



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES

"ZARAGOZA"

Jey

**AUTOMATIZACION DE UNA CELDA
ELECTROLITICA PARA CONCENTRAR
AGUA PESADA**

FALLA DE ORIGEN

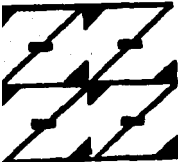
T E S I S

Que para obtener el Título de:

INGENIERO QUIMICO

P r e s e n t a :

JORGE FRAIDE BARRIOS



**LO HUMANO
EJE
E NUESTRA REFLEXION**

Marzo de 1995



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES "SARAGOZA"

JEFATURA DE LA CARRERA
DE INGENIERIA QUIMICA

OP/IQ/082/030/95

C. JORGE FRAIDE BARRIOS
P R E S E N T E.

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado para el -
Examen Profesional, le comunico que la Jefatura a mi cargo ha
propuesto la siguiente designación:

PRESIDENTE: ING. ALEJANDRO ROGEL RAMIREZ
VOCAL: ING. FEDERICO A. PALMA GUTIERRES
SECRETARIO: ING. FRANCISCO MANDUJANO OTIS
SUPLENTE: ING. RAFAEL SANCHEZ DIRIO
SUPLENTE: ING. JOSE BENJAMIN RANGEL GRANADOS

A T E N T A M E N T E
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

México, D.F., 3 de mayo de 1995

ING. JOSE BENJAMIN RANGEL GRANADOS
JEFE DE LA CARRERA

Ira

DEDICATORIAS

A MIS PADRES:

CAROLINA BARRERO PÉREZ, y

ESOBRO FRASDE MONTER

Por haberme brindado su cariño, apoyo y comprensión
estas horas

DEDICATORIAS

A TODOS MIS MAESTROS

Porque de todos ellos he tomado una parte de sí para hoy
poder ser

y en especial a:

INGENIERO FEDERICO A. PALMA GUTIERREZ

Que sin su apoyo ésta tesis muy difícilmente se hubiese
logrado

DEDICATORIAS

A LOS GRANDES EMPRESAS Y EMPRESARIOS

De los cuales siempre pude obtener una palabra de aliento, un consejo, o una mano en el mejor momento

OSCARO

LEONARDO

RICARDO

RALFE

FRANK W.

MILRO

ROMAN

JAYFER

WYBEN

YECTOR

JAMUEZ

BERNABE

ROBERTO

RAMON

GUISO

RICARDO L.

MARCO

TONO

VERSO

EDUARDO

RICARDO S.

FRANK N.

ALBY

CECILIA

RODRIGO

MARTIN

ENRIQUETA

MARCELA

FRANK

RESUMEN

RESUMEN

El trabajo desarrollado durante la realización de esta tesis, estuvo encaminado a encontrar los procedimientos más sencillos y económicos para, automatizar una celda electrolítica de laboratorio para concentrar agua pesada, de tal forma que se asegurara su producción continua, durante los lapsos previamente establecidos.

Para alcanzar una mejor comprensión del problema que es concentrar el agua pesada, este estudio se dividió en cinco capítulos; tocando cada uno los siguientes temas:

En el primer capítulo, como una forma introductoria, se presentan los conceptos de deuterio y agua pesada; así como las propiedades físicas y químicas de esta última.

La segunda parte está dedicada a dar una revisión general de los principales procesos utilizados, para obtener agua pesada grado reactor, de tal forma que se note la gran dificultad que es obtenerla.

Durante el tercer capítulo se da una amplia visión del proceso de concentración electrolítica de agua pesada, como un preambulo para entender plenamente los siguientes capítulos.

Los equipos y el procedimiento llevado a cabo para concentrar agua pesada en el Instituto Nacional de Investigaciones nucleares son detallados en la sección número cuatro.

Es el último capítulo la parte medular de esta tesis, debido a que es en esta sección donde se describen los problemas, que presentaba el proceso de concentración electrolítica experimental en sus diversas partes; así como las posibles soluciones manejadas para cada uno de estos.

CONTENIDO

CONTENIDO

	PAG.
INTRODUCCIÓN	1
CAPITULO 1: GENERALIDADES.	11
1.1 DEUTERIO Y AGUA PESADA.	11
1.1.1 PROPIEDADES FÍSICAS.	12
1.1.2 PROPIEDADES COMPARATIVAS DEL AGUA LIGERA Y PESADA.	13
1.1.3 ESTRUCTURA.	13
1.1.4 EQUILIBRIO IÓNICO.	17
1.1.5 EL DEUTERIO COMO MODERADOR DE NEUTRONES.	17
1.1.6 EFECTOS CINÉTICOS DEL DEUTERIO.	17
1.1.7 EFECTOS BIOLÓGICOS DEL DEUTERIO.	18
1.2 DEFINICIONES Y LEYES FUNDAMENTALES.	19
1.2.1 CONDUCCIÓN ELÉCTRICA Y IÓNICA.	19
1.2.2 ELECTROLÍISIS.	20
1.2.3 LEYES DE FARADAY.	21
CAPITULO 2: PROCESOS PARA LA PRODUCCIÓN DE AGUA PESADA.	23
2.1 HISTORIA.	23
2.1.1 PRODUCCIÓN MUNDIAL DE AGUA PESADA.	24
2.2 PROCESOS DE PRODUCCIÓN DE AGUA PESADA.	25
2.2.1 DESTILACIÓN DE AGUA A PRESIÓN REDUCIDA.	29
2.2.2 DESTILACIÓN DE HIDRÓGENO.	30
2.2.3 ELECTROLÍISIS DE AGUA.	30
2.2.4 INTERCAMBIO ISOTÓPICO ÁCIDO SULFHDRIICO-AGUA. PROCESO GS.	31
2.2.5 INTERCAMBIO ISOTÓPICO MONOTERMICO NH_3-H_2 .	32
2.2.6 INTERCAMBIO ISOTÓPICO BITERMICO NH_3-H_2 .	34

	PAG.
2.2.7 INTERCAMBIO ISOTÓPICO BITERMICO AMINA-HIDRÓGENO.	35
2.2.8 INTERCAMBIO ISOTÓPICO HIDRÓGENO-AGUA.	36
2.2.8.1 PROCESO DE INTERCAMBIO CATALITICO H_2-H_2O , COMBINADO CON ELECTRÓLISIS (PROCESO CECE).	37
2.2.8.2 INTERCAMBIO BITERMICO HIDRÓGENO-AGUA.	38
2.2.9 SEPARACIÓN ISOTÓPICA LASER (LIS).	39
2.3. COMPARACIÓN DE PROCESOS.	40
CAPITULO 3: EL PROCESO ELECTROLITICO PARA LA PRODUCCIÓN DE AGUA PESADA.	42
3.0 ELECTRÓLISIS DEL AGUA.	42
3.1 LA DESCOMPOSICIÓN ELECTROLITICA DEL AGUA.	43
3.1.1 VOLTAJE DE LA CELDA.	44
3.1.2 CONSUMO DE ENERGIA.	47
3.2. CARACTERISTICAS GENERALES DE LAS PLANTAS INDUSTRIALES PARA LA ELECTRÓLISIS DEL AGUA.	47
3.2.1 PREPARACIÓN DEL AGUA DE ALIMENTACIÓN.	48
3.2.2 PREPARACIÓN Y CIRCULACIÓN DEL ELECTROLITO.	49
3.2.3 CONSTRUCCIÓN DE LAS CELDAS.	50
3.2.4 SEPARACIÓN, PURIFICACIÓN Y SECADO DE GASES.	51
3.2.5 SEGURIDAD Y CONTROL.	52
3.3 ELECTROLIZADORES TIPO TANQUE.	53
3.3.1 LA CELDA DE KNOWLESS (THE INTERNATIONAL ELECTROLYTIC PLANT Co Ltd.).	54
3.3.2 CELDA STUART (EFCO ROYCE FURNACES Ltd.)	55
3.4 ELECTROLIZADORES DE TIPO FILTRO PRENSA.	56
3.4.1 EL ELECTROLIZADOR CJB (CONSTRUCTORS JOHN BROWN Ltd.)	58

CONTENIDO

	PAG.
3.4.2 ELECTROLIZADOR DEMAG (DEMAG ELECTROMETALLURGIE GMBH)	59
3.4.3 ELECTROLIZADOR DERLIKON (MASCHINENFABRIK DERLIKON)	60
3.4.4 ELECTROLIZADOR PINTSCH BAMAG (PINTSCH BAMAG A.G.)	60
3.4.5 OXIHI-DROLIZADOR MORITZ (MORITZ CHEMICAL ENGINEERING Co Ltd).	60
3.4.6 ELECTROLIZADOR DE NORA (ORONZIO DE NORA)	61
3.5 ELECTROLIZADORES A PRESION.	61
3.5.1 ELECTROLIZADOR ZDANSKY-LONZA (LURGI GMBH).	61
3.5.2 ELECTROLIZADOR CJB (CONSTRUCTOR JOHN BROWN Ltd)	64
3.5.3 GENERADOR DE OXIGENO TREADWELL (TREADWELL CORP)	67
3.6 CONCENTRACION DEL AGUA PESADA POR EL METODO ELECTROLITICO.	70
3.6.1 CONCENTRACION TOTAL POR ELECTROLISIS.	72
3.6.1.1 PLANTA DE NORSK HYDRO.	72
3.6.1.2 PLANTA DE LA COMISION NACIONAL DE ENERGIA (A.E.C) DE LOS ESTADOS UNIDOS, TRAIL B.C.	74
3.6.2. PRE-ENRIQUECIMIENTO POR ELECTROLISIS.	77
3.6.2.1 PLANTA DE LA NORSK HYDRO, NORUEGA	77
3.6.2.2 PLANTA DE LA FERTILIZER CORPORATION OF INDIA, NANGAL, INDIA	78
3.6.2.3 PLANTA DE EMSER WERKE, DOMAT EMS, SUIZA.	79
3.6.2.4 PLANTA DE LA JUNTA DE ENERGIA NUCLEAR (J.E.N), MADRID ESPAÑA	80
3.6.3 ENRIQUECIMIENTO FINAL DEL AGUA PESADA POR ELECTROLISIS.	81
3.6.3.1 PROYECTO MANHATTAN, MORGANTOWN, W.VA.,EUA.	81
3.6.3.2 PLANTA DE SAVANNAH RIVER	83

	PAG.
3.6.4 RECONCENTRACION ELECTROLITICA DEL AGUA PESADA DEGRADADA.	85
3.6.4.1 LA UNIDAD DE CHALK RIVER DE LA ATOMIC ENERGY OF CANADA Ltd, ONTARIO.	85
3.6.4.2 LA UNIDAD DE LA ATOMIC ENERGY AUTHORITY, REINO UNIDO	86
3.6.4.3 LA UNIDAD DE SHOWA DENKO K.K., JAPON	86
3.7 OTROS METODOS ELECTROLITICOS.	86
3.7.1 ELECTROLISIS REVERSIBLE.	86
3.7.2 ELECTROLISIS DIRECTA PARA EL DEUTERIO.	87
3.8 TENDENCIAS DE LA PRODUCCION DE AGUA PESADA POR ELECTROLISIS.	87
CAPITULO 4: CONCENTRACION ELECTROLITICA DE AGUA PESADA EN EL INIM.	89
4.1 ASPECTOS TEORICOS Y DEFINICIONES	89
4.2 CASCADAS ELECTROLITICAS.	93
4.3 CELDAS DE LABORATORIO.	94
4.3.1 DESCRIPCION DE LAS CELDAS.	95
4.4 EQUIPO.	98
4.5 OPERACION NORMAL	100
4.5.1 CONTROL	106
4.5.2 PLANEACION E INTERPRETACION DE EXPERIMENTOS	108
4.5.2.1 CASCADAS INTERMITENTES PARA LA CONCENTRACION ISOTOPICA DE LOS OXIDOS DE DEUTERIO Y DE PROTIO	110

