

Caracterización de un reactor electroquímico operando en modo galvanostático para la recuperación de baños agotados de mordentado

Characterization of an electrochemical reactor operating in galvanostatic mode for recovering of exhausted etching baths

Henry Reyes Pineda¹ Leidy Carolina Cardona Hernández² Valentín Pérez Herranz³

Recibido 2 de octubre de 2013, aceptado 25 de julio de 2014

Received: October 2, 2013 Accepted: July 25, 2014

RESUMEN

En el tratamiento de los baños agotados de mordentado, de las industrias de metalizado de plásticos, se emplean reactores electroquímicos tipo filtro-prensa a escala piloto como medio de recuperación del cromo hexavalente, mediante la oxidación del cromo trivalente sobre un ánodo de plomo. Esta investigación se centró en el estudio de un reactor de tres compartimentos separados, con el objetivo de estudiar su comportamiento operando en modo galvanostático de 4 y 8 A, con soluciones reales de baños de mordentado. Se evaluaron parámetros básicos para el diseño de reactores electroquímicos como son: el rendimiento eléctrico, el grado de conversión alcanzado, la productividad específica y la energía específica consumida, acoplando el reactor electroquímico con uno y dos separadores cerámicos fabricados a 250 kg/cm² y 0% de contenido en almidón, obteniéndose un reactor con un desempeño adecuado para el cual se tiene menor tiempo de operación, buena productividad y bajo consumo energético cuando se opera a 8 A.

Palabras clave: Galvanostático, tiempo de residencia, reactor electroquímico, separador cerámico, mordentado.

ABSTRACT

In the treatment of the exhausted etching baths of metallic plastics industries, electrochemical reactors filter press type, at a pilot scale are used for the recovery of hexavalent chromium, through the oxidation of trivalent chromium on an lead anode. This research focused on the study of a reactor having three separate compartments, in order to study their behavior when operating in galvanostatic mode, at 4 and 8 A, with real etching bath solutions. The following basic parameters for the design of electrochemical reactors were evaluated: electrical performance, the degree of reached conversion, the specific productivity and specific energy consumed by coupling the electrochemical reactor with one and two ceramic spacers, elaborated with 250 kg/cm² and 0% of starch content, resulting in a reactor with adequate performance for which there is less operation time assigned, good productivity and low power consumption when operating at 8 A.

Keywords: Galvanostatic, residence time, electrochemical reactor, ceramic separator, etching.

INTRODUCCIÓN

Los baños agotados procedentes de la industria de tratamientos de superficies y de las aguas de lavado

asociadas, deben ser tratados antes de su vertido para disminuir la concentración de iones metálicos a un nivel aceptable para su descarga. La opción más conveniente es concentrar los metales hasta

¹ Facultad de Ciencias Básicas y Tecnologías. Maestría en Química. Universidad del Quindío. Armenia, Colombia. E-mail: hreyes@uniquindio.edu.co

² Facultad de Ciencias Humanas. Universidad del Quindío. Armenia, Colombia. E-mail: lccardona@uniquindio.edu.co

³ Departamento de Ingeniería Química y Nuclear. Universidad Politécnica de Valencia. Valencia, España. E-mail: vperez@upv.es

conseguir un valor de concentración que puedan ser recirculados al baño de metalizado; esto reduce significativamente los costos de disposición al alargar la vida de los baños y minimizar el vertido de los baños agotados [1-3].

Cuando el volumen de solución a tratar en un proceso electroquímico es muy grande, normalmente se asocia al reactor propiamente dicho un tanque de almacenamiento, asegurando así la circulación del electrolito por el interior de la zona de reacción de forma continua [4]. Este es un modo de operación muy versátil, que proporciona las siguientes ventajas:

- Permite tratar mayores volúmenes de electrolito.
- El pH y la composición del electrolito soporte se pueden modificar durante el proceso.
- La preparación de la mezcla de reacción se puede llevar a cabo en el tanque de almacenamiento.
- El tanque se puede utilizar como sistema de separación de gases o sólidos.
- Se puede controlar la temperatura del proceso mediante el tanque de almacenamiento.

Este tipo de operación permite que el electrolito tenga un mayor tiempo de residencia en el sistema como consecuencia del tanque, mientras que es posible conseguir valores elevados del coeficiente de transferencia de materia manteniendo el caudal en el valor adecuado [3, 5].

