

**Material es sistemas
electroquímicos**

Procesos electroquímicos industriales, algunos ejemplos...

- Electrólisis de agua para producción de hidrógeno
- Electrólisis de salmuera para producción de cloro/soda (proceso clorato)
- Electrólisis de acrilonitrilo para producción de adiponitrilo
- Electrodeposición
- Producción de metales
- Tratamiento de efluentes
- Baterías
- Celdas de combustible
- Corrosión

Un **electrolizador** es un reactor, donde por aporte de energía exterior se desarrollan reacciones sobre superficies electrificadas.

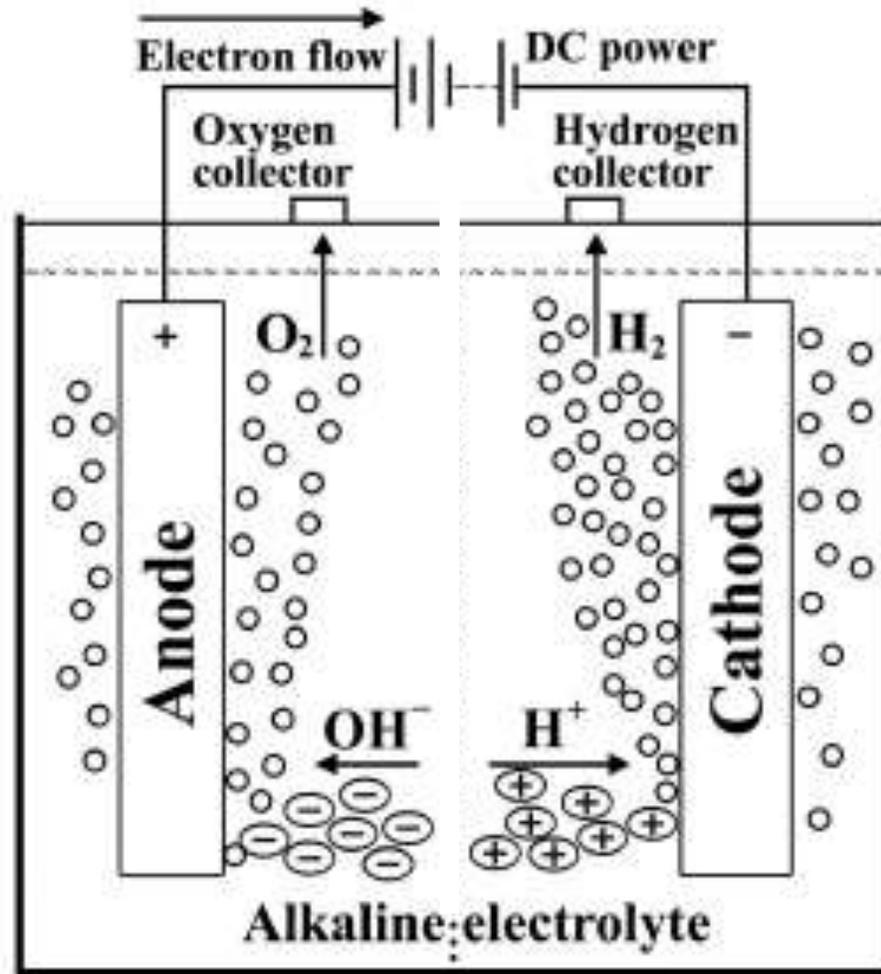
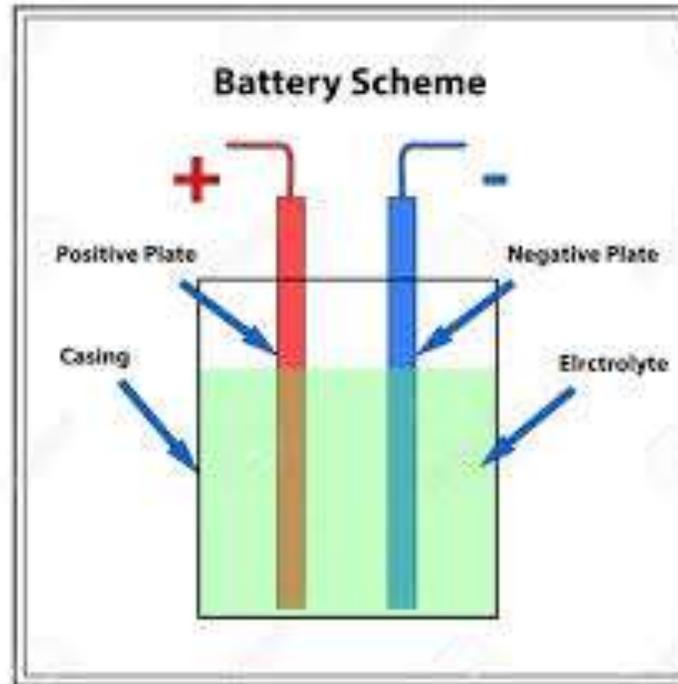
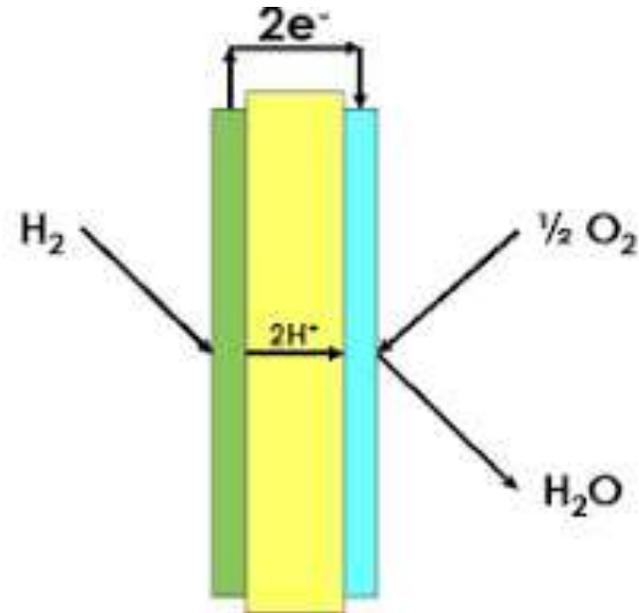


Figure 3. Basic scheme of a water electrolysis system

Una **batería eléctrica**, acumulador eléctrico o simplemente batería es un dispositivo que consiste en dos o más celdas electroquímicas con conectores externos, celdas que convierten la energía química almacenada en corriente eléctrica.



Pila de combustible, también llamada célula de combustible o celda de combustible, (comúnmente es nombrada fuel cell en inglés) consiste en un dispositivo electroquímico en el cual un flujo continuo de combustible y oxidante sufren una reacción química controlada que da lugar a los productos y suministra directamente corriente eléctrica a un circuito externo.



Electrólisis

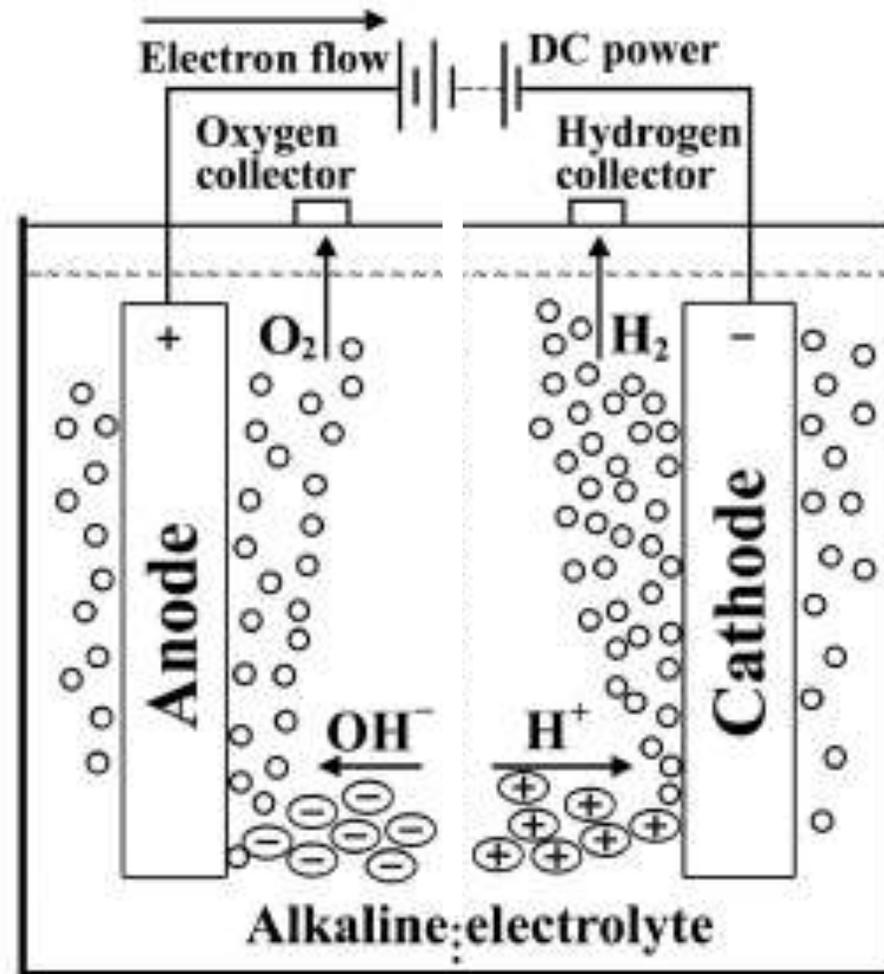
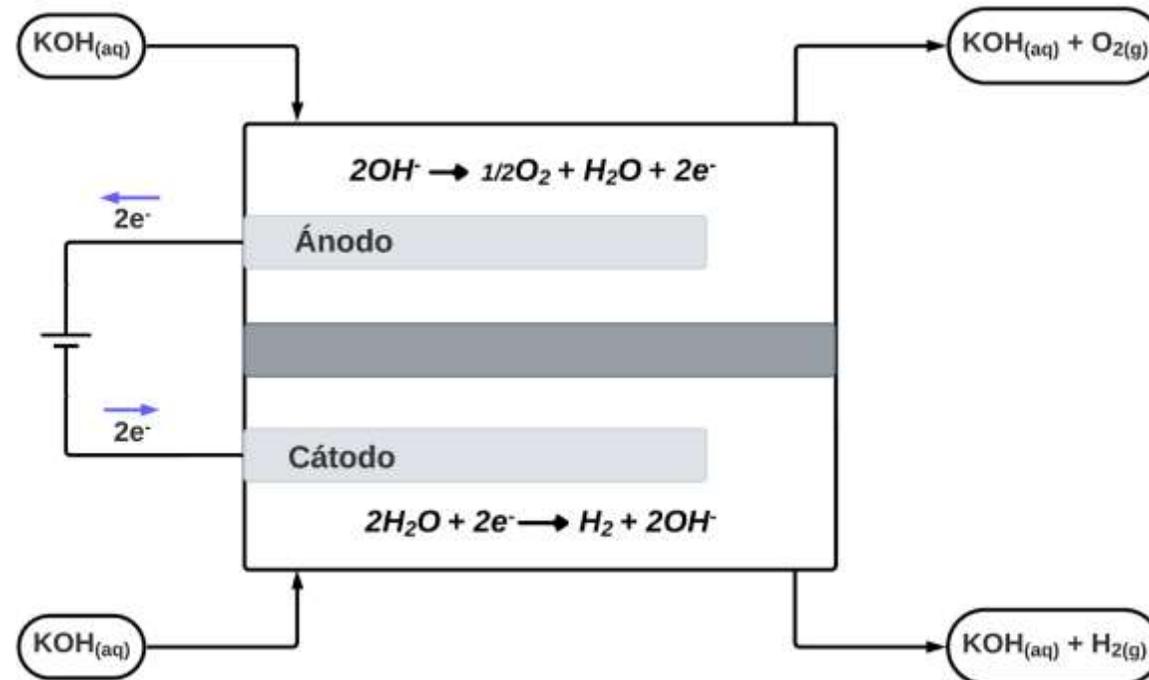