CONTENIDO

	PAG.
CAPITULO 5: PARTE EXPERIMENTAL.	119
5.1 PLANTEAMIENTO DE PROBLEMAS.	119
5.2 ALCANCE.	121
5.3 RE-ENCENDIDO.	122
5.3.1 RE-ENCENDIDO POR MEDIO DE UN PILOTO Y UNA CELDA PILOTO AUXILIAR.	127
5.3.1.1 SISTEMA DE EMERGENCIA ELECTRICA 1.	131
5.3.1.2 SISTEMA DE EMERGENCIA ELECTRICA 2.	131
5.3.1.3 SISTEMA DE EMERGENCIA ELECTRICA 3.	132
5.3.2 RE-ENCENDIDO POR MEDIO DE UNA RESERVA OXHIDRICA ACUMULADA .	134
5.3.3 RE-ENCENDIDO ELECTRICO.	138
5.4 DURACION DE LA ELECTROLISIS.	141
5.5 PARO TOTAL.	141
5.6 AGUA DE ENFRIAMIENTO.	142
5.7 OTRAS MEJORAS.	144
5.8 RESULTADOS.	147
5.8.1 OPERACION SEMIAUTOMATICA.	150
CONCLUSIONES.	154
BIBLIOGRAFIA.	155
APENDICES.	156

TABLAS

	PAG.
1.1 PRESIONES DE VAPOR, PUNTOS TRIPLES Y PUNTOS CRITICOS DE LOS ISOTOPOS DEL HIDROGENO.	14
1.2 ALGUNAS PROPIEDADES FISICAS DEL HIDROGENO Y DEL DEUTERIO LIQUIDOS A 20.4 K.	14
1.3 PROPIEDADES FISICAS COMPARATIVAS DEL AGUA LIGERA Y PESADA.	15
1.4 MODERADORES DE NEUTRONES.	18
2.1 PLANTAS EN OPERACION PARA LA PRODUCCION DE AGUA PESADA.	26
2.2 PROCESOS USADOS PARA LA PRODUCCION DE AGUA PESADA	27
3.1 SUCESOS IMPORTANTES EN EL DESARROLLO DE LA ELECTROLISIS DEL AGUA.	43
3.2 CONDICIONES DE OPERACION PARA LOS DIFERENTES TIPOS DE ELECTROLIZADORES.	69
4.1 CARACTERISTICAS DE LAS CELDAS ELECTROLITICAS TIPO TANQUE, UNIPOLARES, SIN DIAFRAGMA DE LABORATORIO Y LAS DE SAVANNAH RIVER	96
4.2 TABLA DE RESULTADOS DE UN PROCESO TEORICO DE CONCENTRACION ELECTROLITICA INTERMITENTE CON TRES CASCADAS DE RECUPERACION, PARA ENRIQUECER AGUA NATURAL HASTA AGUA PESADA DE 10.9%	113
4.3 TABLA DE RESULTADOS DEL PROCESO REAL DE CONCENTRACION ELECTROLITICA INTERMITENTE CON TRES CASCADAS DE RECUPERACION, PARA ENRIQUECER AGUA NATURAL HASTA AGUA PESADA DE 10.9%	114
4.4 MOLES ELECTROLIZADOS POR ETAPA Y SU DURACION PARA LOS PROCESOS DE CONCENTRACION ELECTROLITICA, TEORICO Y REAL.	115

CONTENIDO

	PAG
5.1 CONDICIONES DE OPERACION, PRODUCCION Y RENDIMIENTOS EXPERIMENTALES AL VARIAR LA INTENSIDAD DE CORRIENTE EN LAS CELDAS DE LABORATORIO.	128
5.2 ALTERNATIVAS PARA EL SISTEMA DE RE-ENCENDIDO PARA UN QUEMADOR DE MEZCLAS OXIDRICAS.	130
5.3 FUNCIONAMIENTO DE LOS COMPONENTES RELACIONADOS A LA AUTOMATIZACION DE UNA CELDA ELECTROLITICA PARA CONCENTRAR D ₂ O, REFERIDA A LA CELDA 1 DE LA FIGURA 5.12.	152

FIGURAS

2.1 PROCESO DE INTERCAMBIO NH ₃ -H ₂ MONOTERMICO, COMO SE USO EN BARODA Y TUTICORIN, INDIA.	33
2.2 PROCESO DE INTERCAMBIO MONOTERMICO HIDROGENO-AGUA, ARROYITO ARGENTINA.	34
2.3 PROCESO DE INTERCAMBIO BITERMICO AMONIACO-HIDROGENO, TALCHER INDIA.	35
2.4 PROCESOS PARA LA TRANSFERENCIA DEL DEUTERIO DEL AGUA O VAPOR AL HIDROGENO.	37
2.5 PROCESO DE INTERCAMBIO CATALITICO COMBINADO CON ELECTROLISIS (CECE).	38
2.6 PROCESO DE INTERCAMBIO BITERMICO SULFIDRICO-AGUA O HIDROGENO-AGUA.	39
2.7 COMPARACION ECONOMICA DE PROCESOS.	41
3.1 RELACION ENTRE EL SOBREVOLTAJE Y LA DENSIDAD DE CORRIENTE, PARA VARIOS METALES.	46
3.2 VARIACIONES DE LA CONDUCTIVIDAD DEL ELECTROLITO CON RESPECTO A LA CONCENTRACION Y TEMPERATURA.	46
3.3 DIAGRAMA DE UNA PLANTA INDUSTRIAL PARA LA ELECTROLISIS DEL AGUA.	48

	PAG
3.4 ARREGLO GENERAL DE UNA CELDA ELECTROLITICA TIPO TANQUE.	54
3.5 VISTA PARCIAL DE UNA CELDA TIPO KNOWLES.	56
3.6 ARREGLO GENERAL DE UN ELECTROLIZADOR TIPO FILTRO PRENSA.	57
3.7 ESTRUCTURA DE UNA CELDA TIPO CJB.	59
3.8 SECCIÓN TRANSVERSAL DE LA CELDA DE ZDANSKY-LONZA.	63
3.9 DIAGRAMA DE FLUJO SIMPLIFICADO DEL ELECTROLIZADOR DE ZDANSKY-LONZA.	64
3.10 DETALLE DEL ENSAMBLADO DE UNA CELDA TIPO CJB.	65
3.11 DIAGRAMA DE FLUJO SIMPLIFICADO DE UN ELECTROLIZADOR CJB A PRESIÓN.	66
3.12 CELDA A ALTA PRESIÓN PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO Y OXÍGENO.	68
3.13 DIAGRAMA DE FLUJO DE UN GENERADOR ELECTROLITICO DE OXÍGENO A ALTA PRESIÓN.	68
3.14 DIAGRAMA DE UNA CASCADA ELECTROLITICA SIN RECICLO.	75
3.15 DIAGRAMA DE UNA CASCADA ELECTROLITICA CON RECICLO.	75
3.16 CELDA ELECTROLITICA DE DANA Y SAVANNAH RIVER.	83
4.1 FORMAS DE CONCENTRACIÓN ELECTROLITICA.	90
4.2 CELDAS ELECTROLITICAS TIPO TANQUE DE LABORATORIO.	96
4.3 ESQUEMA DE UNA INSTALACIÓN ELECTROLITICA INTERMITENTE PARA CONCENTRAR AGUA PESADA.	99
4.4 DIAGRAMA DE BLOQUES DEL CICLO DE OPERACIÓN DE LA CELDA INTERMITENTE POR CONCENTRACIÓN, ETAPA "n"	101
5.1 VISTA INTERIOR DEL QUEMADOR INICIAL PARA LA RECOMBINACIÓN DE MEZCLAS OXIDRICAS.	123
5.2 VISTA INTERIOR DE LA UNIDAD INICIAL QUEMADOR -CONDENSADOR.	124
5.3 A) VISTA SUPERIOR DEL NUEVO ARREGLO QUEMADOR-PILOTO DENTRO DEL ESCUDETE. B) VISTA FRONTAL.	129

CONTENIDO

	PAG
5.4 ALTERNATIVAS PARA EL SISTEMA AUTÓNOMO DE ENERGIA ELECTRICA PARA LA CELDA PILOTO AUXILIAR.	133
5.5 CIRCUITO DE UN SISTEMA SEMIAUTOMATICO PARA OPERAR UNA CELDA ELECTROLITICA DE CONCENTRACION, EQUIPADA CON UN PILOTO OXHIDRICO ALIMENTADO CON LOS GASES OXHIDRICOS DE LA CELDA AUXILIAR.	135
5.6 GASOMETRO DE LABORATORIO.	137
5.7 CIRCUITO DE UN SISTEMA SEMIAUTOMATICO PARA OPERAR UNA CELDA ELECTROLITICA DE CONCENTRACION, EQUIPADA CON UN PILOTO OXHIDRICO, ALIMENTADO CON LOS GASES ACUMULADOS EN UN GASOMETRO.	139
5.8 SISTEMA INICIAL DE ALIMENTACION DE AGUA DE ENFRIAMIENTO PARA EL PROCESO DE CONCENTRACION ELECTROLITICA DE AGUA PESADA DEL ININ.	143
5.9 SISTEMA DE ALIMENTACION DE AGUA DE ENFRIAMIENTO CON REGULACION DE LA PRESION A LA ENTRADA DEL SISTEMA Y CON CONTROL DE PARO.	145
5.10 NUEVA CAMARA DE COMBUSTION, CON ESCUDETE REMOVIBLE EN EL CUAL SE MUESTRAN LAS BOQUILLAS PRINCIPAL Y PILOTO	146
5.11 A) VISTA FRONTAL DEL QUEMADOR MIXTO, B) VISTA INTERIOR DE LA CAMARA DE COMBUSTION CON EL QUEMADOR MIXTO.	148
5.12 DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO EXPERIMENTAL DE CONCENTRACION DE AGUA PESADA, AUTOMATIZADO, DEL ININ	152

INTRODUCCION.

El advenimiento de las aplicaciones de las REACCIONES NUCLEARES para diversos fines, enfatizó la importancia de las propiedades del núcleo de los átomos, que es el que participa en estas reacciones.

En QUÍMICA, los elementos se han clasificado según el número de protones existentes en su núcleo, cuyas cargas son neutralizadas por el mismo número de electrones, que se conciben agrupados orbitalmente, y según la configuración de su orbita externa o de valencia, les confiere propiedades químicas similares por lo que son conjuntados en familias, en las diversas tablas periódicas que se han elaborado; pero ocurre que un mismo elemento químico, presenta aunque en proporciones minoritarias, diferentes pesos atómicos, por lo que a los diversos elementos que cubren los mismos requisitos para su clasificación, se les denomina ISÓTOPOS, o sea que aunque manifiestan las mismas propiedades tienen diferentes pesos atómicos. Esto se explica por el hecho de que sus átomos contienen el mismo número de protones y de electrones, pero difieren en su contenido de neutrones.