El objetivo de este trabajo fue determinar el comportamiento del reactor electroquímico operando en modo galvanostático para la recuperación y reciclaje de cromo hexavalente procedente de los baños agotados de mordentado en la industria del metalizado de plásticos utilizando un reactor electroquímico tipo filtro prensa con tres compartimentos.

ANÁLISIS TEÓRICO

La Figura 1 muestra el esquema de un reactor electroquímico asociado a un tanque de almacenamiento, el cual presenta un comportamiento similar al de un reactor tipo flujo pistón utilizado en procesos químicos.

El grado de conversión por paso que se consigue dentro del reactor equivale a:

$$X_R = 1 - \exp(-k \cdot a_e \cdot \tau_R) \quad (1)$$

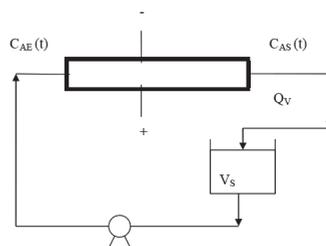


Figura 1. Esquema de un reactor electroquímico asociado a un tanque de almacenamiento.

donde k es el coeficiente de transferencia de materia, a_e la superficie específica y τ_R el tiempo de residencia del reactor [6-7]. La relación entre las concentraciones de entrada $C_{AE}(t)$ y salida $C_{AS}(t)$ está dada por:

$$C_{AS}(t) = C_{AE}(t) \exp(-k \cdot a_e \cdot \tau) \quad (2)$$

Por otro lado, el balance de materia en el tanque de almacenamiento es:

$$\tau_S \frac{dC_{AE}(t)}{dt} = C_{AS}(t) - C_{AE}(t) \quad (3)$$

donde τ_S es el tiempo de residencia del tanque y se cumple que $\tau_R \ll \tau_S$ ya que el volumen del tanque de almacenamiento es muy superior al del reactor.

La integración de la ecuación (3) teniendo en cuenta la ecuación (2) permite obtener la siguiente expresión para el grado de conversión del sistema:

$$X(t) = \frac{C_{AE}(0) - C_{AE}(t)}{C_{AE}(0)} = 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_S} X_R\right) \quad (4)$$

donde $X(t)$ es el grado de conversión total del sistema y X_R es el grado de conversión alcanzado dentro del reactor en cada paso de electrolito dado por la ecuación (1).

En este apartado se ha elegido un caudal de trabajo de 20 l/h y se utilizaron como promotores de turbulencia bolas de vidrio de 3 mm de diámetro. En estas condiciones, aunque el caudal sea bajo, se consigue una Distribución de Tiempos de Residencia (DTR) uniforme sin oscilaciones y sin irregularidades como consecuencia de utilizar los promotores de

turbulencia lo que garantiza que la distribución de corriente en el reactor sea uniforme [2, 8-11] .

Por otro lado, el grado de conversión por paso alcanzado dentro del reactor electroquímico depende del producto $k \cdot a_e \cdot \tau_R$. Como la superficie específica, a_e , está fijada, el grado de conversión por paso que se consiga dentro del reactor depende del producto del coeficiente de transferencia de materia, k , y del tiempo de residencia en el reactor, τ_R , y ambos parámetros dependen del caudal de forma inversa. Así, un aumento del caudal de electrolito mejora el coeficiente de transferencia de materia, pero hace que disminuya el tiempo de residencia. El trabajar a un caudal bajo de 20 l/h, permite conseguir tiempos de residencia elevados en el reactor electroquímico, mientras que el uso de promotores de turbulencia garantiza la transferencia de materia [2, 12-13]. Trabajar a caudales más altos haría que el tiempo de residencia en el reactor fuera muy bajo, mientras que trabajar a caudales menores de 20 l/h hace que la DTR pueda presentar irregularidades.

MATERIALES Y MÉTODOS

Para un reactor de tres compartimentos los electrodos se pueden configurar de forma monopolar o bipolar. Se optó por la configuración monopolar para tener polarizado siempre los electrodos desde la fuente de alimentación y evitar que una de las caras del electrodo central se pasive o sea inactiva desde el punto de vista de la reacción electroquímica [14]. La conexión de los electrodos a la fuente de alimentación se muestra en la Figura 2, en donde los dos compartimentos anódicos se conectan al polo positivo y el electrodo del compartimento catódico se conecta al polo negativo.

