

R 6878 ✓

Germán Arbeláez G.

DESCOMPOSICION ELECTROLITICA
DEL CLORURO DE SODIO.

TESIS PRESENTADA PARA OBTENER EL TITULO DE INGENIERO
CIVIL, POR EL SEÑOR GERMAN ARBELAEZ G.

Presidente, Dr. Hans Stuhlmann

Medellín, 23 de Marzo de 1932.

ESTATUTOS UNIVERSIDAD NACIONAL

"A.T. 200 - El Presidente de Mesa, el Consejo de
Jueces de Tesis y el Consejo Examinador NO serán
responsables de las ideas emitidas por el Candidato."

7
546.3822

A71

I N D I C E.

Generalidades.....	1
Hidróxido de sodio.....	1
Electrólisis de los cloruros alcalinos.....	1
Células con diafragmas poco permeables.....	4
Células con diafragmas filtrantes.....	9
Células con disposición horizontal.....	25
Células sin diafragma.....	32
Células con cátodos de mercurio.....	35
Depuración del cloruro de sodio para la electrólisis.....	38
Métodos analíticos de ensayo.....	39
Consideraciones económicas.....	43
Cloro, (características, usos comerciales).....	43
Hidróxido de sodio (características usos comerciales).....	45
Subproductos (hidrógeno y ácido clorhídrico).....	52
Células más usadas.....	56
Cloruro de sodio (propiedades).....	57
Apéndice (planos calculados prácticamente.....	60

6878

GENERALIDADES. En la descomposición electrolítica del cloruro de sodio se obtiene como producto principal el hidróxido de sodio (soda caústica), el cual tiene bastante aplicación entre nosotros; además se obtienen los subproductos cloro e hidrógeno, de los cuales se forma el ácido clorhídrico.

HIDROXIDO DE SODIO NaOH. Desde antiguo las soluciones de álcalis cáusticos se emplearon en la fabricación de jabones, pero hasta la mitad del siglo XIX no se prepararon en gran escala pues la obtenían con arreglo a sus necesidades de la sosa y de la potasa, los fabricantes de jabón. En 1844 obtuvo Weissenfeld en la fábrica de Tennant de Glasgow sosa caústica en escala industrial de las lejías madres de la sosa. En 1853 fue notablemente mejorada la fabricación por Gossage y en 1857 introdujo el envase hoy generalmente usado del producto en tambores de hierro; a partir de entonces esta industria tomó un rápido impulso en Inglaterra y más tarde también en Alemania. Hacia 1890 comenzó la obtención electrolítica de lejías de sosa caústica partiendo de la sal común, que hoy cubre gran parte de la demanda.

Por ser este último el más eficiente, entre los diversos sistemas para la obtención de la soda caústica, y por ser el que más desarrollo ha obtenido en los últimos años en Europa y Estados Unidos, me limitaré a su estudio en esta tesis, que, aunque no es un estudio completo el procedimiento, espero no depara de tener algún interés.

ELECTROLISIS DE LOS CLORUROS ALCALINOS.

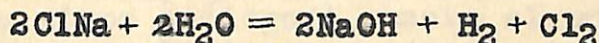
La electrólisis de los cloruros alcalinos tiene por objeto la descomposición por medio de la corriente eléctrica de los cloruros de sodio y de potasio.

La técnica de la electrólisis de los cloruros alcalinos está basada en que las soluciones acuosas de cloruros alcalinos descargan en los electrodos como productos primarios durante la electrólisis, cloro y sodio (o potasio) respectivamente. Estos iones constituyen unos elementos tan ávidos de reacción que por el momento reaccionan químicamente con las sustancias con que se encuentran en contacto directo (los electrodos, la solución), y después lo efectúan entre sí. El metal alcalino forma fácilmente aleaciones con el cátodo (si se emplean cátodos de mercurio forma amalgama que puede ser retirada, como tal de las células), y descompone el agua de la solución con desprendimiento de hidrógeno y formación de alcali caústico. El cloro también ataca químicamente la mayor parte de los materiales de los electrodos, se disuelve en menor cantidad (tanto menor cuanto más concentrada es la solución salina y cuanto más elevada sea la temperatura) y se combinan con el alcali caústico formado en el cátodo o con los iones OH' que se

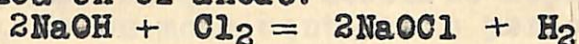
trasladan del cátodo hacia el ánodo, formando hipoclorito y clorato.

En la cuba electrolítica tienen lugar las siguientes reacciones:

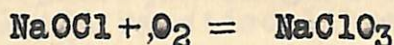
1o. Reacción principal, Electrólisis del cloruro de sodio, con formación de sosa caustica e hidrógeno en el cátodo, y cloro en el ánodo:



2o. Formación de hipoclorito. Por la acción del cloro sobre la sosa caustica en el ánodo:



3o. Formación de clorato sódico. Por oxidación de una parte o la totalidad del hipoclorito por el oxígeno formado en el ánodo:



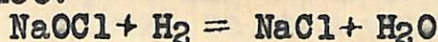
4o. Electrólisis del hipoclorito sódico. Con formación de hidrógeno y sosa caustica en el cátodo, ácido hipocloroso y oxígeno en el ánodo:



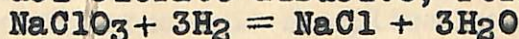
5o. Electrólisis de cierta porción de carbonato sódico, con formación de sosa caustica e hidrógeno en el cátodo, gas carbónico y oxígeno en el ánodo:



6o. Reducción del hipoclorito difundido en el cátodo, formando cloruro sódico:



7o. Reducción del clorato disuelto, formando cloruro sódico:



Por lo que vemos en las dos últimas reacciones se vuelve a la misma combinación que existía al empezar el proceso electrolítico.

Para la manufactura de la sosa cáustica es absolutamente necesario evitar todas estas reacciones secundarias, o al menos reducirlas en cuanto sea posible, y para este propósito han sido propuestos varios remedios, los cuales serán explicados con detención en las páginas siguientes.

La manera más eficaz de evitar esas reacciones secundarias, para obtener cloro y alcali cáustico es mantener cuidadosamente separados los productos anódicos de los catódicos por disposiciones especiales en los aparatos y por una conducción adecuada del proceso.

Esta separación se consigue principalmente con el empleo de cá-

todos de mercurio líquido, pues estos absorben los iones de sodio descargados y forman amalgamas. Estas amalgamas, con una concentración baja del metal alcalino, obran tan lentamente sobre la solución, que puede impedirse la formación de alcali caustico o bien la presentación de nuevos iones OH' en la célula, si esta amalgama es retirada de un modo continuo. Fuera de la célula o en un compartimento separado de la misma, puede acelerarse de tal modo la reacción entre la amalgama y el agua que se introduzca, valiéndose de elementos locales (hierro sumergido u otros análogos), hasta el punto que el metal alcalino abandone con bastante rapidéz y casi por completo la amalgama con desprendimiento de hidrógeno y formación de alcali caustico, de manera que el mercurio depurado puede ser enviado de nuevo, de un modo continuo o periódicamente, a la célula, mientras se retira de ella la amalgama obtenida como producto intermedio. Este procedimiento ideado por el inglés H. Y. Castner, y casi al mismo tiempo por el austriaco K. Kellner hacia el año 90 se practica en gran escala y da soluciones concentradas de alcali caustico libres de sal común, con un buen aprovechamiento de la corriente; sería quizás el exclusivamente empleado para la descomposición electrolítica de la sal común (la descomposición de cloruro de potasio es más difícil con cátodos de mercurio) si las células no fuesen relativamente caras, si la cantidad de mercurio de que hay que disponer constantemente y, más que nada, la elevada tensión y por lo tanto el elevado consumo de energía no hiciesen el proceso muy caro. Empleando un metal sólido en el cátodo, preferentemente el hierro, puede trabajarse con células más baratas y con un consumo de energía inferior en 20 - 25%. Por esta razón las construcciones de células equipadas con cátodos de hierro han encontrado una aplicación sumamente extensa a pesar de que dan lejías más diluidas, que todavía contienen sal común, que ocasionan un gran consumo de combustible para la concentración por la evaporación y que tan sólo permiten una separación cuantitativa entre el hidrato alcalino y el cloruro, valiéndose de procesos complicados.

Cuando la adquisición de material de calefacción es difícil o muy cara, o cuando es imprescindible la adquisición de alcalis causticos completamente libres de sal común (por ej. si el NaOH ha de servir más tarde para la obtención del metal sodio) se prefieren siempre los procedimientos al mercurio; en todos los demás casos se adaptan mejor, por lo general, las células con cátodos de hierro.

Estos últimos trabajan de un modo tanto más racional cuanto más elevada es la temperatura que alcanzan durante la electrolisis y cuanto más concentradas son las soluciones de cloruro (pobres en impurezas perjudiciales, en particular en sulfatos) que se someten a la electrolisis.

Al principio se creyó que bastaría, para satisfacer estas condiciones e impedir la mezcla mecánica del producto catódico con el anódico, la intercalación de un tabique poroso, un dia -

fragma, para poder trabajar sin dificultad. Pero los primeros fracasos enseñaron, por lo pronto, que no era fácil fabricar diafragmas duraderos que no ofrecieran a la corriente una resistencia demasiado grande y, después, que el alejamiento mecánico del producto catódico de la cámara anódica no bastaba por sí solo para impedir la penetración de hidroxiliones hacia el ánodo (y con ellos la formación de hipocloritos y cloratos con una considerable pérdida de rendimiento), porque estos iones toman una participación importante en la conducción de la corriente. La participación que los hidroxiliones en soluciones de cloruro toman en esta conducción de corriente, que ha de atravesar todos los cuerpos intermedios (diafragmas), es tanto mayor cuanto mayor es su cantidad relativa (es decir, cuanto más aumenta la concentración del álcali cáustico y más disminuye la del cloruro) y cuanto mayor es la proporción entre sus movibilidades. Los hidroxiliones son, como es sabido, más movibles que los cloriones; al aumentar la temperatura disminuye la diferencia entre estas movibilidades: los hidroxiliones se hacen relativamente más lentos, y esto explica que al aumentar la temperatura las condiciones de trabajo sean más favorables.

De lo dicho resulta claro que deben existir dos medios para dificultar la penetración de hidroxiliones en el ánodo, estableciendo así condiciones de trabajo más favorables:

1o. Interrumpir la electrólisis tan pronto como se ha alcanzado una determinada concentración de álcali cáustico en la cámara anódica e impedir así que los procesos secundarios adquieran demasiada extensión.

2o. Dejar pasar el electrólito durante la electrólisis del ánodo hacia el cátodo para contener así el avance de los hidroxiliones hacia el ánodo.

Ambos métodos se han aplicado en la industria en gran escala, bien por separados o combinados entre sí.

CELULAS CON DIAFRAGMAS POCO PERMEABLES

CELULA DE GRIESHEIM.

Para la práctica del primer método es imprescindible un diafragma de buena resistencia mecánica y química. Tal fue el inventado por A. Breuer hecho de cemento y amasado con soluciones concentradas de una sal alcalina (preferentemente cloruro) con ácidos (especialmente ácido clorhídrico). Fue practicado en gran escala en 1890 y conocido con el nombre de "procedimiento de Griesheim" después de haber sido experimentado y perfeccionado por varios años.

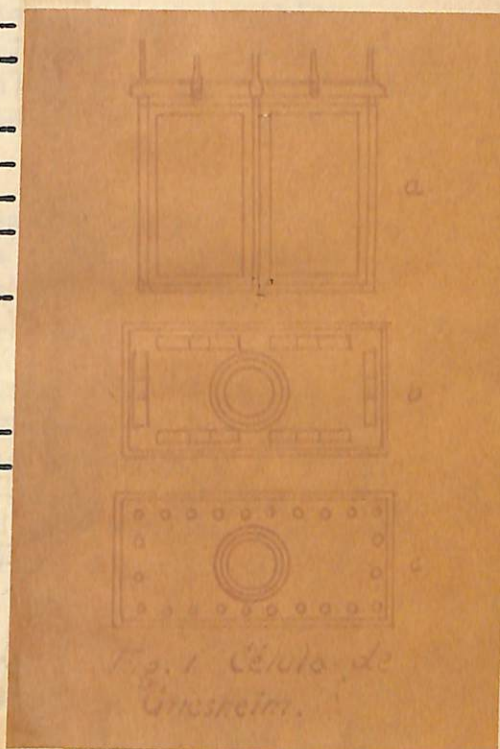
El diafragma de cemento Breuer fue el primero que reunió una

duración suficiente con una permeabilidad también suficiente al paso de la corriente. No era fácil encontrar un material capaz de resistir la acción simultánea de lejías calientes y de soluciones que contienen cloro. La idea de emplear para ello el cemento y darle una porosidad fina por un tratamiento previo adecuado fue muy feliz; estos diafragmas tienen una duración de unos dos años y ofrecen también buena resistencia mecánica, condición previa para la práctica cómoda del primer método, pues a menudo se interrumpe la electrólisis para vaciar la cámara catódica, tan pronto como se ha alcanzado en ella la concentración de alcali caustico conveniente; la solución anódica no necesita ser tocada si las cámaras anódicas están constituidas por cajas de diafragmas estables. Estas cajas anódicas en la célula de Griesheim están fabricadas de modo que en un armazón de hierros angulares según se indica en la fig. 1 a, se adaptan unos diafragmas porosos de cemento de un modo parecido a los vidrios de una linterna; con la única diferencia de que estas placas de diafragmas no entran, como es natural, a correderas, sino que van colocadas con cemento dando una junta hermética. Sobre estas cajas, cuyas caras laterales están constituidas por 6 o 4 diafragmas, se coloca una tapa (fig. 1 b) de hormigón armado, a través de cuyas aberturas pasan los soportes de 6 electrodos de carbon, de manera que la parte eficaz en anchura de los anodos de carbon queda en el interior de la caja paralela a los diafragmas y a unos 4 cm. de distancia de ellos. Un cilindro agujereado que penetra en las cajas por una abertura central de la tapa (figs. 1 b y c) sirve para recibir la sal sólida y para mantener saturada la solución anódica. La fig. 1 c representa una tapa anódica provista de electrodos de magnetita.

a armazón de caja de ánodos; b tapa de caja con anodos de carbon; c id. con anodos de magnetita.

Cada célula anódica tiene 1,1 m. de largo, 0,75 m de ancho y 1 m de altura. Los anodos de carbon tienen un grueso de 6 - 8 cm., su parte plana tiene 60 cm. de altura y 30 cm. de ancho, el apéndice tiene 12 cm. de largo. En el último decenio, la mayoría de las fabricas han sustituido los electrodos de carbon por electrodos de magnetita de unos 5 cm de diámetro.

Las células anódicas armadas y con las juntas bien compactas



se colocan por medio de un aparejo en el baño, según se indica en la fig. 2 que representa un corte vertical esquemático por la célula. Estas células constan de chapas de hierro gruesas remachadas y reforzadas de 3,8 m de ancho y 1 m de altura. Van provistas de embudos para llenar, tubos de nivel, para ver el de la lejía, y de grifos de vaciado L, están protegidos contra las pérdidas de calor por un aislamiento W y separadas unas de otras; van colocadas sobre vigas de forma doble T aisladas del suelo. Las superficies interiores de estas cubas de hierro, lo mismo que otras chapas de hierro K suspendidas entre las cajas anódicas, sirven de cátodos. Las distancias entre unas y otras se han tomado de manera que la distancia media entre (u - nas y otras se han tomado de manera que la distancia media entre) los ánodos de magnetita A y las superficies catódicas situadas frente a ellos sea en números redondos de 10 cm. Cada baño recibe 12 células anódicas en dos filas de 6 cada una. Entre ambas filas pasa próximo al fondo del baño un tubo de calefacción H, por el que circula vapor de escape que mantiene la temperatura de las células durante la electrólisis a 90 grados. Después de armadas se llenan las células con la solución salina (de NaCl a 20° Bé) y se someten a la acción de la corriente.

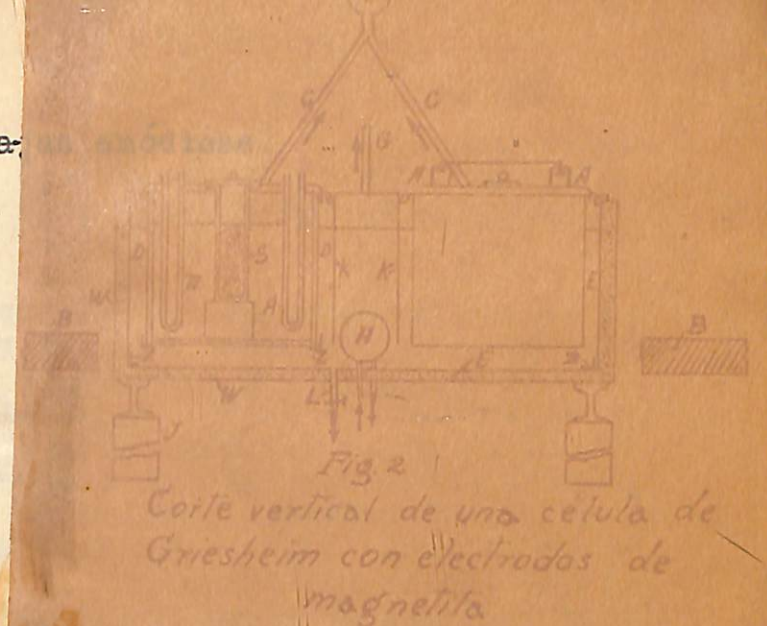
30 - 33 de estos baños, de los cuales 28 están en circuito y absorben 2500 Amp., constituyen un sistema montado en serie. 3 de estos sistemas de células constituyen una instalación de "capacidad normal" (aprox. 2100 caballos).

El cloro se envía desde las distintas cámaras anódicas por unos tubos de evacuación ennegrecidos en forma de horquilla C que penetran en cada dos cubiertas anódicas opuestas, a un tubo colector C' y de allí a las cámaras de cloruro de calco al punto conveniente. La lejía se retira periódicamente por L y se recoge en un depósito subterráneo provisto en el local de las células.

La marcha de estas células exige mucho servicio: aproximadamente cada 12 horas deben cargarse los vasos cilíndricos S con sal fresca o llenarlos de nuevo (cada uno con 4 - 5 Kg. de sal y algo de agua); tan pronto como la concentración de la lejía alcanza a 6% de NaOH es preciso desconectar la célula respectiva, vaciar su cámara catódica y después volverla a llenar. Para que esto no ocurra con demasiada frecuencia, las cámaras catódicas (véase fig. 2) son de dimensiones relativamente grandes; en todo caso hay que efectuar esta operación cada 2 - 3 días en cada célula. Si las cajas anódicas hubiesen sufrido algún deterioro, se reconocería por lo general al vaciar las cubas catódicas en que de ellas saldría anólito (que, como es natural, impurifica entonces la lejía catódica con hipoclorito y clorato, cosa que, sin embargo, gracias a la buena duración de los diafragmas, ocurre rara vez). Los carbones anódicos no resisten mucho tiempo; unos 6 - 12 meses; para cambiarlos se

exige el desmontado de las cajas anódicas.

A ánodos de magnetita; B piso; C tubos de salida del cloro; C' tubería colectora del cloro; D diafragma de cemento; E cuba de hierro; G evacuación del hidrógeno; H tubo de calefacción para vapor; J aisladores; K cables; L salida de la lejía; S recipiente con sal; W aislamiento de calor; Z hierro angulares de refuerzo.



Este desgaste relativamente grande de ánodos con la carga relativamente pequeña de la corriente anódica, hay que atribuirlo al aprovechamiento relativamente bajo de la corriente que puede alcanzarse con estas células. Por término medio es de 80% para la obtención de lejías de álcali caústico de 1 a 1,2 n, y al pasar de esta concentración baja rápidamente a 70% y a menos. La parte de corriente que se pierde en ese caso para el desprendimiento de cloro (es, decir por término medio 20% de la energía eléctrica) es empleada para la descomposición de los productos secundarios formados por el transporte eléctrico (hipoclorito, clorato etc), la cual se verifica con desprendimiento de oxígeno en el ánodo. Ahora bien, los ánodos de carbón resisten en general bien a los iones de cloro, pero en cambio son atacados rápidamente, formándose ácido carbónico, cuando se desprende en ellos electrolíticamente oxígeno (su carbono sirve de despolarizador). Además el desgaste de los carbóns anódicos no se verifica tan solo en la superficie de los electrodos, sino que el ataque se dirige más bien a su interior (tanto más marcadamente cuanto más porosos y faltos de homogeneidad son los carbóns desde un principio), los ánodos se vuelven friables, quebradizos, se disgregan. Si no están formados por carbono de un elevado grado de pureza (como los ánodos de grafito artificial) tienen además la solución del baño de un color pardo oscuro a negro etc. En realidad, las lejías que salen de las células de Griesheim están siempre fuertemente coloreadas y es preciso decolorarlas al continuar la marcha de la fabricación. Otro inconveniente de consideración es que el ácido carbónico formado por el ataque anódico se mezcla con el cloro y dificulta tanto la fabricación de cloruro de cal como la liquidación del cloro. El contenido de ácido carbónico del cloro electrolítico representa aprox. la mitad de la pérdida en tanto por ciento de aprovechamiento de la corriente; en el procedimiento de Griesheim es, pues, en números redondos de 10%, y un contenido tan elevado exige ya la depuración del cloro antes de continuar su aprovechamiento; esta depuración

se efectúa haciendo pasar el cloro procedente de las células sobre el cloruro de cal, que retiene el ácido carbónico que viene mezclado con el cloro, formando carbonatos y desprendiendo cloro.

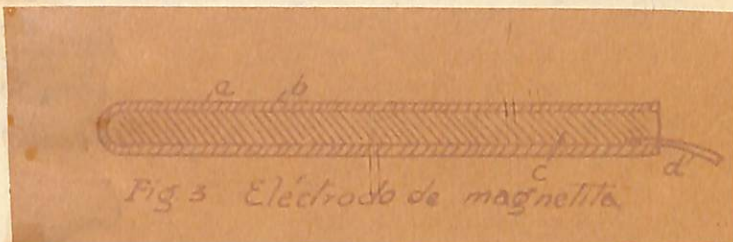
Las pérdidas de corriente encarecen la explotación por el mucho mayor consumo de ánodos y por las complicaciones de la fabricación, mucho más que por el consumo sin aprovechamiento de una parte de la energía eléctrica. Como los ánodos se desgagan con tanta más rapidez cuanto inferior es su calidad, pueden reducirse estas causas de pérdidas empleando carbones mejores, y así ha conseguido la Griesheim perfeccionar sus ánodos, que fabrica en un departamento propio, hasta el punto que su duración ha aumentado de 3 hasta 6 - 12 meses. Con ánodos de grafito artificial la duración sería en realidad mayor y podrían obtenerse lejías incoloras, pero su precio que es aprox. 5 veces mayor, no permite su empleo en células que trabajan con tan poco aprovechamiento de la corriente. Por esta razón constituyó un perfeccionamiento esencial de la célula de Griesheim, el haber conseguido Specketer fabricar los ánodos de un nuevo material de mucho mayor resistencia química, de óxido ferroso - férrico (electrodos de magnetita).

Los electrodos de magnetita no son atacados químicamente por el cloro ni por el oxígeno; pueden emplearse durante varios años. En la electrólisis de cloruros, se desprende en ellos cuando el aprovechamiento de la corriente es malo, cloro que contiene oxígeno (no que contiene ácido carbónico), el cual es, desde luego apropiado, aún cuando con un elevado contenido de oxígeno, para la fabricación de cloruro de cal. Por el empleo de electrodos de magnetita resulta, pues, compensada en la célula de Griesheim una parte de la pérdida de corriente por la obtención de este producto secundario.

A las ventajas tan notables que suministran estos electrodos, se oponen, como es natural algunos inconvenientes, el más importante de los cuales consiste en que el empleo de electrodos de magnetita en igualdad de condiciones (es decir con una misma carga de corriente en las células), produce un mayor gasto de tensión es decir, de energía eléctrica. Mientras la electrólisis con la carga de corriente normal antes indicada para las células de 2500 Amp. exige, con ánodos de carbón, una tensión en las células de 3,6 V. que, como es natural, en el curso del servicio, al avanzar el desgaste de los ánodos, empeoran los contactos, etc. sube poco a poco a 4 V., para la carga normal de las células, al montar en ellas electrodos de magnetita, hay que contar con una tensión superior en 0,4 - 0,5 V. Los electrodos de magnetita son también quebradizos, no está excluido un deterioro por fractura, conducen peor la corriente y tan sólo pueden ser fabricados en forma de barras y no de placas. Para sacar el mayor partido de estas propiedades se fabrican en forma hueca (véase fig.3) y se encobran por el interior para acortar a la corriente el camino que la condu-

ce a través de los electrodos. Para éllo en la fabricación se cuegan en moldes cilindricos, se espera hasta que el óxido líquido se haya solidificado en sus superficies exteriores, se saca el que queda todavía líquido en su interior y se retira del molde el solidificado cuando está todavía al rojo. Después de un enfriamiento lento, cuidadoso, el cuerpo hueco así obtenido se encobra por su parte interior electrolíticamente y se establece la entrada de corriente por el interior.

a magnetita fundida; b capa conductora de cobre electrolítico; c asfalto que sirve de masa de relleno; d lámina de cobre soldada para emplearla como borne.