Figure 3. Basic scheme of a water electrolysis system

Electrolizador alcalino

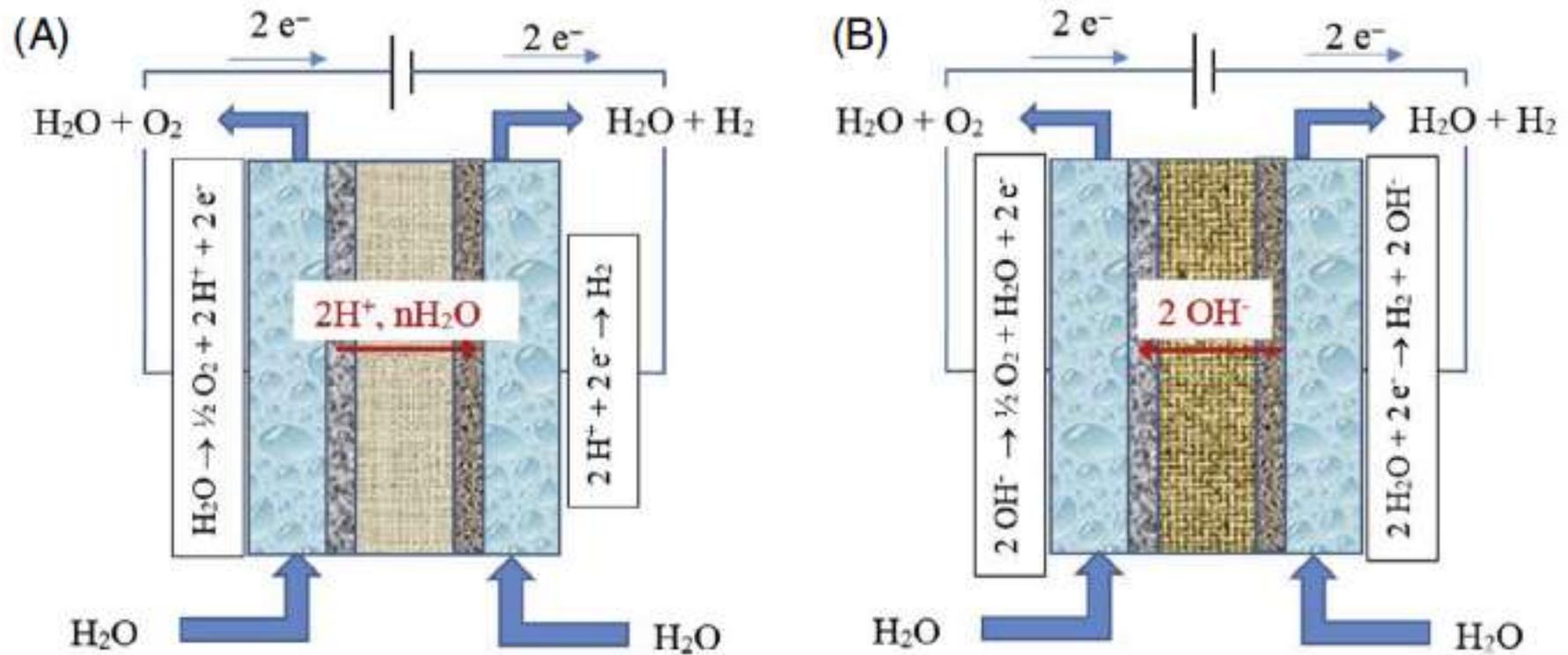
- **Electrolizadores alcalinos.** Realizan la electrólisis empleando electrolitos acuosos alcalinos y un diafragma poroso para separar cátodo y ánodo. Los electrolizadores de agua alcalina están disponibles en el rango de potencia del entorno de 2-4 MW (NEL, McPhy). La temperatura de proceso habitual es de 70-80 °C para procesos a presión atmosférica y de 90-100 °C para procesos a presión



Electrolizador de membrana sólida PEM y AEM

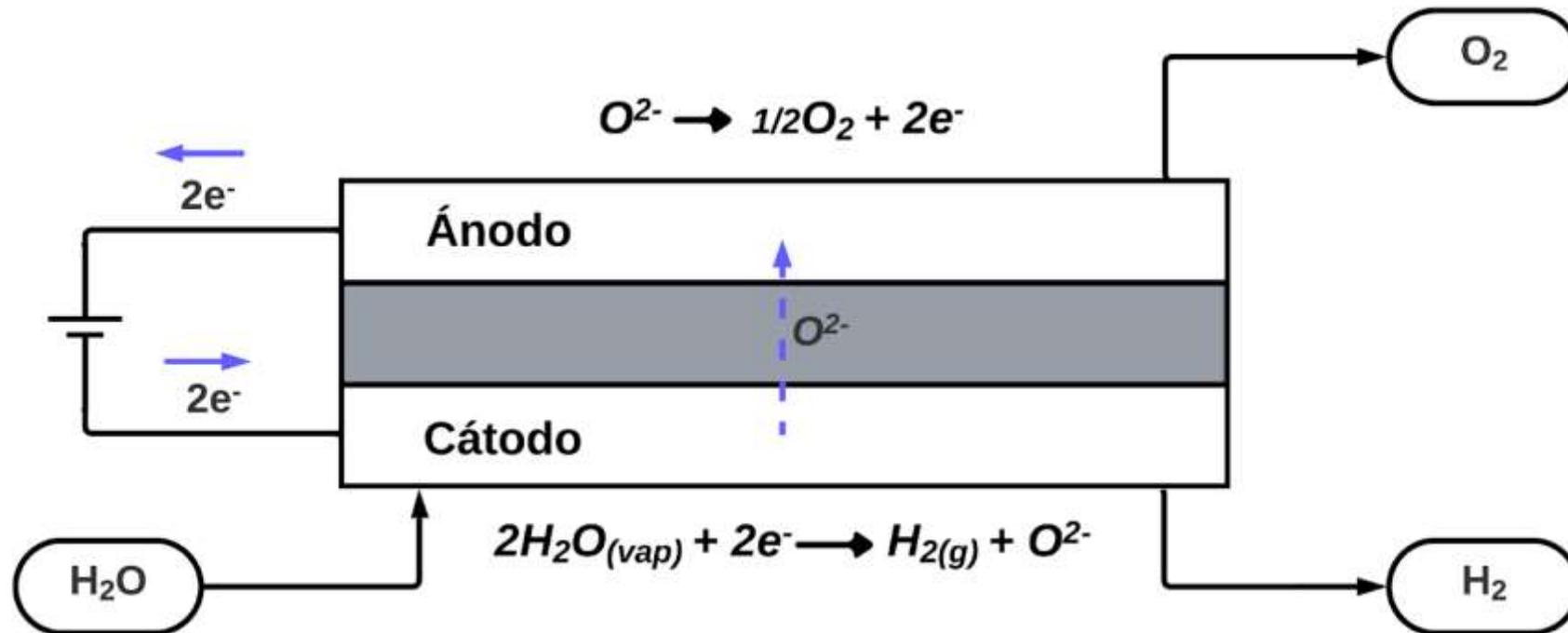
Electrólisis de agua con membrana de polímero sólido. Emplean una membrana de intercambio iónico conductora de protones u oxhidrilos (la estándar es el polímero conductor de protones, PEM proton-exchange membrane), que sirve como electrolito como separador entre dos electrodos porosos. La temperatura del proceso es 70-80 °C.

Una celda de electrólisis de agua que utiliza un polímero conductor de hidroxilo como “electrolito sólido”. Generalmente se llama célula AEM (*anion exchange membrane*).



Electrolizador de óxido sólido

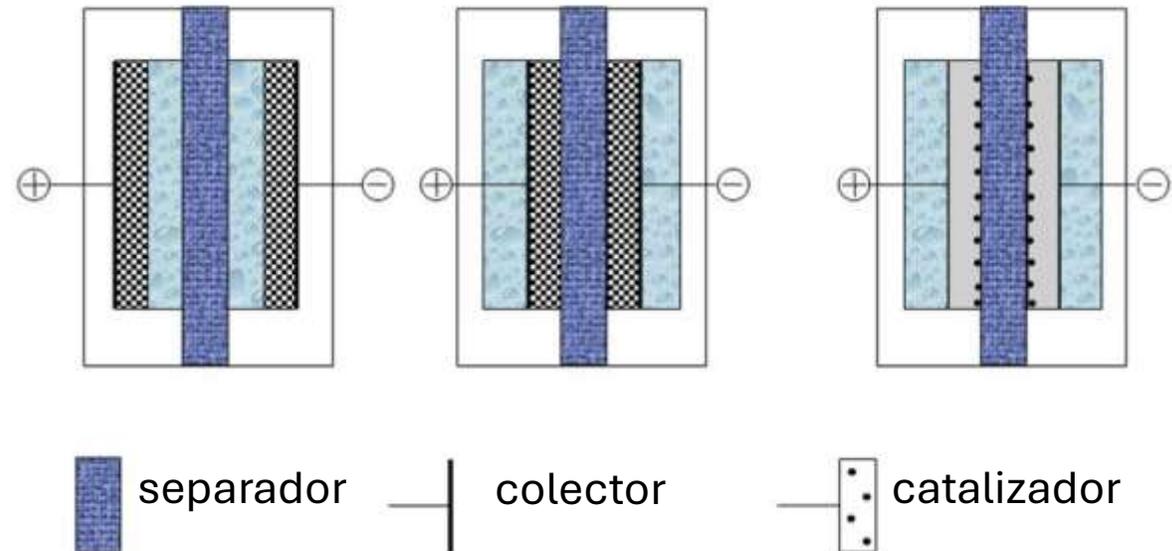
Electrólisis de vapor a alta temperatura (850-1000 °C). Emplea conducción de iones oxígeno en una matriz cerámica como electrolito. El agua entra por el lado del cátodo en forma de vapor, se forma una mezcla vapor-hidrógeno. Los iones O^{2-} se transportan a través del electrolito cerámico hasta el ánodo donde se descargan como oxígeno molecular. La electrólisis con vapor aún está lejos de su madurez técnica: un informe de la firma consultora Lazard lo mencionaba como probablemente disponible en el mercado a mediados de esta década, mientras que la misma empresa (Lazard, 2022) no lo tuvo en cuenta en su último informe.



Consideraciones de diseño

Transporte de gases (ya sea disueltos en el electrolito o en forma de burbujas) entre compartimentos