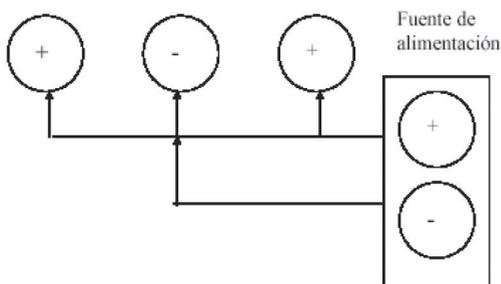


Figura 2. Conexiones eléctricas reactor electroquímico.

Los electrodos se conectan a la fuente de alimentación de corriente continua en paralelo. Por tanto, al operar de esta forma, se puede comparar la operación a intensidad constante y por otro lado se puede comparar la configuración serie-paralelo de los electrodos.

En la Figura 3 se observa el esquema del montaje experimental cuando se utiliza el reactor electroquímico tipo filtro prensa con tres compartimentos y dos separadores cerámicos. El montaje consta de dos tanques de almacenamiento de las soluciones de trabajo: una solución procedente de un baño de mordentado agotado real (solución problema), que se alimenta en el compartimento de oxidación del reactor, y de una solución de H_2SO_4 1 M que se alimenta en el compartimento catódico, cuando el reactor piloto se aplica a la regeneración de los baños de mordentado agotados [2, 15, 16].

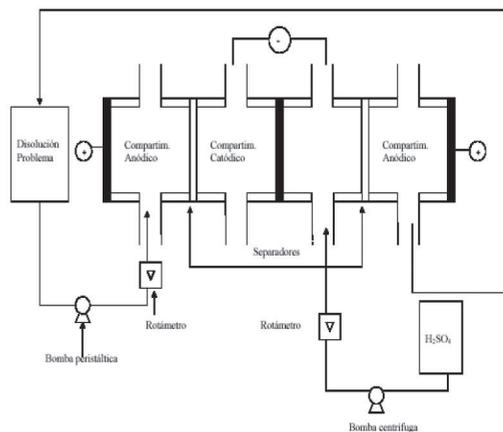


Figura 3. Esquema reactor electroquímico tipo filtro prensa.

Las soluciones se alimentan al reactor mediante una bomba peristáltica y una bomba centrífuga de teflón; los caudales se miden mediante rotámetros provistos de válvulas que permiten regular el caudal de cada solución. Los ánodos de Pb-Sn (5 %) se tratan con una solución de H_2SO_4 1 M durante dos días con el fin de obtener una película de óxido de plomo, fundamentalmente PbO_2 sobre la superficie del electrodo, que es buen conductor de la corriente eléctrica y protege al electrodo de la corrosión [16]. Estos electrodos son de forma cuadrada y sus dimensiones son 9.6x9.6 cm y espesor 0,3 cm. [1, 17-18].

El separador cerámico utilizado es el S-0-250, fabricado con 0% de almidón y una presión de 250 kg/cm², de forma cuadrada y dimensiones 13,6x13,6 cm, espesor, *e*, 0,7 cm. Su composición es: 50,5 % caolín, 49,5 % alúmina, y sus propiedades estructurales son: diámetro medio de poro, *dp*, 0,37 μm, porosidad, *ε*, 0,500, densidad, *ρ*, 1,60 g·cm⁻³ [2, 19].

En la Figura 4, se muestra una fotografía del reactor electroquímico a escala piloto con sus componentes.

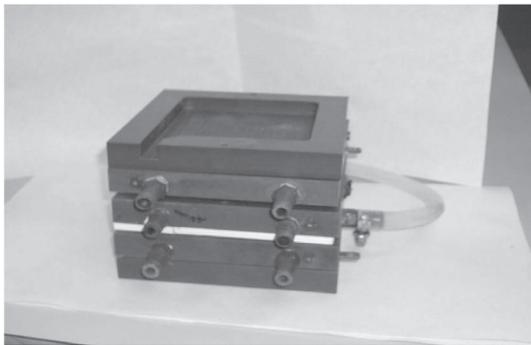


Figura 4. Reactor electroquímico a escala piloto.

RESULTADOS

Se trabajó con un reactor de tres compartimentos separados por los separadores cerámicos, se estudió su comportamiento cuando se trabaja a intensidades de 4 y 8 A. En la Figura 5 se observa la evolución del voltaje total con el tiempo cuando se trabaja a intensidades constantes de 4 y 8 A.