Las ventajas del empleo de electrodos de magnetita en la descomposición de cloruros son tan importantes, que a éllo se debe el que dichas células hayan podido resistir en gran parte la competencia durante tanto tiempo. Su construcción sencilla y su seguridad en el servicio han hecho lo demas.

Los electrodos de magnetita han sido también empleados ocasionalmente con otros tipos de células para la descomposición de cloruros, pero no han conseguido introducirse allí de un modo permanente. La forma algo incómoda de los electrodos, su resistencia eléctrica relativamente grande, que ocasiona todavía un consumo mayor de tensión al establecer grandes densidades de corriente, contribuyen a que se le dé preferencia a los ánodos de carbon. En cambio, la mayor parte de las instalaciones montadas según el procedimiento de Griesheim emplean electrodos de magnetita en lugar de los que antes usaban carbonos artificiales.

SISTEMAS EN LOS CUALES EL ELECTROLITO SE MUEVE DURANTE LA ELECTROLISIS.

a) Células con diafragmas filtrantes.

Célula de Hargreaves - Bird.

El primer método empleado con la célula de Griesheim de interrumpir periódicamente la electrolisis, es decir, de conducir el servicio con intermitencias, dá lejías catódicas relativamente diluidas, para cuya concentración hay que gastar una cantidad de energía calorífica relativamente grande y exige para su práctica un servicio considerable. En una instalación normal de Griesheim de 2100 caballos se necesitan 17 hombres de día y de noche y además 2 hombres por lo menos para llenar y vaciar las cámaras catódicas, es decir, que en total son necesarios unos 60 obreros para el local de las células electrolíticas.

El segundo de los métodos indicados atrás (pag. 4), para difi-

cultar la penetración de los hidroxiliones en el ánodo, permite practicar la electrólisis de un modo continuo y con mayor aprovechamiento de la corriente; las lejías catódicas concentradas, exigen un servicio menor, permite el empleo de mayores densidades de corrientes y, por lo tanto, el empleo de células relativamente mas pequeñas para igual producción, y goza, por estas razones, de mucha mayor preferencia y extensión.

Corresponde a dos inventores ingleses, el conocido químico Hargreaves que trabaja en esto en unión con Bird, el merito indiscutible de haber dado por primera vez expresión clara al método de llevar continuamente el electrolito hacia el cátodo y de haber imaginado para su empleo una construcción de célula que en su forma fundamental ha seguido sirviendo de modelo hasta hoy.

Para conseguir este fin acudieron Hargreaves y Bird al artificio de cerrar la cámara anódica, a la que dieron la forma de un paralelepípedo largo y estrecho, en su mayor amplitud por "diafragmas filtrantes", disponiendo los ánodos en el interior de esta caja, oprimiendo los cátodos por el exterior sobre los diafragmas filtrantes y llenando con electrolito tan solo el interior de la caja anódica (véase fig. 4). A placas anódicas; B. carbones para la entrada de la corriente; D diafragma; E cubierta de hierro; F alma metálica de las entradas de corriente de carbón; H pernos de unión; G, J, P inyector de vapor y de ácido carbónico; K cátodo; L barras conductoras de la corriente; M mampostería; N apéndices de cobre; O salida; R placa de fondo; T hormigon; U evacuación de la lejía; W canal colectora.

Durante la electrólisis, el electrolito contenido en la cámara anódica filtra, impulsada por la acción de la gravedad o la presión hidrostática, a través del diafragma poroso como a través de un filtro, humedece y baña además el cátodo y gotea, desde el fondo de la cámara catódica llena solo de gas o algunas veces de vapor.

Las tiras metálicas N en el espacio catódico, están inclinadas hacia abajo desde la placa de pared I hacia el cátodo K. Estos apéndices hacen correr hacia el cátodo el vapor condensado o cualquier otro líquido formado en el

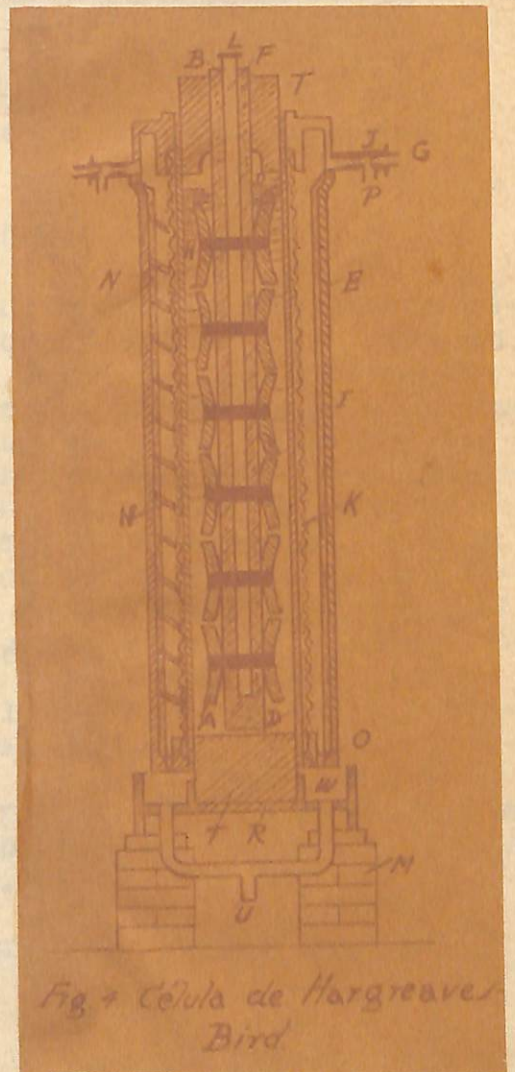
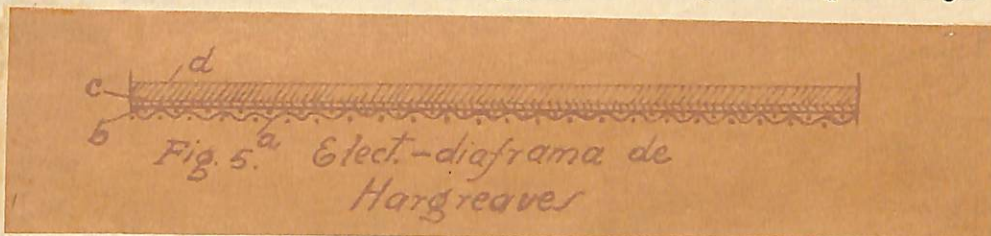


Fig. 4 Célula de Hargreaves Bird

espacio catódico, con lo que se expulsa rápida y completamente el alcali en cuanto se forma en la superficie del catodo y del diafragma. Estas tiras metálicas están sujetas en la placa de la pared mediante un mástico o cemento que sirve al mismo tiempo para evitar pérdidas de calor. También sirven esas tiras inclinadas N para mantener en buen contacto el catodo con el diafragma. Los bordes inferiores de las tiras están dentadas o provistas de orificios para dar paso libre a los gases y vapores.

El electro-diafragma de Hargreaves está representado en la fig. 5: consta de una tela mecánica, o una plancha metálica perforada a que está cubierta por una papilla b de sustancia porosa o esponjosa (arcilla, papel). Encima de esta capa se extiende el verdadero diafragma c de cemento Portland, que va cubierto todavía por la capa d de asbesto o cal. Si se emplea esta última, se procede además al endurecimiento por impregnación con vidrio soluble. Una vez instalado el diafragma, se retira la capa b, y el espacio que deja libre



se llena de electrolito, con lo que el conjunto funciona como catodo y como diafragma.

CELULA DE HALLEN-MOORE

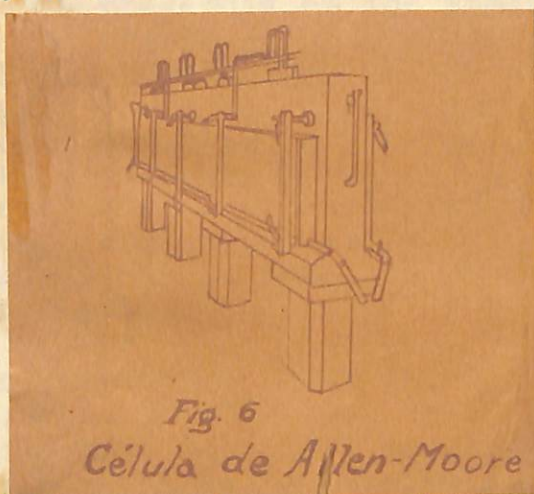
Por ingeniosa que fuera la disposición fundamental de la célula de Hargreaves y por elegante que fuera su construcción, en general, el trabajo de detalle, tanto desde el punto de vista constructivo como de la elección de los materiales empleados, dejaba por desgracia mucho que desear y esto tuvo por consecuencia la escasa difusión que adquirió esta célula y que no consiguiese introducirse hasta que se modificó la construcción en sus detalles por otras personas. Así la célula de Hallen-Moore que no aplica ninguna idea de invención nueva, basada por completo en la disposición fundamental de Hargreaves-Bird, pero de organización más limpia, recogió el éxito negado a Hargreaves y a Bird a pesar de que estos habían efectuado el principal trabajo. La célula primitiva de Hargreaves y Bird, de gran importancia para el desarrollo histórico, carece de ella desde el punto de vista industrial; su construcción puede por lo tanto, ser descrita en detalle bajo la forma que le han dado Hallen-Moore, y con la cual ha adquirido gran difusión.

La célula de Hallen-Moore se construye de varios tamaños

(Véase figs. 6 y 7) y trabaja satisfactoriamente. El más común es un tipo construido para una intensidad de corriente de 1000 a 1200 Amp. y también uno algo mayor para 1600 - 2000 Amp. Esta última célula tiene 3,40 m de largo, 0,55 m de ancho, 1,04 m de altura y va colocada sobre unos zocalos aisladores de 42 cm de altura.

Las células se calientan generalmente inyectando vapor en la cámara catódica. La densidad de corriente en la célula calentada es de unos 450 Amp. por metro cuadrado con una tensión inicial de 3,6 V, la cual sin embargo aumenta progresivamente y al cabo de dos meses llega a ser de unos 4, 2 V.

Los ánodos, que según Hargreaves estaban contruidos de carbón de gas u otro analogo de un modo bastante complicado y, además, tenían una forma bastante irregular, están formados en la de Hallen-Moore de grafito artificial. Unos tacos de grafito penetran verticalmente en la cámara anódica y están combinados con un sistema de placas de grafito que constituyen propiamente los electrodos; los tacos sirven en esto de soportes y conductores de la corriente.



Las cámaras anódicas están constituidas por un fuerte marco de hormigón armado; en las células más pequeñas este tiene la forma de \square y sirve de apoyo (fig. 6) a una cubierta separada de cemento; en las células mayores el marco de hormigón rodea en forma cuadrangular toda la cámara anódica, de manera que su cara más larga superior sirve al mismo tiempo de cubierta de la célula. En las superficies laterales abiertas del marco de hormigón se colocan los diafragmas y sobre estos se oprimen los cátodos de chapa de hierro perforada; los bordes deben cerrar bien herméticamente en todo su contorno. En las células pequeñas la cámara anódica con diafragmas y cátodos se halla introducida en una envoltura de chapa que sirve de cámara catódica (fig. 7); en las células mayores los cátodos van cubiertos por cajas planas (fig. 6) de cuya parte inferior sale la lejía por medio de tubos.

Los diafragmas (que Hargreaves-Bird construían con composi-

ciones de cemento y amianto en forma de placas rugosas, las cuales cuando estaban empapadas ofrecían una resistencia eléctrica considerable y estaban expuestos a frecuentes fracturas) constan de cartón de amianto, cuya fabricación en el último decenio se ha perfeccionado de tal modo que su duración ha podido pasar de pocas semanas a 3 - 9 meses y que presentan un volumen de sus poros aprox. 1,8 veces mayor que el de las composiciones de Hargreaves-Bird. La mayor sección transversal de las venas líquidas que dan paso a la corriente en el diafragma tan pronto como este está impregnado de solución salina, trae consigo un aumento en la conductibilidad y permite una mayor carga de corriente (450 - 475 Amp. por metro cuadrado en comparación de 250 Amp. por metro cuadrado que tenían los diafragmas de Hargreaves-Bird.)

En la cámara anódica se introduce solución salina casi saturada; el nivel del anolito se mantiene constante automáticamente por una válvula de flotador. El anolito, que contiene cloro disuelto y siempre es algo ácido (a consecuencia del ácido clorhídrico descompuesto por la acción del cloro sobre hidrocarburos, cuya presencia en los ánodos nunca queda excluida del todo) penetra a través del diafragma y en él se encuentra con los iones OH procedentes del cátodo que se dirigen hacia el ánodo por el transporte eléctrico, a los cuales debe impedir, por su movimiento en sentido contrario, la penetración en la cámara anódica, misión que queda cumplida con bastante perfección, sigue penetrando luego hacia el cátodo, al que baña y enjuaga después, arrastrando así consigo el alcalí caústico catódico formando hacia el fondo de la cámara catódica de la cual fluye continuamente.

El diafragma está, pues, en contacto por la cara que mira al cátodo con solución alcalina y por la que mira al ánodo con solución ácida. Con una velocidad de paso muy grande de la solución al través del diafragma (o lo que es lo mismo con una carga relativamente pequeña de corriente por metro cuadrado), la solución ácida penetra, pues, más profundamente en el diafragma; con una velocidad de paso demasiado lenta (o lo que es lo mismo con una carga de corriente demasiado grande) sucede inversamente, que la solución difusora tan solo impide incompletamente el movimiento de OH hacia los ánodos; entonces el diafragma está realmente en su totalidad empapado con solución alcalina, y en tales condiciones penetra también alcalí en la cámara anódica ocasionando por ello mismo una rápida disminución en el aprovechamiento de la corriente y un rápido aumento en el desgaste de los ánodos. La capacidad productora de las células es, pues, una función de la densidad de la corriente empleada y de la permeabilidad de los diafragmas para la solución; las condiciones más favorables se lograrán por lo tanto cuando la transición de la solución ácida a la alcalina se realiza en el interior del diafragma o en la superficie de éste que limita la cámara anódica.

Ahora bien en la práctica no se ha encontrado ningún material

para diafragmas filtrantes que sea permanentemente estable lo mismo frente a los ácidos (aunque estos estén muy diluidos) y el cloro disuelto, que frente a los álcalis. El amianto es en realidad muy resistente contra las lejías, pero es sensible a los ácidos y esta circunstancia da lugar a que los diafragmas que pueden emplearse en estos sistemas de células tan solo tengan una duración limitada: al cabo de más o menos tiempo pierden su cohesión, se hacen quebradizos y se disgregan, lo cual produce perturbaciones en la marcha y exige un aumento de servicio (para desconectar las células deterioradas, abrirlas, cambiar los diafragmas, etc.).

El cartón diamante se cubre así mismo durante la electrólisis de unas películas protectoras, debiendo atribuirse a esta circunstancia que dicho material pueda usarse para diafragmas en estas células durante un tiempo mucho mayor. En los puntos precisamente en que la solución que pasa a través de ellos tropieza con la solución alcalina, se separan de las impurezas, siempre presentes en la solución anódica, hidróxidos difícilmente solubles de magnesio, calcio etc., los cuales cubren el amianto y le protegen de un ataque demasiado rápido. Si bien estas impurezas de la solución salina obran en este sentido de un modo favorable, también da lugar su presencia a consecuencias muy desagradables; los poros de los diafragmas se obstruyen, la tensión de la célula aumenta por la reducción que ello determina en el paso de la corriente, la permeabilidad de los diafragmas para el líquido también disminuye, el movimiento encontrado de los electrolitos es pronto insuficiente, la concentración del álcali caustico aumenta en la cámara catódica y llegan a la anódica cantidades cada vez mayores de álcali, el rendimiento baja y pronto puede llegar a ser inferior al límite admisible. Por lo tanto, aunque una parte de las impurezas de la solución salina inicial contribuye a aumentar la duración de la masa de los diafragmas, las impurezas ejercen, sin embargo, una acción altamente perjudicial sobre la electrólisis. En este sentido es especialmente perjudicial la impurificación de la solución por sulfatos ($MgSO_4$, etc), porque los iones sulfato en su descarga en el ánodo se descomponen en SO_3 y O , es decir, desprenden oxígeno que ataca a los ánodos con formación de ácido carbonico, mientras que del SO_3 se vuelven a formar iones SO_4^{--} . Así, pues, los iones SO_4^{--} se van enriqueciendo con el tiempo en los ánodos y va aumentando también su acción perjudicial y es, por lo tanto, preciso poner atención para mantenerlos alejados o para separarlos de la solución.

Por estas razones la solución de sal común se somete a un proceso de depuración antes de enviarla a las células, con el fin de precipitar la mayor parte de sus impurezas fuera de esas células; así la precipitación de SO_4^{--} se efectúa por medio de Bario y la de la mayor parte de las demás impurezas por la sosa caustica. Una solución que contenía por litro, 1,02 g. de $CaCl_2$, 1,08 g de $MgCl_2$, 2,10 g de $CaSO_4$, 285, 62 g de $NaCl$ acusó después de añadirle tal cantidad de $NaOH$ que

quedase en exceso en la solución un 1% de NaOH, un contenido en litro de sólo 0,0g de CaCl_2 , vestigios de MgCl_2 , vestigios sensibles de CaSO_4 , 2,20 g Na_2SO_4 , 286, 76 g de NaCl, residuo insoluble cero.

Aunque esta depuración puede ser bastante completa (la separación del Na_2SO_4 , que queda, por medio del BaCl_2 , no ofrece dificultad) no es sin embargo, del todo cuantitativa; los vestigios sensibles que todavía quedan de las impurezas son, en realidad suficientes para proteger el diafragma de un ataque demasiado rápido, pero también dan lugar relativamente pronto a la obstrucción de sus poros que, como antes se ha indicado, ocasiona ya dentro del plazo de dos meses de servicio un aumento de tensión en 0,6 - 0,7 V. (es decir en 16%) Esta obstrucción se acelera también por partículas de grafito (a consecuencia de la destrucción del ánodo). Por esta razón Moore desconecta las células después de unos 30 días a lo más 60 días, de servicio y las limpia durante dos días seguidos con agua que hace circular por ellas. De este modo se retarda algo la subida de la tensión, pero en todo caso sigue siendo bastante considerable y al cabo de tres meses de servicio hay que contar ya con tensiones en los bornes de unos 5 V en números redondos.

CELULAS DE NELSON.

Otra célula que ha tomado por modelo la de Hargreaves-Bird, pero que ha sido modificada de una manera algo más original que la de Hallen-Moore, es la llamada Célula de Nelson. En esta célula el diafragma catódico tiene la forma de un saco (véase la fig. 8); rodea, pues la cámara por tres lados; tan solo los dos frentes y la tapa están hechos de cemento.

El cátodo rígido 6, en forma de saco, va revestido por lo pronto por su interior con una capa de tejido de amianto y después con papel de amianto 21. Va enlazado por medio de los hierros angulares 3-4-13 con la envoltura exterior de chapa 1; los extremos frontales van cubiertos en su interior por una gruesa capa de cemento que sirve también para cerrar lateralmente los extremos catódicos. Las tapas van colocadas sobre los bordes superiores 3-4 de los cátodos que tienen forma especial y van reforzados por hierros angulares y consisten en piezas sencillas 8-10 de hormigón armado o de pizarra.

Como ánodos se emplean barras de grafito artificial de sección transversal oval, que asimismo son más baratas que los ánodos compuestos que antes hemos descrito. Impregnándolos de sustancias apropiadas (parafina u otros análogos) puede duplicarse y hasta triplicarse su duración.

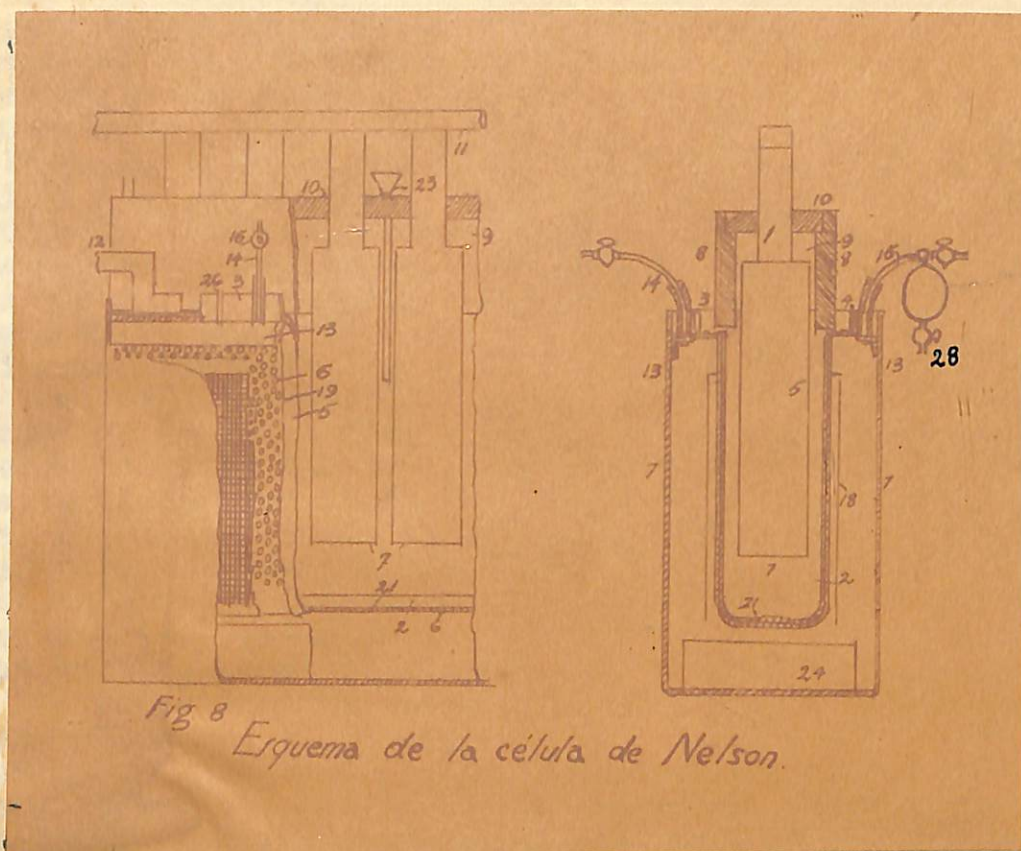


Fig 8 Esquema de la célula de Nelson.

1 cuba de hierro; 2 electrólito; 3 - 4 - 13 hierros angulares; 6 cátodo en forma de saco; 7 ánodos; 8 - 10 tapa anódica; 9 cámara de gas para el Cl_2 ; 11 conductores de la corriente; 12 conexión de la corriente; 14 tubo de salida de vapor; 15 tubo de entrada de vapor; 19 tabique de irrigación; 21 papel de amianto; 23 tubo con embudo para la alimentación de las soluciones; 26 salida de gas para H_2 ; 28 salida de gas para Cl_2 .

La célula de Nelson se constituye por la Warner Chemical Co., Nueva York. La casa constructora garantiza por cada célula una producción de 29,48 Kg. de sosa caustica y 27,32 Kg. de cloro al día (lo cual corresponde a un aprovechamiento de la corriente de 82%). Estas garantías pueden calificarse de bajas y son rebasadas, pues la célula trabaja con un aprovechamiento medio de un 90%, dando lejías con unos 100 g de NaOH en litro. La entrada y salida de las soluciones y del gas se verifican de un modo análogo al de la célula de Hallen-Moore. Una instalación montada después de la guerra en Alemania Central, ha interrumpido pronto su servicio, pero en cambio, la Kellner-Partington emplea en sus talleres establecidos en Suecia y Austria la célula de Nelson para la fabricación de sus lejías de blanqueo.