Las propiedades nucleares, a diferencia de las químicas radican exclusivamente en el núcleo y son distintas para cada elemento químico, incluyendo a los isótopos. La FÍSICA NUCLEAR sólo requiere de las propiedades del núcleo y para clasificarlos los maneja como nucléidos¹ y así los ordena en las diversas CARTAS que se han elaborado. En la carta de los nucléidos impresa por la GENERAL ELECTRIC, se les agrupa según el número de protones y de neutrones; cada línea horizontal, está formada por los isótopos de cada elemento,

¹ En inglés nuclides, tecnicismo: nucléidos.

siguiendo un número creciente de neutrones estando encabezada por el elemento en su estado natural. Con este arreglo es fácil seguir las diversas reacciones nucleares que puede sufrir un nucleído, desplazándolo vertical, horizontal, o diagonalmente desde la posición que ocupa.

Una de las reacciones de mayor importancia en el desarrollo de LA INDUSTRIA NUCLEAR, es la producida por el bombardeo con neutrones del NÚCLEO del uranio. El ^{235}U (uranio con peso atómico de 235) se fisiona produciendo neutrones y enormes cantidades de energía y el ^{238}U captura un neutrón y se transmuta a $^{239}\text{Pu}^2$, que como el ^{235}U es también FISIONABLE. La energía producida en la fisión del ^{235}U y del ^{239}Pu se utiliza para fines bélicos en la bomba atómica y para usos pacíficos en los reactores nucleares. En ambos casos, la reacción de fisión se autosostiene por ser una reacción en cadena, la inicia un neutrón y la prosiguen los neutrones resultantes. Se le lleva a cabo súbitamente en la BOMBA ATÓMICA o mesuradamente en los REACTORES NUCLEARES. Mientras que la bomba atómica es un artefacto apocalíptico que hace explosión al ponerse en contacto varios fragmentos de un material fisionable, ^{235}U ó ^{239}Pu , para constituir una masa supercrítica, el reactor nuclear es un dispositivo muy sofisticado en donde se controla la velocidad de la fisión, según convenga a las necesidades para cuyo objeto se le diseñó.

Los componentes fundamentales de un reactor nuclear son; el núcleo, el moderador, el sistema de enfriamiento, el reflector y las barras de control. En la configuración del núcleo se encuentra el combustible; el moderador es un

2 En la tabla periódica aparece únicamente el plutonio con peso atómico de 244, por ser el isótopo de mayor vida media, y el único que posiblemente exista aún en forma natural.

INTRODUCCION

material que termaliza la velocidad de los neutrones producidos; el sistema de enfriamiento disipa el calor de la reacción para aprovecharlo o para permitir el funcionamiento del reactor, el reflector³ reintroduce al núcleo del reactor la mayor parte de los neutrones que se habían fugado y la función de las barras de control es la de regular la reacción, porque abaten neutrones del sistema ya que contienen núclidos con una elevada sección transversal de captura.

La naturaleza del moderador y del núcleo del reactor están íntimamente relacionadas, puesto que para que se mantenga la reacción en cadena se deberá conservar por lo menos un neutrón disponible en cada evento. En promedio, cada fisión produce 2.3 neutrones ya que la fisión del ²³⁵U así como la del ²³³U y del ²³⁹Pu son erráticas, y ocurren con numerosas posibilidades, pero regidas estadísticamente por la misma distribución porcentual según la magnitud de las masas de los productos de fisión resultantes. Este número de neutrones se ve mermado a causa de la captura que sufren por los componentes del reactor y por las pérdidas al exterior. Cuando el combustible es uranio natural, el cual contiene 0.71 átomos⁴ por ciento de ²³⁵U, la presencia de neutrones es muy reducida y su economía se logra, usando como moderador agua pesada⁵ en vez de agua natural para poder efectuar la fisión en cadena, ya que este moderador en particular se

³ Orden de importancia de diversas sustancias de acuerdo a su poder reflector: D₂O > Gráfico > Berilio > H₂O natural. (unidad el ALBEDO).

⁴ El resto está constituido por 99.29 de ²³⁸U y 0.059 de ²³⁴U

⁵ D₂O, óxido de deuterio, siendo este el segundo isótopo del hidrógeno, los otros dos son el protio y el tritio.

seleccionó porque su INDICE DE CALIDAD DE MODERACION es 173 veces mayor que el del agua natural (1.300 vs 7.5). Alternativamente, si la pérdida de neutrones se subsana enriqueciendo ligeramente el combustible de uranio en su isótopo 235, se puede usar como moderador agua natural.

Con lo brevemente expuesto sobre los reactores nucleares, se han manifestado diversas circunstancias:

1. Que se pueden considerar dos grandes grupos de reactores: aquellos que usan uranio natural como combustible y los que emplean agua natural como moderador.
2. Que en ambos casos se presenta como problema común, el del ENRIQUECIMIENTO ISOTÓPICO. En aquellos reactores que se basan en el combustible de uranio natural precisa enriquecer el agua pesada desde 150 ppm^a hasta 99.8%, 6,653 veces, y en los que usan como moderador agua natural hay que enriquecer al ²³⁵U desde 0.71% hasta un valor próximo al 3%, unas cuatro veces.
3. Que salta a la vista el porque de la importancia que adquirió y aún tiene la obtención del D₂O (agua pesada).

Comparando los procesos de concentración isotópica del ²³⁵U, a pesar de que se requiere tan sólo un pequeño grado de concentración, con los del agua pesada la cual debe llevarse hasta casi 100%, resulta que la concentración isotópica del D₂O es más accesible que la concentración isotópica del ²³⁵U, en los países del tercer mundo cuya economía y potencial industrial son modestos. Cabe observar, sin tener en cuenta la concentración isotópica laser que aún no se ha definido comercialmente, que los factores de separación son mucho más ventajosos en el caso del agua pesada que en el caso del uranio. En los correspondientes a

^a Concentración del D₂O en el agua natural.

INTRODUCCION

los diversos procesos de concentración en gran escala, usados para el agua pesada, estos factores son de 1.29 para concentrarla 1,333 veces (de 150ppm al 20%) y de 1.044 para concluir su concentración hasta 99.8%, 4.99 veces, mientras que en el proceso habitual de concentración del ^{235}U por difusión gaseosa es tan sólo de 1.0043.

Canadá comercializó los grandes reactores nucleares de potencia de uranio natural, conocidos como CANDU⁷, y los Estados Unidos de Norteamérica, los correspondientes de uranio enriquecido en sus variantes de agua hirviendo y de agua presurizada. México al incorporarse a la era nuclear, adquirió dos reactores de agua hirviendo de la General Electric, que son los que forman parte de la Central Nuclear de Laguna Verde en el estado de Veracruz.

Actualmente y a un nivel mundial se encuentran operando 28 reactores de uranio natural y 327 de uranio enriquecido, de los cuales el 27% es de agua hirviendo y el 73% de agua presurizada.⁽⁴²⁾

La cantidad de AGUA PESADA que requiere un reactor CANDU es considerable, pues el inventario para uno de 600 MW(e) [2,064 MW(t)] es de 463 toneladas métricas,⁽⁴⁸⁾ 0.77 Ton/MW(e), más la continua reposición de la que se pierde por fugas no controladas. Esto implica disponer de instalaciones que la produzcan a gran escala o por lo menos que satisfagan la reposición del agua pesada requerida por los reactores que ya se tengan en operación.

Los países interesados en la producción de agua pesada son los que cuentan con reactores de uranio natural, y cuando nuestro país no había decidido por que línea optar, se interesó en la tecnología de la obtención del agua pesada y

7 CANADÁ, DEUTERIO, URANIO.

por ello se hicieron estudios tanto en el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) como en el Instituto Nacional de Energía Nuclear, ahora de Investigaciones Nucleares (ININ).

Sin embargo, aunque de momento en México no se le necesita, el agua pesada tiene una importancia potencial para el desarrollo de la energía nuclear en nuestro país. Como se citó es fundamental para los reactores de uranio natural aunque de suyo la obtención de energía en grandes cantidades del núcleo de los isótopos fisionables tiene el agravante de producir contaminantes radiactivos; por lo que se le considera únicamente como una fuente de energía en transición durante la etapa en que se pueda pasar de los combustibles fósiles y radiactivos contaminantes, a la etapa de los combustibles no contaminantes, dentro de estos últimos combustibles se encuentra la reacción de fusión predominantemente llevada a cabo con deuterio y tritio por ser la "más fácil" de realizar y la que más energía produce. Estos dos causas que puede tomar el uso del agua pesada son razón suficiente para justificar el esfuerzo en la realización de esta tesis, que desarrollé teórica y experimentalmente bajo la orientación del grupo del ININ, que concluyó su intervención en este tópico aplicando para fines industriales, algunas técnicas derivadas de la tecnología del agua pesada.

La tesis está ampliamente documentada, en el primer capítulo se trata lo relacionado con las propiedades del deuterio y del hidrógeno, así como las de sus óxidos: D₂O y H₂O natural, incluyendo sus propiedades nucleares. Se tocó el concepto de la conducción eléctrica, en especial de los fenómenos electrolíticos y de las leyes que los rigen.

En el segundo capítulo se presentan y discuten los procesos para la obtención del agua pesada, como son los basados en la destilación: criogénica del hidrógeno y a presión reducida del agua; el proceso electrolítico así como

INTRODUCCION

los de intercambio isotópico: H_2S-H_2O (GS⁸), NH_3-H_2 , amina- H_2 , H_2-H_2O , monotérmicos y a dos temperaturas; la combinación de la electrólisis del agua con el intercambio H_2-H_2O (CECE⁹) y el Laser (LIS⁴). En general los procesos de concentración se efectúan en cascada, la cual está constituida por tantas etapas como sean necesarias para llegar a la concentración deseada y pueden o no recircular las colas de una etapa a las anteriores para aumentar el rendimiento del proceso. La concatenación de las etapas en una cascada cerrada¹¹, se caracteriza por tener dos REFLUJOS, el de la corriente de concentración y el de la corriente de agotamiento. Cuando en un proceso no es fácil lograr el reflujo de agotamiento y a dos temperaturas extremas sus factores de separación muestran valores que difieren substancialmente, se pueden acoplar dos instalaciones del mismo proceso operando a distinta temperatura, para que el conjunto complementario, proporcione el reflujo de agotamiento y así poder realizarlo económicamente, como lo tipifica el proceso GS, inventado por J. S. Spevak¹². Esta operatoria denominada bitérmica o a dos temperaturas, se aplica a los procesos de intercambio isotópico.

⁸ Gilder-sulphite.

⁹ Combined Electrolytic and Catalytic Exchange.

⁴ Laser Isotope Separation.

¹¹ Con recirculación de las colas.

¹² El que opera recirculando al H_2S , con una alfa equivalente al valor de separación más alto con relación al otro y con menor producción que la del proceso monotérmico.

