius

- Estalvi econòmic en tractament de residus

| Tractament de fangs a depuradora - anual |                 |              |
|--|-----------------|--------------|
| Cost de depositar fang + transport       | 27.600,00       | €            |
| Tones fang                               | 88,88           | Tm           |
| Cost unitari                             | 310,53          | €/Tm         |
|  |                 |              |
| Estalvi fangs                            | 15,00           | %            |
| <b>Estalvi cost tractament fangs</b>     | <b>4.140,00</b> | <b>€/any</b> |

- Estalvi econòmic per recuperació - valorització de metalls

| Valor recuperació Cu        |               |               |
|-----------------------------|---------------|---------------|
| Recuperació Cu / dia        | 383,13        | g/dia         |
| Recuperació Cu / any        | 96.452,19     | g/any         |
|                             | <b>96,45</b>  | <b>Kg/any</b> |
|                             |               |               |
| Preu Cu (mercat Londres)    | 3,70          | €/kg          |
|                             |               |               |
| <b>Valor recuperació Cu</b> | <b>356,49</b> | <b>€/Any</b>  |

- Estalvi econòmic en compra de productes químics destinats a la depuració de les aigües residuals. El valor estimat d'aquest estalvi és de 225,00 €/any

#### Costos generals de la instal·lació

- Costos associats al manteniment de la instal·lació
  - Revisió del sistema fotovoltaic i bateries, (5% del cost d'instal·lació)

Tal com s'ha explicat anteriorment, les instal·lacions solars poden estar connectades a xarxa o bé poden gestionar-se de forma autònoma amb bateries.

Amb aquestes variables fixes, s'han avaluat tres possibles escenaris. Enumerats, d'ara endavant, cas 1, cas 2 i cas 3.

S'ha tingut en compte per a realitzar els balanços una deducció fiscal d'un 4% (inversió ambiental per a l'empresa). També s'ha estimat una inflació amb IPC del 2% anual i un 25% d'impostos de societat.

No s'han tingut en compte els costos d'instal·lació de la cubeta d'electròlisi. Aquest cost s'hauria de comparar amb el cost d'instal·lació dels diferents processos alternatius descrits en l'apartat 2.1.5.

Càlculs sense IVA. L'empresa pot desgravar l'IVA, per tant en els següents càlculs no es té en compte.