Acumulación de bolsones de gases



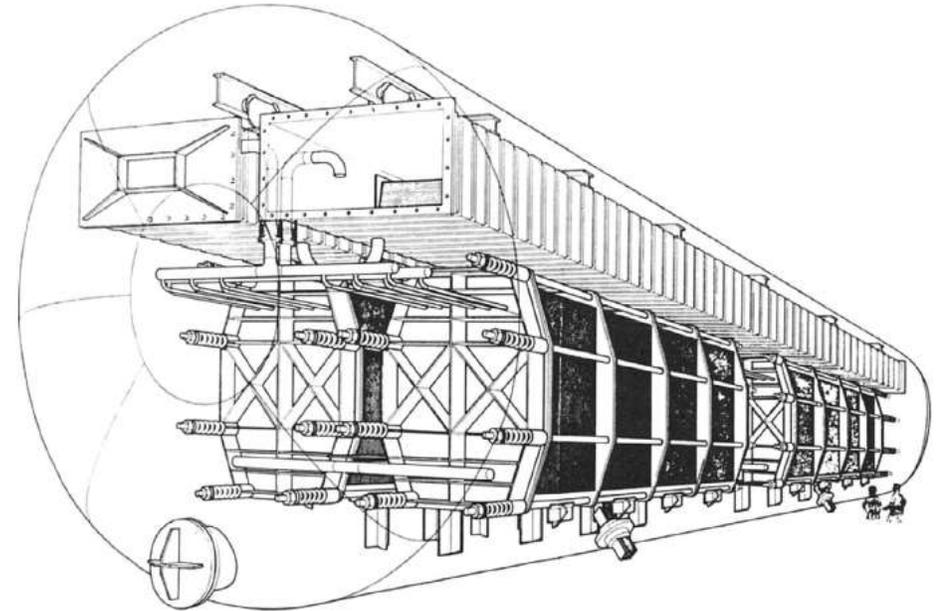
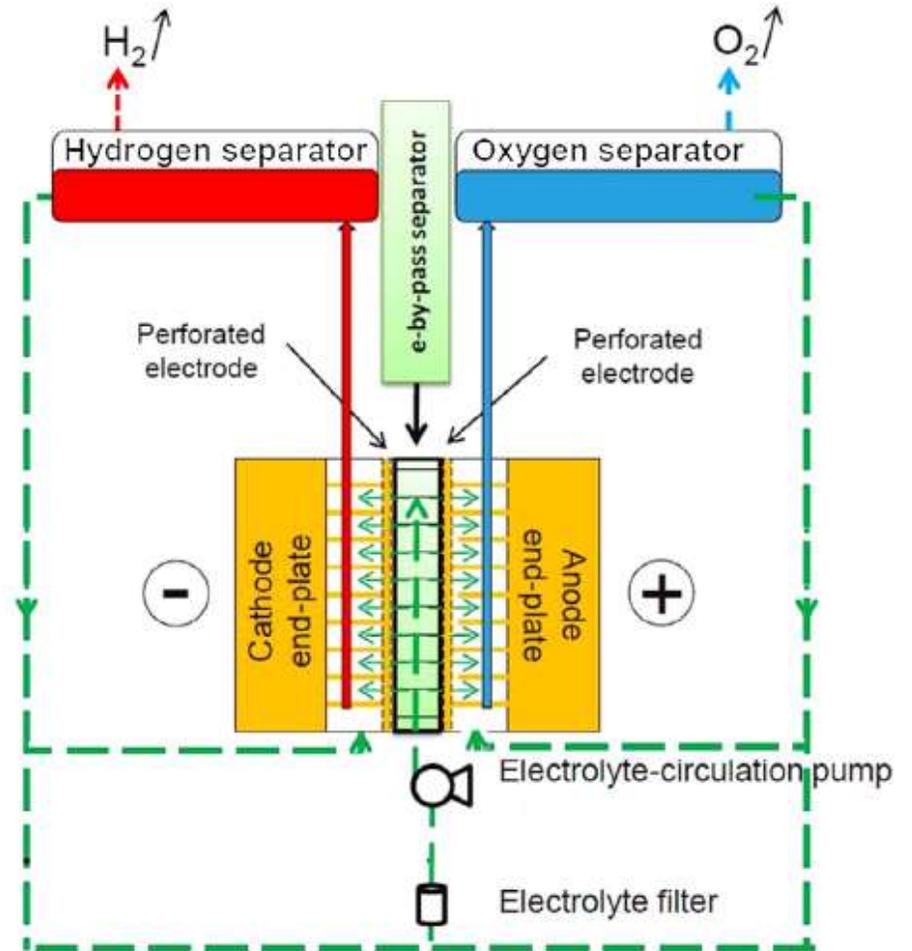
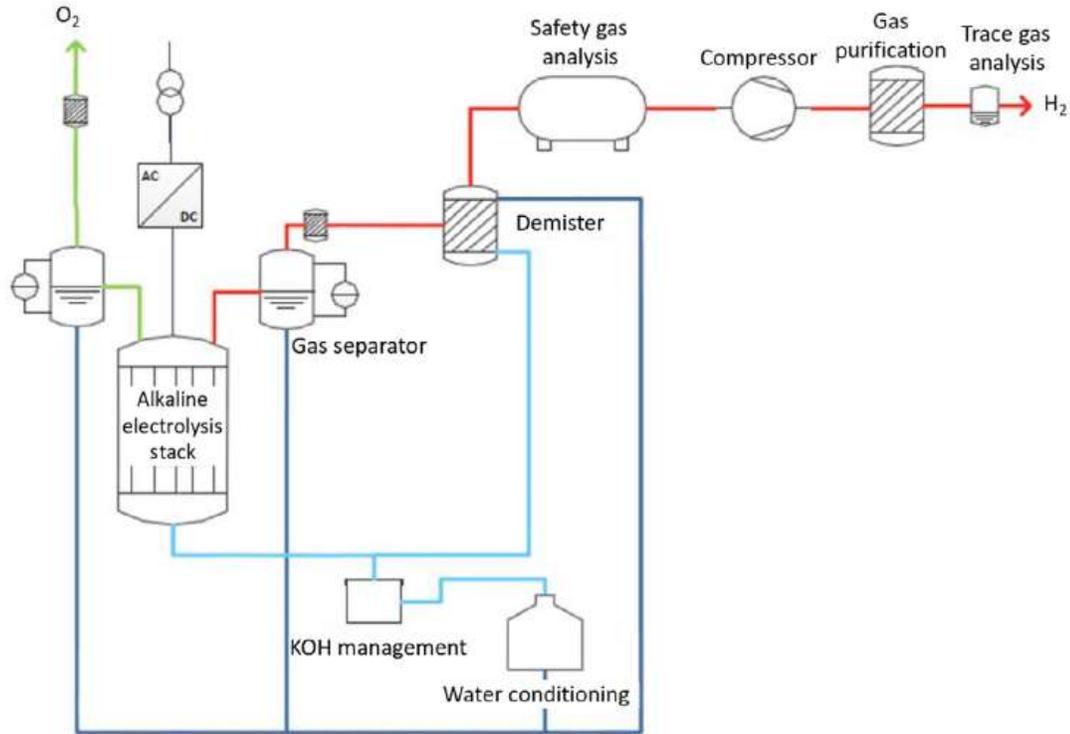


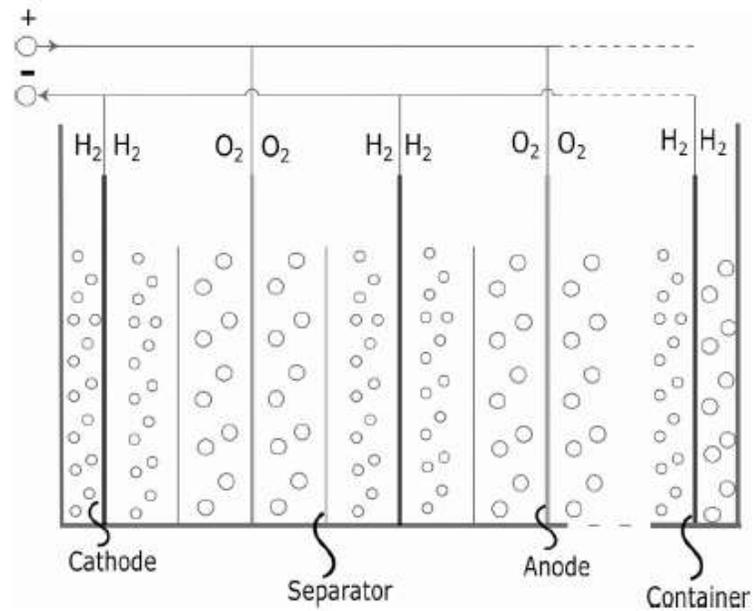
FIG. 4.29 Artist's view of the 75-MW electrolysis module proposed by Electricity de France in 1983. The module contains four 34-kA filter-press units inside a vessel which is pressurized to 3.0 MPa, operating at a temperature of 160°C and a current density of 10 kA m^{-2} [58].