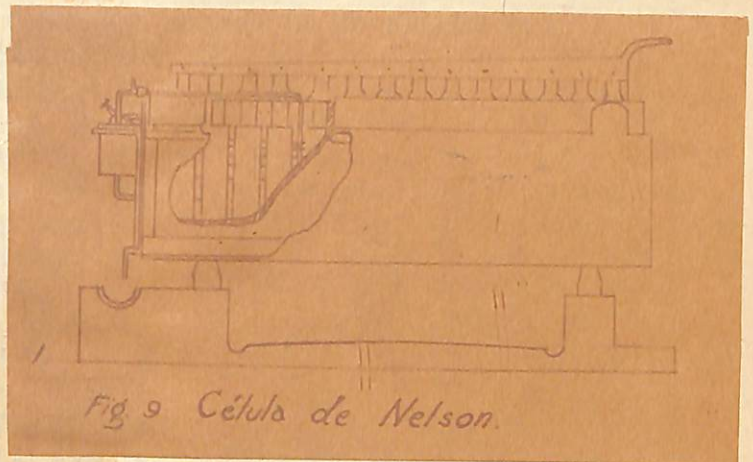
Al trabajar en estas células existe el gran peligro de que fácilmente el cloro producido contiene hidrógeno, con lo que su liquidación no sólo es difícil sino que llega a ser hasta sumamente peligrosa. En la célula de Nelson puede penetrar

con gran facilidad el hidrógeno por los extremos catódicos en la cámara anódica, si su cierre contra la pared frontal es dificultoso, y en realidad la solución ácida anódica ataca el cemento dando lugar a que se ponga blando y quebradizo, etc. circunstancia que disminuye también considerablemente la duración de la guarnición en forma de \perp de las cámaras anódicas. Pero todavía es más desagradable la llegada del hidrógeno a la cámara anódica por el hecho de que los diafragmas se llenan fácilmente de herrumbre. Las capas de orínimediatas a la chapa catódica

son entonces reducidas electrolíticamente a hierro que va aumentando a través del amianto hacia la cámara anódica, de manera que entonces en esta misma cámara se desprende hidrógeno que produce remolinos en el electrolito y se mezcla con el gas cloro. Esto ocurre con especial facilidad cuando hay precisión (a consecuencia de perturbaciones en la corriente u otras análogas) de interrumpir temporalmente el servicio de las células, pues la solución anódica debilmente ácida y que contiene cloro, disfundándose entonces por el diafragma al cátodo sin que allí se verifique reducción y formación de alcali, favorece muy considerablemente la formación de manchas de herrumbre.

CELULA DE KREBS.

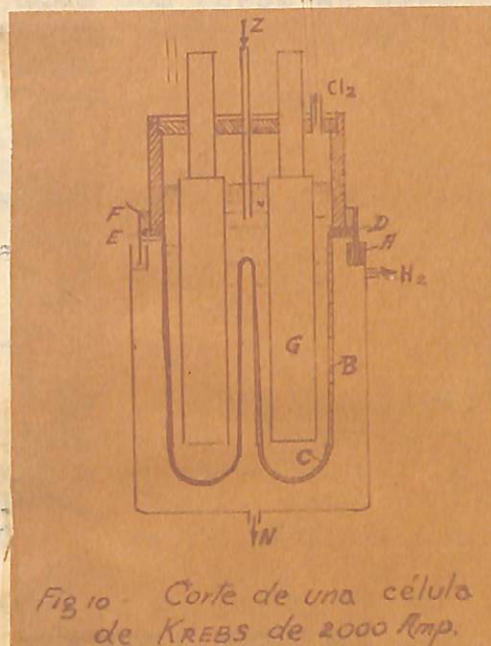
Krebs ha perfeccionado la célula de Nelson de un modo sumamente eficaz. La célula de Krebs se diferencia de la célula de Nelson en que los catodos están dispuestos como cajas cerradas independientes, es decir, también cerradas por sus paredes frontales para excluir de antemano las perturbaciones en estos puntos, y para facilitar el desmontado. Las chapas catódicas están perforadas y perfiladas de un nuevo modo y el diafragma no va colocado como en la célula de Nelson. Mientras en esta se emplea una doble capa de papel de amianto, Krebs coloca papeles de amianto superpuestos de manera que el grueso del diafragma sea mayor abajo que arriba, para tener en cuenta, hasta cierto grado, el aumento de presión hidrostática en las zonas más profundas. Krebs emplea también en su construcción una disposición de células (fig 10) en las cuales el cátodo tiene la forma de doble U, de manera que pueden emplearse dos filas de ánodos en una célula (como en una célula doble) para constituir mayores unidades. En otras conecta 2 o 3 elementos a 2000 Amp. en paralelo en una caja común para formar unidades de 4000 a 6000 Amp.;



las células pueden admitir una sobrecarga de 20 - 25%.

Cada elemento consta del cátodo B en forma de doble U con una perforación especial y del diafragma C de amianto estrechamente ceñido a él. Los electrodos de grafito G que actúan por ambos lados van suspendidos en el electrolito. Los cátodos B van soldados a unos marcos D en forma de T que sirven para la conducción de la corriente. E es una masa adherente para el diafragma y F un mástico de obturación que puede quitarse fácilmente. A constituye un cierre hidráulico, el cloro se desprende por Cl₂; y el hidrogeno por H₂; la entrada de la solución salina se verifica por Z y la lejía alcalina sale por N.

Los diafragmas resisten aproximadamente 9 meses, aunque como es natural tan solo cuando se emplean soluciones salinas muy puras; los ánodos impregnados de grafito de Acheson resisten 18 - 24 meses. Están fabricados de placas planas y reciben la corriente a través de la tapa por medio de una barra de grafito redonda ligada a la placa por tornillos. La impregnación de los ánodos con aceite de linaza u otra sustancia analoga aumenta su duración de un modo considerable; tiene además por consecuencia que el ácido clorhídrico es descompuesto en mayor cantidad durante la electrolisis (a consecuencia de la acción química entre el cloro formado y los hidrocarburos en los poros de los electrodos). La constante acidulación que de este modo resulta para el electrolito permite introducir en las células solución salina algo alcalina, y por lo tanto llevarla hasta ellas por tuberías de hierro, etc. Las células se mantienen a unos 60° y a esta temperatura consumen al principio unos 3,4V., más tarde unos 3,6 - 3,8 V. La concentración inicial de las lejías es tan solo de 85 - 90 g de NaOH en litro juntamente con 0,6 g de clorato de sodio; el aprovechamiento de la corriente es de 91 - 95%. En el curso del servicio los diafragmas se hacen menos permeables; la concentración de la lejía aumenta progresivamente y la célula se desconecta del circuito cuando esa concentración ha subido a 135 g de NaOH por litro. En la actualidad la célula de Krebs es empleada en 7 instalaciones.



CELULA DE GIBBS.

Difirienciándose de Nelson y Krebs, constituye Gibbs células de sección transversal circular, es decir, con diafragma cilíndrico que al exterior se pone en contacto con una red de alambre de acero, mientras que en su interior 24 barras de

grafito Acheson de 2,2 pulgadas de sección transversal y 36 pulgadas de longitud dispuestas concéntricamente sirven de ánodos, cuyas prolongaciones cilíndricas pasan por la parte superior a través de una tapa en forma de campana moldeada con cemento y amianto. Estas células de Gibbs tienen 21,75 pulgadas de diámetro y 38 pulgadas de altura; van colocadas en un recipiente catódico de 26 pulgadas de diámetro y 42 pulgadas de altura y se ponen en marcha con 950 Amp. a 3,57 V y 75,80°. Producen lejías con solo 8,6% de NaOH y dan lugar a un aprovechamiento de la corriente de 94%. Como diafragma se emplea cartón de amianto de fibra larga; la duración de los ánodos es de un año. Cada dos meses se desmontan las células y se les pone nuevo diafragma; 6 hombres pueden montar al día 35 células. El espacio ocupado por estas células es sumamente pequeño (14,7 pies cuadrados, mientras que la célula de Nelson ocupa 25 pies cuadrados); la construcción también parece ser más barata. Esta célula se considera de gran importancia en la actualidad; en Wyandotte (Mich) funciona una instalación de 10000 caballos y en Inglaterra hay otra todavía mayor.

CELULA DE TOWNSEND.


Mientras que Hallen-Moore, Nelson, etc. fueron siguiendo las huellas de Hargreaves-Bird y trataron de mejorar su construcción, Townsend ha modificado y reorganizado la célula de Hargreaves-Bird, también de un modo totalmente esencial, desde el punto de vista del principio en que se funda el método.

La idea de que partieron Hargreaves-Bird de hacer pasar la solución hacia los cátodos a través del diafragma filtrante para impedir la marcha del álcali hacia los ánodos, se realiza en las células verticales con diafragmas filtrantes en conjunto de un modo ingenioso pero, sin embargo, no ideal. Es cierto que el empleo de un filtro de esta clase permite distribuir uniformemente la corriente líquida en sentido de su anchura en longitudes considerables; pero en sentido de la altura la repartición de la velocidad es desigual. Como la permeabilidad de los diafragmas es la misma arriba que abajo, mientras que la presión hidrostática del líquido es a arriba mucho más pequeña que abajo, fluye a través de la parte inferior del diafragma más solución en la unidad de tiempo que a través de la parte superior, mientras que la corriente que pasa por abajo no es mayor que la que pasa por arriba. Por el contrario, esta tiende a disminuir más bien hacia abajo, pues la entrada de corriente en los ánodos se verifica por arriba, de manera que la densidad de corriente a consecuencia de la resistencia al peso que ha de vencer la corriente en el ánodo es, en general, más pequeña en la parte inferior de la célula que en las partes superiores. Se tiene, pues, arriba una mayor densidad de corriente y una me-

nor velocidad de paso, y esta falta de simetría trae consigo que las células trabajan con desigual rendimiento en distintas Zonas de altura y no pueda efectuarse en todas ellas el trabajo en las mismas condiciones.

Townsend supo decidir de un modo racional el trabajo de la célula llenando de petróleo la cámara catódica. Como este tiene un p. esp. de 0,85 - 0,85 y la solución, en cambio tiene un p. esp. de 1,2, no se suprime tampoco en absoluto de este modo la falta de simetría que antes hemos puesto de manifiesto, sino que tan solo se suaviza, pero, en cambio, al mismo tiempo se consigue una nueva ventaja que no debe pasarse por alto. Como entonces sigue siendo la sobrepresión hidrostática, del anólito la que impulsa la solución a través del diafragma y esta sobrepresión vale tan sólo una tercera parte aproximadamente de lo que antes valía, pueden ahora emplearse con igual densidad de corriente diafragmas mucho más delgados que permite el paso de la solución con una mayor rapidez. Se gana así en tensión, o bien en el caso en que se quiera trabajar con la misma tensión, y hasta con una mayor, pueden emplearse densidades de corriente mucho más fuertes gracias a la mayor permeabilidad para la corriente y para el líquido, es decir, que con células del mismo tamaño se puede lograr una producción mucho mayor.

Esta idea de Townsend no fue fructífera industrialmente hasta que algunos años más tarde pudo fabricar diafragmas capaces de satisfacer a estas nuevas y más fuertes exigencias, lo cual consiguió aumentando la resistencia de los tejidos de amianto por medio de una pintura o por aplicación de una pasta. Según sus datos, esta pasta o masa de pintura apropiada puede fabricarse precipitando hidróxido férrico de una solución concentrada de cloruro de hierro por medio de alcali en exceso y amasando el precipitado con óxido de hierro en polvo, amianto en polvo y agua. Se emplean unos 500 g de polvo de óxido de hierro (rojo de Venecia), 1200 g de polvo de amianto y algo de agua para amasar el precipitado obtenido de 400 cm³ de una solución de cloruro de hierro de p. esp. 1,4. La pasta bien trabajada se extiende uniformemente sobre un lienzo de amianto y se deja secar.

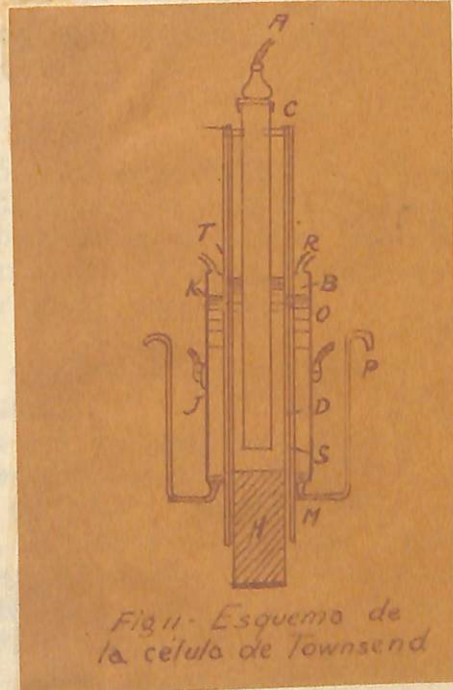
Las células de Townsend con diafragmas Bakeland responden en su disposición general a la de las células de Hargreaves-Bird; pero en sus detalles están construidas con más delicadeza y con gran habilidad constructiva. Un robusto cuerpo de cemento en forma de  sirve de marco para la cámara anódica. Sobre sus caras laterales abiertas se tienden los diafragmas de Bakeland y se oprimen sobre ellos por el exterior placas de chapa de hierro perforadas que hacen las veces de cátodos. Estas chapas catódicas van ligadas a unas cajas de hierro que por su parte inferior están ensanchadas y constituyen la cámara catódica; por su parte superior, en cambio, se reúnen en una placa plana y sirven de apoyo, con su borde superior, a la cubier-

ta de la célula así como también a la parte superior vertical del cuerpo de cemento. Para conseguir unas juntas herméticas se oprimen estas partes de hierro, colocando en medio hojas de goma, por unas fuertes mordazas de acero con gruesos tornillos y se protegen por lo demás del ataque del cloro todas las partes que quedan al descubierto por medio de revestimientos apropiados. Como material anódico emplea Townsend el grafito, y consiguió también ser el primero que cubrió con placas de grafito las entradas de corriente, que son también de grafito, en forma de bloques, de manera que dichas placas constituyen dos superficies paralelas a los diafragmas.

En las células Townsend se emplean, sin duda, las densidades de corrientes mayores que pueden utilizarse en las células de diafragma para la descomposición de los cloruros alcalinos, pues las células marchan con una tensión de 4,6 a 5,2 V. Gracias a la elevada permeabilidad para la corriente, a la delgadez de los diafragmas, a la elevada temperatura de trabajo, a la concentración mantenida especialmente alta y a la poca distancia entre los electrodos que aquí puede adoptarse (unos 2 cm.), pasan 1000 - 1500 Amp. por metro cuadrado de superficie de diafragma. Las células están, pues, construidas para una gran intensidad de corriente: el tipo más antiguo para 2000 - 2500 Amp. y el más moderno para 4000 hasta 5000 Amp.

En el esquema de la célula de Townsend (fig.11) se tiene: A conexión anódica; B cámara colectora para el hidrógeno; C tapa; D diafragma catódico; H marcos de hormigón; J conexión catódica; K petróleo; M-P evacuación de la lejía; O caja catódica; R evacuación del hidrógeno; S cátodo; T nivel del electrolito.

La primera instalación montada con células Townsend fue destruida por un incendio el año de 1910; la instalación fue sin embargo, reconstruida, durante la guerra grandemente ampliada y no ha vuelto a ocurrir incendios desde entonces, a pesar de que el empleo del petróleo requiere alguna precaución. La Hooker El.Co. tiene hoy en servicio unas 600 - 800 células de 2000 - 5000 Amp. montadas en 5 locales distintos; las células se construyen de preferencia relativamente bajas y largas para mantener escasas las diferencias de las presiones hidrostáticas en las distintas zonas de altura. Un tipo nuevo algo modificado va equipado con cátodos en forma ondulada. Semejante innovación sirve para aumentar la superficie catódica conservando la misma sección transversal de la célula, es decir, para disminuir la tensión con una misma carga de corrien-



te. Esta finalidad se consigue en realidad hasta un cierto grado; en efecto, el rendimiento con estas células es inferior en 3,4% al de las células con cátodos planos; también se dificulta algo el cambio rápido de los diafragmas que con esa forma de cátodos se deterioran frecuentemente (aprox. cada 6 semanas).

Con un conocimiento acertado de las circunstancias importantes y decisivas para este proceso electrolítico, Hooker mantiene ingeniosamente la cámara anódica casi saturada de sal común, alimentándola con una solución que todavía contiene un exceso de sal común en forma finamente suspendida. Este exceso está calculado de modo que teniendo en cuenta el consumo de cloro durante su paso por la cámara anódica, la solución al llegar al ánodo está casi saturada pero no saturada del todo, pues, según las enseñanzas de la fabricación el trabajo con soluciones de sal común completamente saturadas ocasiona la obstrucción de los diafragmas. La cantidad de sal común sólida arrastrada se mide automáticamente por la disposición de Lyster haciendo que la corriente de la solución de sal común que fluye mueva una rosca de transporte que arrastra cantidades de sal proporcionales a la velocidad de la corriente de la solución impulsora en cada momento, y que son después recogidas y arrastradas por esta. Como es natural, es necesario mantener la solución salina en constante movimiento o agitación para evitar la sedimentación prematura de la sal sólida. En la cámara anódica contribuyen a esto por su parte las burbujas de cloro que ascienden violentamente con densidades de corriente tan elevadas. Esta disposición ingeniosa parece trabajar muy satisfactoriamente en la célula de Townsend. Para células que no trabajan con una densidad de corriente tan elevada, su empleo sería más difícil, pues la sedimentación de la sal sólida daría lugar fácilmente a la obstrucción de las canalizaciones, difícil de evitar con una menor velocidad de paso de la solución salina.

La célula de Townsend da lejías con 125 - 140 g NaOH por litro con un aprovechamiento aproximado de la corriente del 94%, pero necesita una tensión de servicio bastante elevada (4,6 - 5,2 V.), pues según parece, tan solo trabaja satisfactoriamente cuando se emplean densidades de corriente muy altas.

Los ánodos deben cambiarse o repararse aproximadamente cada seis meses, los diafragmas después de uno, dos meses. La necesidad de una manipulación más frecuente es un inconveniente que en igualdad de circunstancias, debe quedar compensado por el servicio intenso a que se somete la célula. Aunque esta célula no ha conseguido gran aceptación, es indudable que ocupa un lugar preminente (en la casa Bayer hicieron ensayos con algunas de estas células, pero más tarde montaron su nueva instalación con células Siemens - Billiter).

Se han ensayado modernamente células verticales provistas de diafragmas filtrantes y en algunos talleres se han introducido

también para la electrólisis industrial; en ellas la cámara catódica se mantiene llena de electrolito y las diferencias de presión permanecen, por lo tanto, a cualquier altura iguales. A estas pertenecen:

10. Las células de Giordani-Pomilio y una construcción de células de Billiter muy parecidas a ellas (Billiter y Siemens & Halske).

La primera se emplea desde hace varios años en la Electroquímica Pomilio de Napoles, y va equipada con nuevos diafragmas filtrantes cuya composición no se ha dado a conocer; la última se encuentra todavía en período de ensayo y sus particularidades no se han publicado todavía.

La célula de Pomilio trabaja con 4 V. y una densidad de corriente de unos 460 Amp. por metro cuadrado de superficie de diafragmas, y da lejías de 12 - 15% con aprovechamiento de la corriente de 92 - 95%. La duración de los diafragmas es de 8 - 14 meses, el consumo de ánodos de unos 7 Kg. de grafito por tonelada de cloro producido. Una célula de 3000 Amp. lleva 380 Kg de grafito en forma de ánodos.

20. Finalmente citaremos la construcción de las células de la Ciba (llamadas también células de Monthey) las cuales se emplean en 5 instalaciones en la actualidad en Suiza, Italia y Francia.

CELULA DE MONTHEY.

Mientras que en todos los sistemas hasta ahora descritos la marcha de la solución hacia el cátodo se consigue y se mantiene por el establecimiento de una presión hidrostática mayor en la cámara anódica, en la célula de Monthey se emplea, por el contrario, la acción aspirante del hidrógeno ascendente catódico para aspirar la solución hacia la cámara catódica. Los catodos obran pues como una bomba de Mammot, y constan comúnmente de un paquete de cuatro trozos de alambre i (fig. 12) de 5 mm, los cuales por un extremo quedan libres y por el otro van soldados a un tubo estrecho de hierro, provisto de pieza de reducción en uno de sus extremos. El paquete de alambre va rodeado por una tela metálica h en forma de tubo, que sirve de soporte a un tejido de amianto a arrollado sobre ella. En esta unidad catódica de forma tubular, cerrada por abajo, de 25 mm de diámetro y 90 cm de longitud, por ejemplo, se produce por la electrólisis lejía alcalina e hidrógeno. Ambos forman una masa espumosa que sube por el tubo de hierro y desde este rebosa en un canal f de fundición, en el cual se separa el líquido del gas que se desprende. El líquido pasa de la canal a una tubería, mientras que el hidrógeno es recogido y evacuado por la campana K. Varios de estos catodos elevadores, comúnmente 20 en los grandes electrolizadores, van

enlazados a una canal de fundición f común. Los departamentos anódicos van cubiertos por una campana b de gres provista de un vaso perforado (no visible en la figura) que se carga con sal (para mantener saturada la solución anódica durante la electrolisis). La campana lleva en las grandes unidades de electrolizadores por lo general por lo menos 8 ánodos de grafito d de 1 m de long. y 10 cm de anchura. Un saco e de tejido de amianto, fijo por arriba a los bordes de la campana anódica y cargado por abajo con placas de vidrio rodea la serie anódica y constituye un límite poroso del compartimento anódico. Según la capacidad productora que en cada caso especial se exige a cada electrolizador, se suspende un número determinado de las unidades catódicas y anódicas descritas en un baño de dimensiones adecuadas. (véase la fig. 12 b)

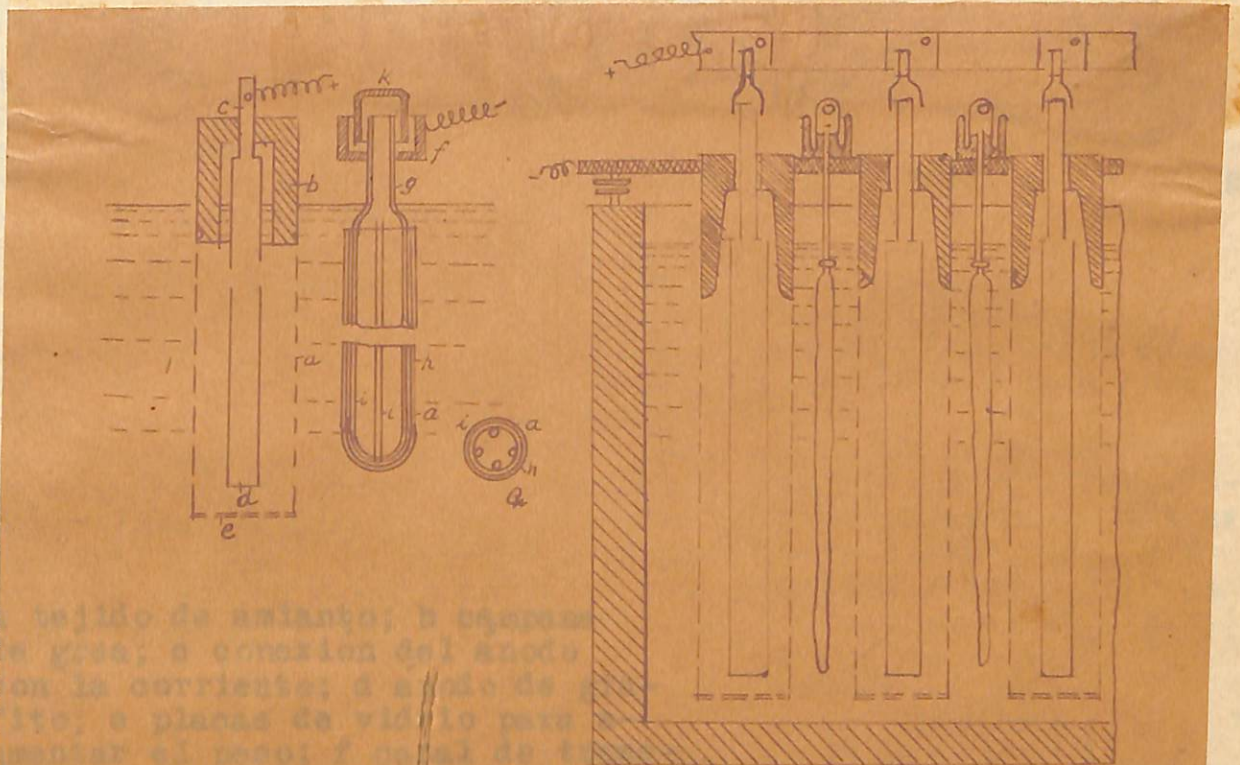


Fig. 12 Célula de Montney de la Ciba

Como tanto la cámara catódica como la anódica, van cerradas por un diafragma, existe entre ambas un electrolito neutro o debilmente alcalino, en el cual se verifica la alimentación de cantidades determinadas de solución salina fresca, por medio de un sencillo aparato de accionado electromagnético. Cada baño tiene un solo punto de entrada para la solución salina. La zona intermedia, neutra o debilmente alcalina, da por resultado una duración de los tejidos de amianto que alcanza a muchos años. Empleando solución salina con una depuración previa conveniente, no necesita efectuar la limpieza o la substitucion de los tejidos de amianto hasta que se han gastado por completo los carbonos anódicos, es decir, despues de unos tres años

de servicio. La zona neutra intermedia ofrece además la gran ventaja de ser totalmente imposible la mezcla involuntaria del hidrógeno con el cloro. El baño es insensible a las oscilaciones de la corriente, desde la corriente normal hasta su duplo. Además, suprimiendo las canales catódicas, el baño puede, desde luego, quedar dispuesto para intensidades de corriente que quedan por debajo de las mínimas, sin necesidad de interrumpir la corriente. Un baño para una carga normal con 7000 Amp. contiene 14 compartimentos catódicos y 15 anódicos y cubre una superficie de 5,5 m² en números redondos. La tensión alcanza, según la carga de las unidades y según la edad del baño, 3,3 - 4,5 V. La lejía producida contiene 110 - 130 g de NaOH. El gas desprendido en los ánodos contiene 98% de cloro y menos de 2% de CO₂ e indicios de O₂. Los gases son recogidos con una pequeña sobrepresión. El aprovechamiento de la corriente se eleva a 90 - 93% del teórico.