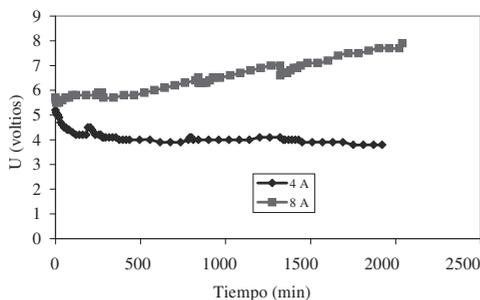


Figura 5. Evolución del potencial frente al tiempo a intensidad constante.

Inicialmente para la intensidad de 4 A, el potencial alcanzado es cercano a 5 V y disminuye rápidamente con el tiempo para estabilizarse en un valor constante de 4 V aproximadamente; mientras que

para la intensidad de 8 A, el potencial inicial es de aproximadamente 6 V, disminuye un poco y posteriormente aumenta de forma continua con el tiempo.

El voltaje que se alcanza inicialmente y la disminución en las primeras horas de operación, se debe al proceso de activación de los electrodos.

La relación entre el voltaje total y la intensidad dada por la siguiente expresión:

$$U_C = E_{eq} + \eta_a + |\eta_c| + \sum IR \quad (5)$$

Para la intensidad de 4 A, el valor que se obtiene del voltaje al comienzo del proceso se debe a que inicialmente la velocidad de las reacciones electroquímicas es muy lenta y se requieren sobretensiones muy altas para mantener la intensidad en el valor deseado, seguidamente conforme se activa la superficie del electrodo las sobretensiones disminuyen, hasta que al final el voltaje *U_C* permanece constante [1, 20, 21]. Cuando se trabaja a 8 A el aumento continuo del potencial con el tiempo se debe a que en estas condiciones la velocidad de reacción es mucho mayor, el Cr(III) se oxida y comienzan a aparecer sobretensiones de concentración.

La Figura 6 muestra la evolución del grado de conversión frente al tiempo y el ajuste de los datos experimentales al modelo de la ecuación (4) para el reactor electroquímico a escala piloto con dos separadores cerámicos, operando a intensidades constantes de 4 y 8 A.

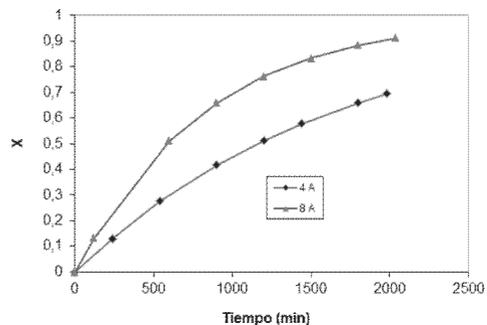


Figura 6. Evolución del grado de conversión frente al tiempo a intensidad constante.

El grado de conversión aumenta de forma continua con el tiempo, siendo mayor en todo momento el

grado de conversión alcanzado para la intensidad de 8 A. Puede comprobarse que el grado de conversión alcanzado en cada caso depende de la intensidad que circula por el reactor electroquímico.

La determinación del cociente $\frac{X_R}{\tau_S}$ se obtiene de la representación del $\ln(1-X)$ frente al tiempo, tal como se muestra en la Figura 7.

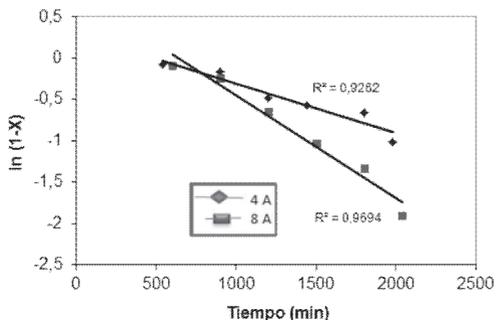


Figura 7. Determinación del parámetro $\frac{X_R}{\tau_S}$ para el reactor a escala piloto con tres compartimentos a intensidad constante.

Ajustando los datos experimentales al modelo de la ecuación (4) para las intensidades de 4 y 8 A se obtienen valores de $\frac{X_R}{\tau_S}$ de $0,0012 \text{ min}^{-1}$ y $0,0028 \text{ min}^{-1}$ respectivamente. Estos valores indican que al aumentar la intensidad de operación, aumenta el grado de conversión por paso en el reactor electroquímico, ya que el tiempo de residencia global, τ_S permanece constante. Esto se debe a que al aumentar la intensidad, aumenta la velocidad de las reacciones electroquímicas.