Esquema de planta de electrólisis alcalina

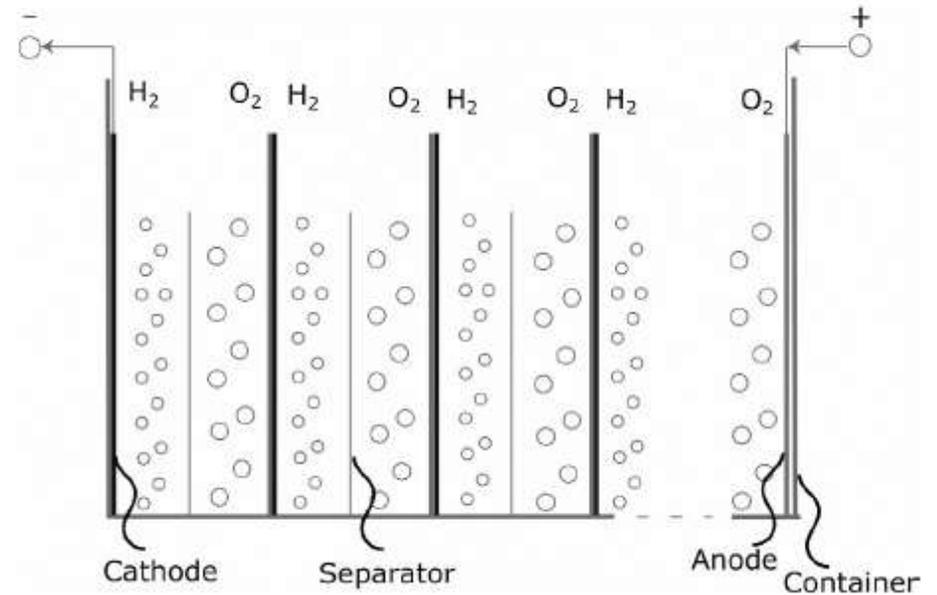


Alimentación de corriente

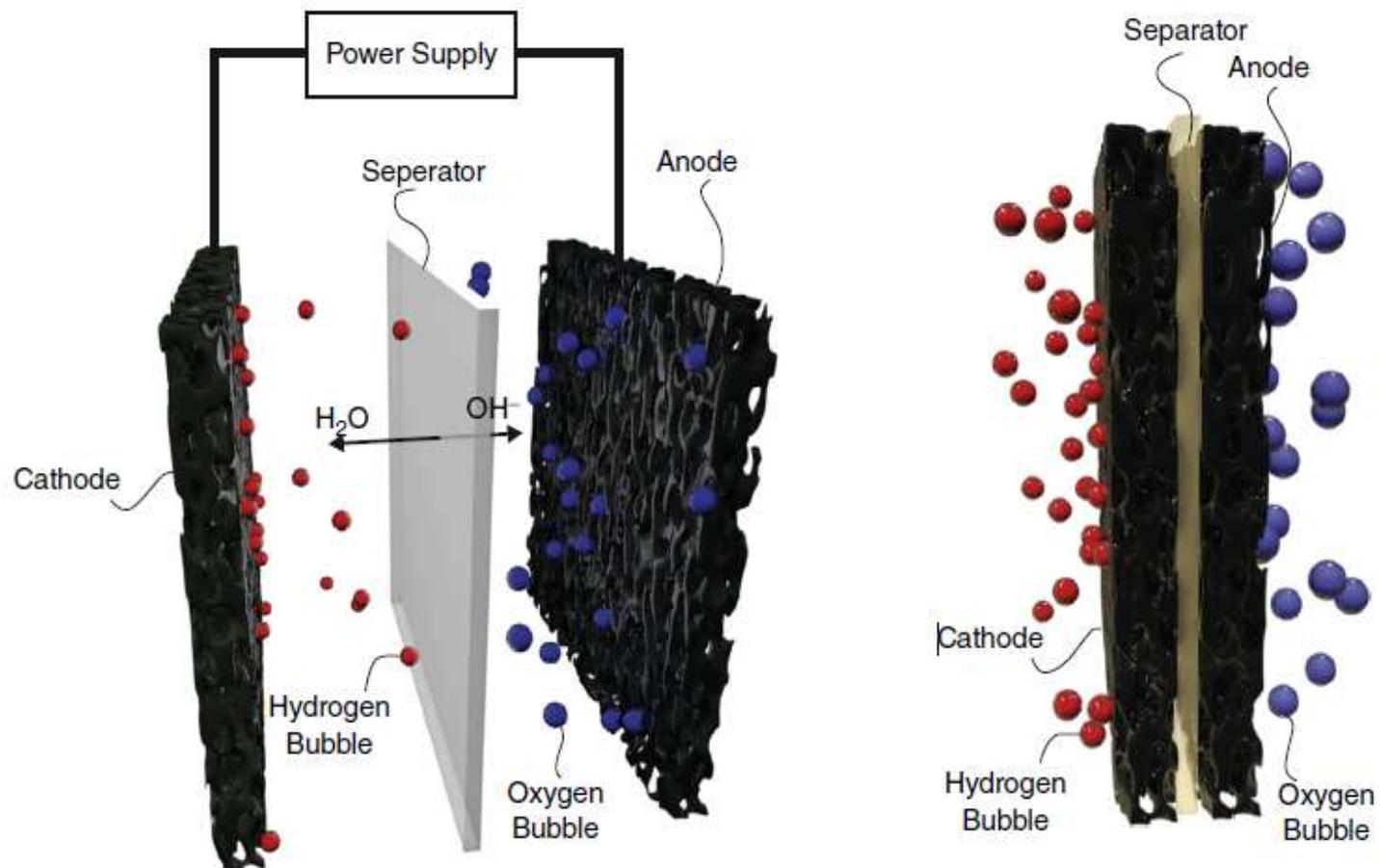
unipolar



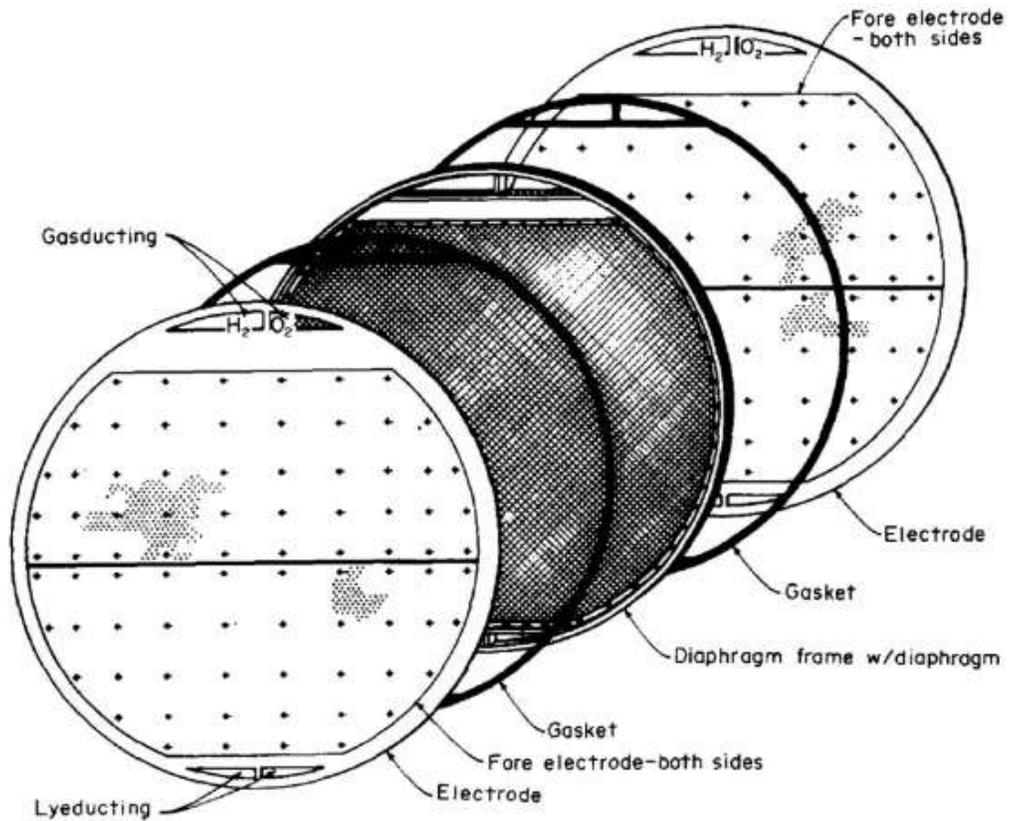
bipolar



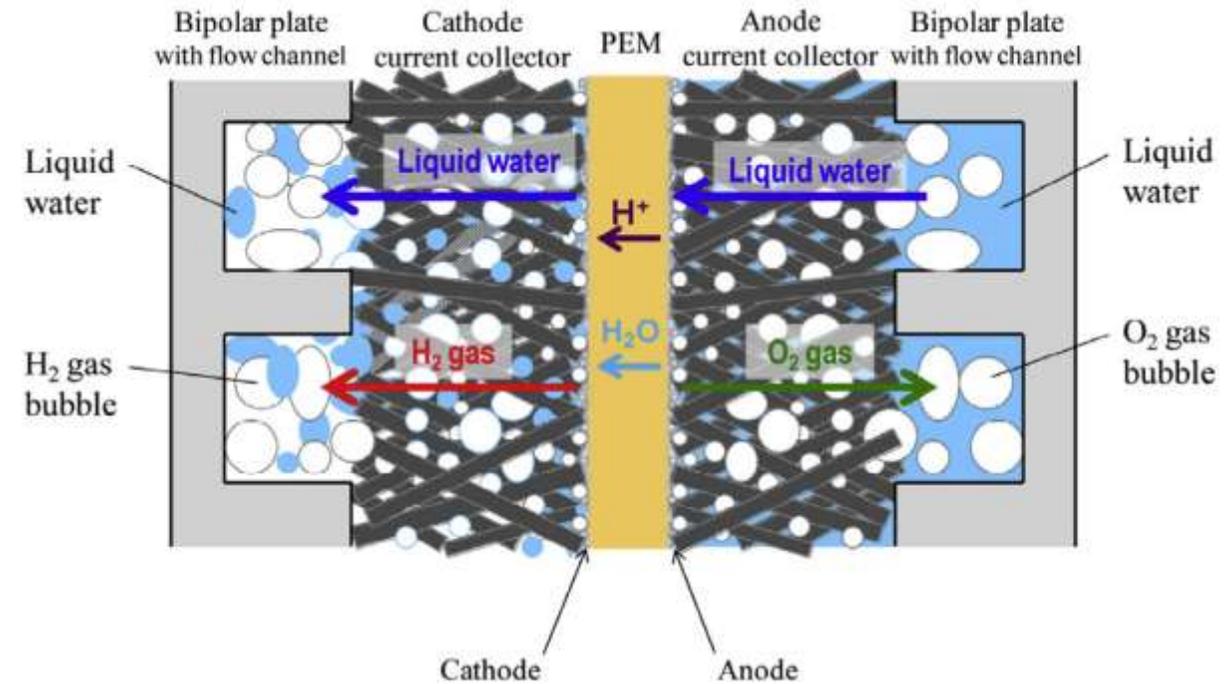
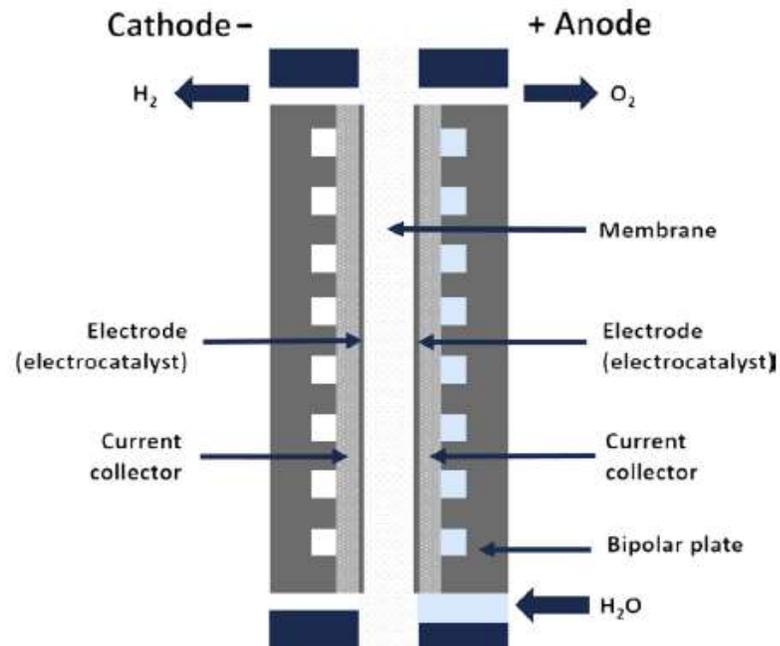
Configuración convencional y zero gap en celdas de electrólisis alcalina



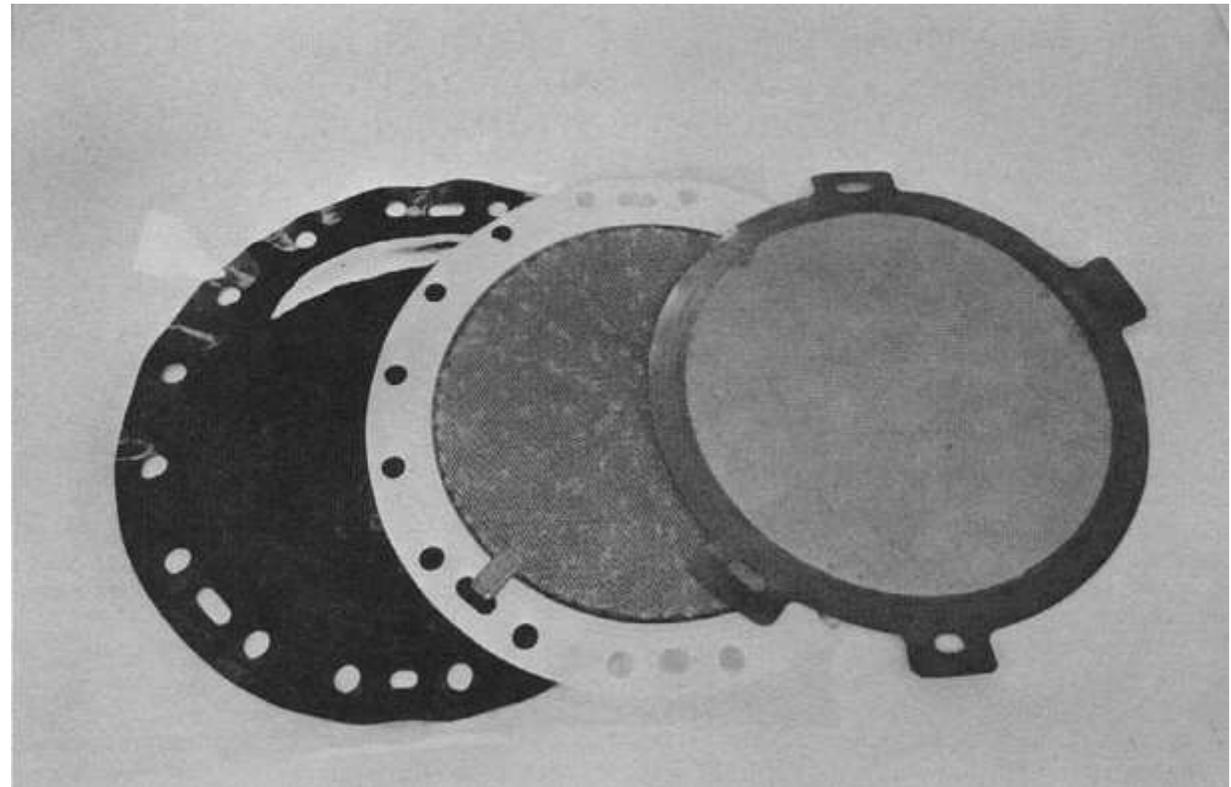
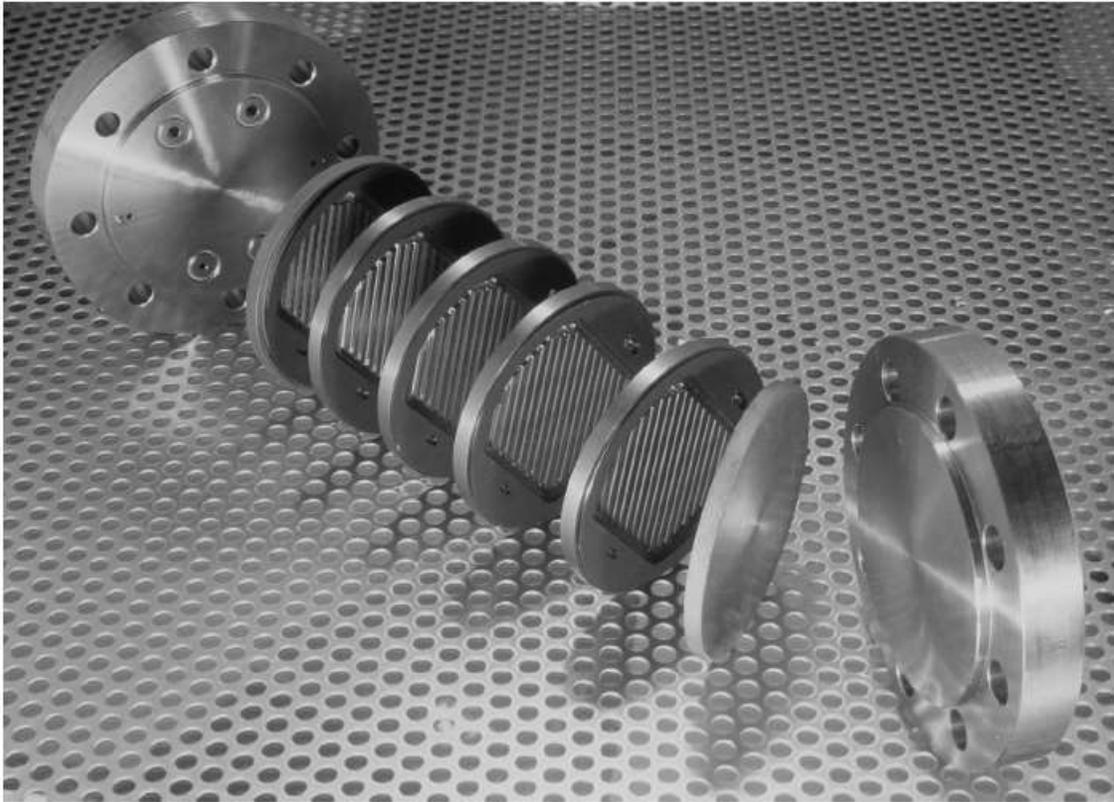
Celda alcalina