El tercer capítulo está dedicado a la electrólisis del agua para producir hidrógeno, el cual se usa principalmente para obtener amoníaco, de gran demanda en la fabricación de los abonos nitrogenados. Antes de describir el funcionamiento de las plantas electrolíticas, se da información sobre algunos aspectos teóricos tales como el voltaje de descomposición del agua, y el de operación de las celdas, de los electrólitos usados y de los consumos de energía. Se describen las distintas celdas comerciales en sus dos tipos: de tanque y de filtro prensa; se citan también, las que operan a presión elevada, hasta cerca de 200 atms; se describen diversas instalaciones de los países que cuentan con plantas para la concentración electrolítica del agua pesada; sus aplicaciones en las cuales este proceso es económico por sus altos factores de separación¹⁸ y cuando se le usa para cubrir etapas que tienen una relativamente baja relación de concentración. Por último se exponen otros métodos electrolíticos y las tendencias futuras que se visualizan para la concentración del agua pesada por electrólisis del agua.

El cuarto capítulo se refiere a los experimentos que se efectuaron en el ININ para concentrar electrolíticamente el agua pesada, partiendo de agua natural (150 ppm de D₂O) y de los electrólitos de celdas industriales productoras de hidrógeno que alcanzan un equilibrio isotópico por estar sujetas al proceso acumulativo de concentración y que contienen cerca de 450 ppm de D₂O. Operando en cascadas intermitentes con reciclo, se concentró el agua pesada 1,026 veces, de 150 ppm hasta 15.4% y como caso insólito, operando en el sentido opuesto se obtuvo óxido de protio, ²H₂O de

¹⁸ DE 6 a 10.

0.00002% en D_2O , lo cual equivale a haber obtenido óxido de protio de 99.99998%, es decir se logró una dilución de 750 veces, en D_2O . También se construyó y operó una celda unitaria, representativa de cada etapa de una cascada continua. Se trabajó en la combustión de mezclas oxhídricas¹⁴ y se concluyó con los estudios de la AUTOMATIZACIÓN de las celdas experimentales. Se describen las celdas usadas en la cascada intermitente, el equipo usado, la operatoria y en especial el sistema de recombinación de los gases oxhídricos en el quemador-condensador, en donde se regenera agua por la combustión del hidrógeno, lo cual constituye el reflujo de agotamiento de la cascada.

El quinto capítulo, parte medular de la tesis, versa sobre la automatización del dispositivo electrolítico experimental, para concentrar a nivel de laboratorio agua pesada, a fin de que pudiera operar ininterrumpidamente durante periodos de 20 horas. El problema a resolver era evitar que los paros eventuales debidos a fallas eléctricas, afectaran su funcionamiento. Evolutivamente su operación ha sido manual, semimanual y ahora en vías de automatización.

Cuando se suspende la operación de una de estas celdas electrolíticas, cesa el desprendimiento de la mezcla oxhídrica y se APAGA LA FLAMA en el quemador, donde se recombina como ya se citó, para restituir agua. Al reanudarse el suministro eléctrico, continúa la electrólisis y por tanto la concentración del agua pesada en el electrolito y el desprendimiento de los gases oxhídricos, pero ahora al no quemárseles se acumulan en diversas partes del equipo y constituyen un alto riesgo de EXPLOSIÓN.

¹⁴ Denominación de la mezcla de hidrógeno y de oxígeno, en la relación de 2:1, ya que proviene de la descomposición del H_2O . Es explosiva por naturaleza.

La operación manual requiere de una supervisión constante, lo cual no es posible y mucho menos mantenerla durante los periodos de 20 horas diarias. La operación semiautomática se basa en el uso de un relevador que desconecta los rectificadores de corriente al ocurrir una suspensión eléctrica y cuando el operador se percata de la reanudación del servicio eléctrico, inicia de nuevo la puesta en marcha de cada una de las celdas que se tienen funcionando. En la operación automática se pretende que al reinicio del funcionamiento de las celdas, se logre el encendido automático de la flama oxhídrica, en el quemador de cada una de las celdas en operación.

Se analizaron y discutieron diversas formas de efectuar el encendido eléctrico y se realizaron experimentos con las que se consideraron más viables llegándose hasta su máxima simplificación sin menoscabo de los aspectos de seguridad.

Se incluyeron tres apéndices. En el Apéndice A se presentan copias de las fotografías correspondientes a los electrolizadores industriales, varias vistas del lugar de trabajo, así como del equipo disponible. En el Apéndice B se recopila parte de la información comercial que se consiguió, referente a los relevadores de corriente, a las celdas primarias y a las celdas secundarias (acumuladores de corriente), el equipo usado para cubrir los lapsos de fallas o de emergencias eléctricas e información sobre los transformadores de alta tensión, usados en los electrodos de encendido. Por último, el Apéndice C se dedica a cuestiones teóricas; contiene el cálculo del voltaje de descomposición del agua y los equivalentes electroquímicos más importantes. Estos equivalentes se utilizan en las estimaciones de producción, o en el diseño de celdas electrolíticas destinadas a la producción de hidrógeno o a la concentración de agua pesada.

CAPITULO 1

GENERALIDADES.

1.1 DEUTERIO Y AGUA PESADA.

El hidrógeno tiene tres isótopos conocidos, es decir tres especies con idéntica configuración electrónica extranuclear ($1s^1$) pero; que difieren en su masa nuclear. Cerca del 99.98% del hidrógeno natural tiene un núcleo formado por un sólo protón con una masa nuclear de uno, llamado *Protio* (símbolo ^1H). Dos isótopos más pesados que el hidrógeno están presentes en muy pequeñas cantidades en la naturaleza, el más ligero de estos con masa atómica de dos con un núcleo formado por un protón y por un neutrón, llamado *Deuterio* (^2H), y el más pesado constituido por un protón y dos neutrones de masa molecular tres, llamado *Tritio* (^3H). Los tres isótopos del hidrógeno tienen propiedades físicas y químicas muy parecidas; pero debido a que su relación entre sus radios másicos es mayor que para cualquier otro grupo de isótopos, estas difieren en forma más acentuada. El hidrógeno y el deuterio son isótopos estables, mientras que el tritio es inestable y decae radioactivamente. Debido a que el deuterio no se puede sintetizar industrialmente, para producirlo se concentra de los compuestos que lo contienen siendo el agua natural su principal fuente. El AGUA PESADA, es el compuesto más importante del deuterio, el único usado en gran escala y el punto de partida para obtener al deuterio elemental y a los compuestos deuterados.

El Deuterio (símbolo ^2H ó D) se encuentra presente en la naturaleza en todos los compuestos que contienen hidrógeno en una cantidad promedio del 0.015% atómico. Los contenidos de deuterio pueden variar inclusive si son de la misma fuente, por ejemplo: se han encontrado diversos contenidos de deuterio en el agua de ríos, mares, lluvia, nieve, glaciares,

etc.

Urey y colaboradores fueron los primeros en aislar en una forma relativamente pura al deuterio⁽⁴⁾, y posteriormente G. N. Lewis preparó D₂O por medio de la electrólisis⁽⁵⁾. A partir de esto, numerosos estudios en torno a las diferentes propiedades entre el hidrógeno y el deuterio han sido realizadas, encontrándose aplicaciones para el deuterio como trazador en sistemas biológicos donde el hidrógeno está presente; la diferencia en las velocidades de reacción entre los compuestos de ¹H y D llegó a ser una importante herramienta para el conocimiento de los mecanismos de reacción.

El reconocimiento en 1941 de que el deuterio en su forma de agua pesada, tiene propiedades nucleares que lo hacen altamente deseable como moderador para reactores nucleares que utilizan uranio natural, estimuló el desarrollo de los procesos industriales para su obtención. La historia y tales procesos de producción se expodrán en el capítulo 2.

1.1.1 PROPIEDADES FISICAS.

Como ya se mencionó las propiedades físicas y químicas para todos los isótopos son cualitativamente las mismas; sin embargo, hay muy pequeñas diferencias entre éstas. Las diferencias físicas y químicas entre los isótopos del hidrógeno son mayores que las diferencias entre las propiedades de los isótopos de los otros elementos, debido a su relativamente grande diferencia en masa (H:D:T :: 1:2:3).

Los tres isótopos presentan isomerismo nuclear, sin embargo el spin del deuterón es 1, en comparación de 1/2 para el hidrógeno y el tritio, esto tienen como consecuencia, que a diferencia con el hidrógeno la forma orto sea más estable que la forma para a bajas temperaturas, y a temperatura normal la relación de la forma orto a la para es de 2:1, siendo para el hidrógeno de 3:1. Para ilustrar el efecto isotópico de la diferencia de masas, a continuación se

presentan las propiedades físicas y químicas del hidrógeno y del deuterio elementales.

Las presiones de vapor del hidrógeno, deuterio y tritio a la temperatura crítica, a la correspondiente al punto triple y a otras temperaturas, se enlistan en la tabla 1.1. Estos datos experimentales corresponden a diversas publicaciones⁽²⁻⁸⁾, y se presentan para los estados de equilibrio y normal. El estado de equilibrio para estas sustancias es la temperatura de ebullición normal del hidrógeno, 20.39 K en la cual existen las formas orto y para. El estado normal, es en el cual permanece constante la composición orto-para y ocurre alrededor de 200 K.

Brickwedde y colaboradores⁽⁹⁾ han tabulado datos termodinámicos, incluyendo valores para la entropía, entalpía, energía libre y calor específico. Algunas propiedades físicas del H₂ y D₂ líquidos se presentan en la tabla 1.2.

1.1.2 PROPIEDADES COMPARATIVAS DEL AGUA LIGERA Y PESADA.

Una selección de propiedades físicas y termodinámicas del agua ligera y pesada se presentan en la tabla 1.3, de tal forma que se facilite su comparación.

1.1.3 ESTRUCTURA.

Arnett y McKelvey⁽¹¹⁾ concluyeron que tanto el agua ligera como la pesada a temperatura ambiente, son altamente estructuradas (extensivas uniones de hidrógeno), pero que el agua pesada lo es en mayor grado. Lo anterior se refleja en una mayor temperatura para la máxima densidad, un mayor punto de ebullición y generalmente menor solubilidad de las sales inorgánicas a temperatura ambiente. La viscosidad del agua pesada es cerca del 25% mayor que la del agua⁽¹²⁾. Sin embargo, los últimos estudios realizados han comprobado que el agua pesada puede ser más o menos estructurada que el óxido de protio, dependiendo de la temperatura.

Tabla 1.1 Prestiones de vapor, puntos triples y puntos críticos de los isótopos del Hidrógeno. (Ref. 3)

Molécula ^a	e-H ₂	n-H ₂	HD	HT	e-D ₂	n-D ₂	DT	n-T ₂
Punto triple	13.81	12.96	16.00	17.02	18.00	18.72	21.74	20.62
Presión de Vap.	7.04	7.20	12.27	14.50	17.12	17.14	19.42	21.00
Temperatura.	Presión de Vapor							
20.0	92.22	90.24	51.02	22.50	29.66	29.41	21.00	
22.5	105.1	102.1	112.2	29.49	71.82	71.17	56.46	44.80
25.0	127.6	124.6	214.4	177.6	147.2	145.8	120.8	100.0
27.5	154.1	151.1	370.0	215.4	268.0	265.2	227.1	194.1
30.0	189.6	188.5	592.7	515.6	442.6	442.7	388.4	329.9
32.5	229.2	228.4	892.5	792.1	700.6	694.9	619.0	548.5
35.0	280.7	280.4	1264.	1045.	1045.	1030.	925.2	848.1
Punto crítico	32.99	32.24	33.91	37.12	38.26	38.25	39.42	40.44
Presión de Vap.	1294.	1292	1484.	1571.	1650.	1645.	1772.	1850.