En los tres tipos de células últimamente mencionadas se puede en realidad, también con una disposición vertical y con el empleo de diafragmas filtrantes, repartir con bastante uniformidad el paso del líquido sobre toda la superficie del diafragma, pero algunos tienen todavía el inconveniente de que el diafragma por una cara está en contacto con la solución algo ácida que contiene cloro y por la otra con solución alcalina, y los diafragmas filtrantes sometidos constantemente a esta acción poseen sólo una duración muy limitada, pues hasta ahora no se ha podido encontrar un material apropiado para su construcción que fuese químicamente resistente, tanto a los anólitos como a los católitos. Esto tiene por consecuencia la precisión de observar atentamente y de un modo continuo estas células, desmontarlas y limpiarlas frecuentemente, cambiar los diafragmas a intervalos determinados de tiempo, etc. Con esto se emplean muchos jornales y la cantidad y calidad de la producción dependen en gran parte del cuidado en el servicio.

b) CELULAS CON DISPOSICION HORIZONTAL.

Las condiciones son mucho más favorables si se prescinde de la disposición vertical y se colocan, tanto los ánodos como los cátodos, horizontalmente. El empleo de diafragma no es entonces ya imprescindible necesario (al contrario de lo que ocurre con la disposición vertical). Como el anólito durante la electrolisis se hace más ligero (pues el cloro pesado se desprende de él) mientras el católito aumenta su peso específico (pues el sodio absorbiendo agua se transforma en el cátodo en NaOH más denso y tan sólo se desprende hidrógeno ligero), el anólito se dispone en una capa sobre el católito sin mezclarse con él cuando el ánodo está colocado encima del cátodo y se procura que la disposición en dos capas no sea perturbada por las burbujas gaseosas que encienden en los electrodos, etc. Esto último no puede realizarse, como es natural, sin prolongar o sin estrechar el camino seguido por la corriente, de manera que aquí, en lugar de la resistencia del diafragma, se presentan otras resistencias no pequeñas. La de -

saparición del diafragma no vá, pues, ligada a economía alguna de tensión. Por seductora que parezca a primera vista la idea de poder efectuar la electrólisis en solución acuosa sin valerse de un diafragma, la necesidad de emplear en élla tan solo densidades de corriente relativamente pequeñas y la precisión de subdividir las células en pequeñas unidades ha hecho que también con la disposición horizontal, por más que en principio puedan desterrarse los diafragmas, sean preferidos los procedimientos a base de células con diafragma.

CELULA DE SIEMENS-BILLITER.

Con la disposición horizontal los diafragmas se encuentran en contacto por sus dos caras tan sólo con capas alcalinas; son, por lo tanto, totalmente estables químicamente, sin comparación más estables y más seguros en su servicio que en la disposición vertical, y además se fabrican fácilmente, presentan una resistencia eléctrica relativamente pequeña, pueden ser siempre empleados de nuevo y aseguran un paso de líquido completamente uniforme sobre toda la superficie del diafragma; las células equipadas con ellos gozan de una gran preferencia gracias a su especial seguridad en el servicio, con un aprovechamiento mayor de la corriente y son, de todos los tipos de células, los que han encontrado mayor aceptación en la industria. Mientras con las células de disposición vertical hemos debido ocuparnos sucesivamente de varias clases de construcciones parecidas, aquí tan sólo merece consideración un tipo especial, la célula de Siemens-Billiter, puesto que es la única que ha sido profusamente aplicada. Esto hay que atribuirlo en su mayor parte a las ventajas especiales del diafragma de que van provistas estas células. Aunque el número de sustancias resistentes a los álcalis no es tan reducido, sin embargo ofrece considerables dificultades formar con ellas una masa para diafragmas que asegure, de un modo permanente la porosidad uniforme, sin agrietarse, sin apelotonarse, etc. Billiter supo resolver este problema, extendiendo sobre un tejido de amianto colocado sobre el cátodo (y como es natural, con buena obturación en sus bordes) que hace las veces de soporte, una mezcla de sustancias pulverulentas con sustancias fibrosas (preferentemente sulfato de bario en polvo 100 p., con fibras de amianto 1,5 - 4 p.) amasada hasta formar una pasta con solución de sal común, constituyendo esta pasta, extendida por una espátula, la masa del diafragma.

Las capas pulverulentas sin adición de fibras de amianto no son apropiadas; si tienen el grano fino penetran a través del soporte, si tienen el grano grueso se apelotonan y se hacen impermeables o quedan demasiado permeables en caso de que no lleguen a apelotonarse. El hidrógeno que penetra por debajo a través del tejido de amianto introduce burbujas en tales capas pulverulentas que, finalmente, se rompen formando agujeros crateriformes. Todas estas dificultades quedan suprimidas por las fibras de amianto que, como un fieltro, entrelazan las sus-

tancias pulverulentas; los diafragmas así fabricados son totalmente impermeables a los gases y resisten de un modo uniforme en toda su superficie. Los paños de amianto permanecen en servicio más de 15 años; la mezcla pulverulenta puede también ser empleada durante muchos años si el servicio se conduce convenientemente.

Esta célula fué experimentada por primera vez por Billiter en el año de 1906 en un laboratorio de Viena, después en una instalación de ensayo pequeña, en los años de 1907 y 1908 se montó otra mayor por una Sociedad de la cual hacían parte Siemens & Halske y Billiter. En esta se montaron y sostuvieron el servicio primero células para 400 - 500 Amp. y después otras para 2000 - 3000 Amp.; servían para la electrólisis del cloruro de potasio y de la sal comun. En 1909 fueron montadas por Siemens & Halske las primeras instalaciones industriales en Austria, una de las cuales era de 2000 caballos. En 1910 fué montada una instalación en los Estados Unidos para 5000 caballos. En la actualidad la célula Siemens-Billiter construída por Siemens & Halske Wernerwerk, Berlín, se emplea en más de 50 instalaciones que, si bien están repartidas en todo el mundo, en su mayor parte se encuentran en Alemania. Otras instalaciones se encuentran en Inglaterra, Suecia, Holanda, España, Rumania, Polonia, Rusia, Japón, China etc. con un total de más de 50000 caballos.

Comparada con la disposición vertical en la cual, aún cuando se empleen células muy bajas, se tienen presiones hidrostáticas de 0,5 - 1 m. de solución salina con la diferencia correspondiente de presión, en la disposición horizontal en que sólo hay que tener en cuenta capas de solución de 10 o a lo más de 20 cm. de altura, la presión de la columna líquida es pequeña. Los diafragmas empleados pueden, por lo tanto, tener un grado de permeabilidad mucho mayor y una resistencia eléctrica proporcionalmente más pequeña.

Por otra parte, el grado de permeabilidad de los diafragmas, dispuestos horizontalmente varían también con el tiempo mucho más lentamente que la de los dispuestos verticalmente. Es cierto que los diafragmas pulverulentos empleados, al principio están sueltos, pero se "forman" después de 1 - 2 semanas. A partir de este punto su permeabilidad permanece sensiblemente constante, las impurezas de la solución no producen obstrucciones de los poros que tan desagradables resultan en los diafragmas verticales; luego la solución salina penetra en la zona alcalina antes de llegar al diafragma: las combinaciones difícilmente solubles que entonces se separan de las impurezas de la solución salina, se depositan sobre el diafragma en forma suelta, sin influir esencialmente en su grado de porosidad.

La construcción de las células (fig. 13) es muy sencilla y sólida. En una caja de chapa de hierro va soldada a pocos cen-

tímetros por encima del fondo una fuerte tela metálica de hierro (o una chapa de hierro perforada); las paredes laterales de la caja que quedan unos 25 cm más altas que aquella van revestidas por el interior de una capa de hormigón de 5 - 8 cm y protegidos además con azulejos y separadas por su cara exterior de la chapa de hierro por una capa de asfalto. Sobre la tela metálica horizontal, se coloca primeramente una capa de amianto sujeta en sus bordes con cemento (la tela y la junta duran muchos años); después se aplica el diafragma Billiter que se reparte uniformemente sobre toda la superficie por medio de un rascador de madera. Hecho esto, se deja entrar cuidadosamente la solución salina y se coloca la tapa de la cual van suspendidos los anodos y en la cual van montados los tubos de alimentación (si conviene también tubos de calefacción). Estas tapas se fabrican preferentemente de gres; sin embargo dan también resultados satisfactorios (aunque, como es natural, no son tan impermeables a los gases) las tapas de cemento, a veces con una mano de asfalto. Después de conectar los anodos a la canalización de la corriente puede empezar la electrolisis. La concentración inicial de las lejías producidas en la célula es aprox. de unos 100 g. de NaOH por litro y al cabo de 8 días se alcanza ya la concentración normal de unos 130 g de NaOH y a partir de este punto permanece sensiblemente constante. Dosificando la cantidad aplicada de mezclas pulverulentas insolubles se puede graduar de la manera más exacta el espesor y permeabilidad del diafragma (con polvo insoluble sólo, sin adición de amianto, no podría conseguirse esto).

Mientras que en las células con diafragmas dispuestos verticalmente se procura, por lo general, mantener constante el nivel del electrolito en la cámara anódica, con lo cual la cantidad de líquido que penetra se adapta exclusivamente a la permeabilidad de los diafragmas en cada caso, en estas células horizontales se trabaja con entrada de líquido constante. Si el diafragma en un largo período de servicio se hace algo menos permeable, sube entonces automáticamente el nivel de la solución en la célula a la altura necesaria hasta que el aumento de presión hidrostática así conseguido restablece al grado deseado la velocidad de difusión en el diafragma filtrante. Como es posible aumentar el nivel en la célula en 100% (desde unos 10 - 12 cm hasta 20 - 24 cm, y si se quiere también en 200% desde 8 cm hasta 24 cm), se puede de este modo graduar con mucha mayor extensión que en la disposición vertical la velocidad de paso; pero, además, se dispone de otro medio auxiliar para vaciarla, que es regulando la presión del gas en la cámara catódica debajo del diafragma. Este método de trabajo, indicado igualmente por Billiter ha sido llevado a la práctica en la forma más sencilla por Siemens-Halske haciendo pasar el hidrógeno que sale de la cámara catódica encerrado debajo del diafragma, por un frasco lavador que, según indica la fig 14 está en comunicación con el electrolito de la cámara anódica por el principio de vasos comunicantes, para

En la fig. 13, tenemos: 1 cuba de hierro con cátodos; 2 salida de la sosa caústica; 3 evacuación del hidrógeno; 4 regulador de la contrapresión del hidrógeno; 5 tubería de gres para la evacuación del cloro; 6 entrada de la solución salina; 7 electrodos de grafito (ánodos); 8 tubo protector para los electrodos; 9 unión por contacto de cobre; 10 empaquetadura de amianto; 11 barras de cobre para la corriente; 12 aislador con orquilla; 13 tubo de nivel con protección; 14 tapa de la célula; 15 azulejos; 16 revestimiento de hormigón; 17 tela del diafragma; 18 masa del diafragma; 19 mastico de arcilla y alquitran; 20 termómetro; 21 manómetro; 22 pilar de hormigón; 23 aisladores soportes; 24 barras de cobre para la corriente; 25 aislador de apoyo; 26 barras de sostén de los ánodos.

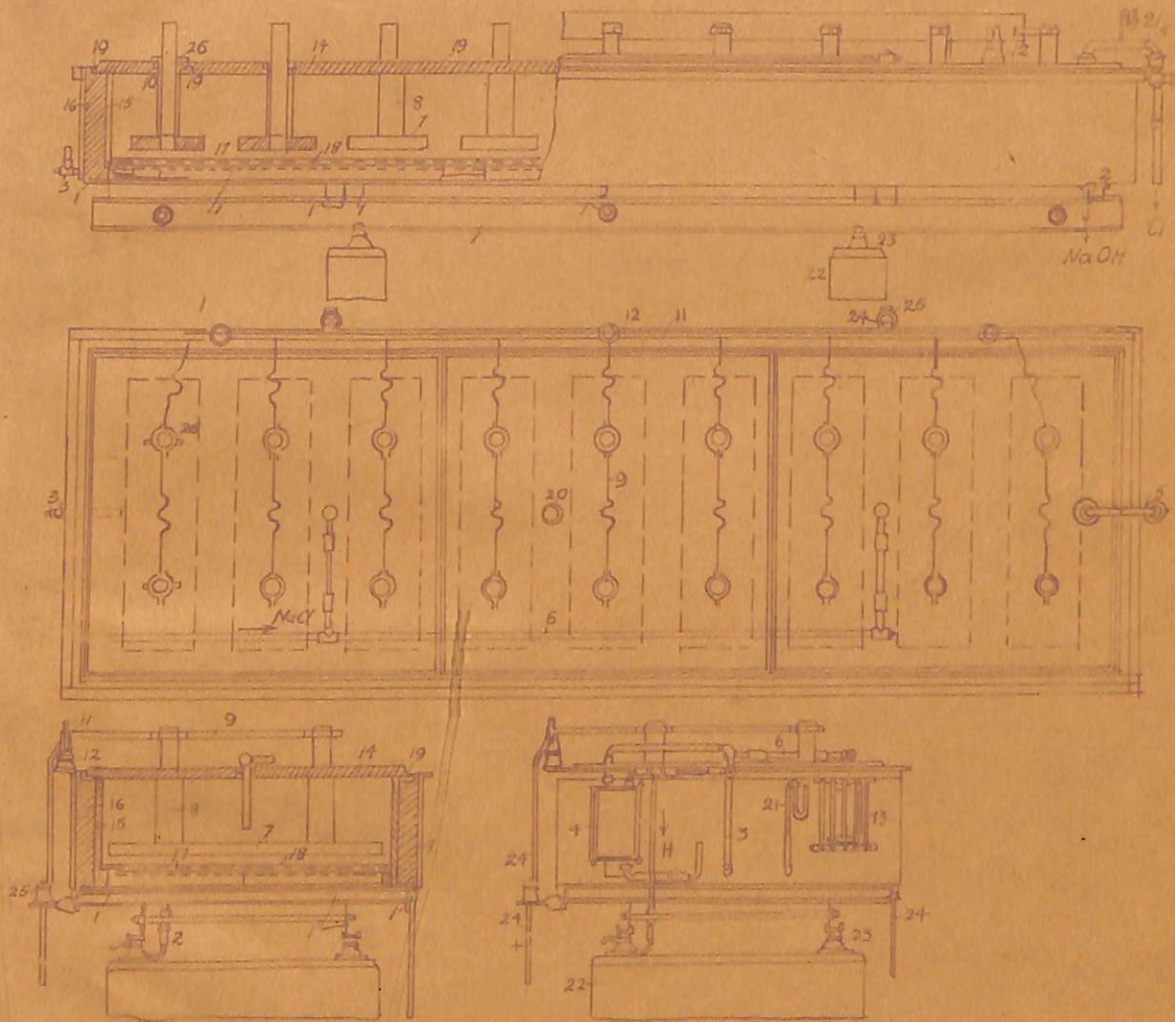
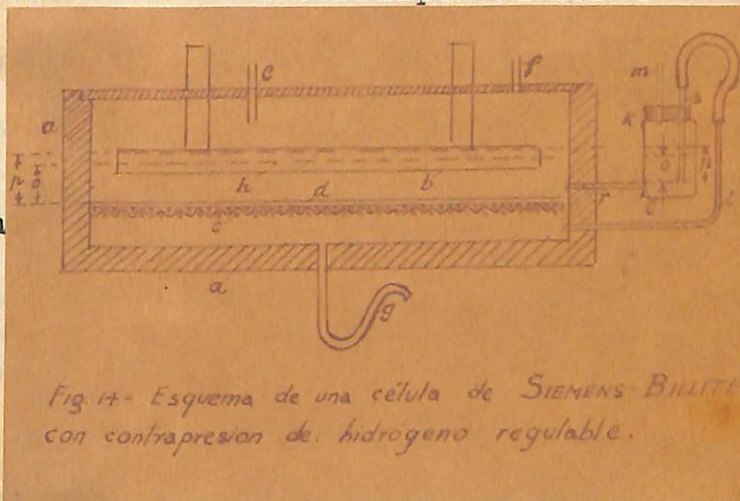


Fig. 13- Representación esquemática de la célula de SIEMENS-BILLITER

establecer automáticamente, con cualquier nivel de líquido, en la cámara anódica la contrapresión apropiada del hidrógeno; es decir que si el nivel normal de la lejía varía de la altura o a la p el nivel del líquido en el frasco se establece automáticamente a igual altura. Pero no sólo pueden compensarse de este modo las variaciones en la presión hidrostática normal, sino también oscilaciones en el paso del electrólito a consecuencia de las variaciones de presión del cloro aspirado por f. El empleo de esta contrapresión del gas debajo del diafragma permite, en igualdad de condiciones, el empleo de diafragmas más delgados, es decir, más permeables a la corriente y, por lo tanto, también una prolongación del período de servicio durante el cual puede ser empleado el diafragma antes de someterlo al proceso de limpieza. Teóricamente podría lograrse análogo resultado produciendo una presión relativamente menor en la cámara del gas anódico; sin embargo es esto en la práctica mucho más difícil de realizar.

Gracias a estas particularidades de la disposición horizontal y a la cómoda posibilidad de una regulación, se puede, empleando solución salina previamente depurada, mantener las células sin interrupción bajo la acción de la corriente durante períodos de servicio muy largos (6 meses a 1 año o más) antes de proceder a su limpieza, y aun empleando solución salina no depurada, basta abrir las células unas tres veces al año y limpiar con agua el diafragma. No existen en absoluto deterioros del diafragma, con lo cual se logra una gran seguridad en el servicio. Según Siemens y Halske se limpia el diafragma incluso sin necesidad de abrir la célula ni de interrumpir el servicio.

En el esquema de la fig. 14: a cuba electrolítica; b ánodo; c red metálica catódica; d diafragma; e llegada del electrólito; f evacuación del cloro por aspiración; g salida de la lejía cáustica; h altura del electrólito; i frasco lavador de gas; k cierre; l-s tubos de comunicación con la cámara catódica; m tubo para la salida del hidrógeno desde i; o altura en el electrólito en el frasco lavador; r tubo de comunicación con la cámara anódica.



La disposición horizontal trae consigo que los ánodos han de estar formados por varias partes, a menos que tengan forma de barras, y penetren por las paredes laterales. Esta última disposición es desde luego admisible y fue empleada con buenos resultados para el servicio durante muchos años en algunas instalaciones, haciendo uso de ánodos de magnetita en forma de barras. La duración mucho mayor de los ánodos de magnetita ofrece

además ventajas, que como es natural, se compensan con el inconveniente de una mayor tensión en la célula. (Véase pag. 8) Bayer, sin embargo, ha introducido también electrodos de grafito en forma de barras, como ánodos, a través de las paredes laterales, porque estos carbones redondos son más baratos. Pero está mucho más extendido el empleo de ánodos que constan de una gruesa placa de grafito artificial dispuesta horizontalmente, suspendida de dos barras redondas unidas a ella por medio de roscas, que atraviesan la tapa y establecen la comunicación con la corriente. Las placas de grafito tienen aprox. un metro de largo (en las células pequeñas 0,75 m) 18 cm de ancho y 5 cm de grueso; los carbones redondos tienen 5 - 8 cm de diámetro. La duración de los ánodos es aprox. de 2 años.

Las células se construyen en unidades de 2000 a 4000 Amp., siendo las más extendidas las de 2000 Amp, cuya superficie de diafragma tiene unos 5 m² (1 m de ancho por 5 de largo).

Ya en el año de 1909, con ocasión de las garantías dadas, se encontraron las siguientes cifras como características de unas células sometidas a un servicio de 4 semanas, que antes de empezar el ensayo habían estado en servicio no interrumpido durante dos meses; es decir, que por lo tanto, se encontraban en el tercer mes de servicio.

Carga de corriente en la célula 2001,6 Amp. tensión del baño 3,66 V.;

Densidad de la corriente anódica 460 Amp. aprovechamiento de la corriente 94,7%;

Concentración de la lejía catódica 130,2 g de NaOH en 1 litro;

Desgaste de los ánodos de grafito 0,2 mm en los extremos, 0,7 mm en el centro de los ánodos, por término medio 0,46 que corresponde a unos 6 mm por año (los ánodos de grafito no fueron impregnados).

Las células estaban alimentadas con solución de sal común no depurada y saturada en frío, y a ello hay que atribuir que la tensión subiera de 3,4 V a 3,66 V.

Para mantener baja la tensión se pueden calentar las células (por medio de tubos de calefacción en forma de U, de gres, vidrio Durax u otra sustancia análoga, introducidos a través de la tapa); esta calefacción a la altura de los ánodos tiene además la ventaja de rebajar la solubilidad del cloro y favorecer la estrañificación. Da buenos resultados, en particular en la electrolisis del KCl. Cuando la fuerza es barata, es preferible, en cambio, trabajar sin calefacción, especialmente en la electrolisis del NaCl; la temperatura de las células, que es ventajoso tener técnicamente aisladas, sube entonces con la carga normal de corriente tan solo a 50 - 60°; sin embargo

pueden las células recibir una sobrecarga de 60% (en algunos casos hasta de 100%); se puede, pues, desde luego hacer trabajar la célula de 2000 Amp. con 3000 y la de 4000 Amp. con 6000 y más; el aprovechamiento de la corriente es entonces también mayor; tan sólo es preciso emplear un aumento correlativo en la tensión de la célula (unos 4,5 V. a unos 70°.)

El gas cloro producido se distingue por una pureza especial y un pequeño contenido de ácido carbónico; por lo tanto el ataque del ánodo es insignificante y la duración de éste, en particular empleando carbones impregnados, es correlativamente mayor.

El inconveniente de la disposición horizontal de exigir una superficie de terreno mayor para el local de las células y de ser algo más cara en su instalación (porque los ánodos tan sólo trabajan por un solo lado mientras que en la disposición vertical se emplean ánodos que trabajan por los dos lados que, como es natural, han de ser cambiados más frecuentemente) queda compensada por una seguridad mucho mayor de funcionamiento por una producción algo mayor, con una vigilancia mucho menor y con menos personal para el servicio.

Como los resultados de los análisis para la determinación del CO₂ en el gas cloro son muy diferentes según el método que para ellos se emplee, los datos sobre el contenido del CO₂ del cloro obtenido electrolíticamente no son desde luego comparables entre sí, en particular cuando el contenido de CO₂ es pequeño; Comúnmente se dan para el CO₂ números demasiado bajos.

La célula de Griesheim daba cloro con 10 - 16% de CO₂; con buenas células el contenido de CO₂ es de 1 - 1,5%.

c) CELULAS SIN DIAFRAGMA.

Como ya se ha dicho en lo que antecede, no es absolutamente necesario el empleo de un diafragma en la disposición horizontal; sin embargo, el abandono del diafragma no ofrece ninguna ventaja especial desde el punto de vista de los factores decisivos (densidad de corriente aplicable, aprovechamiento que puede alcanzarse de la corriente, concentración de la lejía, etc). Tan sólo en un concepto son especialmente buenas las células horizontales que trabajan sin diafragma: tienen el menor grado posible de sensibilidad a las oscilaciones de la corriente y pueden, por lo tanto, con una carga de corriente muy variable ser empleadas precisamente como reguladoras de la corriente en muchos casos (aquellos en que faltan las células verticales que exigen una carga regular de la corriente y hasta las horizontales que en este sentido son menos sensibles).

Hasta ahora en las industrias químicas el procedimiento de campanas de Aussig de la Vercin es el único que emplea células

sin diafragma; este método sin embargo, ha quedado circunscrito a casos aislados. Debe su nombre a la particularidad de que los ánodos de grafito A, B, en forma de \perp , van dispuestos separadamente en unas campanas estrechas rectangulares de hormigon (figs. 15 y 16) cubiertas por el exterior de chapa de hierro que sirve de cátodo, mientras que en su interior van revestidas con una gruesa capa aislante. Por la cubierta de la campana penetra el vástago B del ánodo de grafito A; el tubo de grafito C que igualmente tiene la forma \perp sirve para dar entrada a la solución salina; D es la salida del cloro; por las boquillas E se pone la campana en comunicación con las inmediatas y F es la salida común del álcali.