La evolución del rendimiento eléctrico con el tiempo para el reactor electroquímico acoplado con dos separadores cerámicos, se muestra en la Figura 8.

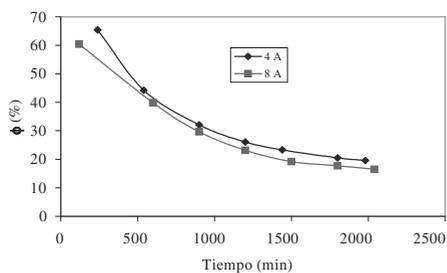


Figura 8. Evolución del rendimiento eléctrico frente al tiempo a intensidad constante.

Continuando con el análisis de las distintas figuras de mérito del reactor electroquímico a escala piloto acoplado con dos separadores cerámicos, en la Figura 9, se representa la evolución de la productividad específica con el tiempo para las dos intensidades de operación.

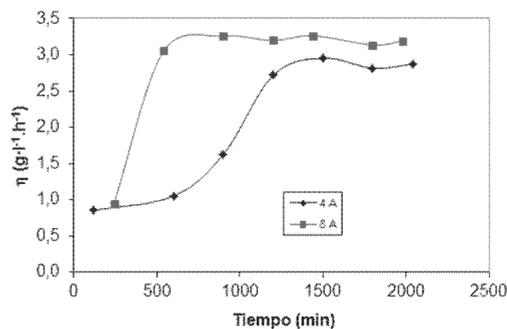


Figura 9. Evolución de la productividad frente al tiempo a intensidad constante.

La productividad específica aumenta inicialmente con el tiempo y luego se estabiliza para las dos intensidades de operación. La productividad específica es mayor cuanto mayor es la intensidad de operación, ya que la velocidad de reacción es mayor, al igual que el grado de conversión alcanzado. Además, una mayor intensidad de operación implica una mayor velocidad de recuperación de cromo, aunque con un rendimiento eléctrico más bajo [22-23].

Finalmente en la Figura 10 se puede observar la evolución del consumo específico de energía, E_s , en función del tiempo para las dos intensidades de operación de 4 y 8 A.

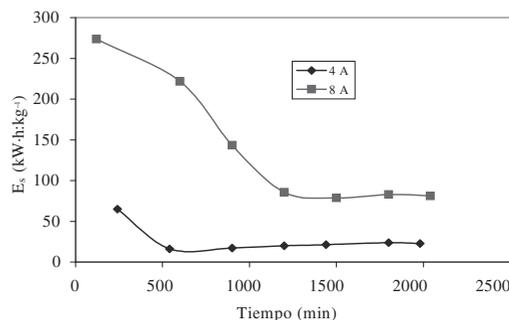


Figura 10. Evolución de la energía específica consumida frente al tiempo a intensidad constante.

En los dos casos, la energía específica consumida es máxima al comienzo de la operación, luego disminuye y finalmente se estabiliza para 8 A a partir de las primeras 20 horas, debido al proceso de activación que sufren los electrodos, mientras tanto para la intensidad de 4 A, se logra la estabilidad después de 30 horas. El valor máximo inicial se debe a que el voltaje alcanzado al comienzo del proceso es máximo y la productividad es mínima. La energía específica consumida, es mayor a la mayor intensidad de trabajo. El comportamiento de la energía específica consumida observado cuando se trabaja a intensidad constante es mínima en la etapa final del proceso.

Para el reactor electroquímico a escala piloto, con tres compartimentos y operando a intensidad constante, se ha determinado el tiempo teórico necesario, t_{100} , para alcanzar una conversión total del 100 %, suponiendo un rendimiento eléctrico del 100 %, a partir de la ecuación:

$$\int_0^{100} I(t) dt = n \cdot F \cdot V_S \cdot C \tag{6}$$

donde V_S es el volumen del tanque de almacenamiento y $C = Cr(VI)_{máximo} - Cr(VI)_{inicial}$

De igual forma se han determinado las distintas “Figuras de mérito” correspondientes a este tiempo. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 1, junto con los valores de $\frac{X_R}{\tau_S}$.

Tabla 1. Figuras de mérito correspondientes al tiempo necesario para obtener una conversión total del Cr (III) suponiendo un rendimiento del 100%.