^a Moléculas elementales e híbridas.
Temperaturas en K, y Presiones en Kpa.

Tabla 1.2 Algunas propiedades físicas del H₂ y del D₂ líquidos, a 20.4 K. (Ref. 3)

Propiedad	Equilibrio H ₂ (0.21M o-H ₂) [†]	Equilibrio D ₂ (97.8M o-D ₂) [†]
Densidad, g/l	70	169
Viscosidad, mPa*s(cP)	1.4 x 10 ⁻²	4.0 x 10 ⁻²
Tensión superficial, dN/cm	2.1	3.7
Conductividad térmica, W/(cm K)	11.6	12.6
Constante dieléctrica	1.22	1.27
Propiedad	Equilibrio n-H ₂ (75M o-H ₂) [‡]	Equilibrio n-D ₂ (67M o-D ₂) [‡]
Volumen molar a 20 K, ml	28.3	23.5
Calor de vaporización, J/mol	904	1,226
Calor de fusión, J/mol	117	197

TABLA 1.3 Propiedades físicas comparativas del agua ligera y pesada. (Ref. 19).

PROPIEDAD	H ₂ O	D ₂ O
Peso molecular escala ¹² C	18.015	20.028
Punto de congelación, T _m , °C	0.0	3.81
Punto triple, T _r , °C	0.01	3.82
Temperatura a densidad máxima, °C	3.98	11.28
Punto normal de ebullición, °C	100.0	101.42
Constantes críticas		
temperatura °C	374.1	371.1
presión, MPa	22.12	21.08
volumen, cm ³ /mol	55.8	55.0
Densidad a 25 °C, g/cm ³	0.99701	1.1044
ΔH de fusión a T _m kJ/mol	6.008	6.329
ΔS de fusión a T _m J/K	22.0	22.6
ΔH de vap. a 3.82 °C kJ/mol	44.77	46.48
ΔE de vap. a 3.82 °C kJ/mol	42.47	44.18
ΔS de vap. a 3.82 °C J/K	161.02	167.8
ΔH de subl. a T _r kJ/mol	50.92	52.84
ΔE de subl. a T _r kJ/mol	48.66	50.54
ΔS de subl. a T _r J/K	186.4	190.7
ΔH ^o de vap. a 25 °C kJ/mol	44.02	45.39
ΔG ^o de vap. a 25 °C kJ/mol	8.62	8.95
ΔS ^o de vap. a 25 °C J/K	118.8	122.25
ΔE ^o de vap. a 25 °C kJ/mol	41.55	42.93
(ΔH _f ^o) ₂₉₈ (líquido) kJ/mol	-285.0	-294.6
ΔG ^o ₂₉₈ (líquido) kJ/mol	-237.2	-249.5
S ^o ₂₉₈ (líquido) J/K	70.08	76.11

TABLA 1.3 (continuación).

$(\Delta H_f^\circ)_{298}$ (gas) kJ/mol	-241.8	-240.2
$(\Delta B_f^\circ)_{298}$ (gas) kJ/mol	-228.6	-226.6
S°_{298} (gas) J/K	188.8	198.3
$H^\circ_{298} - H^\circ_0$ (gas) kJ/mol	0.008	0.064
C_p (líquido a 25°C) J/(mol K)	75.27	84.35
C_v (líquido a 25°C) J/(mol K)	74.48	83.7
Presión de vapor (líquido, a 25°C) kPa	3.166	2.724
Volumenes molares cm^3/mol		
sólido a T_m	19.05	19.070
líquido a T_m	18.018	18.118
líquido a $T_{\text{max densidad}}$	18.016	18.110
líquido a 25°C	18.050	18.134
Coefficientes de expansión térmica $^\circ\text{C}^{-1}$		
sólido a T_m	1.39E-4	1.36E-4
líquido a T_m	-5.0E-5	3.2E-5
líquido a 25°C	26.2E-5	21.8E-5
Longitud del enlace hidrógeno nm	0.2765	0.2760
Momento dipolar D		
benceno a 25°C	1.76	1.78
vapor a 100-200°C	1.84	1.84
Constante dieléctrica a 25°C	78.304	77.037
Viscosidad a 25°C cP	0.8903	1.107
Tensión superficial a 25°C dina/cm	71.97	71.93
Constante de ionización a 25°C	1.01E-14	1.11E-15
Calor de ionización a 25°C kJ/mol	56.27	60.33

1.1.4 EQUILIBRIO IONICO.

La constante de equilibrio iónico del agua pesada a 25°C es 1.11×10^{-15} comparado con el valor de 1.01×10^{-14} para el agua, difieren en un orden de magnitud. Conington y colaboradores⁽¹³⁾ relacionaron el pD con el pH en la amplitud de 2-9 según la relación $pD = pH + 0.41$, midiendo con un electrodo de vidrio estandarizado en agua. Para muchos fenómenos fuertemente dependientes de la actividad del ión hidrógeno, la diferencia entre el pH y el pD tiene un gran efecto en la interpretación de los resultados experimentales.

1.1.5 EL DEUTERIO COMO MODERADOR DE NEUTRONES.

El deuterio tiene muy deseables propiedades como moderador de neutrones, ya que un buen moderador es una substancia la cual presenta en promedio, una considerable disminución de la energía producida por colisiones neutrónicas (el logaritmo de la disminución de energía ξ es grande); además, su probabilidad de una interacción de dispersión es también grande (la sección transversal de dispersión macroscópica Σ_s es grande) y finalmente su sección transversal de absorción macroscópica Σ_a es baja. Estos factores se combinan totalmente en el término llamado relación de moderación, que es la relación del poder retardante del material a sus características de absorción neutrónica, como se ilustra en la tabla 1.4. El agua pesada tiene en mucho, mayor razón de moderación que cualesquier otro material usado como moderador.

1.1.6 EFECTOS CINETICOS DEL DEUTERIO.

La principal diferencia en la conducta química del hidrógeno y del deuterio deriva de la mayor estabilidad del enlace químico formado por el deuterio. Así, el enlace C-D es menos reactivo que el enlace C-H, una mayor cantidad de energía es requerida para activar el enlace C-D en una reacción y generalmente es más lenta que la reacción de

ruptura del enlace C-H. El más importante factor que contribuye a la diferencia en las energías de enlace es la baja energía vibracional en el punto cero (1.2-1.5 kcal/mol) para los enlaces D. Los efectos cinéticos del isótopo son particularmente importantes en la evaluación de los mecanismos de reacción de sustancias hidrogenadas.

TABLA 1.4 Moderadores de neutrones. (Ref. 19)

Moderador	Poder de moderación $(\xi \times D_0) \text{ cm}^{-1}$	Sección transversal de absorción macroscópica $\Sigma_a \text{ cm}^{-1}$	Razón de moderación $(\xi \Sigma_s / \Sigma_a)$
Agua	1.28	2.2E-2	58
D ₂ O	0.48	8.5E-6	21000
Helio	1E-5	2.2E-7	45
Berilio	0.16	1.2E-3	130
Grafito	0.003	3.2E-4	200

1.1.7 EFECTOS BIOLÓGICOS DEL DEUTERIO.

La sustitución de más de una tercera parte del hidrógeno por deuterio en los fluidos de los mamíferos, o dos terceras partes en las plantas de gran tamaño tienen consecuencias fatales. También se ha observado que bajos niveles de deuterio en este tipo de plantas hace disminuir su crecimiento. En ratones, un bajo nivel de deuterio causa esterilidad y en altas concentraciones se presentan disturbios neuronales, pequeños tumores musculares, y una tendencia a convulsiones. Thompson encontró además, alteraciones en las funciones renales, anemia, disturbios en el metabolismo de los carbohidratos, en el sistema nervioso central y en las funciones suprarrenales⁽¹⁴⁻¹⁵⁾. En perros sujetos a una dieta deuterada, se encontró una disminución en la hemoglobina, globulos rojos, y colesterol⁽¹⁶⁾. El intenso

reemplazo del hidrógeno por deuterio en organismos vivos no es siempre adverso, ya que se ha encontrado un buen crecimiento en numerosas algas verdes y en las azul-verdosas hasta con un 95% del hidrógeno reemplazado por el deuterio. Estos organismos totalmente deuterados pueden usarse para alimentar con nutrientes deuterados a otros organismos en estudio.

1.2 DEFINICIONES Y LEYES FUNDAMENTALES.

1.2.1 CONDUCCION ELECTRICA Y IÓNICA.

Dos casos fundamentales pueden distinguirse en el flujo de la corriente eléctrica a través de la materia: la metálica o eléctrica y la electrolítica o iónica. La primera ocurre predominantemente en metales sólidos, líquidos, y en compuestos intermedios y además en sustancias caracterizadas por un brillo metálico, por ejemplo el grafito, numerosos óxidos metálicos, sulfitos y carburos. La conducción iónica se presenta en sales fundidas o disueltas, en ácidos o bases, en coloides, hidróxidos, sulfatos, gases ionizados, etc. Hay numerosos casos intermedios en los cuales la conducción metálica y electrolítica son simultáneamente observadas; como en los casos de depositación metálica en sales fundidas o en solución. El primer caso se tiene por ejemplo en la electrólisis de las sales de metales alcalinos y alcalinotérreos fundidos y el segundo en la electrólisis acuosa de metales que son estables en presencia del agua como las sales de cobre, mercurio, etc.

La conductancia metálica es usualmente mayor en magnitud que la electrolítica, con base en la comparación entre los dos mejores conductores de cada clase, los cuales son la plata y el nitrato de plata. Los conductores metálicos y electrolíticos pueden también distinguirse por la dependencia de su conductancia con la temperatura. En los conductores metálicos la conductancia se incrementa con una disminución en la temperatura y llega a ser infinita al cero absoluto

(superconductores), mientras que en el caso de la conductancia electrolítica, aumenta con la temperatura.

La conducción metálica se debe a la presencia de electrones libres, mientras que la conducción electrolítica a la de los iones, es decir, a átomos o radicales cargados eléctricamente. Las diferentes características en la conducta de la materia cuando se le hace formar parte de un circuito eléctrico, básicamente del tipo de enlaces químicos existentes en la substancia. La conducción electrolítica es usualmente reconocible por la propiedad asociada de un incremento de las conducciones calorífica y eléctrica, con la temperatura y ópticamente por la alta absorción de la luz y poder reflectivo, así como por un alto número de coordinación.

1.2.2 ELECTRÓLISIS.

La electrólisis se refiere a las reacciones químicas de oxidación-reducción que tienen lugar en substancias disueltas o fundidas, cuando a través de ellas pasa una corriente eléctrica.