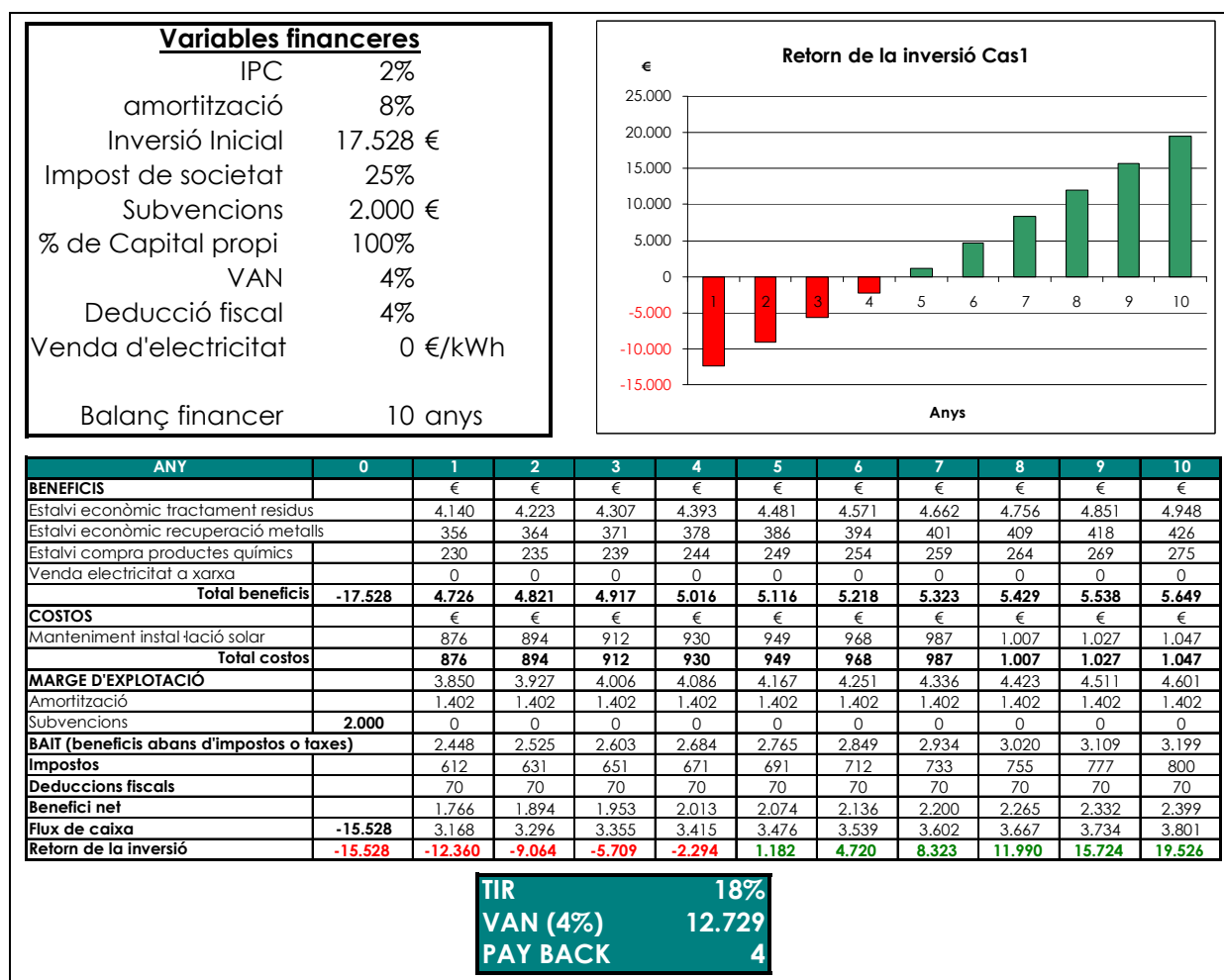
En l'Annex H es presenten els diferents pressupostos que s'han realitzat per calcular la inversió inicial.

**Cas 1: Instal·lació electroquímica**  
**+ Plaques solars funcionant a nivell autònom**

Cal tenir en compte que en el Cas 1 (regim de funcionament autònom), es pot optar a una **subvenció per a instal·lacions solars** que concedeix anualment l'ICAEN:

- 40 % del preu màxim de referència (10 €/Wp)

Aquest projecte té una potència instal·lada de 0,50 KWp, per tant, el valor de la subvenció concedida és de 2.000 €



Taula: 9 Font: elaboració pròpia



**Cas 2: Instal·lació electroquímica**  
**+ Plaques solars funcionant a nivell autònom**  
**+ Venda electricitat sobrant**

Les plaques solars necessàries estan sobredimensionades, per tant, hi pot haver un excedent d'electricitat durant els caps de setmana i els dies festius.

El Cas 2 contempla els costos i beneficis d'inserir i vendre a la xarxa l'excedent d'electricitat que el sistema de depuració no necessita.

Aproximadament s'estima que la producció potencial sobrant és de 314 kWh/any, el 50% es destina a la càrrega de les bateries i el 50% sobrant es pot inserir a la xarxa.