S-0-250	4 A	8 A
t_{100} (min)	11,9	107,1
$X(t)$	0,38	0,57
ϕ (%)	42,4	38,7
η (g•l ⁻¹ •h ⁻¹)	0,985	1,34
E_S (kW•h•kg ⁻¹)	16,39	23,68
$\frac{X_R}{\tau_S}$ (min ⁻¹)	0,0012	0,0028

El tiempo teórico, t_{100} , disminuye con el aumento de la intensidad aplicada, ya que cuanto mayor sea la corriente eléctrica menor debería ser el tiempo

necesario para recuperar el cromo hexavalente; por otra parte al operar con tres compartimentos en modo galvanostático, el tiempo teórico, t_{100} es menor, ya que a medida que aumenta la intensidad de operación y el número de compartimentos, menor debe ser el tiempo para recuperar el cromo hexavalente. El rendimiento eléctrico alcanzado operando a intensidad constante es elevado para este tipo de operaciones; se observa, como para el reactor electroquímico que posee tres compartimentos operando a 8 A, el rendimiento eléctrico alcanzado es el mayor.

Trabajando en modo galvanostático (intensidad constante), se obtienen mayores grados de conversión, con el mayor rendimiento eléctrico, mayor productividad y aceptable consumo energético. Desde el punto de vista del funcionamiento del reactor a escala piloto interesa recuperar la mayor cantidad de cromo hexavalente en el menor tiempo posible, con un rendimiento eléctrico elevado, con una buena productividad y con el menor consumo específico de energía. Por tanto, teniendo en cuenta todos los valores presentados en la Tabla 1, puede comprobarse que la configuración con tres compartimentos operando a 8 A es la que presenta mejores parámetros.

A medida que aumenta la intensidad de operación, aumenta el cociente $\frac{X_R}{\tau_S}$, debido al aumento del grado de conversión total, para este tipo de reactor con tres compartimentos, ya que el tiempo de residencia global, τ_S , permanece constante.

CONCLUSIONES

Cuando se trabaja con un reactor de tres compartimentos a intensidad constante, tanto el grado de conversión como la energía consumida aumentan con la intensidad aplicada mientras que el rendimiento eléctrico. La intensidad aplicada, tiene poca influencia sobre la productividad específica.

El grado de conversión por paso que se alcanza en el reactor electroquímico aumenta con la intensidad aplicada.

Para el proceso de regeneración y reciclaje de baños agotados de mordentado es conveniente utilizar el reactor electroquímico con tres compartimentos,

operando a intensidad constante de 8 A, ya que en estas condiciones la recuperación del cromo hexavalente se realiza en el menor tiempo, puesto que el tiempo teórico t_{100} obtenido es el menor, presenta un buen rendimiento, buena productividad y el consumo específico de energía es bajo.