En toda reacción electrolítica, los electrones tienden a moverse cuando un flujo de corriente directa pasa a través de un electrodo conductor, que por tanto se carga más negativamente que el otro electrodo de la celda; este último es por lo tanto positivo con respecto al primero.

La electrólisis se produce, si los protones formados dentro del electrolito son aceptados en el electrodo negativo (cátodo), en una semireacción de reducción. Simultáneamente, hay una donación de electrones al electrodo positivo (ánodo), en una semireacción de oxidación. La presión iónica es el factor primario que determina si la electrólisis se produce, es decir, si el voltaje con el cual los electrones "bombardean" la celda, es suficiente. Dentro de la celda electrolítica, el movimiento de los iones entre el cátodo y el ánodo, cierra el circuito eléctrico.

1.2.3 LEYES DE FARADAY.

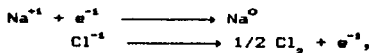
El científico inglés Michael Faraday, descubrió las relaciones cuantitativas entre la cantidad de corriente y la cantidad de cambio químico que se produce durante una electrólisis, las cuales se expresan por las siguientes dos leyes:

PRIMERA LEY DE FARADAY.

"La cantidad de cambio químico que se produce en una electrólisis, es directamente proporcional a la cantidad de electricidad que pasa a través de la celda electrolytica".

La cantidad de electricidad (Q) que se utiliza en una electrólisis, se da en coulombios; sin embargo no se mide directamente, sino que se calcula del flujo eléctrico o intensidad de la corriente que se utilizó y de su duración. Si I representa dicha intensidad y t el tiempo de flujo, se tiene que $Q=I(t)$. Esto indica que el producto de los amperes por los segundos da coulombios, ya que un coulombio es un amper-segundo.

Si se hace fluir suficiente corriente a través del cloruro de sodio fundido, durante un lapso de tiempo que permita la formación de un mol de sodio en el cátodo y medio mol de gas cloro simultáneamente en el ánodo, según las siguientes reacciones:



se requieren 96,500 coulombios. Así es que 96,500 coulombios es la cantidad de electricidad necesaria para liberar un equivalente gramo de sodio. A esta cantidad de electricidad se le llama Faraday, y se le representa por F .

SEGUNDA LEY DE FARADAY.

El concepto de peso equivalente electroquímico fue propuesto por Faraday como resultado de sus estudios cuantitativos de reacciones electroquímicas. Sus estudios los resumió en la segunda ley:

"Para una cantidad dada de electricidad, los pesos de los elementos liberados electrolíticamente son proporcionales a sus pesos químicos equivalentes".

Por ejemplo:

Una corriente de 3 amperes circulando durante 10.0 horas a través de una solución concentrada de cloruro cúprico, depositará en el cátodo 35.53 g de cobre y desprenderá en el ánodo 39.72 g de cloro. Esto se calcula multiplicando en cada caso la cantidad de corriente en faradays por el valor del equivalente químico que corresponda:

cantidad de corriente = $(3 \times 10 \times 3,600/96,500) = 1.1191 F$

cobre depositado = $1.1191 \times 31.75 = 35.53 g$

cloro desprendido = $1.1191 \times 35.55 = 39.72 g$

CAPITULO 2.

PROCESOS PARA LA PRODUCCION DE AGUA PESADA.

Cientos de métodos han sido propuestos para la producción de agua pesada, pero sólo unos cuantos son realmente prometedores. En esta sección se describirán los principales, así como sus desventajas. Los procesos para la obtención del agua pesada que a continuación se describirán son: la destilación del agua a presión reducida, la destilación del hidrógeno, el intercambio isotópico en diferentes modalidades, la separación laser y las combinaciones que se puedan hacer entre ellos.

El proceso electrolítico para la obtención del agua pesada será descrito con mayor detalle en el capítulo siguiente, ya que es el tema sobre el cual versa este trabajo.

2.1 HISTORIA.

La primera planta para la producción industrial de agua pesada fue construida en Noruega en 1934 la cual tenía como proceso de producción la electrólisis del agua, actualmente esta sigue operando pero con un proceso modificado. Durante la Segunda Guerra Mundial, tres plantas de destilación de agua a presión reducida fueron construidas en los Estados Unidos, y una más en Trail, Canadá la cual combinaba el proceso de electrólisis con el intercambio isotópico hidrógeno-agua. Las plantas de destilación fueron operadas únicamente por dos años, mientras que la planta de Trail operó hasta 1956. Un renovado interés en la producción de agua pesada en los Estados Unidos durante la década de los

50's llevó a la construcción de dos nuevas plantas en Dana y Savannah River, las cuales utilizaban el proceso de intercambio isotópico ácido sulfhídrico-agua. La planta de Dana operó de 1952 a 1958 dejando la planta de Savannah River como la principal productora en el Mundo Occidental. La planta de Savannah River fue progresivamente reducida por el cierre de secciones, hasta que finalmente en 1981 fue cerrada totalmente.

De los años cincuenta hasta la actualidad, algunas pequeñas plantas piloto han sido construidas utilizando varios procesos y operado en cortos periodos, en Alemania Federal, Suecia, y la India. Una planta de destilación de Hidrógeno fue construida en la ex Unión Soviética, y en la República Popular de China una más que operaba con el proceso de intercambio isotópico H_2S-H_2O y de las cuales pocos detalles son conocidos.

Durante los años setenta comenzó la producción en gran escala en Canadá y en pocos años, las plantas de Bruce, Port Hawkesbury y Glace Bay significaban más del 90% de la capacidad instalada en el Mundo Occidental. Estas plantas usan el proceso de intercambio isotópico H_2S-H_2O , que fue primeramente empleado en Dana y Savannah River, y el cual constituye actualmente el proceso más importante para la producción de agua pesada en el mundo a partir del agua natural.

2.1.1 PRODUCCIÓN MUNDIAL DE AGUA PESADA.

Fuera de Canadá los principales productores de agua pesada son Noruega y la India y posiblemente la República Popular de China y la ex Unión Soviética. Anteriormente existieron plantas en operación en Francia, Alemania, Suecia y EUA pero ninguna de éstas está actualmente en operación, debido principalmente a la falta de demanda, pues los reactores de uranio ligeramente enriquecido y que usan como moderador agua ligera fueron los que han tenido mayor éxito

comercial. Nuevas plantas están entrando en operación en la India, Argentina y Rumania, por presiones políticas, pues estos países las requieren para sus reactores de uranio natural.

Las tablas 2.1 y 2.2 muestran los procesos usados en las diversas plantas reportadas, así como su capacidad.

2.2 PROCESOS DE PRODUCCIÓN DE AGUA PESADA.

En esta sección se describirán brevemente los más importantes procesos que se han usado para obtener agua pesada, así como aquellos que se utilizan actualmente y los que tienen un futuro prometedor.

Antes de considerar individualmente los distintos procesos para la obtención de agua pesada, es importante observar la naturaleza general del problema de separar al deuterio del hidrógeno, el cual deriva del bajo contenido de deuterio en todas las fuentes potencialmente importantes.

Este muy bajo valor de la relación deuterio a hidrógeno que es cercano a 1:6,666, es el principal factor responsable del alto costo del agua pesada; ya que es necesario alimentar como mínimo 8,000 moles de agua para obtener una mol de agua pesada para casi todos los procesos, y para el proceso GS la relación de alimentación a producto es cercano a 40,000 : 1.

El agua pesada de grado reactor tiene un 99.75% mol de D_2O , así que la razón total de concentración de alimentación a producto es de alrededor de 6,650, partiendo de agua de composición isotópica natural de 0.015%. Esto significa que son necesarios numerosos elementos de separación en serie para pasar del agua natural a agua pesada de grado reactor, de acuerdo con el factor de separación de los procesos involucrados.

TABLA 2.1 PLANTAS EN OPERACION PARA LA PRODUCCION DE AGUA PESADA

PAIS	INICIO	CAPACIDAD*	PROCESO
CANADA			
Port Mavkenbury ⁽¹⁾ (AECL)	1970	400	OS + DV ⁽⁵⁾
Bruce NWP-A (Ontario Hydro)	1973	800	OS + DV
Glace Bay ⁽²⁾ (AECL)	1976	14	OS + DV
Bruce NWP-B (Ontario Hydro)	1979	800	OS + DV
INDIA			
Mangal (DAE)	1962	14	Electrólisis + Destilación de hidrógeno
Baroda (Gujarat Fertilizers)	1981 ⁽³⁾	67	Amoniaco-hidrógeno monotérmico + destilación de amoniaco
Tulicorin (Southern Petro-Chemical Industries)	1981	71	Amoniaco-hidrógeno monotérmico + destilación de amoniaco
Talcher (Fertilizer Corporation of India)	1982	63	Amoniaco-hidrógeno bitérmico + amoniaco-agua + DV
Kala (DAE)	1982 ⁽⁴⁾	100	OS + DV
NORUEGA			
Bjukan (Norsk Hydro)	1984	12	Electrólisis + intercambio H_2 - H_2O (V) + DV

NOTAS:

* Mg D₂O/a = megagramos de D₂O/año

(1) Comprada y operada por Canadian General Electric Co. hasta 1975.

(2) Reconstruida de la planta original.

(3) Primera puesta en operación en 1977 pero paralizada por fuego.

(4) No confirmado

(5) Intercambio isotópico H_2 - H_2O (OS) con enriquecimiento final por destilación de agua (DV).

TABLA 2.2 PROCESOS USADOS PARA LA PRODUCCION DE AGUA PESADA

PROCESOS	PLANTAS	ESTADO
Destilación de agua (DV)	Morganlown, W. Va. Childersburg, Ala. Dana, Ind. (E. U. A.)	Operadas de 1942 a 45
Electrólisis.	Rjukan & Glomfjord (Noruega)	En operación
	Nangal, India	En operación
	Trall, E. C., Canadá	Operada de 1944 a 56
	Domat Ems, Suiza	Operada de 1960 a 67
Intercambio isotópico H_2O-H_2	R. P. de China	Desconocido
	Dana, Ind. (EUA)	Operada de 1952 a 58
	Savannah River, (EUA)	Operada de 1952 a 61
	Port Hawkesbury, N. E.	En operación
	Glace Bay, N. E. (Can.)	En operación
Intercambio isotópico NH_3-N_2	Bruce A.S., Ont. (Canadá)	En operación
	Kota, India	Comisionada
Destilación de hidrógeno	Domat Ems, Suiza	Operada de 1960 a 67
	Hoechst, Alemania	Operada de 1959 a 60
	Toulouse, Francia	Operada de 1958 a 60
	Nangal, India	En operación
	Unión Soviética	Desconocido
Intercambio monotérmico NH_3-N_2	Mazingarbe, Francia	Operada de 1962 a 72
	Baroda, India	En operación
	Tulicorin, India	En operación
Intercambio bitérmico NH_3-N_2	Talcher, India	Comisionada
Intercambio hidrógeno-vapor	Trall, E. C., Canadá	Operada de 1944 a 56
	Rjukan, Noruega	En operación

La combinación de los grandes flujos de alimentación y los numerosos elementos de separación, ocasionan que las plantas de agua pesada sean muy grandes en relación a otras plantas químicas. Por lo tanto estas instalaciones son intensivas en capital; un ejemplo de lo anterior es la planta de agua pesada en Glace Bay, Canadá (planta que opera con los procesos GS y de destilación a presión reducida del agua parcialmente concentrada, y una producción de 400 Mg/a¹). Las torres de la primera etapa del proceso GS bitérmico tiene siete metros de diámetro y sesenta metros de altura (2,694 m³). El agua de alimentación se lleva a seis de estas torres en paralelo con un flujo total cercano a 40,000 m³/d.