El preu de venda de l'electricitat s'ha realitzat segons decret 1578/2008, que compta amb un preu de venda de 0.34€/kWh per a instal·lacions inferiors a 20 kW, que seria el cas d'aquest projecte.

| <b>Variables financeres</b> |              |
|-----------------------------|--------------|
| IPC                         | 2%           |
| amortització                | 8%           |
| Inversió Inicial            | 20.219 €     |
| Impost de societat          | 25%          |
| Subvencions                 | 0 €          |
| % de Capital propi          | 100%         |
| VAN                         | 4%           |
| Deducció fiscal             | 4%           |
| Venda d'electricitat        | 0,3400 €/kWh |
| Balanç financer             | 10 anys      |

**Retorn de la inversió Cas 2**

| ANY  | 0              | 1              | 2              | 3              | 4             | 5             | 6            | 7            | 8            | 9             | 10            |
|--|----------------|----------------|----------------|----------------|---------------|---------------|--------------|--------------|--------------|---------------|---------------|
| <b>BENEFICIS</b>                                 |                | €              | €              | €              | €             | €             | €            | €            | €            | €             | €             |
| Estalvi econòmic tractament residus              |                | 4.140          | 4.223          | 4.307          | 4.393         | 4.481         | 4.571        | 4.662        | 4.756        | 4.851         | 4.948         |
| Estalvi econòmic recuperació metalls             |                | 356            | 364            | 371            | 378           | 386           | 394          | 401          | 409          | 418           | 426           |
| Estalvi compra productes químics                 |                | 230            | 235            | 239            | 244           | 249           | 254          | 259          | 264          | 269           | 275           |
| Venda electricitat a xarxa (50% excedent)        |                | 53             | 54             | 55             | 57            | 58            | 59           | 60           | 61           | 62            | 64            |
| <b>Total beneficis</b>                           | <b>-20.219</b> | <b>4.780</b>   | <b>4.875</b>   | <b>4.973</b>   | <b>5.072</b>  | <b>5.174</b>  | <b>5.277</b> | <b>5.383</b> | <b>5.491</b> | <b>5.600</b>  | <b>5.712</b>  |
| <b>COSTOS</b>                                    |                | €              | €              | €              | €             | €             | €            | €            | €            | €             | €             |
| Manteniment instal·lació solar                   |                | 1.011          | 1.031          | 1.052          | 1.073         | 1.094         | 1.116        | 1.138        | 1.161        | 1.184         | 1.208         |
| <b>Total costos</b>                              |                | <b>1.011</b>   | <b>1.031</b>   | <b>1.052</b>   | <b>1.073</b>  | <b>1.094</b>  | <b>1.116</b> | <b>1.138</b> | <b>1.161</b> | <b>1.184</b>  | <b>1.208</b>  |
| <b>MARGE D'EXPLOTACIÓ</b>                        |                | 3.769          | 3.844          | 3.921          | 4.000         | 4.080         | 4.161        | 4.244        | 4.329        | 4.416         | 4.504         |
| Amortització                                     |                | 1.618          | 1.618          | 1.618          | 1.618         | 1.618         | 1.618        | 1.618        | 1.618        | 1.618         | 1.618         |
| Subvencions                                      | 0              | 0              | 0              | 0              | 0             | 0             | 0            | 0            | 0            | 0             | 0             |
| <b>BAIT (beneficis abans d'impostos o taxes)</b> |                | 2.151          | 2.227          | 2.304          | 2.382         | 2.462         | 2.544        | 2.627        | 2.712        | 2.798         | 2.887         |
| Impostos   |                | 538            | 557            | 576            | 596           | 616           | 636          | 657          | 678          | 700           | 722           |
| Deduccions fiscals                               |                | 81             | 81             | 81             | 81            | 81            | 81           | 81           | 81           | 81            | 81            |
| <b>Benefici net</b>                              |                | 1.533          | 1.670          | 1.728          | 1.787         | 1.847         | 1.908        | 1.970        | 2.034        | 2.099         | 2.165         |
| <b>Flux de caixa</b>                             | <b>-20.219</b> | <b>3.150</b>   | <b>3.288</b>   | <b>3.345</b>   | <b>3.404</b>  | <b>3.464</b>  | <b>3.525</b> | <b>3.588</b> | <b>3.651</b> | <b>3.716</b>  | <b>3.782</b>  |
| <b>Retorn de la inversió</b>                     | <b>-20.219</b> | <b>-17.069</b> | <b>-13.781</b> | <b>-10.436</b> | <b>-7.032</b> | <b>-3.568</b> | <b>-43</b>   | <b>3.545</b> | <b>7.196</b> | <b>10.913</b> | <b>14.695</b> |