El problema de la entrada de la solución salina ha sido resuelto de un modo ingenioso por el director Brandeis de la Verein⁽¹⁾ haciendo que la alimentación de cada campana se verifique por un pequeño frasco al cual llega de un modo continuo la solución salina y de la cual pasa, por medio de un sifón, a la campana de un modo periódico e intermitente, tan pronto como la solución de alimentación ha adquirido un nivel determinado en el frasco respectivo. Un gran número de estos frascos (para cada baño tantos como campanas anódicas están reunidos en el) van equipadas a igual altura con sifones dispuestos de la misma manera y son alimentados por otro frasco mayor común con el cual comunican y al cual llega la solución salina en corriente uniforme continua. De este modo se envía con cortos intervalos de tiempo, a las distintas células anódicas, iguales cantidades de solución.

La disposición es, en su esencia sumamente sencilla; tan sólo se complica porque cada ánodo, y por lo tanto también cada campana, únicamente da paso a 20 Amp., de manera que es preciso emplear un gran número de campanas (genralmente 25) en un deposito exterior común, de 3 m aproximadamente de long. por 1 m. de anchura, para formar unidades de sólo 450 - 500 Amp. de capacidad. Como cada campana se alimenta con solución salina separadamente, es preciso que tenga un escape propio para el cloro, etc. con lo cual resulta la instalación muy complicada a consecuencia de la múltiple subdivisión. Claro es que el servicio es sencillo. En el se obtiene con una gran seguridad soluciones de sosa cáustica de 10 - 12%, con 88% de aprovechamiento de la corriente a 3,7 - 4,4 V, es decir, por término medio unos 4 V, y se trabaja durante largos períodos de un modo continuo y sin perturbaciones.

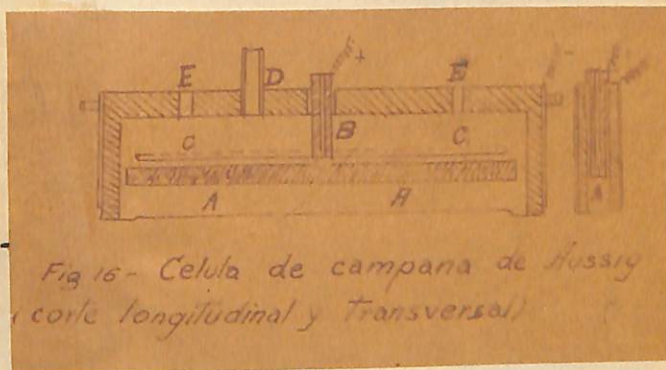


Fig. 16 - Celula de campana de Hussig
corte longitudinal y transversal

Se pueden construir grandes unidades empleando diafragmas para

(1) Verein für chemische und metallurgische Produktion.

gas (tejidos de amianto), con un sistema de trabajo analogo en principio, que Billiter a empleado en las células de Billiter - Leykam (fig. 17). De este modo pueden construirse sin dificultad unidades de células de 1200, de 2000 y hasta de más amperios. Los catodos estan formados por hierros en forma de T los cuales van colocados formando tiras por debajo de los anodos a unos 10 - 12 cm de distancia de ellos.

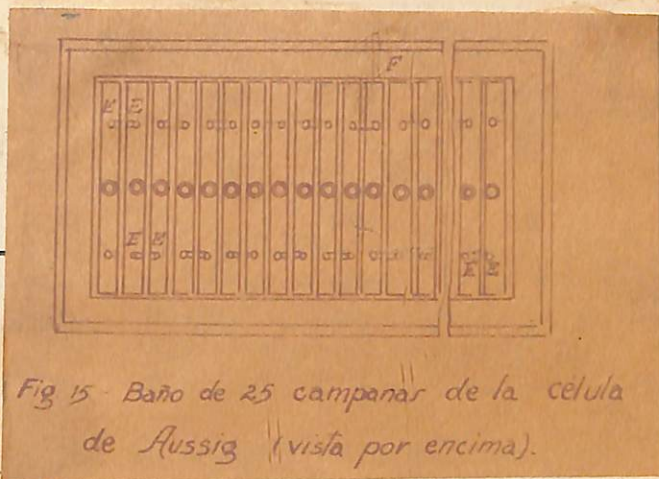


Fig 15 - Baño de 25 campanas de la célula de Aussig (vista por encima).

Una manga M de tejido de amianto colocada sobre cada cátodo aislado sirve para dar salida al hidrógeno; para evitar la deformación y el cambio de volumen de esta membrana, va tendida por unas tiras E de eternita en forma de cuña que penetra de canto en el interior de la manga. En un ensayo para comprobar la garantía se obtuvieron lejías con 125 g de NaOH en litro, con una tensión en la célula de 3,12 V., y un aprovechamiento de la corriente de 93,8%. Las células estaban, en este caso, alimentadas con solución salina no depurada y calentadas por tubos de calefactores; la temperatura de trabajo fue de unos 80°. Sin calefacción desciende la temperatura de trabajo para igual densidad de corriente a 40 - 45°; la tensión es entonces de unos 3,8 - 4 V., el aprovechamiento de la corriente 89%. Para industrias químicas es menos apropiada que la célula de diafragma; sin embargo para los consumidores del producto es muy apropiada, si se tiene en cuenta la sencillez en el servicio y su seguridad en el funcionamiento.

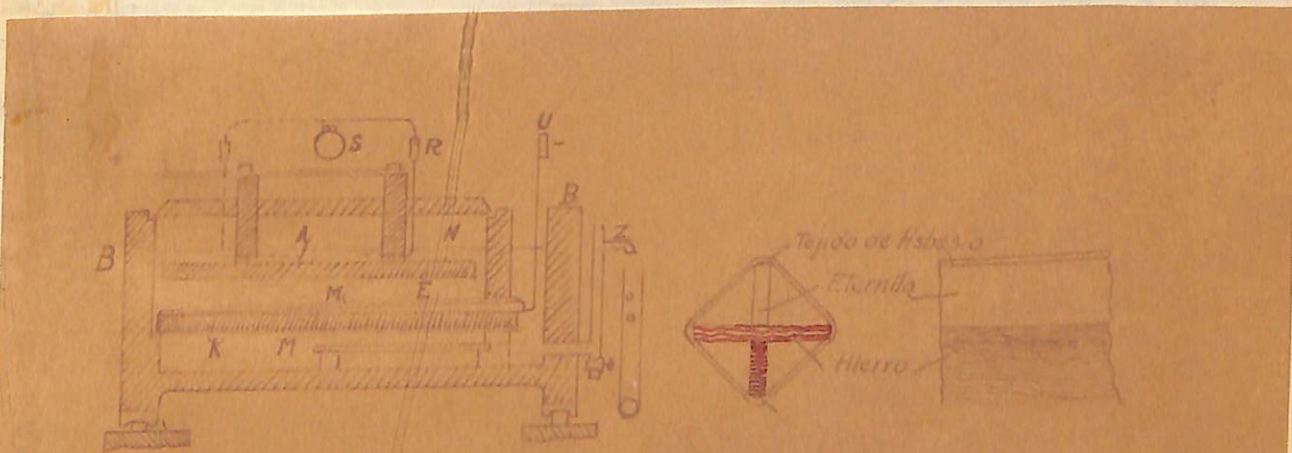


Fig. 17 - Célula de Billiter-Leykam

d) CELULAS CON CATODOS DE MERCURIO.

La posibilidad de producir por la electrólisis lejías de sosa de un 30%, libres de cloruro, con un aprovechamiento de la corriente de 95% por lo menos en grandes unidades de células que pueden recibir unos 15000 Amp., aseguran siempre un lugar preminente al procedimiento por el mercurio; pero la tensión mínima de 4,5 - 5 V. que aquellos exigen, lo costoso de su instalación, el encarecimiento de la explotación por pequeñas pérdidas siempre inevitables de mercurio, etc. hacen que en general resulte poco económico y por lo tanto se conserva preferentemente donde se dispone en general de fuerza barata y en cambio el material de calefacción es caro.

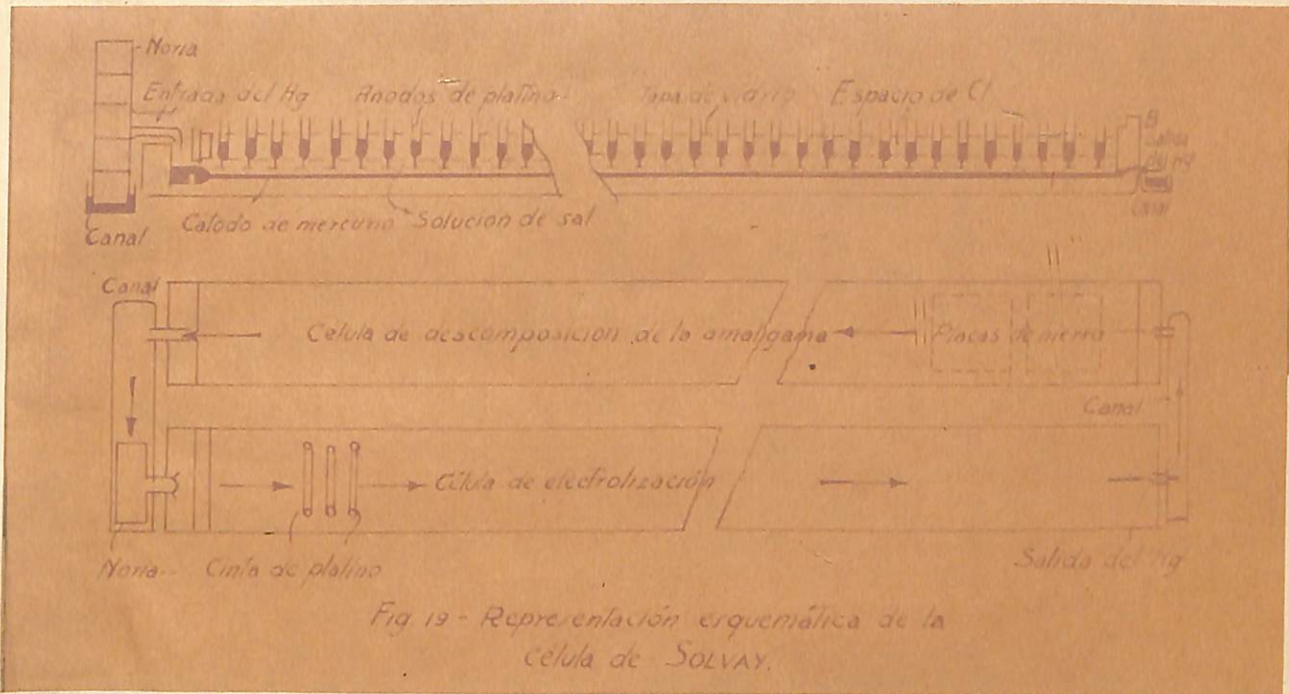
Como es natural, en el procedimiento al mercurio los aparatos en los cuales han de estar acoplados dos procesos separados, la formación de la amalgama y su descomposición, nunca pueden ser sencillos y al principio se tropezó con grandes dificultades para disponer las células de manera que ambos procesos se efectuasen debidamente. Castner fue el primero que lo consiguió; Kellner perfeccionó y simplificó la manera de trabajar acelerando la descomposición de la amalgama, lo que efectuó empleando elementos locales. Utilizaba para ello electrodos de hierro que ponía en contacto con la amalgama en los puntos de descomposición de esta debajo del agua; la cadena hierro - agua - amalgama o solución de sosa caustica - amalgama favorece entonces la transformación química. El modo de trabajar de Castner fue combinado con el de Kellner. Castner empleaba además sus conocidas células basculantes (fig 18) que por un lado descansan sobre una arista viva y por el otro sobre un eje excéntrico; por la rotación de este sube y baja la célula lentamente en uno de sus extremos; el mercurio colocado en el fondo de la célula corre así primero hacia un lado y luego hacia el otro. De las tres cámaras en que esta subdividida la célula, sirve así siempre una de las cámaras extremas en la cual se encuentra precisamente el mercurio en el fondo de la célula, de cámara de descomposición de la lejía; la amalgama formada en cada caso con 0,2% de Na fluye al movimiento siguiente de la célula pasando por la cámara intermedia, dispuesta como cámara de descomposición de amalgama, a la otra cámara extrema. Los ánodos que se usan modernamente son de grafito que penetran por la tapa de la célula. Estas células trabajan satisfactoriamente pero solo pueden ser construidas de pequeñas dimensiones. Para poder construir unidades mayores dispuso Kellner las células fijas y movía el mercurio en uno y otro sentido por medio de aire o presión; unas telas metálicas de alambre de Pt. eran usadas como ánodos. Tres instalaciones fueron montadas con células Castner y una con células Kellner; en la época en que fueron instaladas representaban lo mejor de su clase; hoy no tienen ya ninguna importancia práctica.

N ánodos de grafito; O cátodo de mercurio; L electrodo de hierro; R evacuación del cloro; S entrada de la solución de cloruro alcalino; Q salida de la lejía alcalina.

En los talleres electrolíticos para la descomposición de cloruros alcalinos, montados en Europa durante los últimos 20 años, se ha preferido, siempre que han trabajado con mercurio, la célula de Solvay, ^{la cual} consta de dos células (fig 19) de grandes dimensiones, una de las cuales sirve para la descomposición del cloruro y la otra para la descomposición de la amalgama. Las células están formadas por largas cajas de chapa de hierro (por ej. de 14 m de largo por 0,5 m de ancho en su interior); las cajas van revestidas de una gruesa capa de cemento bien aislada. Estas cajas yuxtapuestas paralelamente están inclinadas en dirección de su longitud y en sentido contrario una de otra. Siguiendo esta inclinación el mercurio que entra por la parte más alta de la primera caja (la de descomposición de cloruro) formando una cinta ancha de la menor altura posible (unos 2 mm) recorre hacia abajo toda la longitud de la caja, llega al extremo más bajo y luego pasa por un canal a la segunda caja de igual tamaño y colocada paralela a la primera (la de descomposición de amalgama) en la que entra por su extremo más elevado y a la que recorre de un modo análogo en toda su longitud pero en sentido contrario, para llegar en su extremo más bajo a una canal colectora. Desde esta canal colectora es extraído y elevado de nuevo por una rueda de paletas que trabaja de un modo continuo a modo de noria y lo transporta al extremo más elevado de la primera caja contigua (la de descomposición de cloruro); para recomenzar de nuevo el ciclo.

A través de la tapa de la primera caja, la de descomposición de cloruro, penetran los ánodos, que se detienen tan sólo a una distancia de unos 20 mm, de la superficie del mercurio en el caso en que se emplean ánodos de platino y a una distancia todavía más pequeña si los ánodos son de grafito. En los primeros años era lo general equipar las células Solvay con ánodos de cinta de platino, que consistían en chapas de 0,03 mm de grueso. Mientras no se dispuso de electrodos de grafito artificial de la mejor calidad, el trabajo con ánodos de grafito en el procedimiento al mercurio se dificultaba en realidad por el hecho de que las pequeñas partículas de grafito que se desprendían de los ánodos y caían sobre la superficie

del mercurio formaban en ella elementos locales y producían una descomposición parcial de la amalgama, con lo cual el cloro se impurificaba con hidrógeno.



Y, sin embargo, era también económico en aquella época el trabajo con electrodos de grafito con una buena dirección de la explotación, pues la electrolisis con electrodos de platino exigía un aumento de tensión que venía a ser de unos 0,5 V. El aumento excesivo del precio del platino excluye hoy el empleo de este material; los electrodos de magnetita también quedan aquí excluidos, pues conducen muy mal para poder establecer las elevadas densidades de corriente necesarias en el procedimiento al mercurio; en cambio, los electrodos de grafito se construyen hoy en calidades tan buenas que pueden ser desde luego empleados. Pero también con anodos de grafito es preciso, y esto constituye uno de los inconvenientes principales del procedimiento al mercurio, mantener la tensión de las células por lo menos a 4,5 V., pues únicamente a partir de esta tensión puede evitarse la descomposición de la amalgama en la cámara de descomposición del cloruro. Con tensiones de 4,5 - 5 V, se establecen, con la pequeña distancia de electrodos aquí necesaria, densidades de corriente de 1400 - 1500 y hasta 2000 Amp. y esta elevada densidad de corriente permite todavía el empleo de células tan caras, en condiciones favorables desde el punto de vista económico, aun cuando haya de contar con una pérdida mínima de 3 - 4% de mercurio al año.

De la célula de descomposición del cloruro pasa el mercurio con un contenido aproximado de 1 - 1,5% de Na a la cámara de descomposición de la amalgama, en la cual unas placas de hierro es-triadadas favorecen la reacción con el agua (cuya corriente va

en sentido contrario). La concentración de Na de la amalgama puede, por una parte, regularse por la carga de la corriente y por otra por la rapidez en la circulación del mercurio, es decir, por la velocidad con que se hace marchar la rueda de paletas y por el grado de inclinación con que se coloquen las largas cajas. En la caja de descomposición del cloruro se deja entrar por su extremo inferior solución salina saturada en frío y se extrae por la parte alta después de empobrecida aprox. a la mitad. Esta solución salina, empobrecida y saturada de cloro, se satura de nuevo disolviendo en ella sal sólida antes de enviarla otra vez a la célula, operación que es desagradable. Como la mayor parte de las impurezas favorecen la descomposición de la amalgama, tan solo puede emplearse solución previamente depurada.

La temperatura del baño puede ser regulada por la velocidad de circulación; no conviene dejarla pasar de 50°, pero en ningún caso de 65°, pues entonces aumenta rápidamente la descomposición de la amalgama y no sólo se producen pérdidas en el rendimiento y eventualmente perturbaciones, sino que también sobreviene la formación de hidrógeno, que se mezcla con el gas cloro, en la cámara anódica. Aun con un buen trabajo no puede nunca evitarse en absoluto la descomposición parcial de la amalgama en la célula anódica y en su consecuencia el gas cloro desprendido contiene siempre algo de hidrógeno. Mientras el contenido de hidrógeno del gas anódico alcanza solo a 1 - 2%, no tiene mucha importancia; mas si aumenta, y en particular si pasa del 5%, puede tener graves inconvenientes: las células, las tuberías, las cámaras de cloruro de cal están entonces llenas de una mezcla gaseosa explosiva que puede detonar repentinamente aun sólo por la acción de la luz. Debe entonces, pues, procederse con precauciones extraordinarias si el gas cloro ha de ser liquidado.

Además de la célula de Solvay, hay otras que han encontrado aplicación, como la de Wilderman etc. pero todas ellas de poca importancia por los inconvenientes que presentan, por lo cual no hablare de ellas en este tesis.

DEPURACION DEL CLORURO DE SODIO PARA LA ELECTROLISIS.

La sal bruta rara vez posee un grado de pureza suficiente para poder ser sometida desde luego a la electrolisis. En todo caso, el grado de pureza necesario es distinto para los diversos sistemas de células. Las células equipadas con catodos rígidos y que no emplean diafragma filtrante son las que exigen una depuración menor (procedimiento de campanas de Aussig, célula de Billiter-Luykam). Las células que trabajan con electrodos de magnetita no sufren con el empleo de sal que contenga sulfato desgaste de anodos como el de las células con anodos de grafito, etc.

La depuración de la solución de sal bruta por adición de álca-

li cáustico ha sido ya mencionado anteriormente en la pag. 14 Este proceso de depuración, no es, sin embargo, en general suficiente; es preciso también separar el sulfato, de lo contrario, se enriquece constantemente en la célula en la proximidad del anodo y produce la destrucción rápida de los ánodos con disminución en el aprovechamiento de la corriente.

Cuando existe un elevado contenido de sulfato en la sal bruta se precipita parte del SO_4 por medio de la cal, se filtra o se deja sedimentar, se trata con ácido carbónico o mejor con sosa y se agrega finalmente la cantidad calculada de cloruro de Bario. Cuando el contenido de sulfato en la sal bruta es pequeño, se precipita de antemano con cloruro de bario y se separan las combinaciones de magnesio y de calcio con adición de alcali caustico. Para obtener una solución inicial pura, basta a menudo disolver esta sal que contiene alcali con sal bruta (depurada de SO_4) y filtrarla, es decir, emplear para la depuración de la sal el alcali caustico retenido.

Como la sal común químicamente pura tiene en la mayor parte de los países un precio mucho mas elevado que la depurada industrialmente, Billiter y Siemens & Halske preparan cloruro alcalino químicamente puro precipitandolo de una solución saturada de sal bruta por medio de ácido clorhídrico gaseoso que puede ser preparado como producto secundario en la electrólisis. Después de la precipitación puede ser obtenido el ácido clorhídrico por destilación en forma de ácido puro líquido. Este modo de depuración, a pesar de las molestias que trae consigo el trabajo con soluciones fuertes de ácido clorhídrico, acusa la ventaja especial de hacer posible el empleo de una sal bruta muy impura (sal marina con solo 85% de NaCl y otras) para la electrólisis. La lejía madre que queda después de la precipitación del cloruro por medio del ácido clorhídrico gaseoso puede también ser empleada para extraer grandes cantidades de sal bruta, es decir, para la fabricación de una sal depurada industrialmente o de segunda clase antes de destinarla en la fabricación del ácido clorhídrico acuoso.

METODOS ANALITICOS DE ENSAYO.

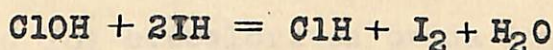
La comprobación de la explotación, se extiende al ensayo de la solución de cloruro antes y después de su depuración, de la lejía catódica antes y después de su evaporación, de los gases desprendidos, etc., en el procedimiento al mercurio, también a la concentración de la amalgama.

El cloruro se determina por titulación con nitrato de plata (cromato como indicador); si la determinación se efectúa en las lejías, es preciso, naturalmente, neutralizar por medio de ácidos el alcali caustico libre. El sulfato se determina con cloruro de bario; en presencia de carbonato es preciso expulsar antes el ácido carbónico (y a veces determinararlo). En las lejías se determina el hipoclorito segun el metodo siguiente:

Valoración de los Hipocloritos

Equivalente del Cl.....	35,46	1 cc. 0,1 N = 0,003546 g
" " ClOH = $\frac{\text{ClOH}}{2} = \frac{52,468}{2} = 26,234$		1 cc. 0,1 N. 0,0026234 g
" " ClONa = $\frac{\text{ClONa}}{2} = \frac{74,46}{2} = 37,23$		1 cc. 0,1 N. 0,003723 g

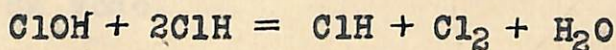
Fundamento.- El cloro del ácido hipocloroso se reduce en dos valencias, pasando de + 1 a -1, y dejando dos átomos de yodo libres, que equivalen a dos de cloro, y por esto su equivalente es la mitad de su peso molecular.



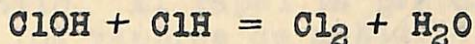
N. B. En la teoría ordinaria de la valencia, admitiendo como todos admiten que el cloro del hipoclorito es monovalente, resulta muy difícil el explicar por qué una molécula de hipoclorito equivale a dos átomos de yodo también monovalente.

Ordinariamente en la práctica no se calcula el hipoclorito, sino el cloro, que se desprende, llamado "cloro activo"

El desprendimiento de cloro propiamente tiene lugar por la siguiente reacción:



Suprimiendo una molécula de ClH de cada miembro, resulta:



que es como se suele formular.

Si la reacción tuviera lugar según el segundo esquema, el cloro del ácido hipocloroso se reduciría en una valencia, pasando de + 1 a 0, y el cloro del ácido clorhídrico se oxidaría en otra, pasando de - 1 a 0. Como estos dos átomos de cloro dejaran dos equivalentes de yodo, el resultado es el mismo.

Practica.- Cuando se trata de una solución de hipoclorito de sodio, (agua de labarraque), o de hipoclorito de potasio (agua de Javel), se toman 10 cc., que se diluyen hasta 100 cc., o mas, según la concentración, y de estos se toman 10 cc. para el análisis. Se añade un gramo de yoduro de potasio, unos 2 cc. de ácido clorhídrico, se diluye el líquido hasta 100 cc., y se valora con tiosulfato sódico de la manera ordinaria.

Ejemplo. - Supongamos que para 0,2 grs. de muestra se han gastado 14,5 cc. de tiosulfato.

El tanto por ciento de cloro activo será = $\frac{14,5 \times 0,3546}{0,2} = 25,71$

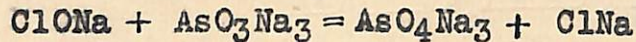
VALORACION DE HIPOCLORITO CON SOLUCION DE ARSENITO SODICO.

Generalidades.- El agua de cloro y los hipocloritos se valoran en la industria preferentemente con una solución de arsenito sódico en medio neutro. Este método tiene la ventaja de que sólo valora el cloro activo útil, o sea, el que procede de los hipocloritos y no el de los cloratos y cloruros, que les pueden acompañar.