La combinación de una alimentación diluida y una alta razón total de concentración hace que los procesos en cascada tengan muy importantes ventajas. Comparando un típico proceso GS para obtener un producto con 20% de D₂O de una, dos y tres etapas tenemos la siguientes diferencias: en el arreglo de dos etapas, se obtiene en la primera etapa un producto con 10% de D₂O. En el proceso con tres etapas, se tiene para la primera un producto con 4% de D₂O y en la segunda etapa se alcanza un 10% de D₂O. Los volúmenes relativos de las torres muestran un 30% de reducción para el proceso de dos etapas y un 10% adicional para el proceso de tres etapas. Las diferencias con respecto a los inventarios de agua pesada son aún más dramáticos. En el proceso de una sola etapa el inventario es tomado como la capacidad anual de la planta, para el caso de dos etapas este es reducido a 0.12 y para el de tres etapas a 0.05. El agregar más etapas no es conveniente, ya que cada etapa adiciona equipo extra e incrementa la complejidad de la instalación.

En todos los casos la primera etapa domina el costo de la planta. Así que, cuando se comparan diversos procesos, es generalmente la primera la única necesaria a considerar.

¹ Mg/a = megagramo/año = tonelada métrica/año.

Uno de los parámetros más importantes para definir si es atractivo o no un proceso es el factor de separación, que se define como

$$\alpha = \frac{(D/A)_A}{(D/A)_B}$$

donde A y B son las corrientes enriquecida y empobrecida respectivamente para una separación de dos fases en equilibrio físico, o dos compuestos en equilibrio químico.

El factor de separación es frecuentemente el primer parámetro a determinar en un estudio de un nuevo proceso de separación isotópica, como en este caso la de deuterio. La amplitud de este factor va desde 1.0 cuando no hay separación hasta 7,000 para el proceso laser.

2.2.1 DESTILACIÓN DE AGUA A PRESIÓN REDUCIDA.

La destilación del agua a presión reducida fue usada muy brevemente como un método primario de producción en los E.U.A durante la Segunda Guerra Mundial, cuando los costos no ocupaban un primer plano. Actualmente los costos de implementación y de requerimientos energéticos son muy altos debido al bajo factor de separación del proceso (cercano a 1.035 a 80°C), sin embargo el proceso es atractivo y utilizable cuando el agua ha alcanzado una concentración mayor al 10% de D₂O; es por ello que este método se utiliza como proceso final de enriquecimiento, precedido por el proceso GS. La destilación del agua a presión reducida se logró por los grandes avances alcanzados en el diseño de los empaques de alta eficiencia, los cuales presentan una mayor superficie de contacto, una baja caída de presión, que es indispensable para operar al vacío y obtener grandes ahorros energéticos. Por otra parte el uso de las grandes cantidades de calor desechado en centrales nucleares y considerando que no existen costos de adquisición, es la base a considerar para re-examinar la destilación de agua a presión reducida

como un proceso primario de concentración.⁽²⁴⁾ Pero aún reduciendo el costo en energéticos, los costos de la instalación siguen siendo altos para ser competitivos.

2.2.2. DESTILACION DE HIDROGENO.

Este proceso resulta atractivo debido a que su factor de separación es relativamente alto (1.5 a 23 K), pero ha sido desechado comercialmente por los altos costos de purificación y licuefacción del hidrógeno. Este método ha sido usado por pequeñas plantas piloto en Francia, República Federal de Alemania, la Unión Soviética, y Suiza, en donde se usaba hidrógeno electrolítico o gas de síntesis. La única planta operada actualmente es la de Nangal, India donde la destilación de hidrógeno es utilizada como paso primario de enriquecimiento. Para una producción a gran escala, el proceso requeriría de una fuente de hidrógeno puro y frío, la cual pudiera ser disponible si el hidrógeno llega a ser un combustible de gran demanda. La destilación de hidrógeno, no es competitiva con procesos como el intercambio isotópico H_2-NH_3 , donde su alimentación es gas de síntesis debido a la complicación de remover al nitrógeno, para obtener hidrógeno puro. Algunas futuras aplicaciones de la destilación de hidrógeno pueden únicamente ser económicas si los costos de producción y licuefacción del hidrógeno se pudieran cargar a otros procesos, como en Nangal India donde estos costos son en parte cargados a la planta de producción de fertilizantes⁽²⁰⁾.

2.2.3 ELECTROLISIS DE AGUA.

La electrólisis del agua tiene dos grandes ventajas como proceso de producción de agua pesada: el factor de separación es el más alto que se conoce (con excepción de la separación laser), y el hidrógeno producido es de muy alta pureza y lo hace manejable como alimentación directa a otros procesos como el combinado con el intercambio catalítico (CECE) o la

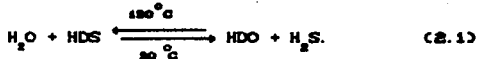
destilación del hidrógeno. La electrólisis del agua, como método primario de concentración, no es económico a menos que parte de los gastos energéticos fueran cargados al usuario final del hidrógeno. Este es el caso de Noruega y de la India donde el hidrógeno es usado para la producción de amoniaco, dado que en la mayoría de las ocasiones es más caro obtenerlo del gas de síntesis. La electrólisis es también usada como un método de reconcentración del deuterio contenido en el agua pesada, particularmente donde su alimentación contiene más del 50% de D₂O. Este proceso se tocará con mayor detalle en el siguiente capítulo.

2.2.4 INTERCAMBIO ISOTÓPICO ÁCIDO SULFHDRIICO - AGUA. PROCESO GS.

Este proceso ha sido descrito minuciosamente por varios autores ^(24,22) y es hoy en día el de mayor uso, el cual llegó a sus últimas etapas de desarrollo en Canadá. Las únicas modificaciones que podrían hacersele son probablemente las asociadas con la eficiencia del contactor, lo cual traería pequeños beneficios en la economía energética del proceso. Numerosas variaciones al proceso han sido usadas o sugeridas, las cuales perfeccionarían el sistema a expensas de un incremento en la complejidad de su control. El proceso GS es altamente atractivo debido a los muchos años de experiencia obtenida en Canadá y los EUA, que garantizan un fácil acceso al "Know-how". Las principales desventajas del proceso GS es que no es económico en unidades de tamaño pequeño, por la satisfacción de las cada vez más estrictas limitaciones ambientales y de que es inoperable en climas tropicales, por los altos costos que implica el agua de enfriamiento.

El proceso GS es el modelo a seguir de los procesos de intercambio químico. El deuterio es transferido de la

molécula del agua a la molécula del ácido sulfhídrico y viceversa, según la reacción:



El factor de separación es muy cercano a la constante de equilibrio para la anterior reacción. A 30°C $\alpha=2.33$ y a 130°C $\alpha=1.02$, esta diferencia es la base del proceso de concentración isotópica bitérmica. El diagrama de este proceso se muestra en la figura 2.6.

2.2.5. INTERCAMBIO ISOTÓPICO MONOTÉRMICO NH₃-H₂.

La planta de Mazingarbe en Francia fue la primera en usar este proceso donde el deuterio es extraído del gas de síntesis por el contacto con amoníaco líquido en presencia de un catalizador (ver Fig. 2.1). Un mayor enriquecimiento se realiza por el intercambio amoníaco-hidrógeno a baja temperatura con un reflujo proveniente del cracking² de amoníaco a hidrógeno y nitrógeno. El proceso puede extraer arriba del 80% del deuterio presente en el gas de síntesis alimentado, pero la producción de agua pesada en este proceso se ve afectada directamente por el tamaño de la planta de amoníaco asociada a esta. La planta de Mazingarbe reportó buen funcionamiento durante su tiempo de vida, mientras que el funcionamiento en las plantas similares de Baroda y Tuticorin ha sido decepcionante⁽²³⁾. La operación del proceso de intercambio NH₃-H₂ sin su incorporación a un complejo de plantas químicas podría demostrarse en Arroyito, Argentina donde la alimentación es introducida mediante agua de concentración natural en equilibrio con vapor de amoníaco depletado (ver Fig. 2.2). Este paso podría permitir la construcción de plantas de intercambio monotérmico amoníaco-hidrógeno, de cualquier tamaño deseado.

² Descomposición térmica.

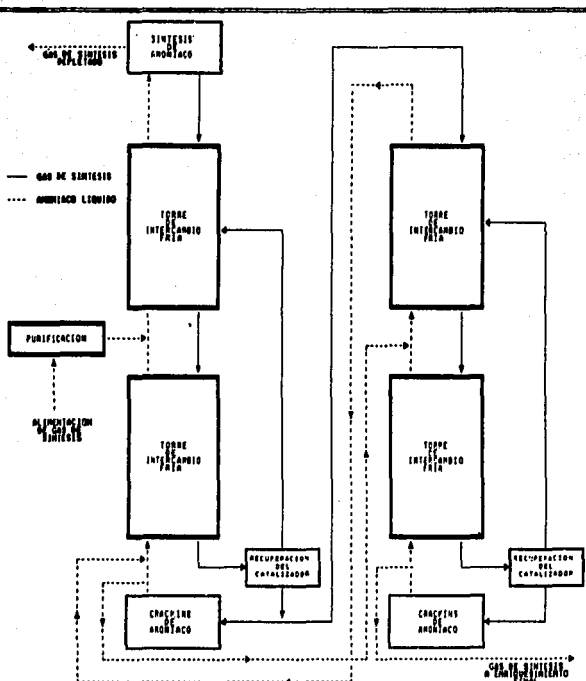


FIGURA 2.1 PROCESO DE INTERCAMBIO AMONIACO HIDROGENO NO TERMICO COMO SE USO EN BARODA Y TUTICORIN, INDIA

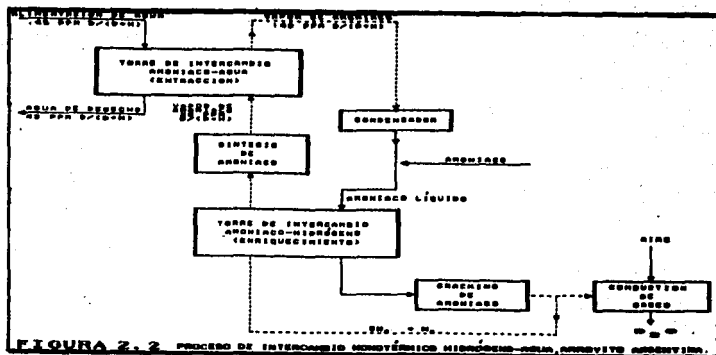
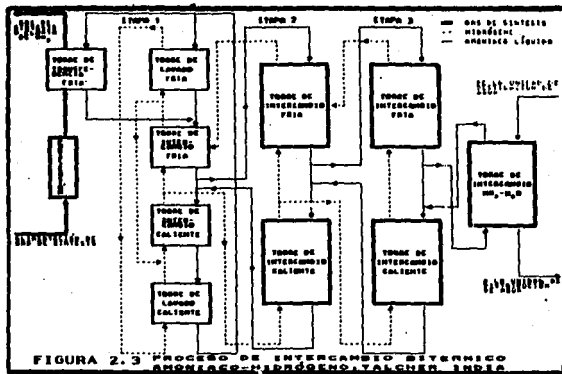


FIGURA 2.2 PROCESO DE INTERCAMBIO ISOTÓPICO AMONIACO-AGUA, AMONIACO ARGENTINO.