**TIR** 11%

**VAN (4%)** 7.927

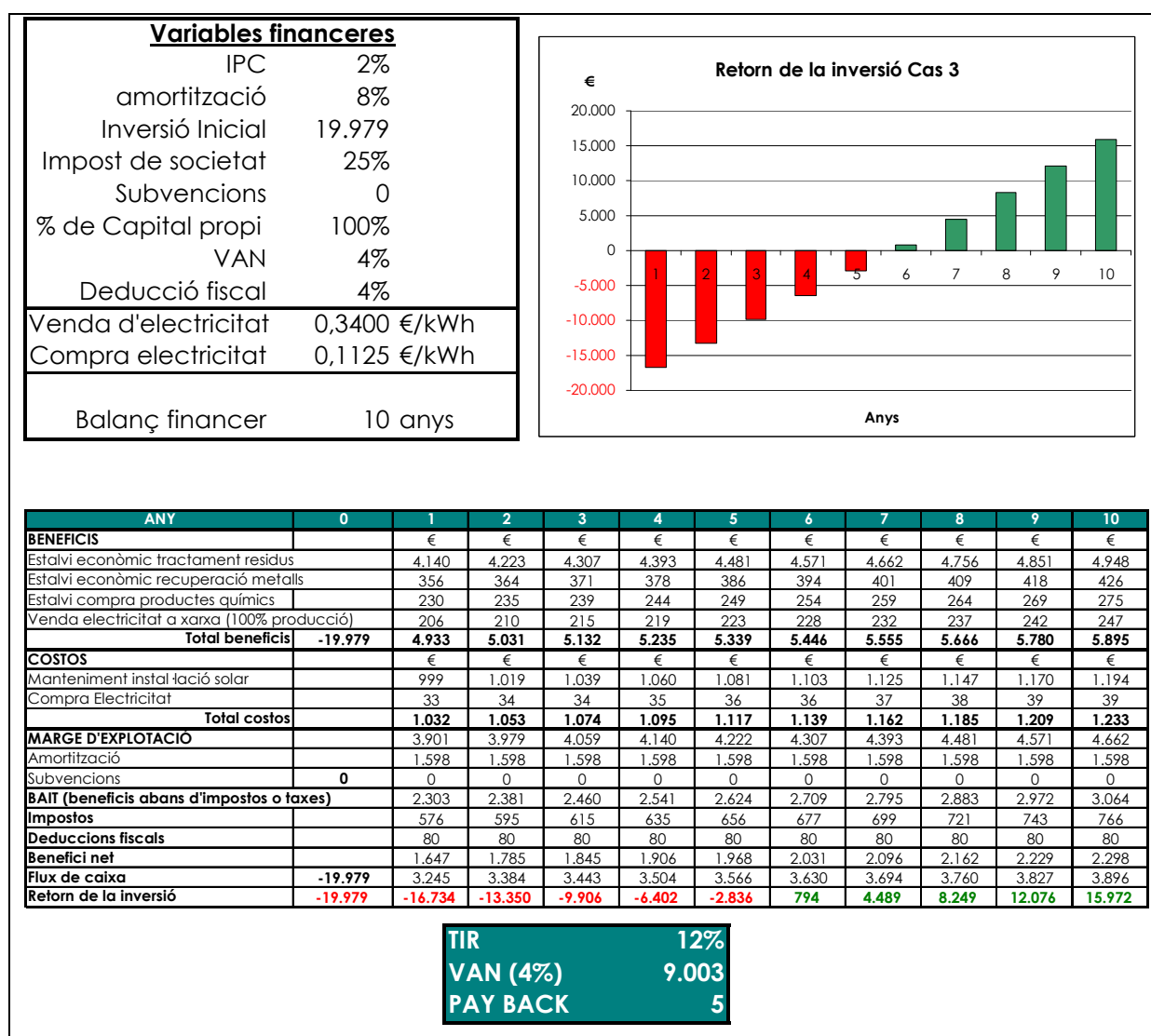
**PAY BACK** 6

Taula: 10 Font: elaboració pròpia

**Cas 3: Instal·lació electroquímica**  
**+ Plaques solars inserint i venent tota l'electricitat a xarxa**

S'ha calculat que es ven a xarxa tota l'electricitat produïda per les plaques fotovoltaïques. S'estima que la producció potencial de les plaques pot ser de 607 kWh anual i es necessiten 293 KWh/any pel procés.

El preu de venda de l'electricitat s'ha realitzat segons decret 1578/2008, que compta amb un preu de venda de 0.34€/kWh per a instal·lacions inferiors a 20 kW, que seria el cas d'aquest projecte.



Taula: 11 Font: elaboració pròpia

A continuació es presenten els següents paràmetres econòmics per a realitzar una comparativa.

| Variables financeres |        |       |       |
|----------------------|--------|-------|-------|
|                      | Cas 1  | Cas 2 | Cas 3 |
| TIR                  | 18%    | 11%   | 12%   |
| VAN (4%)             | 12.729 | 7.927 | 9.003 |
| PAY BACK             | 4      | 6     | 5     |

Taula: 12 Font: elaboració pròpia

TIR: Taxa interna de retorn del projecte / indica la rendibilitat del projecte, la inversió sol ser atractiva quan el TIR >13 %

VAN: Valor Actual Net, indica el que es guanya al llarg de 10 anys (corresponents al flux de caixa, segons el valor actual del diner)

PAY BACK: Període de retorn de la inversió

Segons la taula anterior es pot veure com el **Cas 1 resulta el més favorable**. Aquest fet és degut a què la instal·lació autònoma presenta una inversió relativament econòmica i a més compta amb l'ajut de la subvenció.

El Cas 2 és el que surt més desfavorable, ja que no s'acaba d'explotar el benefici de vendre a xarxa, però cal afegir a la inversió els costos del regulador i alternador per a la instal·lació.

El Cas 3 es troba entremig dels dos casos anteriors. La venda de la totalitat d'energia obtinguda a xarxa i el descompte en els costos d'inversió de les bateries fan que aquest escenari sigui més favorable que el cas 2.