Configuración PEM



Celdas PEM (o AEM)



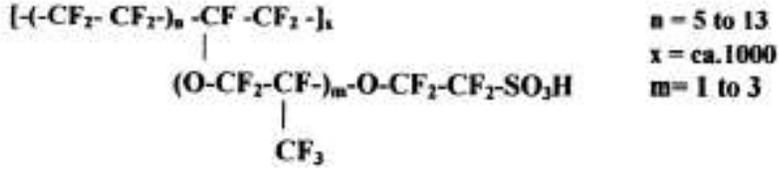
Membranas o diafragmas



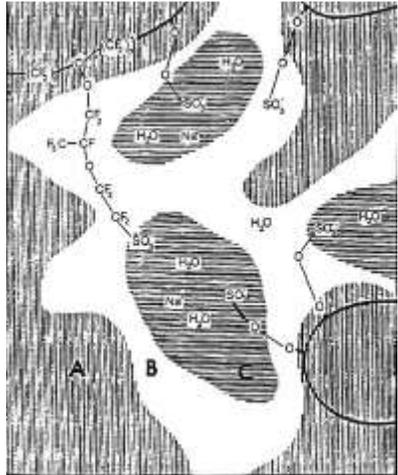
Diafragma



Membrana



Nafion



Cuerpos de celdas, conectores

Se utilizan polímeros, las propiedades importantes a tener en cuenta son el punto de ablandamiento y la tendencia al creep

Polymer	Abbreviation	Max. temperature, °C without creeping	Highest temp., °C for utilizing	Density g cm ⁻³	Price ^a US\$ kg ⁻¹
polyethylene high density	PEHD	45	40	0.95	0.9
polyethylene low density	PELD	–	40	0.88	0.8
polypropylene	PP	60	55	0.91	0.9
polystyrene	PST	75	60	1.04	0.9
High density polystyrene	HDPST				1.0
polyvinylchloride	PVC	75	60	1.40	0.64
poly-fluoroethylene- propylene	FEP	105	120	2.1	–3
poly-perfluoroalkyl-vinylether	PFA	160	200	2.1	–4
polytetrafluoroethylene	PTFE	160	220	2.2	–4.5
polyarylethersulfone ^b (polysulfone, UDEL)	PS	180	120	1.25	–3.5
Polyphenylensulfide ^c	PPS	260	230	1.6	5–15
Polyetherether ketone (LUVOCOM) ^d	PEEK				77

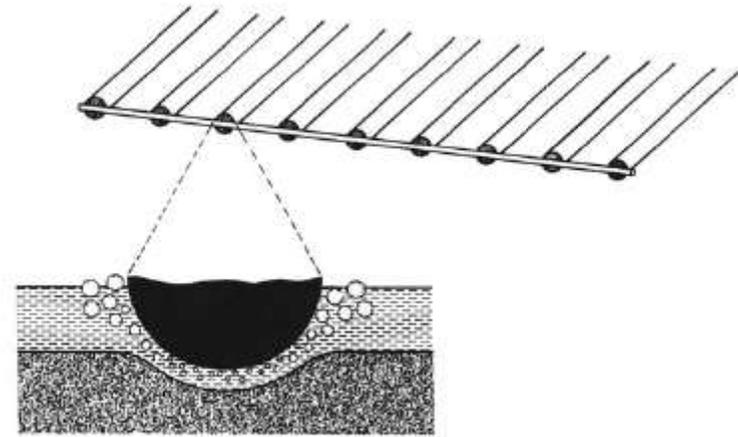


Juntas

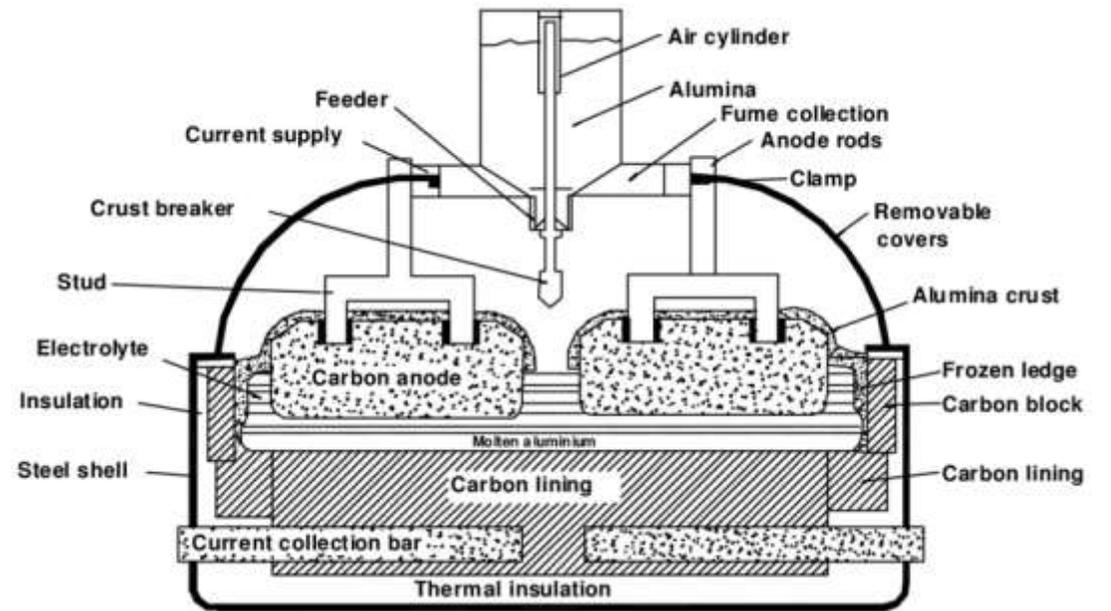
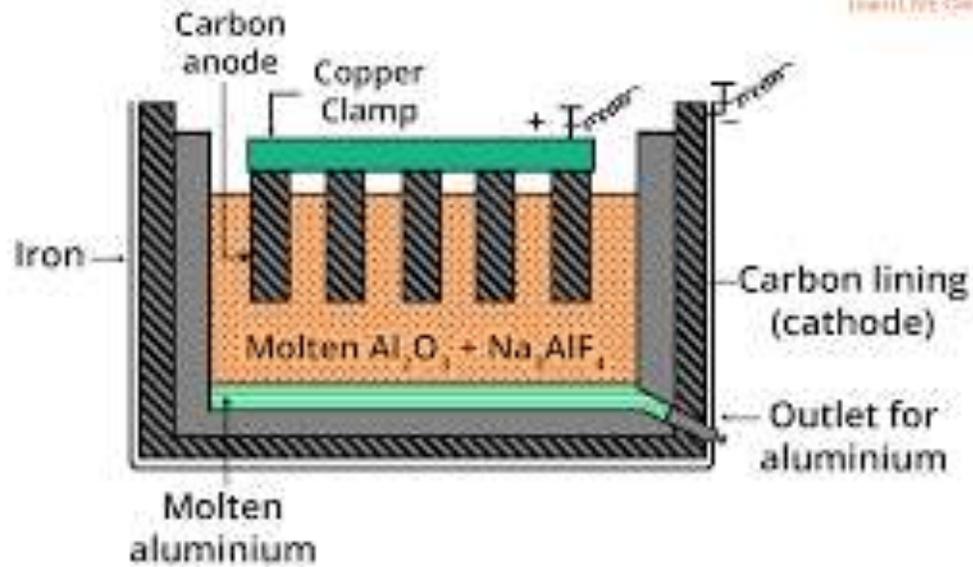
- Se necesita estabilidad química y física
- Elasticidad y baja compresibilidad
- klingerita (amianto ligado con caucho) es suficiente estable contra soluciones cáusticas a temperatura ambiente
- temperaturas no superiores a 60°C y para electrolitos y gases agresivos la elección se limita a cloropolímeros, polímeros fluorados como fluoruro de polivinilideno, éteres de fluoruro de polivinilideno, politetrafluoroetileno y cauchos fluorados y perfluorados (Viton y Kalrez produjeron por Dupont).
- Los polímeros fluorados son la única opción para temperaturas que exceden 160°C con una temperatura techo de 200

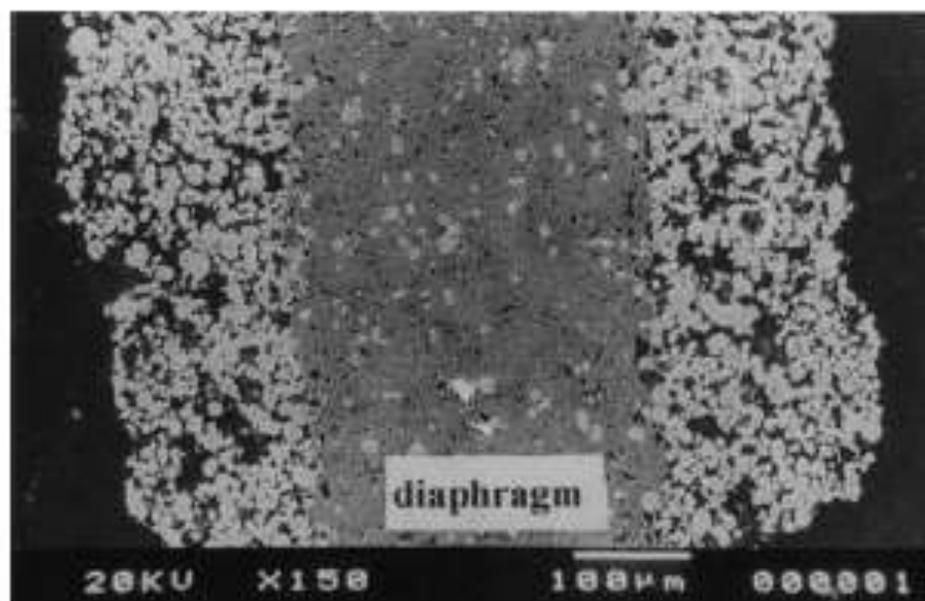
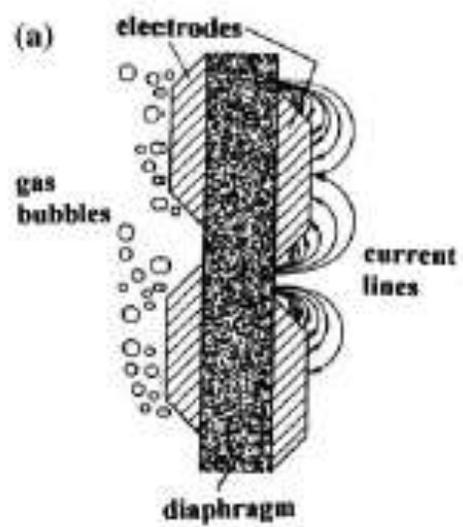
Electrodos

- Electrodos horizontales o verticales
- Electrodos de evolución de gases
- Electrodos tridimensionales