REFERENCIAS

- [1] E. Sánchez, S. Mestre, V. Pérez-Herranz, H. Reyes and E. Añó. "Membrane electrochemical reactor for continuous regeneration of spent chromium plating baths". *Desalination*. Vol. 200, pp. 668-670. 2006.
- [2] M. García-Gabaldón, V. Pérez-Herranz and H. Reyes. "Regeneration of Hexavalent Chromium from a Simulated Rinse Etching Solution Using an Electrochemical Reactor with Two Compartments Separated by a Ceramic Membrane". *Int. J. Electrochem. Sci.* Vol. 6, pp. 1493-1507. 2011.
- [3] V. Pérez-Herranz and H. Reyes. "Regeneration of etching solutions using electrochemical reactors provided with porous ceramic diaphragms". 16th International Congress of Chemical and Process Engineering, Czech Society of Chemical Engineering. Praga, República Checa. 2004.
- [4] V. Pérez-Herranz, J.L. Guiñón and J. García-Antón. "Estudio de los equilibrios químicos". Editorial SPUPV Universidad Politécnica de Valencia. Valencia, España. 2001. ISBN: 974-84-7721-974-3.
- [5] J. González-García, A. Frías, E. Expósito, E. Montiel and A. Aldaz. "Development of a Model for Characterization of Electrochemical Reactors". *Industrial Engineering Chemical Research*. Vol. 39, pp. 1132-1142. 2000.
- [6] H. Benkhelifa, J. Legrand, P. Legemtilhomme and A. Montillet. "Study of the hydrodynamic behaviour of the batch and continuous torus reactor in laminar and turbulent flow regimes by means of tracer methods". *Chemical Engineering Science*. Vol. 55, pp. 1871-1882. 2000.
- [7] A. Pinheiro-Torres, F.A.R. Olivera and S. P. Fortuna. "Residence time distribution of liquids in a continuous tubular thermal processing system part I: Relating RTD to processing conditions". *Journal of Food Engineering*. Vol. 35, pp. 147-163. 1998.
- [8] P.V. Danckwerts. "Continuous flow systems. Distribution of residence times". *Chemical Engineering Science*. Vol. 2, pp. 1-13. 1995.
- [9] D. Tsamatsoulis and N. Papayannakos. "Partial Wetting of Cylindrical Catalytic Carriers in Trickle-Bed Reactors". *Chemical Engineering Science*. Vol. 49, pp. 523-529. 1994.
- [10] D. Hasson, A. Drak, C. Komlos, Q. Yang, and R. Semiat. "Detection of fouling on RO modules by residence time distribution analyses". *Desalination*. Vol. 204, pp. 132-144. 2007.
- [11] L. Ruotolo and J.C. Gubulin. "Optimization of Cr(VI) electroreduction from synthetic industrial wastewater using reticulated vitreous carbon electrodes modified with conducting polymers". *Chemical Engineering Journal*. Vol. 149, pp. 334-339. 2009.
- [12] T. Zhang, T. Wan and J. Wang. "Flow patterns and wall stresses in a moving granular filter bed with an asymmetric louvered-wall and obstacles". *Chemical Engineering and Processing*. Vol. 44, pp. 1221-1227. 2005.
- [13] P.A. Melo, J.C. Pinto, C. Evaristo and J. Biscaia. "Characterizing a tubular polymerization reactor by washout initiator perturbation". *Chemical Engineering Science*. Vol. 56, pp. 2703-2713. 2001.
- [14] W.H. Smith and T. Foreman. "Electrowinning/ electrostripping and electro dialysis processes for the recovery and recycle of metals from plating rinse solutions". *Separation Science and Technology*. Vol. 32, pp. 669-679. 1997.
- [15] M.R. ElSourougy, E.E. Zaky and H.F. Aly. "Transport Characteristics of Ceramic Supported Zirconium-Phosphate Membrane". *Journal of Membrane Science*. Vol. 126, pp. 107-113. 1997.
- [16] M.C. Marti-Calatayud, D.C. Buzzi, M. García-Gabaldón, A.M. Bernardes, J.A.S. Tenorio and Pérez-Herranz. "Ion transport through homogeneous and heterogeneous ion-exchange membranes in single salt and multicomponent electrolyte". *Journal of Membrane Science*. Vol. 466, pp. 45-57. September 15, 2014.
- [17] S.L. Guddati, T.M. Holsen, C.C. Li, J.R. Selman and N.V. Mandich. "The use of a

- porous ceramic diaphragm for the removal of metallic impurities from chromium plating baths". *Journal of Applied Electrochemistry*. Vol. 29, pp. 1129-1132. 2004.
- [18] J. González-García, V. Montiel and A. Aldaz. "Electrochemical characterisation of platinum nanoparticles prepared by microemulsion: how to clean them without loss of crystalline surface structure". *Industrial Engineering Chemical Research*. Vol. 37, pp. 4501-4511. 1998.
- [19] V. Pérez-Herranz, J.L. Guiñón and J. García-Antón. "Electrochemical recovery of zinc from the spent pickling baths coming from the hot dip galvanizing industry. Potentiostatic operation". *Journal Chemical Engineering Science*. Vol. 54, pp. 1667-1675. 1999.
- [20] N.V. Mandich, C.C. Li and J.R. Selman. "Recovery of metallic impurities from chromium plating solutions by electromigration". *Plating and Surface Finishing*. Vol. 84, pp. 82-90. 1997.
- [21] M. García-Gabaldón, V. Pérez-Herranz, J. García-Antón and J.L. Guiñón. "Electrochemical recovery of tin from the activating solutions of the electroless plating of polymers: Galvanostatic operation". *Separation and Purification Technology*. Vol. 45, pp. 183-191. 2005.
- [22] J.C. Bazan and J. M. Bisang. "Potential and current distribution in porous electrodes under charge-transfer kinetic control". *Journal of Applied Electrochemistry*. Vol. 34, pp. 501-506. 2004.
- [23] J.J. Carrillo-Abad, M. García-Gabaldón and V. Pérez-Herranz. "Treatment of spent pickling baths coming from hot dip galvanizing by means of an electrochemical membrane reactor". *Desalination*. Vol. 343, pp. 38-47. 2014.