### 4.2 Ambiental

#### Beneficis ambientals

- Estalvi energètic i energia més neta
  - Contribució a la reducció de les emissions de CO<sub>2</sub>, o a la generació de residus radioactius. El procés genera la seva energia, no l'extreu de la xarxa i per tant col·labora a reduir les emissions de CO<sub>2</sub> a l'atmosfera
    - Producció mensual neta 50,58 kWh/mes (mitjana)
    - Producció anual neta 607 KWh/any
- La companyia Fecsa - Endesa, facilita les dades de l'impacte ambiental de la generació d'electricitat segons el seu origen, i també facilita el mix de la producció
- Mix de producció

|                                |         |
|--------------------------------|---------|
| Gas Natural + Carbó + Fuel/Gas | 49,30 % |
| Nuclear                        | 19,30 % |
  - Càlcul de la reducció de les emissions, suposant que l'origen és d'un sol tipus

|                                     |                                  |   |                           |
|-------------------------------------|----------------------------------|---|---------------------------|
| Reducció CO <sub>2</sub> atmosfèric | 607 KW x 0,39 Kg CO <sub>2</sub> | = | 236,73 Kg CO <sub>2</sub> |
| Reducció Residus Radioactius        | 607 KW x 0,42 mg                 | = | 254,94 mg Res.Rad.        |
  - Disminució dels llots contaminats amb metalls, reducció de metalls confinats i reducció de riscos de lixiviació. En el cas estudiat, la disminució de llots és de l'ordre del 15 %
  - Recuperació de matèria primera, Cu per la seva reutilització. Aquesta recuperació s'estima en 96,45 kg/any
  - Millor qualitat de l'aigua d'abocament i disminució dels riscos de possible contaminació per metall o cianur
  - Disminució del consum de compostos químics tant per a l'eliminació de cianurs com la de coure. Estalvi de matèria primera, menys manipulació tant de productes químics com d'envasos
  - Millora de les condicions de salubritat del lloc de treball (menys manipulació de compostos cianurats)
  - Disminució del risc de intoxicació per cianur