Proceso Hall Heroult





Proceso de deterioro: creep

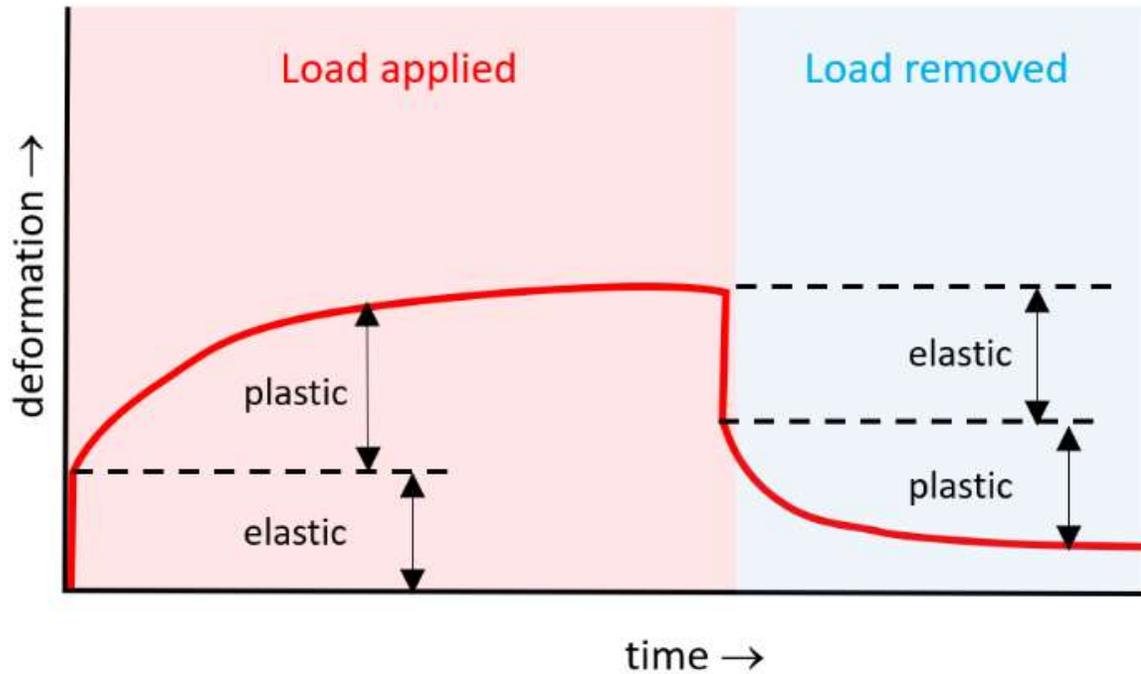
Mecanismo de degradación que afecta a los materiales en general, cuando deben operar por encima de una cierta temperatura y carga mecánica.

Las deformaciones elásticas y plásticas que sufre un material se suelen idealizar asumiendo que las mismas se producen de manera instantánea al aplicarse la fuerza que las origina.

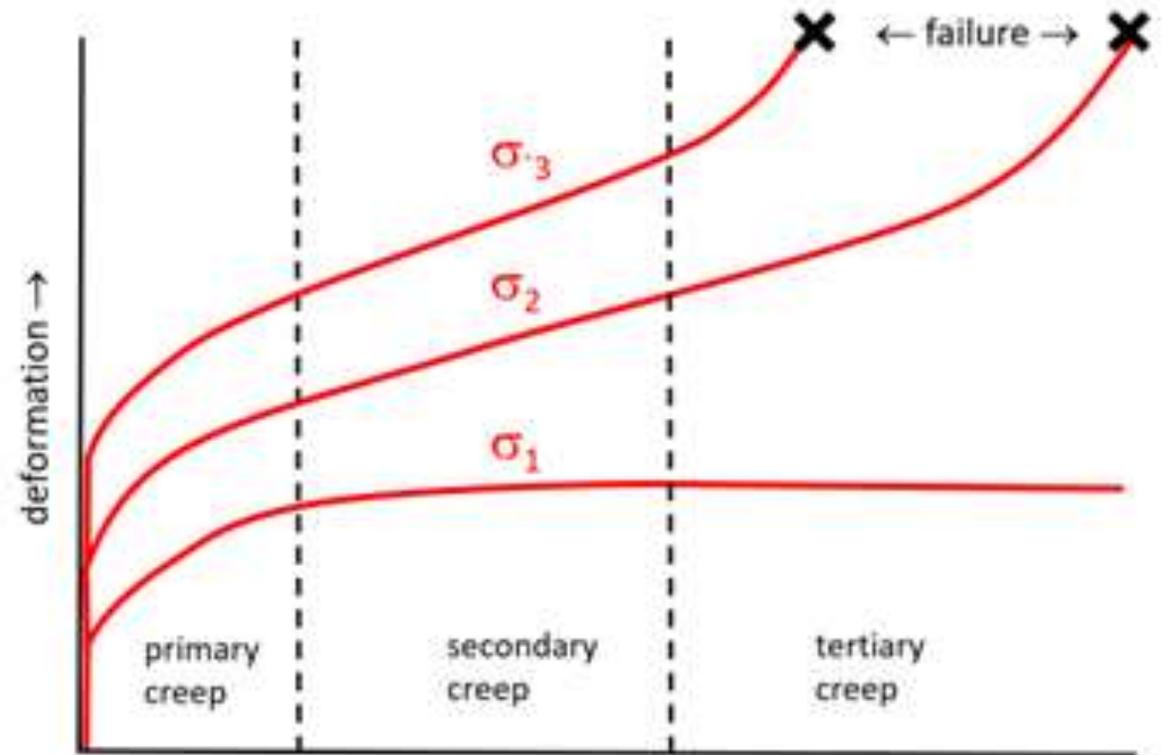
La deformación que puede desarrollarse posteriormente en algunas situaciones y que progresa en general con el tiempo, se conoce con el nombre de *creep*.

Para los materiales metálicos la deformación por creep se torna significativa por encima del rango de temperaturas $0.3/0.4 T_f$, y para cerámicos $0.4/0.5 T_f$, dónde T_f es la temperatura absoluta de fusión del material para los polímeros la temperatura a la cual los fenómenos de creep se tornan importantes se encuentra alrededor de la temperatura T_g de transición vítrea del material.

Aumento de carga y/o temperatura



Creep deformation followed by recovery.



Proceso de deterioro: corrosión

Physicochemical interaction between a metal and its environment which results in changes in the properties of the metal and which may often lead to impairment of the function of the metal, the environment, or the technical system of which these form a part.

ISO 8044 - 1986 Corrosion of Metals and Alloys, Terms and Definitions, Draft International Standard ISO/DIS 8044, TC 156, 1985

Corrosion is an irreversible interfacial reaction of a material with its environment which results in consumption of the material or in dissolution into the material of a component of the environment

<http://old.iupac.org/publications/pac/1989/pdf/6101x0019.pdf> IUPAC

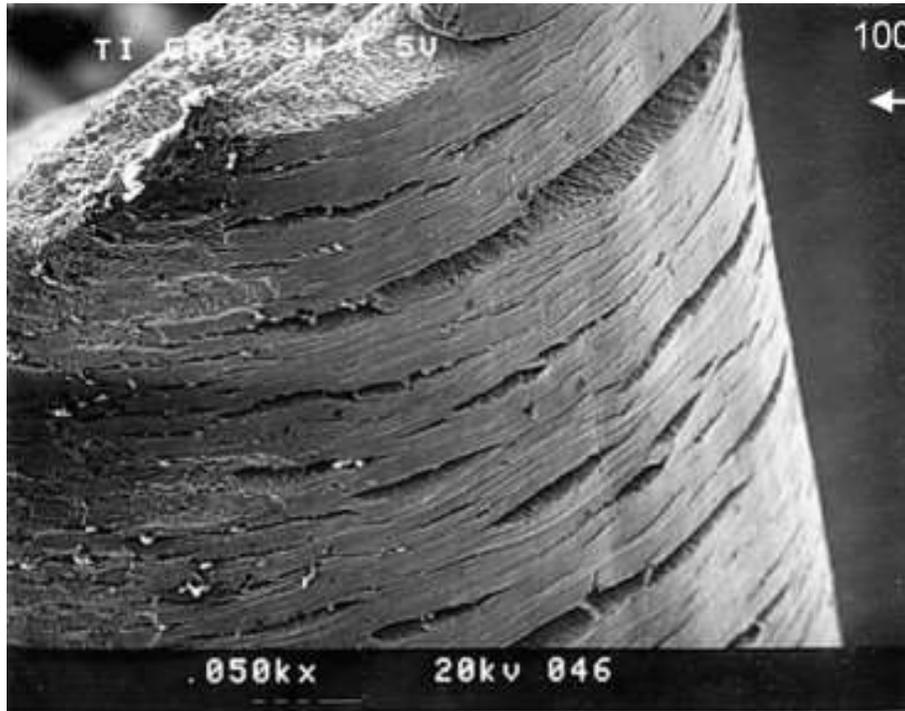
Concepto de control de corrosión

Expresiones como prevención, combate o lucha contra la corrosión pueden ser sustituidos por

control de corrosión donde la prevención es el objetivo

Control de corrosión

1. Ni la forma, ni la extensión, ni la velocidad de corrosión debe ser perjudicial para el material empleado en un uso y período especificado
2. Para ciertas aplicaciones, los productos de corrosión no deben ser contaminantes del medio



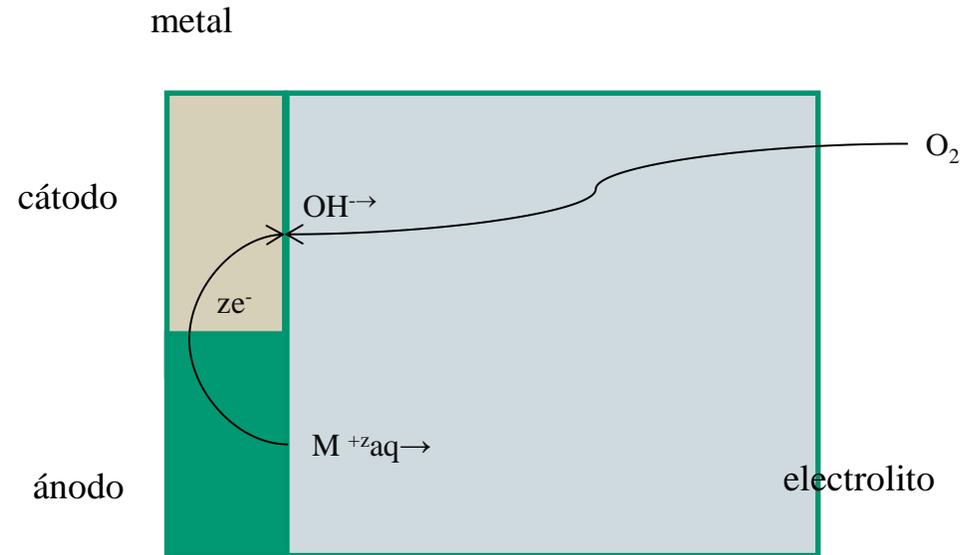
Fragilización de Ti

Tener en cuenta

No hay metal o aleación que resista todos los ambientes

No hay aleación que pueda definirse como mejor antes de que el ambiente 'químico' esté definido

Corrosión en presencia de un conductor iónico

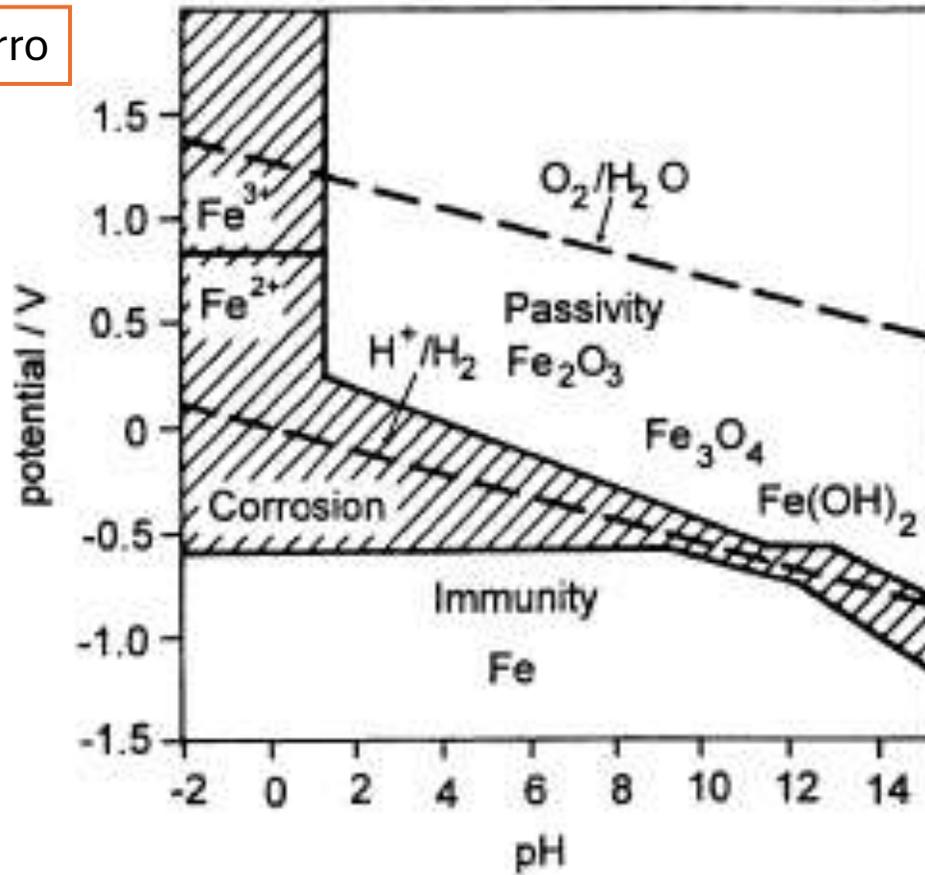


Los iones metálicos son hidratados.