Se prepara y valora una solución de arsenito sódico normal.

Valoración de hipocloritos. (Método Penot)

El cloro de los hipocloritos oxida directamente al arsénico del arsenito sódico en dos valencias.



Se echa la solución de arsenito sobre la de hipoclorito, hasta que una gota de la mezcla no coloree de azul un papel almidonado de yoduro de potasio.

También se puede tomar el punto final con más exactitud, añadiendo un exceso de arsenito, y luego solución de almidón. Después se valora el exceso de arsenito con una solución de yodo normal de yodo.

Si el yoduro tiene algo de yodato, y por esto azulea la solución de almidón, se decolora con una gota de sulfito o tiosulfato de sodio. El papel ya preparado se decoloraría, exponiéndolo a los vapores de anhídrido sulfuroso.

La preparación de la muestra de hipoclorito de calcio se puede efectuar, pesando cualquier cantidad, como en el método de tiosulfato, pero en la industria se suele pesar $3,546 \times 2 = 7,092$, o sea, 7,1 grs en números redondos. Se deslién con agua en un mortero de porcelana, y después, se pasa todo a un matraz de un litro, y se añade agua hasta el punto de enrase. Se agita el contenido del matraz, para que el hipoclorito se uniforme bien, y se toman 50 cc. que se introducen en un Erlenmeyer, donde se va echando la solución de arsenito sódico, hasta que, tocando con una gota el papel yodurado, que se pone sobre una placa de porcelana, no se coloree de azul.

Se repite una segunda operación, añadiendo de una vez hasta 1 cc. menos de la solución de arsenito, y después el resto poco a poco hasta el punto final.

Cálculo.- Los 50 cc. de la lechada de hipoclorito corresponden

den a 0,3546 grs., o sea, al peso del cloro activo, que necesitarían para reducirse 100 cc. de solución de arsenito sódico decimonormal, si el hipoclorito tuviese el ciento por 100 en peso.

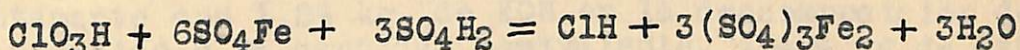
Por consiguiente, cada centímetro cúbico de solución de arsenito gastado corresponde a 1 por ciento, y el número total de centímetros cúbicos gastados al tanto por ciento de cloro activo.

El álcali cáustico se determina, después de destruir el hipoclorito por medio del agua oxigenada, por titulación, empleando como indicador más cómodo la fenoptaleína. El clorato en las lejías se determina por el método de Bunsen.

Valoración de un clorato.-

Equivalente del $\text{ClO}_3\text{H} = \frac{\text{ClO}_3\text{H}}{6} = \frac{84,468}{6} = 14,078$ 1 cc. 0,1 N , 0014078 g
 " " $\text{ClO}_3\text{Na} = \frac{\text{ClO}_3\text{Na}}{6} = \frac{106,46}{6} = 17,743$ 1 cc. 0,1 N , 0017743 g

El cloro de un clorato en medio de ácido reacciona con una sal ferrosa, reduciéndose en 6 valencias: pasa de +5 a -1. Por esto su equivalente es su peso molecular partido por 6:



Práctica. Se pesa un gramo de clorato de potasio, y se disuelve en 500 cc. de agua. Se toman 20 cc., que corresponden a 0,04 grs. de clorato, y se echan en un matraz donde se ha desalojado previamente el aire con anhídrido carbónico. Para la producción del anhídrido carbónico puede servir un aparato Saint-Claire Deville.

Se añaden 50 cc de la solución sulfúrica, aprox. decimonormal, de sulfato ferroso recientemente valorada; se cierra con válvula de Bunsen, o se dejan en corriente de anhídrido carbónico, y se calienta durante un cuarto de hora. Se deja enfriar, añádense 200 cc. de agua hervida, y 10 cc. de solución fosfórica de sulfato manganeso, y en seguida se valora el exceso de sal ferrosa con permanganato de potasio.

Suponiendo que N cc. de permanganato corresponden a 50 cc. de solución de sulfato ferroso, y n al exceso de dicha sal, que ha quedado después de hervir, tendremos:

$(N - n) \times 0,0020426$ grs. = la cantidad de ClO_3K que hay en 0,04 grs. de muestra.

Esta determinación se extiende, en caso necesario, también a

las lejías densas. En el proceso por fusión, el clorato se transforma en los calderos de fusión de hierro en cloruro que queda mezclado al producto final.

El resto de gas que queda después de la absorción con lejía potásica contiene oxígeno y eventualmente hidrógeno, el primero de los cuales puede determinarse por absorción con solución de ácido pirogalico, mientras que el último se transforma, por combustión, en agua, (como el contenido de hidrógeno es en general pequeño, es preciso emplear para su determinación grandes volúmenes de gas: comunmente unos 10 litros). Para determinar el ácido carbonico juntamente con el cloro pueden en realidad absorberse con lejía potásica ambos gases muy diluidos con aire, excluyendo un gran calentamiento, y determinar el cloro en forma de hipoclorito y el ácido carbonico por diferencia; sin embargo son más cómodas las determinaciones volumétricas.

Es importante también la determinación del magnesio y del calcio en la solución salina bruta o previamente depurada, lo cual puede efectuarse por los métodos gravimétricos conocidos.

CONSIDERACIONES ECONOMICAS.

En la descomposición electrolítica de una sal binaria se obtienen productos de electrolisis que están en una proporción determinada; así, en el caso presente, un kilo - amperio - hora, según la ley de Faraday, da teóricamente 1,32 kg. de cloro juntamente con 1,84 kg. de KOH en la descomposición del cloruro potásico o la cantidad equivalente, 1,494 kg de NaOH, en la electrolisis de la sal común (además se ponen en libertad 37,58 gs de hidrogeno, unos 0,4 m³)

Como la demanda de cloro durante mucho tiempo era menor que la de alcali caustico, este último, en una época en que ya todo el cloro se producía por vía electrolítica, se obtenía todavía muchas veces por medios puramente químicos. Durante la guerra mundial en la cual se consumieron cantidades enormes de cloro para la fabricación de gases de combate, fue, por el contrario, la demanda de cloro mayor que la de alcalis causticos. En la actualidad el consumo mundial se ha nivelado aparentemente en ambos productos, lo cual en parte es una obra de organización, pues el cloro cuando está en exceso puede ser empleado para la fabricación de gran número de productos. Si hace treinta años existía la necesidad de emplear el cloro casi exclusivamente en la fabricación de cloruro de cal o de lejías de blanqueo líquidas, para lo cual, a pesar de la extensión de las industrias de papel, de la celulosa y de las textiles no encontraba más que una salida limitada, hoy las posibilidades de empleo de cloro son todavía mayores. En primer lugar, fue la industria químico-orgánica la que consumió cantidades de cloro cada día crecientes, hasta el punto que las grandes fábricas de colorantes pronto montaron instalaciones electrolíticas.

ticas propias para la descomposición de cloruros alcalinos; después el perfeccionamiento que experimentó la liquidación del cloro permitió el transporte de cantidades cada vez mayores de cloro en botellas, más tarde en vagones - calderas, que llegando así de una manera cómoda a los puntos de aplicación, aumentaban su consumo y favorecían la centralización de la producción. La liquidación del cloro está especialmente desarrollada en Alemania, donde se liquida aprox. la tercera parte del cloro producido, en Francia y en Norteamérica donde el cloro líquido viene a constituir aproximadamente la mitad de la producción. A pesar de todo no ha disminuído la producción de cloruro de cal y el consumo de cloro ha aumentado proporcionalmente. También ha adquirido una extensión digna de mención la fabricación de cloratos por métodos puramente químicos, valiéndose del cloro obtenido electrolíticamente, a pesar de que también hoy, lo mismo que antes, se producen cloratos directamente por vía electrolítica. Una instalación de cloratos como anexo de una instalación de cloruros alcalinos permite en un paro temporal del consumo de otros productos clorados, emplear grandes cantidades de cloro en la obtención de otro producto sólido que soporta un largo almacenaje y es, en general, de fácil venta. Sin embargo, la mitad por lo menos del cloro producido se emplea todavía en la fabricación de agentes de blanqueo. En los centros industriales y por lo tanto en los casos en que los gastos de transporte no son grandes, se ha visto que era también beneficioso el empleo de parte del cloro para producir ácido clorhídrico químicamente puro (por combustión del cloro con hidrógeno desprendido del cátodo). Si se transforma el cloro en fosgeno y se trata éste con amoníaco resulta una mezcla de urea con cloruro amónico que puede tener aplicación como abono.

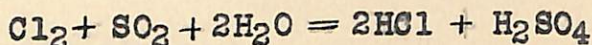
Como otras aplicaciones del cloro tenemos las siguientes: Se emplea en la obtención de compuestos clorados, principalmente cloruro de cal, y además de cloratos y lejías de blanqueo (hipocloritos). Además, se halla en el comercio como cloro líquido y tiene grandes aplicaciones (por ej; para la extracción del oro), pues ofrece ciertas ventajas sobre el cloro gaseoso obtenido en el mismo punto de consumo.

Para el blanqueo se usa el cloro preferentemente en forma de hipocloritos (cloruros de cal, lejías de blanqueo) y lo mismo sucede para la desinfección y esterilización del agua potable. Su empleo en la obtención de ciertos compuestos inorgánicos y orgánicos de cloro se ha extendido principalmente en los últimos años, con objeto de combatir la sobreproducción de cloro, que iba haciéndose cada vez más sensible. Así se emplea el cloro en la obtención de cloral, ácidos cloracéticos, colorantes clorados, tetracloruro de carbono, compuestos de cloro y azufre, etc.

+ Con acetileno y cloro se obtienen cloroderivados de letano y etileno, como tetracloruro de acetileno, etc. Emplease ade -

más el cloro en la obtención del bromo, de las aguas madres; y como agente oxidante. Cantidades relativamente grandes de cloro se emplean en la obtención de cloruro de estaño (para la carga de la seda).

Son también interesantes los ensayos para convertir el cloro en ácido clorhídrico y especialmente aquellos en que al mismo tiempo se obtiene el ácido sulfúrico. Está basado este procedimiento en la siguiente reacción:



fué calificado de muy conveniente para el aprovechamiento del cloro electrolítico.

Según J. Hess la producción mundial de cloro ha importado en el año de 1927 unas 370.000 toneladas. Muchos Estados, principalmente los Estados Unidos de América, durante la guerra mundial pusieron en marcha instalaciones nuevas de tal extensión, que una gran parte de ellas se vió obligada a parar después de la guerra, y otras, en cambio, como en Alemania, Francia e Italia, han montado todavía nuevas instalaciones aun después de la guerra. En todo caso esta industria es de gran importancia en la actualidad; en Alemania solo, se emplean para ella unos 60.000 caballos lo que corresponde a una producción anual de 111.000 tons. de cloro aproximadamente.

PROPIEDADES DEL HIDROXIDO DE SODIO.

El hidrato de sosa es muy análogo en sus propiedades al de potasa, constituyendo después de fundido y solidificado una masa blanca, opaca y dura, de consistencia fibrosa, de p. esp. 2 - 2,13, o un polvo blanco cuando se evapora hasta solidificación y luego se deja enfriar. Absorbe la humedad del aire, pero se solidifica de nuevo por absorción del ácido carbónico atmosférico; funde al rojo incipiente, se evapora a temperatura más elevada, sin ceder el agua de hidratación y se disuelve fácilmente en agua con producción de calor.

Hermes obtuvo por refrigeración de una lejía de sosa de p. esp. 1,385 a 0°, grandes cristales monoclinicos de aspecto vítreo correspondientes a la fórmula $(\text{NaOH})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Pickering obtuvo los siguientes hidratos en estado cristalizado:

NaOH. H ₂ O	punto de fusión....	64,3°
NaOH. 2H ₂ O	" " " 12,5°
NaOH. 3,11H ₂ O	" " " 2,73°
NaOH. 3,5H ₂ O	" " " 15,55°

La solución acuosa es un líquido claro e incoloro, de fuerte

reacción alcalina; como la potasa, presenta gran poder cáustico saponificando las grasas, disolviendo el jabón, etc. Absorve avidamente el ácido carbónico del aire, por lo cual debe protegerse convenientemente para su conservación. Es así mismo una base muy energética y precipita la mayor parte de las bases de los elementos no alcalinos; algunos se comportan, en cambio, como ácidos débiles y dan, por lo mismo, compuestos solubles (alúmina, óxido cromo). Los ácidos fuertes dan con ella sales de reacción neutra.

Según Osann disuelven:

100 partes de agua	Hidrato de sosa
18°.....	60,53
32°.....	72,91
55°.....	100,00
70°.....	116,75
80°.....	127,02

La tabla siguiente indica la riqueza de soluciones acuosas de diferente peso específico según Schiff-Gerlach.

RIQUEZA DE LAS SOLUCIONES ACUOSAS SEGUN SCHIFF-GERLACH.

Riqueza en 100 p.en peso de solución	Hidrato de sosa p. esp. a 15°	Riqueza en 100 p.en peso de solución	Hidrato de sosa p. esp. a 15°	Riqueza en 100 p.en peso de solución	Hidrato de sosa p. esp. a 15°	Riqueza en 100 p.en peso de solución	Hidrato de sosa p. esp. a 15°
1	1,012	21	1,236	41	1,447	61	1,654
2	1,023	22	1,247	42	1,456	62	1,664
3	1,036	23	1,258	43	1,468	63	1,674
4	1,046	24	1,269	44	1,478	64	1,684
5	1,059	25	1,279	45	1,488	65	1,695
6	1,070	26	1,290	46	1,499	66	1,705
7	1,081	27	1,300	47	1,508	67	1,715
8	1,092	28	1,310	48	1,519	68	1,726
9	1,103	29	1,321	49	1,529	69	1,737
10	1,115	30	1,332	50	1,540	70	1,748
11	1,126	31	1,343	51	1,550		
12	1,137	32	1,351	52	1,560		
13	1,148	33	1,363	53	1,570		
14	1,159	34	1,374	54	1,580		
15	1,170	35	1,384	55	1,591		
16	1,181	36	1,395	56	1,601		
17	1,192	37	1,405	57	1,611		
18	1,202	38	1,415	58	1,622		
19	1,213	39	1,426	59	1,633		
20	1,225	40	1,437	60	1,643		

Riqueza en 100 p.en pe so de solución	Hidrato de so- sa p. esp.á 15°	Riqueza en 100 p.en pe so de soluci.	Hidrato de so- sa p. esp.á 15°
41	1,447	61	1,654
42	1,456	62	1,664
43	1,468	63	1,674
44	1,478	64	1,684
45	1,488	65	1,695
46	1,499	66	1,705
47	1,508	67	1,715
48	1,519	68	1,726
49	1,529	69	1,737
50	1,540	70	1,748
51	1,550		
52	1,560		
53	1,570		
54	1,580		
55	1,591		
56	1,601		
57	1,611		
58	1,622		
59	1,633		
60	1,643		

Según Gerlach las soluciones acuosas muestran los siguientes puntos de ebullición.

NaOH en 100 p. H ₂ O		Punto de ebullición	NaOH en 100 p. H ₂ O		Punto de ebullición.
Mol.	gramos	°C	Mol.	gramos	°C
0,1	3,995	101,10	1,5	59,925	125,0
0,2	7,990	102,25	2,0	79,900	134,45
0,3	11,985	103,45	3,0	119,85	149,8
0,4	15,980	104,7	4,0	159,80	162,5
0,5	19,975	106,0	5,0	199,75	173
0,6	23,970	107,5	10,0	399,50	207
0,7	27,965	109,2	50,0	1997,5	275
0,8	31,960	111,0	100,0	3995	292
0,9	35,955	112,75			314
1,0	39,950	114,55			

El hidrato de sosa es muy soluble en el alcohol. Una solución acuosa con 20% por lo menos de sosa caustica es precipitada por el alcohol, cosa que no ocurre cuando el alcohol se agrega a soluciones mas débiles.

De la solución de hidrato de sodio en alcohol etílico se separan por enfriamiento el hidrato en forma de cristales unidos al alcohol, los cuales flotan en el agua con vivo movimiento. Con alcohol metílico completamente anhidro se forma el compuesto $5\text{NaOH} \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ y en presencia de poca agua se separa de la solución en alcohol metílico $2\text{NaOH} \cdot \text{NaOH} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$. Los cristales presentan en agua los mismos fenomenos de movimiento que los que forma el alcohol etílico, e igualmente en otros líquidos, por ejemplo, ácido nítrico diluido, amoniaco. Los alcoholatos - hidrato de sosa absorven con gran avidez el ácido carbónico.

Las soluciones concentradas, y lo mismo el hidrato de sosa, actúan a temperatura elevada (o a la de fusión) con escasa intensidad sobre el hierro, bronce y cobre, poniendo en libertad hidrogeno. Se disuelve así el hierro al estado ferroso, separándose al estado férrico, por dilución con agua. Los elementos extraños contenidos en el hierro son disueltos en parte; así puede demostrarse en la solución la presencia de ácido fosforico. El manganeso se separa como óxido mangánico, siendo oxidada probablemente una parte como ácido mangánico. El carbono se oxida en su mayor parte. La cantidad de hierro que se disuelve en las diversas suertes de este metal. A causa de esta solubilidad, la evaporación de las soluciones concentradas o la fusión del hidrato de sosa hay que realizarla en vasijas de plata que no son atacables.

Para preservar los recipientes de cobre del ataque por la lejía de sosa concentrada, introduce Honigmann rollos de alambre

de hierro o magnesia, aluminio, manganeso, cinc, óxido manganeso, óxido estañoso o sulfito sodico.

Ensayo. - La lejía de sosa debe ser un líquido claro, incoloro o ligeramente amarillento de peso específico 1,168 - 1,172, y contener en 100 partes, unas 15 p. de hidrato de sosa.

Según la Farmacopea alemana, 1 g. de oxhidrato de sosa⁽¹⁾ mezclado con 10 cm³ de alcohol solo debe dar un ligerísimo sedimento (constituido por el óxido férrico y las sales insolubles en alcohol) al cabo de un rato de reposo. Hervida esta solución con 50 cm³ de agua de cal debe dar un filtrado que al vertirlo sobre ácido nítrico en exceso no debe producir efervescencia. La solución de (1 : 50) sobresaturada de ácido nítrico no debe alterarse inmediatamente al agregarle nitrato bórico, ni ha de adquirir más que ligera opalidad por adición de nitrato argéntico.

El ensayo de la sosa comercial se practica siempre por métodos alcalimétricos, los cuales describiremos a continuación:

APLICACIONES DE ALCALIMETRIA.

Generalidades. - Se comprende bajo la denominación general de alcalimetría a toda determinación cuantitativa mediante la neutralización con un ácido. A veces en una misma determinación se ha de emplear un ácido y un alcali, y a veces otras soluciones auxiliares valoradas, como la del cloruro de bario normal en la determinación del ácido sulfurico de los sulfatos.

Por regla general, en alcalimetría se valoran de una manera directa los alcalis y carbonatos alcalinos solubles, pero, fundándose en reacciones indirectas intermedias, se pueden valorar otras muchas sustancias.

Regla general. - Es conveniente, aunque no del todo necesario, que al preparar las soluciones de las sustancias, que se han de valorar, tengan una concentración aproximadamente normal, medio-normal, o decimonormal, etc., según sea la concentración de las soluciones, con que se han de valorar.

Así, por ejemplo, cuando se trata de valorar el hidrato sódico con ácido clorhídrico decimonormal, se pesarán 4 grs., se disolverán en el agua, y diluirán hasta un litro. De esta solución se tomarán varias partes alícuotas, y con ellas se harán otras tantas valoraciones. Si el ácido clorhídrico fuese quintonormal, los 4 gramos se diluirán hasta 500 cc.; si fuese medio-normal, hasta 200 cc, y si fuese normal, hasta 100 cc.

Cuando se trata de valorar una lejía alcalina, se mira la densidad con un areómetro, y se lee en las tablas (véase tabla "Densidad de las soluciones de potasa y de sosa cáusticas", pg 51)

(1) disuelto en 2 cm³ de agua.

el tanto por ciento de hidrato, que contiene la solución. Con estos datos se calcula cuanto se ha de diluir según el ácido con que se desee valorar. Con las soluciones concentradas de ácidos no volátiles se procede de la misma manera.

FRACTICAS DE ALCALIMETRIA.

VALORACION DE HIDRATOS ALCALINOS.

L.N. de NaOH = 40,008 grs. 1 cc. = 0,040008 grs.
L.N. de KOH = 56,108 grs. 1 cc. = 0,056108 grs.

Práctica. - Se pesan, proximately 4 gramos de hidrato sódico o 5, 6 de hidrato potásico, se disuelven en agua hervida, y diluyen hasta 100, 200, 500 o 1000 cc., según que se desee valorar con ácido clorhídrico normal, medionormal, quintonormal, o decimonormal. Se toman 20 o 25 cc. de solución, se le añaden 3 gotas de fenolftaleína, y se va echando el ácido clorhídrico hasta decoloración.

Ejemplo. - Las sustancias higroscópicas, como estas y que además pueden absorber el anhídrido carbonico del aire, se pesan primero en un pesa-filtros o en un tubo corto de ensayo cerrado con un buen corcho: se encontró que todo el conjunto pesó... 12,9672 g.

Se procuró echar aproximadamente 4 grs. de hidrato sódico en un vaso de Berlín, que conténia un poco de agua. Se volvió el tubo a la balanza y peso 8,6422 grs.

$$\begin{array}{r} 12,9672 \\ - 8,6422 \\ \hline \end{array}$$

Según esto, se tomaron..... 4,3250 grs. de NaOH.

Una vez disuelto, todo el hidrato sódico, se pasó a un matraz aforado de 100 cc., teniendo la precaucion de lavar varias veces el vaso, y de agitar la solución, para que quedase uniforme. Se tomaron con una pipeta 20 cc. de dicha solución, que se traspasaron a un vaso de Berlín, añadiéndole despues unas gotas de fenolftaleína. Al neutralizar con ácido clorhídrico normal, se gastaron 18,2 cc.. Repetida la operacion, se gastaron 18,3. La suma de estos numeros es 36,5 y la media de ambos $36,5 : 2 = 18,25$

Como 1 cc. de ácido clorhídrico normal corresponde a un equivalente de hidrato sódico partido por 1000, o sea, a 0,040008 grs.: por consiguiente, 18,25 corresponderan a $18,25 \times 0,040008 = 0,73014$ grs. Como solo se tomo la quinta parte de la solución, los 4,3250 grs. de sosa pesados contendran $0,73014 \times 5 = 3,6507$ g.

El tanto por ciento se deducirá de la proporción siguiente:
 $4,325 : 3,6507 = 100 : x$

De donde $x = \frac{3,6507 \times 100}{4,325} = 84,4$ por ciento de NaOH.

VALORACION DE UNA LEJIA DE SOSA.

Sea, por ejemplo, una lejía, que a 15° marca una densidad de 1,252, a la que corresponden según la tabla mencionada atrás 22,64 por ciento de NaOH: es decir, que 100 grs. de lejía contienen 22,64 grs. de hidrato sódico. Tenemos ácido clorhídrico normal, y deseamos tomar la cantidad necesaria para hacer una solución aproximada normal de 500 cc. Según esto, se ha de procurar que contenga la mitad de su equivalente, o sea 20 grs. de hidrato sódico puro. Se puede proceder de dos maneras:

a) Por pesada. - Si quisiéramos pesar la lejía, los cálculos serían muy sencillos.

$$100 : 22,64 = x : 20 \quad \text{De donde, } x = \frac{2000}{22,64} = 88,3392 \text{ grs}$$

Pesaríamos aproximadamente esta cantidad, por ejemplo 88 grs. y los diluiríamos hasta 500 cc. Supongamos que de esta solución hemos tomado varias veces 25 cc. y que hemos gastado según la media de los diferentes resultados, 22,5 cc. de ácido clorhídrico normal.

$$22,5 \times 0,040008 = 0,90018 \text{ grs.}$$

Si 25 cc. corresponden a 0,90018 grs. de NaOH, 500 cc., que contienen 88 grs. de lejía corresponderán a 18,0036 grs.

$$25 : 0,90018 = 500 : x \quad \text{De donde, } x = \frac{0,90018 \times 500}{25} = 18,0036 \text{ grs. de NaOH.}$$

Como 500 es 20 veces más que 25, el mismo resultado se podría haber obtenido multiplicando 0,90018 por 20. El tanto por ciento será:

$$88 : 18,0036 = 100 : x \quad \text{De donde, } x = \frac{1800,36}{88} = 20,46 \text{ por ciento.}$$

b) Por medida de volúmenes. - Ordinariamente no se pesan las soluciones, sino que se mide el volumen, que corresponde a un peso determinado de sustancia disuelta.