### 4.3 Empresarial

#### Beneficis empresarials

- La incorporació de Bones Pràctiques Ambientals facilita l'accés als Certificats ISOS → Garanties pels clients.
- Possibilitat d'accés a clients nous que exigeixen aquests certificats com per exemple la indústria automobilística
- Més facilitat per obtenir subvencions. Poden ser subvencions per inversió o anuals. En l'Annex G hi ha el resum de les més importants
- Publicitat/imatge d'empresa més sostenible → plus de qualitat
- No requereix molt espai → procés de dimensions petites
- No fa falta modificació de la línia de treball/depuradora
- Inversió moderada. El temps de retorn és de 4 anys (Cas 1)
- Disminució del consum de compostos químics tant per l'eliminació de cianurs com de coure → disminució de les despeses
- Disminució dels llots → disminució de les despeses de transport i tractament
- Aprofitament de l'aigua sobrant per altres usos de l'empresa
- Aprofitament de l'energia fotovoltaica sobrant per altres usos de l'empresa

#### 4.4 Valorització dels metalls recuperats

Els càlculs de recuperació de la inversió s'han fet amb el preu de cotització del coure del dia 11 juny 2009 a la Borsa de Metalls de Londres, que es el referent mundial, i amb la cotització actual € / Dòlar.

11 juny 2009 cotització € / USD = 1,4  
preu del coure, a la Borsa de Metalls de Londres (referent mundial) =  
5.175 USD / Tm = **3.696,43 € / Tm**



You are here: [home](#) | [non-ferrous metals](#) | [copper](#)

### Copper Grade A

Welcome to the **Copper Grade A** hub page. In this useful section of the site you will find information relating to the LME's second largest traded contract. For convenience, settlement prices, opening stocks and the forward price curve for Copper are available below. From this page you can also navigate to the Copper Grade A contract specification, details of the Copper committee members, consumption and production information, and current listed brands.

#### LME Official Prices (US\$/tonne) for 10 Jun 2009

|                          | COPPER   |
|--------------------------|----------|
| CASH BUYER               | 5,175.00 |
| CASH SELLER & SETTLEMENT | 5,180.00 |
| 3-MONTHS BUYER           | 5,191.00 |
| 3-MONTHS SELLER          | 5,192.00 |
| 15-MONTHS BUYER          | 5,180.00 |
| 15-MONTHS SELLER         | 5,190.00 |
| 27-MONTHS BUYER          | 5,160.00 |
| 27-MONTHS SELLER         | 5,170.00 |

#### LME Official Opening Stock (in tonnes)

| DATE        | COPPER |
|-------------|--------|
| 10 Jun 2009 | 294275 |

The following sterling equivalents have been calculated, on the basis of daily conversions

Font: <http://www.lme.co.uk/copper.asp>

però en els darrers anys, el preu de les primeres matèries ha patit fortes oscil·lacions, amb tendència alcista, Fig. 26 i 27. Per tant, la recuperació i valorització de metalls es presenta com una opció interessant tant des de l'òptica ambiental com de l'econòmica. Adjuntem dos gràfics dels anys 2006 a 2007. Com a dada més recent, el dia 29 maig 2009 el coure es

cofitejava a 4.775,50 USD = 3.411,07 € que representa una **variació de 108,37 %** respecte al preu del dia 11 juny 2009.