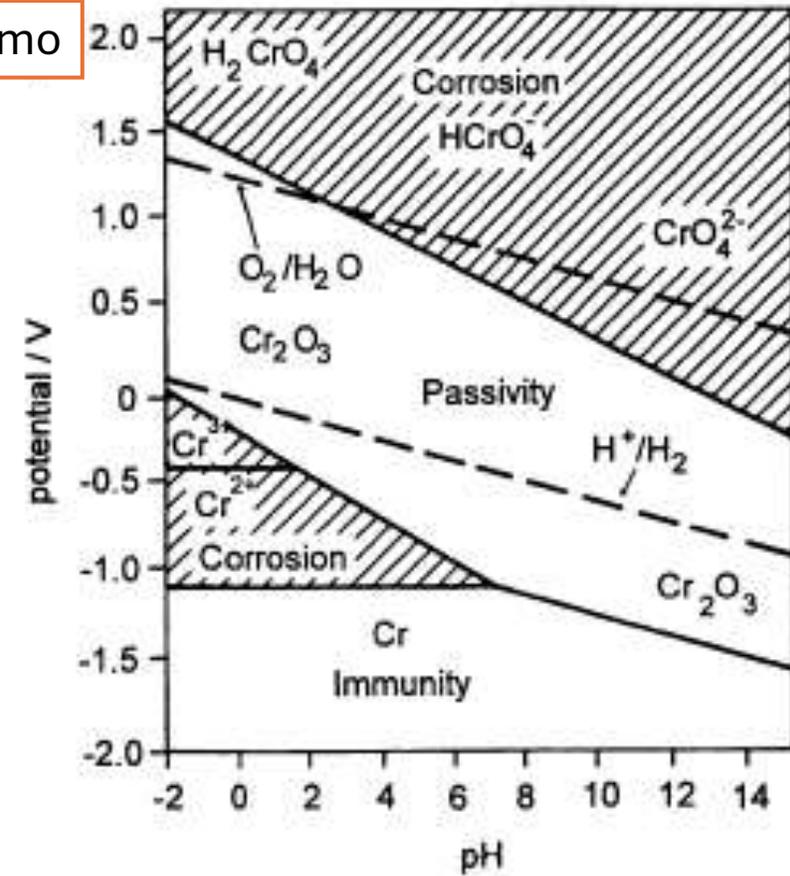
La ionización de oxígeno a hidroxilo involucra a hidronio o agua.

Procesos de deterioro

Hierro



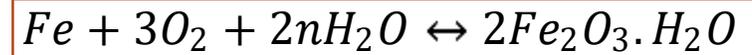
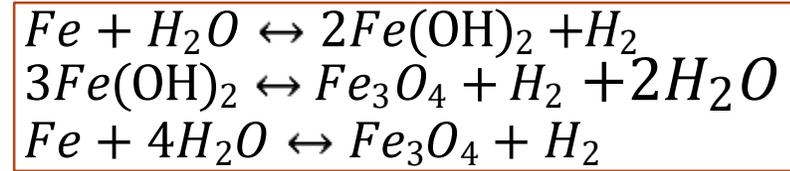
Cromo



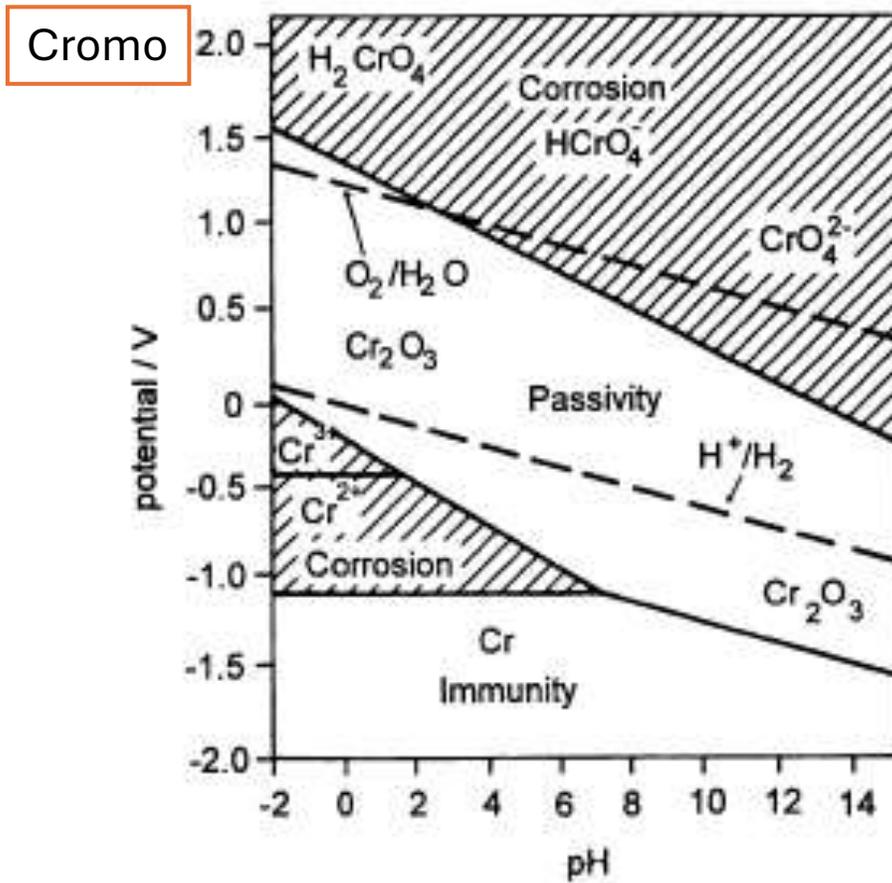
Capa pasiva

- Debe ser una barrera efectiva para la difusión (densa y homogénea)
- Cubrir toda la superficie
- Tener propiedades mecánicas que se ajusten a las del metal base
- Consumir la menor cantidad posible de material
- Ser estable (resistir ambientes agresivos, mantenerse adherido al sustrato incluso luego de shocks térmicos, tener alto punto de fusión)
- Resistir abrasión

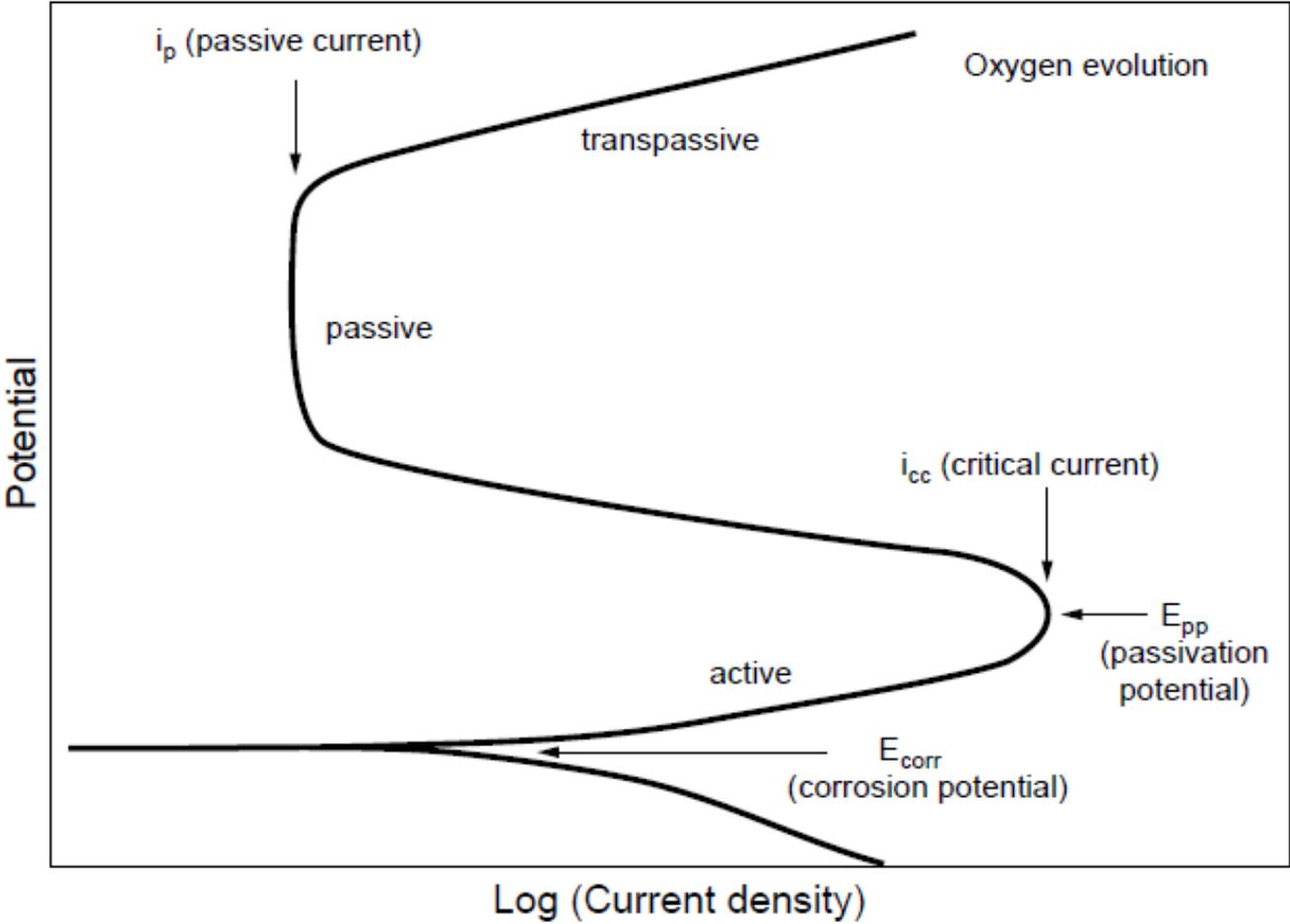
- Reacciones de pasivación para el hierro