Si un centímetro cúbico de lejía pesa 1,252 grs. (pues esto quiere decir tener la densidad, 1,252), 100 cc. pesaran 125,2 grs. y contendrán 28,345 grs. de NaOH.puro.

$$\text{Porque, } \begin{matrix} 100 & : & 22,64 & = & 125,2 & : & \text{De donde, } x = & \frac{22,64 \times 125,2}{100} & = & 28,345 \text{ g.} \\ \text{grs.} & & \text{grs.} & & \text{grs.} & & & & & \end{matrix}$$

Para saber en cuanto volumen de lejía están contenidos 20 grs. de NaOH, que son los que hemos de diluir hasta 500 cc. se plantea la siguiente proporción.

$$\begin{matrix} 100 & : & 28,345 & = & x & : & 20 & \text{De donde } x = & \frac{2000}{28,345} & = & 70,8 \text{ cc.} \\ \text{cc.} & & \text{grs.} & & \text{grs.} & & & & & & \end{matrix}$$

Se miden 70,8 cc. de lejía y se diluyen hasta 500 cc. De estos

se tomaron 25 cc., que fueron neutralizados por 22,6 de ácido clorhídrico normal.

$$22,6 \times 0,04008 = 0,9041808 \text{ grs.}$$

En los 500 cc. habrá 20 veces más, o sea,

$$0,9041808 \times 20 = 18,083616 \text{ grs.}$$

Como este número corresponde a 70,8 cc. de la lejía primitiva, 100 cc. contendrán 25,541 grs.

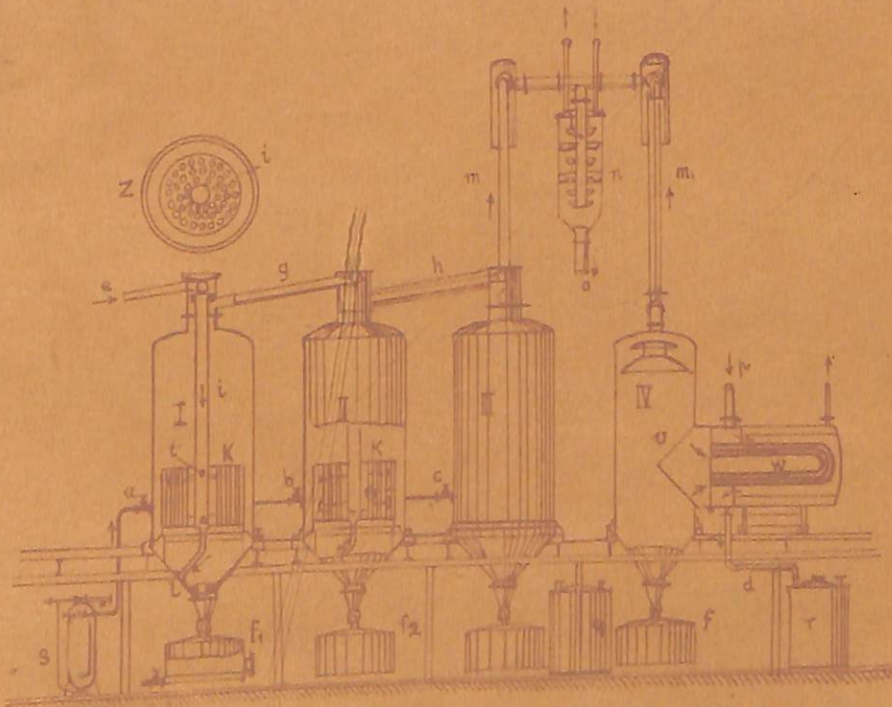
$$70,8 : 18,083616 \div 100 : x \text{ De donde, } x = \frac{1808,3616}{70,8} = 25,541 \text{ grs.}$$

Para obtener el tanto por ciento, basta dividir este número por la densidad.

$$\frac{25,541}{1,252} = 20,40 \text{ por ciento de NaOH.}$$

Como se vé, este número concuerda con 20,46, obtenido anteriormente por pesada, en la segunda cifra decimal, y por consiguiente con bastante exactitud.

En la práctica industrial muchos análisis de líquidos se calculan, determinando los gramos por litro, que contienen de la sustancia buscada. Si la densidad de los líquidos difiere poco de la del agua, equivale próximamente al tanto por 1000.



Aparato de Concentración del NaOH.

CONCENTRACION DEL NaOH.

Para la concentración del NaOH se usan aparatos de vacío de hierro colado que tienen una instalación especial para desalar la sal segregada. La fig. muestra tal evaporador que consta de tres cuerpos I, II y III, con un evaporador especial IV. La solución que hay que concentrar viene de un precalentador en contracorriente (s) a través de a en el evaporador I y se calienta allá hasta hervir por medio de vapor de caldera que llega desde e a través del tubo vertical i en el calentador K. En este calentador se mueve el vapor al rededor de láminas hacia abajo y echa su agua condensada por l; la lejía se mueve subiendo y bajando a través de los tubos angostos del calentador (vease sección z) y se evapora debido a esa contracorriente. Del cuerpo I la lejía va a través de los tubos b y c a los cuerpos II y III que se calientan por g y h con el vapor que sale de los cuerpos I y II.

La sal que se segrega durante la concentración cae a través del suelo cónico de los cuerpos en las cajas de filtros f y de allá se saca de vez en cuando.

Por fin el cuerpo sólo IV "acabador" recibe la lejía; él contiene en la cámara de vapor horizontal w varios tubos largos horizontales en D que embocan en el cilindro vertical v y están fijos en la pared de separación. El vapor caliente que entra, p, calienta la lejía en los tubos en D y la hace moverse a través de los tubos y el cilindro v, en el cual proceso ella se evapora mucho.

Los vapores que salen de los cuerpos III y IV suben a través de los tubos m y n, en el condensador n donde se les condensa con agua fría y produce así un vacío en los cuatro cuerpos; ayudado por una bomba neumática el tubo o conduce afuera el agua de condensación y de refrigeración.

La lejía lista sale del cuerpo IV en el recipiente r; es KOH con 50° Be (peso específico 1,53) o NaOH con 45° Be (peso esp. 1,45). Ambos han perdido completamente sus cloruros. 100 grs. de este NaOH contiene 142,1 gs. de NaOH y un gr. de NaCl.

100 grs. de este KOH contienen 51 de KOH y 0,6 de KCl.

Estos productos con frecuencia se dan al comercio pero muchas veces se concentra el KOH en ollas de 1 m³ a KOH sólido de 90 hasta 92%. y el NaOH lo mismo pero en ollas o calderas de hierro colado.

APLICACIONES DE LA SOSA CAUSTICA.

Empléase la sosa cáustica en la fabricación del vidrio, de jabones sódicos, en la obtención de la celulosa de paja y de madera, en la purificación del petróleo, de las grasas y de los aceites, en la mercerización del algodón, en la preparación del ácido oxálico y de numerosos productos de alquitran, como ferrol, naftalina, alizarina, indigo etc.

La producción de sosa cáustica en los Estados Unidos fué en el año de 1926 de 534.000 tons. que se repartió en las siguientes proporciones: jabones, 120.000 tons; industria química 85.000; refinería de petróleo, 60.000 tons; lejías, 57.000 tons; exportación, 51.000 tons; industria textil 38.000 t.; regeneración del caucho, 20.000 t; diversos, 15.000 t; aceites vegetales, 13.500 t; celulosa y papel, 10.000 t; acumuladores, 5.000 t;

La exportación de los Estados Unidos a Sudamérica en el mismo año fué de 10.000 t.

A continuación daremos los datos de soda cáustica que se ha importado a Colombia en los últimos años:

Años	Soda cáustica importada	Valor
1926.....	1.446.884 Kilos.....	\$ 94.818.00
1927.....	1.824.076 "	\$121.935.00
1928.....	1.757.584 "	\$125.343.00
1929.....	"	\$
1930.....	1.750.146 "	\$115.455.00
1931-1er.Smtre.	781.948 "	\$ 49.813.00

Cantidad de soda y potasa cáustica introducida al Depto. de Antioquia en los años de 1925 a 1930.

Años	Soda y potasa importada.
1925.....	217.564 Kilos
1926.....	320.518 "
1927.....	348.280 "
1928.....	319.969 "
1929.....	304.425 "
1930.....	320.214 "

SUBPRODUCTOS, HIDROGENO Y ACIDO CLORHIDRICO.

Hidrógeno. Almacenaje y Transporte. - Para almacenar el hidrógeno cuando se emplea en el lugar de su fabricación, se emplean gaseteros y depósitos de forma y construcción corriente, provistos de cierres hidráulicos.

Cuando el hidrógeno ha de ser transportado a distancia relativa-

mente pequeña se usan tuberías soldadas autógenamente para evitar escapes de gas; para impeler el gas en largas tuberías hay que dotar de insuflador a los gasómetros.

Para expedir el hidrógeno a larga distancia se emplean bombas o cilindros de acero. El gas se comprime a 200 atm. mediante un compresor. Hace bastantes años se comprimía a 250 atm., pero a causa de un desgraciado accidente que ocurrió en Berlín en el año de 1894 en que estallaron 400 cilindros ocasionando numerosas víctimas, se fijó la presión de 200 atm. como límite máximo. Las bombas que circulan por el comercio contienen el hidrógeno comprimido a 150 atm., pero deben haber sido probadas a una presión superior en 50% a la de carga.

Las bombas se llenan en cámaras acorazadas, de acero, separadas de la sala de compresoras y divididas, generalmente, en dos compartimentos. En uno de los compartimentos se llenan las bombas, mientras que en el otro compartimento, gracias a pequeños orificios taladrados en el acero de la pared divisoria, se colocan las válvulas y se unen a las tuberías procedentes de los compresores; de esta manera la operación de abrir y cerrar las válvulas se efectúa desde fuera. Generalmente se llenan 5 ó 6 bombas a la vez, que van colocadas sobre pequeñas vagonetas.

Las bombas de acero que se emplean en la industria suelen ser de dos tipos: de 36 y 40 litros de capacidad, tienen 1,40 a 1,60 m. de altura y pesan 70 a 80 kilogramos respectivamente. Para determinar exactamente el hidrógeno contenido en una bomba de acero, hay que multiplicar el producto de su capacidad por la presión, por un factor que expresa la desviación de la ley de Boyle-Mariotte experimentada por el gas a elevadas presiones. Para una presión de 150 atm. no contiene 6,0 m³ sino 5,59 m³. En una bomba que pesa 90 kg. corresponde a 1 m³ de gas, un peso de recipiente de 14 kg. Esta enorme desproporción entre el peso del gas y el de la bomba, aumenta mucho los gastos de transporte; así un cargamento de 15 tons. contiene tan sólo de 1000 a 1200 m³ de hidrógeno. Mas económico resulta el transporte de gas en una suerte de vagones-cubas que desde 1913 circulan por los ferrocarriles alemanes y que prestaron excelentes servicios durante la guerra.

Aplicaciones del Hidrógeno. El hidrógeno se emplea en los laboratorios químicos en trabajos analíticos y para preparar algunas sustancias. Por ejemplo para proteger las sustancias fácilmente oxidables (sulfuros, sulfitos etc) de la acción del oxígeno atmosférico; se emplea como reductor, sobre todo en estado nascente, v gr., para preparar anilina reduciendo el nitrobenzeno; para determinar el cobre al estado de sulfuro, para reconocer las presencias de arsenico, para determinar el fósforo en el hierro.

La primera aplicación industrial del hidrógeno fué su empleo como gas para llenar globos aerostáticos. Debido a las grandes

cantidades disponibles de hidrógeno y su baratura han hecho pensar en otras aplicaciones que permitieran utilizar todo el hidrógeno que como producto secundario se obtiene en numerosas fabricas electroquímicas.

Se ha empleado hidrógeno comprimido en sustitución del zinc y ácido sulfurico, en la soldadura del plomo; así su uso se ha hecho general en las fabricas de ácido sulfúrico, de acumuladores, de celulosa, etc. Se emplea en sopletes, corrientes mezcladas con aire a presión o mediante sopletes especiales que absorben automáticamente el aire necesario.

El hidrógeno comprimido sirve igualmente, mezclado con el oxígeno, para cortar y soldar metales. Es sabido el extraordinario uso que se hace continuamente en todos los países de la soldadura autógena, que forma un auxiliar indispensable de todas las industrias que trabajan con metales. Modernamente se ha conseguido cortar el hierro mediante el soplete oxhídrico debajo del agua, lo que ha facilitado enormemente el trabajo en los astilleros. Este método fue empleado durante la guerra para destruir puentes de hierro e instalaciones ferroviarias.

Además la llama de hidrógeno se emplea para fundir el platino y el aluminio, así como el cristal de roca, para trabajar el cuarzo y en la obtención de piedras preciosas artificiales.

En síntesis general se emplea el soplete oxhídrico, debido a su gran poder, en los laboratorios y fabricas electroquímicas para obtener grandes temperaturas, habiéndose realizado ensayos satisfactorios para emplear el hidrógeno en los motores de gas.

Cantidades mucho mayores de hidrógeno se emplean en los procesos de hidrogenación y en las reducciones catalíticas. Como ejemplo de la importancia de estos métodos citaremos aquí únicamente la preparación de las aminas partiendo de los nitrocompuestos, la transformación de los bicarbonatos en formatos, la reducción del acetaldeído a alcohol, la transformación del óxido de carbono en metano, así como otras muchas reacciones de gases. Los métodos de hidrogenación han adquirido gran importancia, sobre todo en la hidrogenación de las grasas, de la neftalina, del acetileno y otros hidrocarburos, de los productos de la destilación de la hulla, del lignito y de los residuos del petróleo, que tratados por el hidrógeno a elevadas presiones, sin catalizar, se transforman en compuestos de punto de ebullición más bajo análogos a la bencina. Finalmente se emplea la hidrogenación para obtener productos farmaceuticos muy valiosos: hidrogenación de los alcaloides, etc,

La industria que consume mayor cantidad de hidrógeno es la del amoníaco sintético. En las fabricas de Oppau y Leuna, se producen al año 300.000 tons. de nitrógeno que requieren 770.000.000 m³ de hidrógeno al año, o sea un consumo diario de 2.000.000 m³. Estos números expresan elocuentemente la colosal

importancia que la industria del hidrógeno ha adquirido en los últimos 15 años.

Se ha logrado realizar otras síntesis, de menos importancia industrial, por ejemplo, la síntesis del ácido clorhídrico, del peróxido de hidrógeno y del ácido cianhídrico. El ácido clorhídrico sintético se obtiene, desde hace unos 15 años, en Bussi por la Societa Italiana de Electrochimica.

Análisis del Hidrógeno.— Según el sistema empleado en la obtención del hidrógeno varían las impurezas que le acompañan. El hidrógeno electrolítico suele contener 1,5 a 2% de impurezas, principalmente oxígeno. La cantidad máxima de oxígeno que puede tolerarse es 2%, por que según Bunsen 3% de oxígeno provoca fácilmente explosiones. Si los electrolizadores no marchan bien la cantidad de oxígeno puede elevarse hasta 20% como se comprobó en la explosión de una fábrica (en Sajonia). En las fábricas electrolíticas deben analizarse los gases cada hora.

Cuando no se trata de determinar cualitativamente las impurezas del hidrógeno, sino simplemente de comprobar la constancia de su calidad, basta la determinación del peso específico, ya que todas las sustancias que le pueden impurificar poseen una densidad notablemente más elevada. Así las irregularidades del funcionamiento se revelan inmediatamente por el aumento del peso específico.

El interferómetro se aplica con éxito al análisis del hidrógeno; se emplea como gas de comparación hidrógeno 100% obtenido por la acción del ácido sulfurico puro al 25% sobre zinc purísimo. Wolff ha construido un aparato muy sencillo para analizar el hidrógeno por este método.

ACIDO CLORHIDRICO.

Preparación sintética.— El desarrollo de la electrólisis de los cloruros alcalinos para la fabricación de la sosa y la potasa cáusticas, ha originado en muchas partes una sobreproducción de cloro, que se ha tratado de aprovechar combinándolo con el hidrógeno, que generalmente se produce también para la obtención del ácido clorhídrico sintético. Sobradamente conocida es la gran afinidad química que presentan los citados gases, pues basta exponer una mezcla a la luz solar para que se produzca su combinación inmediata en forma explosiva. Por esta circunstancia se ha estudiado el modo de poder combinar los dos gases sin ningún peligro y sin que el compuesto contenga exceso de ninguno de ellos. El exceso de hidrógeno acusa una marcha deficiente, pero económica; el exceso de cloro, una impurificación del HCl producido. Roberts conduce los gases por sendos tubos y en la producción teórica, a una cámara de combustión, donde se combinan encendiéndose en el momento de ponerse en contacto. Los gases arden con llama tranquila y uniforme, convirtiéndose en HCl.

Las grandes cantidades de calor que se producen las aprovecha Baumann utilizando los gases para alimentar un motor de combustión interna acoplado a un generador electrico, con lo que se consigue recuperar una parte no despreciable de la energía consumida en la descomposición electrolítica. También se hace la reacción inofensiva haciendo pasar los gases por un recipiente, calentado de modo adecuado en baño de agua, lleno de carbon de leña pulverizado. Los gases se combinan en la superficie del carbon sin que se produzca detonación. Estos procedimientos han sido aplicados industrialmente.

APLICACIONES DEL ACIDO CLORHIDRICO.

El ácido clorhídrico encuentra en la industria química considerable empleo; se utiliza en la preparacion de cloruros de varios metales, especialmente bario, hierro, cobre, níquel, mercurio, zinc y estaño; en la obtención del cloruro amónico; en la fabricación de la cola de huesos; en la industria del blanqueo; para grabar metales; en la producción de otros ácidos (como el gas carbonico); en el lavado de arena y arcilla; en la fabricación de lana artificial; en la fabricación del azúcar y en la descomposición de jabon de cal. En la preparacion de colores de anilina se consumen grandes cantidades de ácido químicamente puro.

CELULAS MAS USADAS.

Entre los distintos tipos de células, la de Siemens-Billiter es la que ha adquirido mayor extensión; tiene todavía importantes aplicaciones la célula de Griesheim a pesar de que su extensión ha disminuido (de unos 30.000 caballos en 1910 a 12.000 caballos en 1930); además se emplean mucho los tipos de células derivados del creado por Hargreaves-Bird. En el procedimiento al mercurio, la célula de Solvay ocupa indiscutiblemente el primer lugar, como puede verse por el siguiente resumen:

Tipo de células	Potencia en las instalaciones en marcha.
Célula de Siemens-Billiter.....	unos 50.000 caballos
" " Griesheim.....	" 12.000 "
" " Nelson.....	" 20.000 "
" " Townsend.....	" 10.000 "
" " Allen-Moore.....	" 15.000 "
" " Krebs.....	" 9.000 "
" " Gibbs (Vorce).....	" 25.000 "
" " Ciba, célula Monthey.....	" 10.000 "
Otras células de diafragma.....	
(Dow, Giordani, Romilio, De Nora).....	" 10.000 "
Célula Solvay.....	" 16.000 "
Otro procedimiento al mercurio	
(Castner, Kellner Wildermann).....	" 12.000 "
Procedim. campanas	
(Billiter-Leykam)	" 4.000 "

Además influyen en el mismo sentido los cloruros de antimonio y potasio, sulfatos de magnesio y sodio, óxido férrico, cloruro cuprico, sustancias bitaminosas, arcillas, yeso, infusorios, etc..

Si se funde en contacto del aire la sal coloreada en gris, rojo o pardo, desaparece la coloración. Las sustancias térreas se sedimentan en el fondo, y el cloruro de magnesio es descompuesto, obteniéndose la sal pura como una masa cristalina. El yeso se convierte en anhidrita.

La sal gema químicamente pura, es extraordinariamente rara. El yeso pocas veces se halla ausente. Otros compuestos que pueden contener generalmente estas sales son: sulfato calcico, sulfato de magnesio, sulfato de sodio, cloruro de magnesio, cloruro de calcio, cloruro de potasio, arcilla, materias insolubles. Solo la sal gema de Wieliczka es NaCl puro, sin indicios siquiera de yeso.

A continuación daremos los análisis de algunas sales de Colombia incluyendo tambien la sal marina:

Substancias	Sal de Zipaq.	Sal de Guaca	Sal del Coral	Sal de Mar.
Cloruro de Na.	88,91	46,4	22,1	97,006
" " Mg.	0,039			0,049
Sulfato de Ca.	0,05		1,0	0,283
" " Na.	0,09	46,9	65,8	
Mat. Insolubles	1,10			0,124
Agua	9,60	2,4	10,0	2,439
Perdida	0,22			0,009
Bicarbonato		4,3		

Respecto al punto de ebullición y al punto de congelación de las soluciones de sal comun, vease las tablas de la pagina siguiente.

Al aumentar la concentración desciende naturalmente el punto de congelacion. Pero al congelarse, se forma una solución concentrada y el agua se convierte en hielo siempre queda en este, sin embargo, sobre todo al aumentar la concentración, algo de sal. Así, con una concentración de 5 - 6½ por ciento el hielo contiene 2% de sal y con una de 12 - 13½ retiene hasta 4,8% de sal. Las soluciones de una riqueza superior a 26,3% cuyo punto de congelación es inferior a - 18,42, no pueden congelarse sin que se separe sal, porque con esta cantidad la saturación se origina ya a - 14°.

TABLA QUE MUESTRA EL PUNTO DE EBULLICION Y EL DE CONGELACION
DE LAS SOLUCIONES DE SAL COMUN.

Riqueza centesimal	Punto de ebullición	Riqueza por 100 p.	Punto de congelación.
0,1	100,02	0,0	0,0
0,3	100,06	0,5	-0,38
0,5	100,10	0,7	-0,54
1,0	100,21	0,8	-0,61
1,5	100,31	0,9	-0,69
2,0	100,42	1	-0,76
3,0	100,64	2	-1,52
4,0	100,87	2,5	-1,90
5,0	101,10	3	-2,28
6,0	101,34	3,5	-2,66
7,0	101,59	4,0	-3,03
8,0	101,85	5	-3,78
9,0	102,24	6	-4,52
10,0	102,38	7	-5,26
12,	102,94	8	-5,99
15	103,83	9	-6,72
16	104,14	10	-7,44
17	104,46	12	-8,88
18	104,79	15	-10,99
19	105,28	20	-14,44
20 m	105,81	24	-17,11
21	106,16	26	-18,42
22	106,52	29	-20,37
23	106,89		
24	107,27		
25	107,65		
26	108,04		
27	108,43		
28	108,83		
29	109,04		
29,5	109,25		

A P E N D I C E .

PLANOS CALCULADOS PRACTICAMENTE.

- a) Proyecto Siemens-Billiter para 600 toneladas de soda cáustica anuales, y 540 toneladas de gas cloro al 100%.
- b) Proyecto Siemens-Billiter para 300 toneladas de soda cáustica y 270 toneladas de cloro al 100%.
- c) Proyecto Krebs & Co. para 300 toneladas de soda cáustica, a base de mercurio.

Por un estudio hecho por la Casa Siemens & Halske de las sales de Guaca, Coral y Zipaquira (que son las mas indicadas para nuestra industria en Antioquia), basados en el analisis que les fue enviado de dichas sales, sacaron las conclusiones siguientes: las sales No. 1 y 2 (que corresponden a las sales de Guaca y Coral) no sirven para nuestro objeto. Únicamente puede tomarse en consideracion la sal No. 3 (Zipaquira) la que de todos modos debe someterse a una purificacion. Por tonelada de sal se consumiran los siguientes productos químicos:

390 grs. de Na_2CO_3 , 2,1 kg. de BaCl_2 aq 250 grs. de NaOH .

a) PROYECTO GENERAL DE UNA INSTALACION DE SODA CAUSTICA DE 26
BAÑOS A 2000 AMPERIOS DE CARGA.

Nuestro proyecto se basa en la producción de 600 toneladas de soda caustica anuales, o sean unos 1600 a 1700 kg. por día. Por medio de nuestro procedimiento de alcalis de cloro se obtiene por electrolisis gas de cloro, una solución de soda cáustica e hidrógeno. El gas de cloro se trata después en una instalación especial juntamente con el hidrógeno obtenido para producir ácido clorhídrico. La soda caustica se condensa en una instalación de evaporación. Suponemos que la instalación electroquímica estara en servicio 360 días al año.

Se proyectan 26 baños de soda cáustica de cloro, sistema Siemens-Billiter, para 2000 amperos de carga, y conectados en serie a corriente continua de unos 110 voltios. El dinamó que ha de alimentar con corriente los electrolitos, se proyecta para 2100 amperios de corriente permanente a una tensión regulable entre 100 y 130 voltios.

Los 26 baños a 2000 amperios producen a carga completa en las 24 horas:

- a) unos 1500 kg. de gas cloro,
- b) 13,5 m³ de solución de soda cáustica salina con unos 125 gr. de NaOH y 140 gr. de NaCl por litro, o sea en números redondos 1650 kg. de NaOH,
- c) unos 500 m³ de hidrógeno.

EN 360 DIAS LABORABLES.