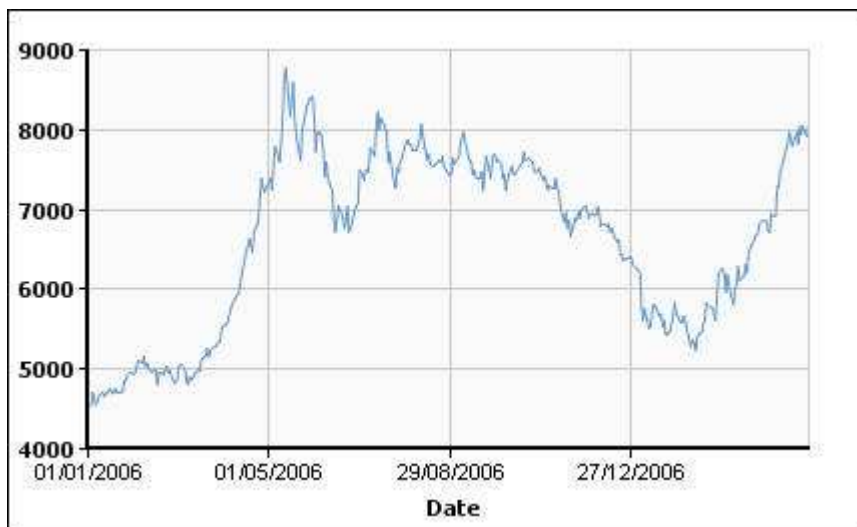


Fig.26 Font: <http://www.azulhis.com/EvolucionPrecioDeCobre.htm> (consultada 11/06/09)

➤ **EVOLUCIÓN PRECIOS DEL COBRE, DEL ZINC Y DEL LATÓN DESDE EL AÑO 2000 HASTA MAYO 2006 EN €/Toneladas**

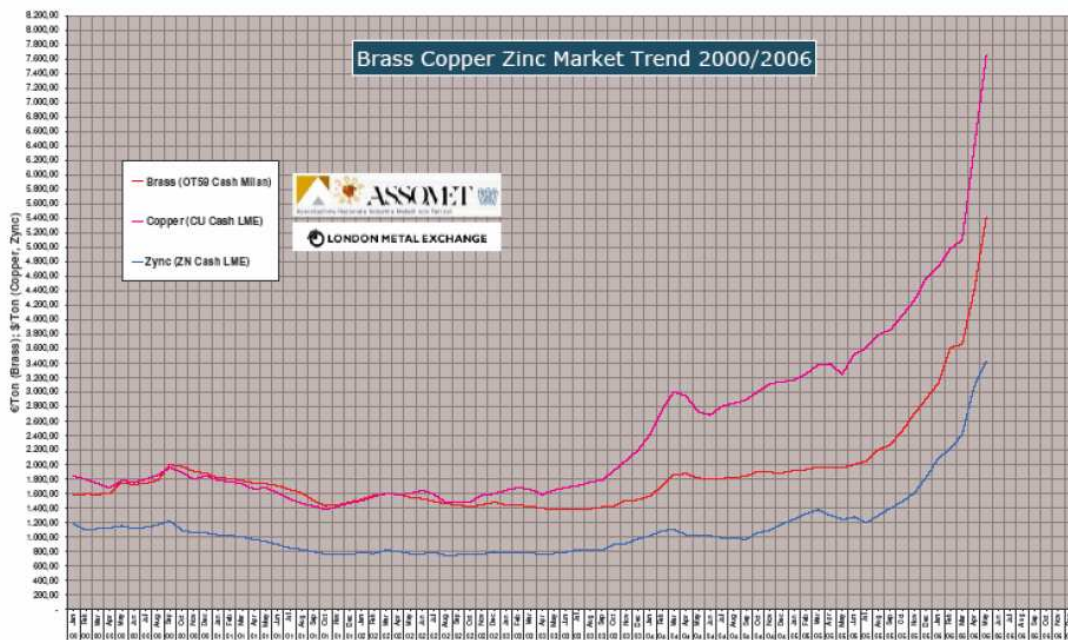


Fig. 27

Font <http://www.anfagua.org/Portals/0/Ficheros/general/An%C3%A1lisis%20precios%20materias%20primas%20Mayo%202006.pdf> (consultada 12/06/09)

## 5 CONCLUSIONS

L'objectiu principal d'aquest projecte es estudiar la viabilitat de **recuperar els metalls** continguts en l'esmentada aigua residual i la seva valorització. Amb un cost econòmic raonable i que, amb la utilització de l'energia solar, també sigui ambientalment sostenible.