Procesos de deterioro



Acero inoxidable



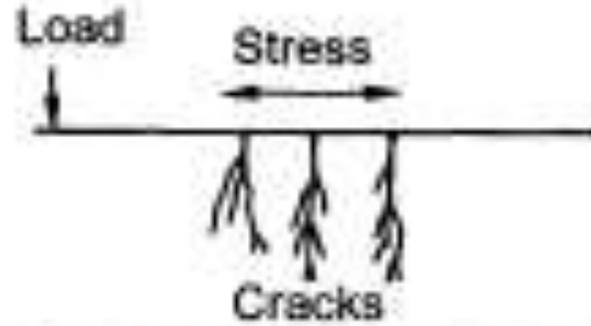
Morfología de ataque



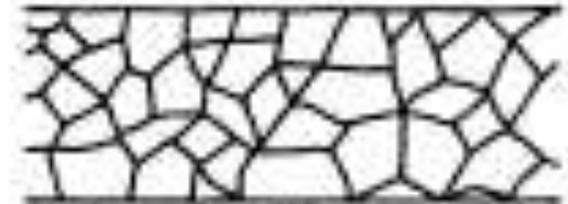
General corrosion



Pitting corrosion



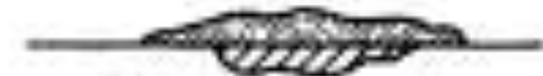
Stress corrosion cracking



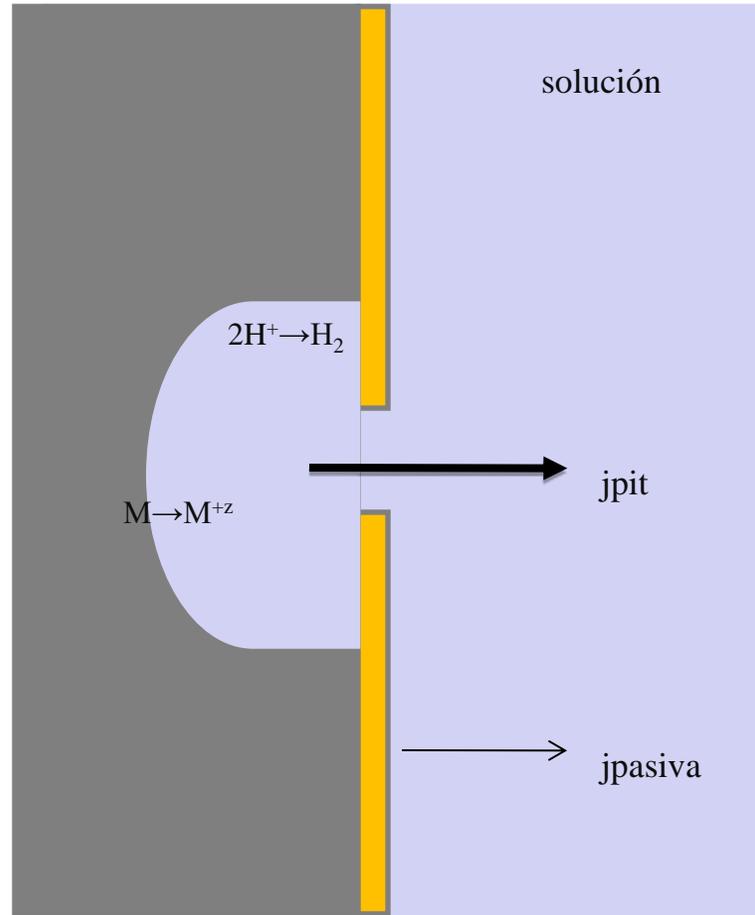
Intercrystalline corrosion



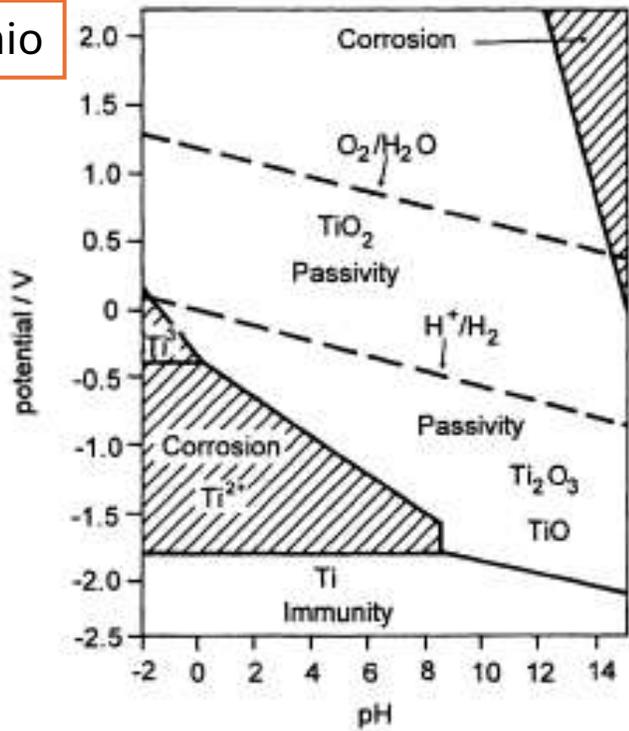
Crevice corrosion



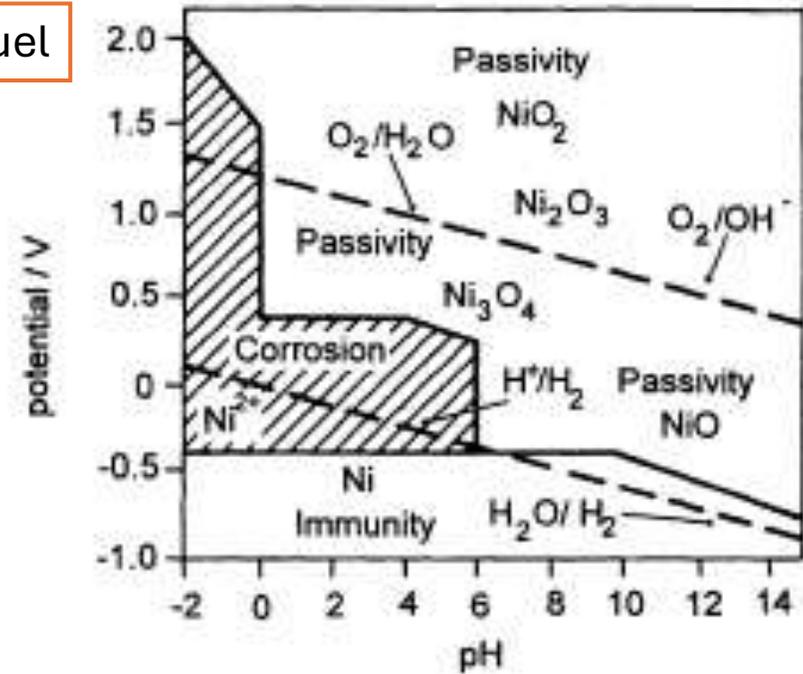
Deposit corrosion



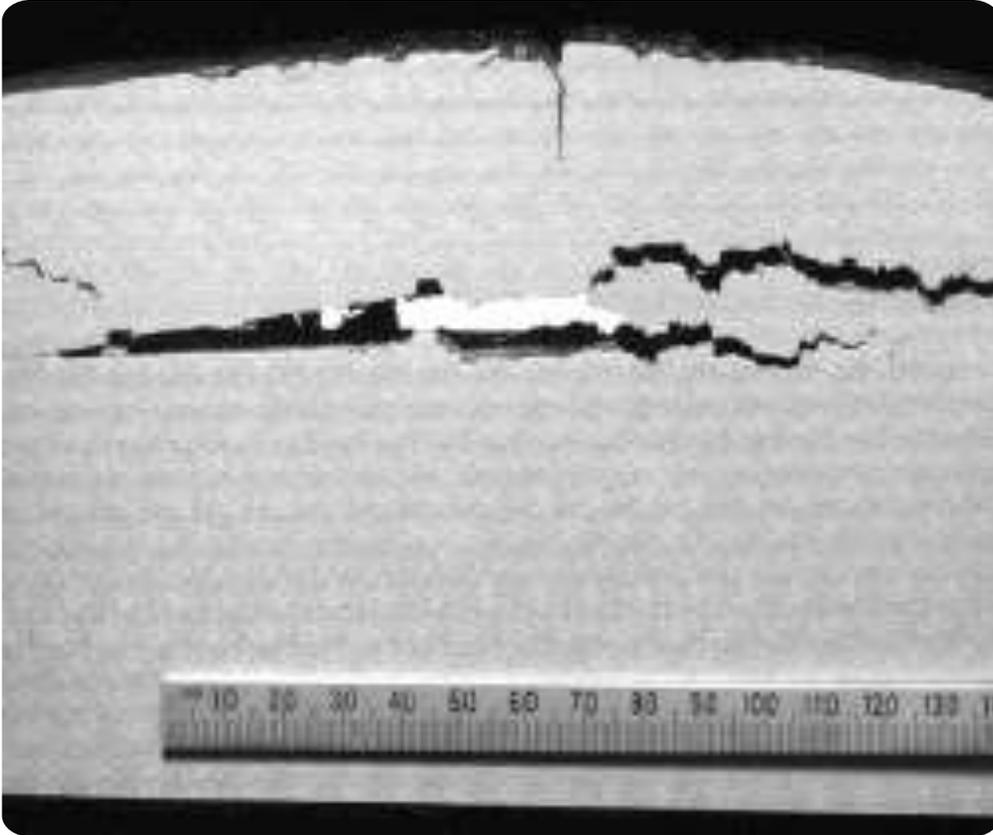
Titanio



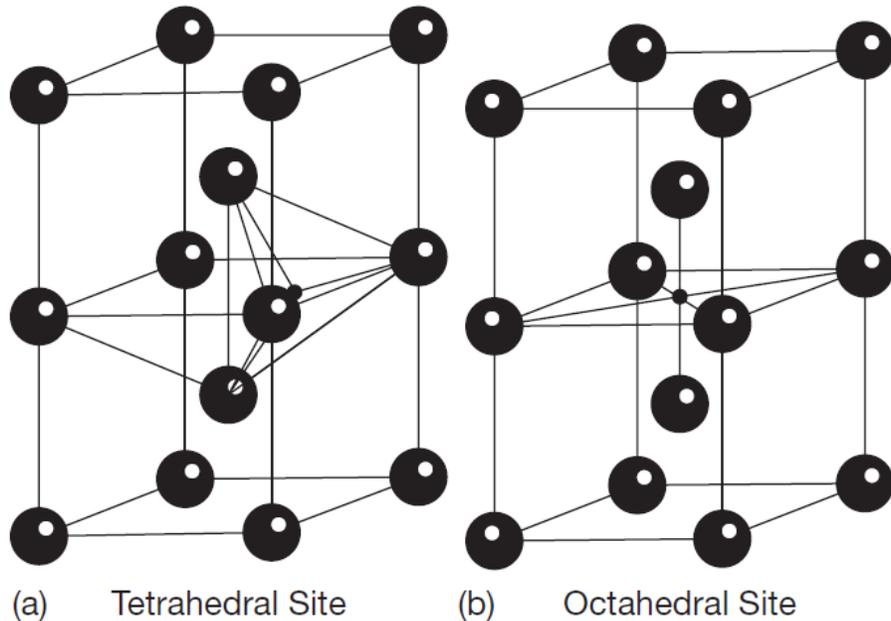
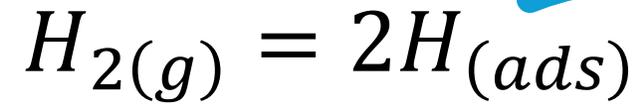
Níquel



Daño por hidrógeno



- Es una forma de daño ambiental asistida que resulta con mayor frecuencia por la acción combinada del hidrógeno y tensión de tracción residual o aplicada.
- Se manifiesta para aleaciones o grupos de aleaciones específicas con morfologías como grietas, ampollas, formación de hidruros.
- Mecánicamente resulta en pérdida de ductilidad y resistencia a la tracción.



Los átomos se segregan hacia los bordes de grano de ferrita y hacia dislocaciones

- El hidrógeno interior en superficies interiores ejerce fuerza expansiva
- Los átomos de hidrógeno disminuyen fuerza de cohesión entre cristales

Hydrogen environmental embrittlement

- Se presenta en aceros, aleaciones base níquel, aceros inoxidables, aleaciones de titanio
- La fuente de hidrógeno es hidrógeno gaseoso, en presiones de 10^{-12} a 10^2 Mpa.
- Deformación importante; aumento de fragilidad, generalmente más severo en muescas o especímenes pre-agrietados

Hydrogen stress cracking

- Acero al carbono y aceros de baja aleación
- Procesamiento térmico, electrólisis, corrosión
- 0,1 a 10 ppm de concentración
- Iniciación en fracturas internas

Biblio usada

- Shreir ´ s corrosion
- ASM Handbook Volume 13
- Electrochemical Power Sources: Fundamentals, Systems, and Applications Hydrogen Production by Water Electrolysis
- Electrochemical Engineering Science and Technology in Chemical and Other Industries