- a) unas 450 toneladas de gas de cloro,
- b) " 600 " 2 NaOH (100% en forma de lejía),
- c) " 180000 m³ de hidrógeno.

A. Energía.

El consumo medio de energía asciende:

Para la electrolisis unos 2000 A. x 110 V. aprox. = 220 kW.
" las pérdidas por transformación, servicios secundarios y luz, apreciado en $\frac{55 \text{ kW}}{275 \text{ kW}}$ aprox.

B. Sal.

Para la producción diaria mencionada se necesitan unos 15 m³ de solución con unos 280-290 gr. de NaCl por litro, o sea en total unos 4300 kg. de sal. De esta cantidad se descomponen en la electrolisis solamente unos 2500 kg. El resto de unos 1800 kg. que ha quedado sin descomponer sale con la disolución de soda caustica, aprovechandose de nuevo casi completamente después de la evaporación. Teniendo presente las pequeñas pérdidas que tienen lugar, se necesitaran diariamente unos 2800 kg. de sal

nueva, o sean en números redondos, 1000 toneladas anuales.

C. Vapor.

Los 13,5 m³ de solución de soda cáustica con unos 125 gr. de NaOH y unos 140 gr. de NaCl por litro obtenidos diariamente, o sea unos 1650 kg. de NaOH, se condensan en una instalación de evaporación a unos 45-47° Bé. Para esta operación se necesitan diariamente unos 8500 kg. de vapor ó, en números redondos, 3000 toneladas de vapor anuales. Para esto puede aprovecharse el vapor de escape a 2-3 at. aproximadamente.

D. Tratamiento del gas de cloro.

Suponiendo que la instalación sea servida como es debido, se obtendrán de los 1500 kg. de gas de cloro y 500 m³ de hidrógeno unos 5000 kg. diarios de ácido clorhídrico al 30%, o sea 1800 toneladas por año.

E. Renovación y sostenimiento.

Esta partida comprende todas aquellas cantidades necesarias para el sostenimiento de la instalación en condiciones de buen servicio y en cuanto pueden prevenirse los diversos gastos.

F. Salarios

Para el servicio de la instalación proyectada durante tres jornadas, es decir, 8 horas de trabajo, se necesitarán de conformidad con las condiciones en Alemania, en conjunto 12 obreros y 3 maestros bajo la vigilancia de un Ingeniero ó un Químico.

G. Amortización e intereses.

Para la amortización del capital invertido calculamos nosotros generalmente una cuota del 10% para la maquinaria, una del 3% para edificios y un interés del 5% del capital.

H. Inversiones.

El cálculo que hacemos a continuación de los gastos de instalación son sin compromiso y solo deben proporcionar una idea aproximada de las probables inversiones generales.

USA \$

- 1) 1 transformador de corriente trifásica en continua, compuesto de un motor trifásico, 6600 V., 60 períodos, acoplado directamente a una dinamo para 2100 A, 100-130 V., con regulador shunt y dispositivo de arranque.
- Peso neto unos 8000 kg.
- " bruto " 10000 " 6.000,00

2) 26 baños Siemens-Billiter para 2000 amperios,

compuesto cada uno de:

1 cuba de hierro con soportes, 20 electrodos completos completos de grafito, 5 tapaderas de loza, del diafragma de tela de amianto, lana de amianto y espato pesado, de las baldosas de loza para el revestimiento del baño, de las uniones de contactos, del regulador de presión y diferentes piezas de vidrio.

Peso de nuestra entrega:

neto unos 55000 kg., bruto unos 65000 kg..... 20.450,00

3) Instalación de maniobra y conductores de cobre, constando de 1 cuadro de distribución con los aparatos e instrumentos necesarios para la dinamo y el motor, así como de las barras de cobre sobre y entre la instalación de maniobra y los baños.

Peso neto unos 4000 kg.

" bruto " 5000 "..... 4.000,00

4) 1 Instalación de ácido clorhídrico, compuesta de absorbedores, tuberías y llaves, etc.

Peso neto unos 20000 kg.

" bruto " 25000 "..... 6.000,00

5) 1 Instalación de evaporación, compuesta de: 1 aparato de evaporación al vacío, con los accesorios necesarios, bombas, tuberías, refinador de sal, condensadores y valvulas, pero sin vasija.

Peso neto unos 20000 kg.

" bruto " 25000 "..... 9.000,00

6) Instalación para disolver las sales, compuestas de mecanismos batidores, prensas de filtrar, etc. de las tuberías en la sala de baños con las guarniciones.

Peso neto unos 8000 kg.

" bruto " 10000 "..... 5.000,00

7) Grúas manuales sobre los baños y demás dispositivos de transporte..... 1.500,00

8) Varios motores pequeños para las bombas y los ventiladores, varios ventiladores, etc..... 1.000,00

9) Montaje y puesta en servicio, fletes, embalaje y varios (sin aduanas)..... 12.050,00

Total USA \$ 65.000,00

10) Edificio para la instalación electroquímica, tuberías y varios (véase plano).....

USA \$ =====

CALCULO DE LOS GASTOS DE PRODUCCION

1) Energía.

275 x 24 x 360 = (números redondos 2400000 kWh a

2) Materiales.

- a) 1000 toneladas de sal a
- b) 3000 " " vapor a,
- c) materiales de explotación.....

3) Renovación y sostenimiento.

- a) aparatos electrolíticos..... USA \$ 2000,00
- b) instalaciones de ácido clorhídrico " 600,00
- c) instalaciones de evaporación... " 900,00
- d) tuberías, etc..... " 500,00 4.000,00

4) Salarios.

- a) 12 obreros a
- b) 3 maestros a
- c) 1 Ingeniero o químico (sueldo)...

5) Amortización e intereses.

10% de USA \$ 65.000,00 = 6.500,00
3% de la inversión en edificios
5% de las inversiones generales

Ante estos gastos de fabricación se tiene la producción de:

- a) unas 1800 toneladas de ácido clorhídrico a...
- b) " 600 " " NaOH (100% en forma de lejía condensada) a..

b) PROYECTO DE UNA INSTALACION PARA LA OBTENCION DE SOSA CAUSTICA.

Procedimiento electrolítico. Sistema Siemens-Billiter

Producción anual..... 300 tons. NaOH

El cloro se puede convertir en ácido clorhídrico o puede licuarse. Se montan 26 baños para 1000 Amp. y conectados en serie para ser unidos con mas o menos 110 V. corriente continua. La dinamo es para 100 o 130 V. tension regulable y 1200 Amp. corriente continua.en

Los 26 baños producen diariamente:

- a) 750 kg. de cloro.
- b) 6,75 m³ de solución con más o menos 125 grs. de NaOH por litro y 140 grs. de NaCl por litro, o sean 850 kg de NaOH.
- c) 250 m³ de hidrógeno.

O sea anualmente (360 días):

- a) 270 toneladas de cloro
- b) 300 toneladas de NaOH (al 100%)
- c) 90,000 m³ de hidrogeno.

GASTO

A. Fuerza eléctrica.

1000 Amp. x 110 V. =	110	kw.
Pérdidas y subestaciones.....	55	kw.
	<hr/>	
	165	kw.

B. Sal.

Diariamente se necesitan 7,5 m³ de solución con 280 hasta 290 grs. por litro, en total 2200 kg. De estos se descomponen 1,25 toneladas, y el resto 0,95 tons. queda en el NaOH y se recuperan cualitativamente de tal manera que se necesitan unicamente por día 1250 kg, o con pérdidas 1400 kg. o sea anualmente 500 tons. de sal pura.

C. Vapor.

Los 6,75 m³ diarios se concentran en una planta especial a 45 hasta 47° Bé. que gasta diariamente 7 tons. de vapor. Anualmente 2500 tons. (vapor de 2 - 3 at.)

D. Fábrica de Cloro.

De los 750 kg. de cloro diario se puede hacer con el hidrógeno

2500 kg. de HCl de 30%. Así se producen anualmente, bien sean 270 tons. de cloro líquido, bien sean 900 tons. de ácido clorhídrico de 30%.

E. Obreros.

15 obreros, 3 capataces y un técnico.

F. Cálculo de gastos.

USA \$

- 1) 1 Motor generador que contiene: 1 motor trifásico (6600 V., 60 períodos) acoplados directamente con una dinamo de corriente continua (1100 Amp. y 100 hasta 130 V. con todos los accesorios).

Peso neto 6 tons.
Peso bruto 7 tons..... 4500.--

- 2) 26 Baños Siemens-Billiter para 1000 Amp. que consta de: una paila de hierro con soportes, 10 electrodos de grafito, 5 tapas de pedernal, el diafragma, azulejos para revestimiento y todos sus accesorios.

Peso neto 35 tons.
Peso bruto 44 tons.....14.000.--

- 3) Planta de conexiones con circuitos de cobre, con instrumentos, aparatos switches etc.
Peso neto 3 tons.
Peso bruto 4 tons..... 2.500.--

- 4) Una planta para secar el cloro y licuarlo, con torres de pedernal, frascos de ácido sulfúrico, cañerías, tuberías y válvulas. Compresor para cloro, refrigeradora de amoníaco, condensador de amoníaco, motor correspondiente, licuador de cloro, evaporador de amoníaco, recipiente para cloro líquido y todos los accesorios. ✓

Peso neto 17 tons.
Peso bruto 21 tons..... 12.000.--

- 5) 1 Planta para hacer ácido clorhídrico con todos sus accesorios. ✓

Peso neto 15 tons.
Peso bruto 20 tons..... 4.000.--

USA \$

- 6) 1 Planta de concentracion de NaOH para trabajo en vacio, bombas, tuberías, instalación para segregar el NaCl, condensadores, valvulas, pero sin tanques. √
- Peso neto 11 tons.
- Peso bruto 14 tons..... 8.000.--

- 7) Planta para disolver la sal con agitadores, filtro-prensas, tuberías etc. √
- Peso neto 5 tons.
- Peso bruto 6 tons..... 3.000.--

- 8) Grúas e instalaciones de trasporte..... 1.500.--

- 9) Motores pequeños y ventiladores..... 1.000.--

- 10) Montaje y encarrilado, flete, empaque y diversos (sin aduana)..... 8.000.--

- 11) Edificios.....

- 12) Derechos de aduana.....

c) OFERTA DE UNA INSTALACION PARA LA OBTENCION DE SOSA CAUSTICA.

Procedimiento electrolítico.- Producción anual: aprox. 300 tons.

- 1) 10 Celdas electrolíticas de mercurio, para una carga normal de 3000 amperios, midiendo 7 metros por 1,10 mtrs., emplazadas en una hilera. Cada celda consiste en: una cámara de electrólisis y una cámara de descomposición. Cada cámara se compone de 8 segmentos sueltos, a montar en el lugar de instalación, permitiendo una conducción absolutamente rectilínea del mercurio. La hermetización mutua de los distintos segmentos se efectúa por medio de goma especial. Cada segmento va soportado en aisladores especiales ajustables, permitiendo compensar las diferencias. La cámara de electrólisis va revestida lateralmente con planchas de vidrio, mientras que los electrodos se funden directamente en la tapa dividida de dicha cámara. Los segmentos respectivos son de cemento, moldeándose en formas especiales de hierro fundido, para garantizar su adaptación exacta. El grafito empleado por la fábrica es grafito Acheson, tanto para los ánodos como para los electrodos de descomposición. La conducción de la corriente a los electrodos tiene lugar mediante cintas de cobre de dimensiones suficientes, empalmando a redes principales convenientemente subdivididas y situadas debajo de la celda. El desmontaje de la cámara de electrólisis de una celda es muy cómodo, pudiendo levantarse y sacarse de la celda sin ninguna dificultad cada grupo de 4 placas de ánodo con su correspondiente tapa. La circulación del mercurio se efectúa por medio de una bomba aspiral que va de cabo a cabo de la hilera de celdas. La caja de fango es de grandes dimensiones y en ella se depositan los residuos de grafito y demás impurezas. La cámara de descomposición, igualmente dividida en segmentos, la forman unas cubas de hierro fundido, hermetizadas mutuamente mediante goma especial. Los soportes de aislador son como en la cámara de electrólisis. Los elementos necesarios para la cámara de descomposición son de grafito, distanciados mediante anillos de ebonita. La circulación del agua, respectivamente de la salmuera, tiene lugar en contra-corriente con el amalgama. La cámara de deposición lleva separadores de impurezas, lo mismo que la cámara de electrólisis, permitiendo una limpieza sumamente cómoda de la celda durante el servicio. La conducción de la salmuera tiene lugar en la parte final de la sección de electrólisis, saliendo por el extremo opuesto en forma de solución débil. Seguidamente pasa dicha solución a la sección de saturación y, después de convenientemente saturada, es conducida nuevamente a la celda. El proceso de la salmuera es por consiguiente circular y continuo. La celda se halla protegida por cierres hidráulicos, tanto en las tomas de gas de cloro como en las de hidrógeno. La lejía de sosa sale con una concentración de 350 gramos de NaOH por litro, por término medio.

Peso total de la instalación: neto aprox. 25000 kgs.
bruto aprox. 23000 kgs.

Volúmen marítimo total aproximado, 30 m³

Precio total de la instalación

Precio total de la instalación,..... USA \$ 27.050

La entrega comprende las 10 celdas completas, pero sin los segmentos moldeables, de cemento, de la cámara de electrolisis. Para dichos segmentos se suministran los moldes necesarios, de esmerada construcción y las piezas a encastrar de hierro fundido, ebonita y vidrio. Forman también parte de la entrega las tuberías para lejía, salmuera, agua, gas de cloro e hidrogeno en el interior de la sala de electrolisis. Además: 2 puentes-grua sin vía, 2 ventiladores de ebonita, para gas de cloro, incl. grifos para el lado de aspiración, 2 bombas para la salmuera clorada que va a la cisterna emplazada debajo de las celdas, la tubería de ida y de retorno, de cobre, en la sala de electrolisis, la tubería necesaria para cada celda, los electrodos, de grafito Acheson, con un repuesto de 10% estos últimos. El grafito se suministrara en piezas en ángulo recto, en tamaños normales que deberán adaptarse a las dimensiones definitivas en el lugar de destino. Para la instalación saturadora de la salmuera, que no forma parte del suministro por componerse de recipientes y depositos que pueden construirse perfectamente en esa, ofrecemos a continuación las 4 bombas centrífugas necesarias. En caso de pedido se facilitarán instrucciones y dibujos para el perfecto emplazamiento y disposición de la instalación saturadora.

Garantías - La fábrica garantiza un rendimiento electrolítico de 90% y una tensión promedio de celda de 4,7 voltios, entre ánodo y cátodo; lejía de al menos 350 gramos por litro, un grado de concentración del hidrogeno de 99% y del cloro de 94%, con 1,5% como máximo de CO_2 . Estas garantías, con excepción de la relativa al rendimiento electrolítico, se entiende con una tolerancia de más y menos 3%, suponiendo que el servicio de la instalación se efectúa en un todo conforme a las instrucciones de trabajo que suministra la fábrica.

- 2) 4 Bombas centrífugas "Kleind", modelo E, monocelulares, con tubuladoras de aspiración y de presión de 60 mm. de diametro, para una capacidad horaria aproximada por bomba de $15 m^3$. Altura manométrica total de elevación, 12 mtrs. R. p. m. unas 1720. Fuerza necesaria, medida en el arbol, aproximadamente 2,3 HP. Peso aprox. p. bomba, neto: 75 kgs. bruto: 100 kgs. Construcción: cuerpo de hierro fundido, rueda motriz de bronce rojo, arbol de acero anioxidante, soporte de bolas en el lado de impulsión, soporte de guía con lubricación de grasa en la tubuladura de aspiración. Las bombas se acoplarán directamente con motores eléctricos, que se anclaran en la placa de base comun. El precio correspondiente no incluye los motores electricos necesarios.

Accesorios. - Una alcachofa, un registro de regulación, una valvula de retención, un acoplamiento elastico, un embudo de llenado, con grifo, un manómetro, con grifo y un manovacúmetro, con grifo. Peso de los accesorios : neto aproximado

55, bruto aprox. 75 kgs..... Total, USA \$ 400,--

- 3) 4 Motores eléctricos para corriente trifásica, modelo AVDN, con una potencia aprox. de 2,3 HP. y unas 1720 r.p.m. Incl. los accesorios correspondientes. Estos motores sirven para accionar las bombas ofrecidas en la posición precedente.
..... Total, USA \$ 180,--

INSTALACION DE FUSION DE SOSA CAUSTICA. Rendto. 1000 kgs.p.día.

- 4) 2 Tachos para la fusión previa, de aprox. 1500 mm. de diámetro, 1200 mm. de profundidad, con sus tapas correspondientes. Se construyen de material resistente a los alcalis (hierro fundido especial) mientras que las tapas son de hierro forjado. Vol. mar. aprox. p. tacho, 3,2 m³. Peso aprox. por tacho, 2700 kgs.
- 5) 1 Tacho para acabar la fusión, de aprox. 1500 mm. de diámetro, 1000 mm. de profundidad, de hierro fundido resistente a los alcalis. Tapa de hierro fundido. Volumen marítimo aproximado 3 m³. Peso aproximado 2400 kgs.
- 6) 1 Juego completo de guarniciones de hierro, para el horno a construir por el cliente. Se entrega: las placas de recubrimiento, de hierro forjado, para el bloque del horno, los anillos de contacto, las piezas de anclaje, el paramento del hogar, con emparrillado horizontal, los registros de gas de combustión con contrapeso y cadena, etc.- Vol. mar. aprox. 2,5 m³. Peso aproximado 1800 kgs.
- 7) 1 Dispositivo de llenado, consistiendo en una canal giratoria, una cuchara de hierro y demás accesorios.

Precio total de las pos. 4 - 7,..... USA \$ 2.120,--

Plazo de entrega: Unos 3 a 5 meses, s.i.

Condiciones de venta: Entrega c.i.f. Puerto Colombia, excl. derechos consulares, excl. intereses y comisión bancaria, franco comisión.

OFERTA DE UN EQUIPO ELECTRICO PARA LA FABRICACION DE SOSA CAUSTICA.

1) Un motor-generador que se compone de
1 generador de corriente continua, en derivación tipo GM capacidad: 150 kW
intensidad de corriente: 3000 A.
tensión: 50 V. en derivación regulable hacia abajo en 30% con plena capacidad resp. en 60% con capacidad proporcionalmente descendente.
fuerza necesaria: m.o.m. 230 HP
revoluciones: aprox. 735 r.p.m.

en construcción abierta, acoplado directamente y montado sobre la misma placa de base con

1 motor de corriente alterna trifásica tipo DA.
capacidad: 246 HP
tensión: 220 V. número de ciclos 50.

en construcción abierta, con inducido de arranque con anillos rozantes
Accesorios para el agregado precedente:

1 regulador en derivación para montaje en la parte trasera del cuadro
1 resistencia de cilindro de interrupción, para arranque bajo media carga, excl. 115 kgs. de aceite.

Peso neto total: unos 5.665 kgs.
Peso bruto total: " 6.700 kgs.
Volumen de embarque: aprox. 10 m³.

Precio: \$ USA 5.900
UNIVERSIDAD NACIONAL
Facultad de Minas
Zona de Medellín

Palabras cablegráficas: A D B A B

ALTERNATIVA:

1a) Un motor-generador, que se compone de
1 generador de corriente continua, en derivación, tipo GM (los datos técnicos, como especificados bajo la pos. 1, pero el número de revoluciones, 880 r.p.m. correspondiendo a 60 ciclos del motor). Acoplado directamente con
1 motor de corriente alterna trifásica tipo DA, como especificado bajo la pos 1, pero para 60 ciclos unos 880 r.p.m.
Accesorios como especificado bajo la pos. 1.

Peso neto total: unos 5.140 kg.
Peso bruto " " 6.070 kg.
Volumen de embarque: aprox. 9,25 m³

Precio: \$ USA. 5.230.--

Palabra cablegráfica A B B E C.

2a) Para el generador de corriente continua, de 3000 A.50 V.

Biblioteca

1 Cuadro de distribución de un panel de marmol blanco con zócalo de palastro, montado independientemente sobre un armazón de hierro angular, incl. todas las bornas de conexión y demás material pequeño en el cuadro de distribución.

El cuadro será equipado con

1 voltímetro de carrete giratorio 0 - 70 V.
1 amperímetro de carrete giratorio 0 - 4000 A con resistencia del Circuito derivado y línea de medida.

1 interruptor para accionar a distancia el interruptor de sobrecorriente y de retorno, montado sobre un armazón separado.
2 lámparas de señal para indicar la posición del interruptor de sobrecorriente y de retorno.

Para evitar largas conexiones debido a las altas intensidades de corriente, se colocaran separadamente del cuadro de distribución un armazón de hierro angular sobre el cual se montará.

1 tele-interruptor unipolar, de sobrecorriente y de retorno, 3000 A. corriente de disyunción ajustable: 3000-4000 A.; la disyunción de la corriente de retorno se efectúa con 10-15% de la corriente nominal del interruptor.
No están incluidas las barras de unión de cobre.

Peso neto: unos 550 Kgs.

Peso bruto: unos 950 kgs.

Volumen de embarque: unos 2,5 m³

Precio: \$ USA 585.--

Palabra cablegráfica: A D B I D

Para el motor del motor-generador de la pos. 1 ó la resp.

1 caja de interrupción para el motor, en cáscara de hierro fundido tipo III AC 600 con disyunción de sobrecorriente y tensión cero, con amperímetro montado, para conexión de entrada y salida por debajo, incl. las necesarias tubuladoras de cable, para la admisión de cables de corriente alterna trifásica.

Peso neto: unos 281 Kgs.

Peso bruto: unos 350 kgs.

Volumen de embarque: aprox. 0,7 m³

Precio \$ USA. 390-

Palabra Cablegráfica A D B U F.

Palabra cabl. para la pos. 1 - 3 : A D B Y G

" " " " " la.23 : A D C A I

Condiciones de venta: Los precios se entienden para entrega c.i.f. Pto. Colombia, excl. derechos consulares, intereses y comisión bancaria, franco comisión.

Plazo de entrega: unos 4 meses después de haber recibido el pedido debidamente aclarado.

Condiciones de Pago: Véase la oferta principal, Ref. No. 4518 F

ESTUDIO ECONOMICO PARA EL PROCEDIMIENTO ELECTROLITICO
SIEMENS-BILLITER, PARA UNA PRODUCCION DE 300 TONS. ANUALES.

A. Producción por año.

300 t. NaOH (de 100%)

270 t. cloro gaseoso

90 000 m³ Hidrógeno

De las dos últimas posiciones se pueden producir 900 t. de HCl de 30%.

B. Costos de la planta.

Equipo electrolitico completo en Alemania.....	50.500.-
Equipo de vaporización y fusión de NaOH.....	7.000.-
Transporte total y derechos de aduana para 130 t.....	10.000.-
Edificio y terreno (600 m ²).....	6.000.-
Fundamentos y montaje del equipo.....	6.000.-
Herramientas, reactivos y muebles del laboratorio.....	1.000.-
Tanques del almacenamiento de la lejía.....	2.000.-
Funcionamiento inicial.....	2.000.-
Un común tanque para la lejía.....	2.500.-
Intereses del capital durante la construcción.....	8.000.-
Recargo por el cambio de dólares en pesos.....	2.000.-
Imprevistos.....	1. 8.000.-

Sa. total 105.000.-

Desembolso en dinero.....

Costo sin intereses..... 97.000.-

Stock de materiales primas y productos..... 10.000.-

107.000.-

Suma total para amortización e intereses..... 116.000.-

Es posible, en las condiciones actuales, obtener una rebaja en el equipo exterior.

C. Costo total de producción, amortización e intereses.

Amortización 8% de 116.000.-.....	9.280.-
Intereses 8% de 116.000.-.....	9.280.-
Empleados y obreros.....	14.500.-
Generales.....	4.000.-
Sostenimiento y renovación del equipo.....	2.500.-
Fuerza eléctrica (1500000 KWh a 0.005 la unidad)....	7.500.-
Sal (500 t a 50.- la tonelada).....	25.000.-
Combustible para la vaporización (500 t de carbón)..	22.250.-
Reactivos especiales y del laboratorio.....	300.-
Transporte de materias primas y productos.....	1.000.-
Empaque.....	1.000.-
Sa. total	<u>77.110.-</u>

D. Productos de venta.

300 t. de soda cáustica de 100% (a 200.-la ton.)...	60.000.-
40 t. de ácido clorhídrico (a 500.-la ton.)...	20.000.-
40 t. de cloro comprimido (a 300.-la ton.)...	12.000.-
10 t. de ácido clorhídrico para uso especial (a 200.-la ton.)....	2.000.-
	<u>94.000.-</u>
Ganancia neta.....	<u>16.890.-</u>

Quedan sobrando unas 218 t. de cloro y el hidrógeno correspondiente o bien 820 t de ácido clorhídrico, al cual hay que buscarle uso industrial a precios bajos.

Gustavo Abelardo G.