Al escollir, com a efluent a estudiar, l'aigua residual que conté cianurs, s'acompleix l'altre objectiu d'eliminar un contaminant molt tòxic.

Per inertitzar els metalls pesants hi ha diferents sistemes, però cap d'ells contempla la seva revalorització. Eliminar-los de l'aigua és només una part de la solució al problema que representen. El seu confinament en llots, i que aquests llots vagin a abocadors especials o a la incineradora, no els elimina del medi ambient, els manté controlats sempre i quan no hi hagin canvis en les condicions de confinament.

Al no recuperar-los es produeix un malbaratament de matèries primeres. També cal tenir en compte el consum de reactius necessaris per el procés d'inertització, i els seus costos associats.

S'ha demostrat que la millor tecnologia disponible desenvolupada al llarg d'aquest projecte és **viable**:

- ☼ a nivell tècnic: s'estableix que l'electròlisi pot resultar eficient per a depurar aigües residuals, en recuperar metalls i eliminar compostos tòxics de les aigües de procés. En aquest context, s'assoleixen uns objectius ambientals òptims
- ☼ a nivell ambiental: es redueix el volum de llots generats, es revaloritza una matèria primera i alhora es redueix la càrrega de contaminants dipositats en els abocadors. L'ús d'una energia renovable, com és l'energia solar, col·labora a reduir les emissions de diòxid de carboni a l'atmosfera
- ☼ A nivell econòmic: les variables econòmiques analitzades en els diferents casos, presenten valors financerament atractius, ja que el temps de retorn de la inversió és inferior a 5 anys

Com a punts innovadors, destacar que, un sistema com el desenvolupat en aquest projecte, permet **l'eliminació del cianur** -que és un compost molt tòxic-, la **recuperació i reutilització del coure** que és un residu conflictiu a tractar i la utilització d'una **energia renovable**, solar fotovoltaica, com alternativa a la compra del corrent elèctric procedent de la xarxa.

S'ha de considerar que la indústria es troba en un període de retrocés econòmic, en què és necessari el **factor innovació**. Aquesta innovació es troba, freqüentment, relacionada amb



una **millora tecnològica** que beneficia el medi ambient. En el cas d'aquest projecte, el desenvolupament i implantació d'aquests tipus d'instal·lacions es presenta majorment afavorit per l'augment del cost del coure, que ha experimentat un fort creixement els darrers anys. Cal tenir en compte que al recuperar-lo i poder reutilitzar-lo en la pròpia empresa, es completa el cicle de matèria associat a aquest tipus d'indústria.

Un altre avantatge, respecte als altres mètodes de tractament i depuració d'aigües de procés, és que es basa en un **sistema molt similar** al utilitzat per la indústria galvànica i per tant ja està familiaritzada en el funcionament. També, és un procés que no requereix un gran espai per poder instal·lar-lo ni una formació complexa dels empleats.

Les reaccions i càlculs corresponen al tipus d'aigua residual escollida, però el mètode es pot aplicar a altres tipus d'aigua que contingui metalls pesants i/o cianurs. En cada cas, caldrà fer el plantejament de les reaccions electroquímiques i resta de paràmetres del procés, i una avaluació dels possibles avantatges ambientals i econòmics.

Finalment, destacar que s'han fet servir dades reals però és un **estudi teòric** i que abans d'implementar-lo caldria realitzar un estudi pràctic previ en forma de planta pilot.