2.2.6. INTERCAMBIO ISOTÓPICO BITÉRMICO NH₃-H₂O.

La planta de Talcher en la India, diseñada por Unde, usa la misma reacción de intercambio químico que el proceso anterior, pero su diagrama de flujo es algo diferente (ver Fig. 2.3). El reflujo es ahora suministrado por el uso de una torre caliente adicionada a la existente torre fría, como en el proceso BS, esto sustituye la necesidad del cracking de amoniaco. Los internos de la torre de intercambio son convencionalmente de platos perforados, en contraste con los contactores venturi usados por Sulzer en el proceso monotérmico. Hasta ahora no han sido reportadas experiencias operativas de la planta de Talcher, y no se conoce como funciona en comparación con las plantas monotérmicas (20). El proceso bitérmico también puede adaptarse para incorporar un paso de alimentación de agua.



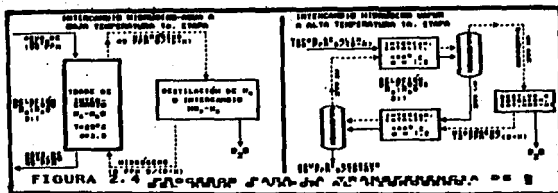
2.2.7. INTERCAMBIO ISOTÓPICO BITERMICO AMINA-HIDRÓGENO.

Cuando la Comisión de Energía Atómica de Canadá (AECL) completó sus estudios de la posible potencialidad de nuevos procesos para la producción de agua pesada en 1968, estos concluyeron que el intercambio isotópico amina-hidrógeno era el método más prometedor. Las principales ventajas visualizadas sobre el intercambio isotópico amoníaco-hidrógeno son: un mejor factor de separación, mayor velocidad de intercambio y menor presión de operación.⁽²²⁾ La planta piloto probada por la AECL mostraba que la eficiencia de los contactores convencionales era muy baja, pero mejor que para el intercambio amoníaco-hidrógeno, así que eran necesarios

grandes tiempos de contacto y relativamente altas caídas de presión en la torre fría. Un programa desarrollado en cooperación con Sulzer Brothers, se inició en 1974 y este resultó en una exitosa planta piloto para prueba del contactor venturi en el sistema amina-hidrógeno. Sulzer preparó un diseño detallado para incorporar una planta de intercambio amina-hidrógeno a una planta de amoniaco para ser construida en el oriente de Canadá. Este plan para construir una planta piloto coincidió con las mejoras en el funcionamiento de las plantas que operan con el proceso OS en Canadá, lo que ocasionó que los trabajos desarrollados para obtener un proceso alternativo se suspendieran debido a que implementar nuevas plantas traería un retraso en la velocidad del crecimiento del poder nuclear del Canadá, ya altamente desarrollado. Hasta el día de hoy no ha existido alguna oportunidad para reactivar este proyecto desde que fue paulatinamente cerrado en 1976.

2.2.8. INTERCAMBIO ISOTÓPICO HIDRÓGENO-AGUA.

Este proceso de intercambio ha sido siempre considerado como potencialmente atractivo por dos razones: un rápido intercambio de deuterio entre el agua y el hidrógeno lo cual podría facilitar el diseño de varios procesos basados en el hidrógeno (ver Fig. 2.4) y los factores de separación son lo bastante elevados para ser de un sistema bitérmico una posible alternativa para el proceso OS. Muchos intentos fueron hechos para encontrar un catalizador que trabajara en la interfase de contacto, sin verse "bloqueado" por el agua líquida. El fabuloso descubrimiento llegó en 1970, cuando W.H. Stevens⁽²⁵⁾ de la AECL inventó un catalizador de platino "hidrofóbico". Durante los siguientes años, el funcionamiento y las mejoras a este catalizador se realizaron, y muchas aplicaciones se han descubierto, tanto para la separación isotópica del hidrógeno, como para otros propósitos.



2.2.6.1. PROCESO DE INTERCAMBIO CATALÍTICO H_2-H_2O , COMBINADO CON ELECTRÓLISIS (PROCESO CECE).

Una de las primeras aplicaciones para el catalizador hidrofóbico fue el proceso CECE, donde una columna catalítica se usó para pre-enriquecer la alimentación a una celda electrolítica bipolar, por la transferencia del deuterio del hidrógeno al agua de entrada de alimentación a la celda (ver Fig. 2.5). Esta operación es análoga al intercambio hidrógeno-vapor usado en Trail y Rjukan. Una cascada de tres etapas puede producir agua pesada grado reactor con relativamente pocas unidades de transferencia en cada etapa. Si el costo de la producción del hidrógeno pudiera ser cargado a un usuario final, la diferencia en los costos de la producción de agua pesada resultarían menores que los de los otros procesos conocidos, debido a que los costos energéticos serían despreciables. Alternativamente la producción de hidrógeno electrolítico pudiese ser económicamente atractiva si el costo de la producción fuera parcialmente cubierto por la venta ^{de} agua pesada, como un subproducto.

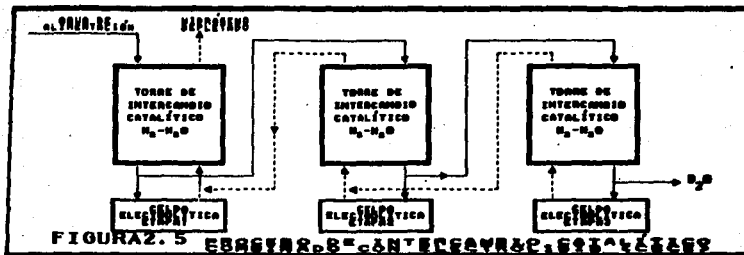
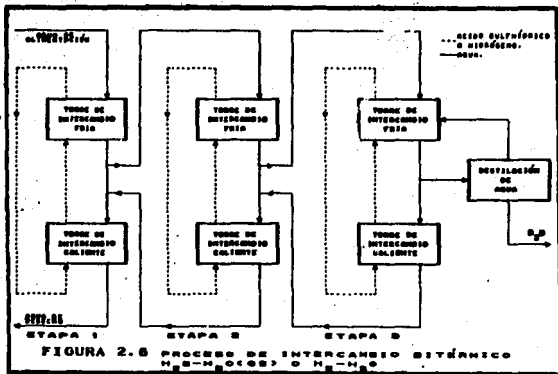


FIGURA 2.5 ESQUEMA DE CONCENTRACION DE D₂O

2.2.2.2 INTERCAMBIO BITERMICO HIDROGENO-AQUA.

El proceso CECE esta limitado a unidades relativamente pequeñas, (5 MW producen alrededor de 1Mg D_2O/a), a menos que la demanda para el hidrógeno electrolitico se incrementara drásticamente. En tal caso el proceso bitermico podria construirse de cualquier capacidad.

El diagrama de flujo se asemeja al proceso OS (ver Fig. 2.5), pero se requiere de un menor número de platos teóricos (o unidades de transferencia) debido a que son más favorables los valores de los factores de separación. Otra ventaja se tiene en que trata de un sistema menos corrosivo, con un mínimo de riesgos ambientales. Este proceso requiere del desarrollo del catalizador hidrofóbico que pudiera operar a temperaturas superiores a los $150^{\circ}C$ y a altas presiones, del orden de 500 kPa. Sin embargo, la velocidad de intercambio es afectada adversamente por la presión, y la optimización en el uso de la energía puede requerir de menores temperaturas en la torre caliente.



2.2.9. SEPARACIÓN ISOTÓPICA LASER (LIS).

La más reciente tecnología en la separación de isótopos es la laser, donde isótopos particulares de una sustancia, como en el caso del deuterio, pueden ser selectivamente excitados y reaccionar para formar un producto enriquecido. Los Laboratorios Nucleares de Chalk River (CRNL) de la AECL han demostrado que pequeñas cantidades de agua pesada se pueden producir por LIS en fluoroforno⁽²⁴⁾. Aunque el costo de la energía laser es muy alto, puede ser compensado por el muy grande factor de separación por etapa, el cual puede alcanzar valores hasta de 7,000.

muy grande factor de separación por etapa, el cual puede alcanzar valores hasta de 7,000.

Un factor de diseño clave para hacer comercialmente viable el proceso es el de aumentar el contenido de deuterio en el material inicial por una etapa de intercambio con agua o hidrógeno. Los trabajos de investigación y desarrollo continúan en la producción de agua pesada por LIS y además se ha diversificado este principio para cubrir el amplio campo de la separación isotópica.

2.3. COMPARACIÓN DE PROCESOS.

A la vez que el factor de separación es una propiedad clave para situar los atractivos económicos de los diversos procesos, el consumo de energía lo es igualmente importante. Una representación gráfica y conveniente que ilustra la influencia de estos parámetros se muestra en la Fig. 2.7. Esta gráfica tiene como ordenada $\log(\alpha-1)$ y como abscisas el equivalente térmico de energía en GJ/kg. Este equivalente térmico representa la suma del 40% de la energía mecánica más la energía térmica requerida. El proceso BB requiere de 30 GJ/kg lo cual es equivalente a cerca de cinco barriles de petróleo por kilogramo.

Los procesos en la región no económica de la Fig. 2.7 pueden tener un bajo factor de separación (cristalización de agua), o un alto consumo de energía (difusión de hidrógeno) o ambos (destilación de agua). La electrólisis se coloca con un alto factor de separación y un alto consumo energético, a menos que se le habilitara para la producción de hidrógeno.

El valor de α usado en la Fig. 2.7 para el factor de separación en los procesos de intercambio bitérmico, es el resultante de la combinación a dos temperaturas y el cual se calcula como el cociente del factor de separación de la columna fría entre el factor de separación de la columna caliente, α_c/α_h , para así poder evaluarlos con su α equivalente.

FIGURA 2.7
COMPARACIÓN ECONÓMICA
DE PROCESOS.



CAPITULO 3

EL PROCESO ELECTROLITICO PARA LA PRODUCCION DE AGUA PESADA

3.0 ELECTROLISIS DEL AGUA.

La producción de hidrógeno y oxígeno por electrólisis de agua ha sido practicada en escala industrial desde principios de este siglo. Algunos de los más importantes eventos en el desarrollo de la tecnología para la electrólisis del agua son expuestos en la tabla 3.1. El método electrolítico tiene algunas ventajas intrínsecas sobre otros métodos de producción de hidrógeno y oxígeno, como son: la alta pureza de los gases obtenidos y la facilidad con la cual se puede automatizar su equipo.

La economía de la producción de hidrógeno y oxígeno está determinada por el costo de la energía eléctrica, la cual varía de sitio a sitio¹. Actualmente para una producción a gran escala, el método electrolítico es únicamente económico en regiones donde la electricidad es barata. Sin embargo, existen situaciones especiales en las cuales se prefiere utilizar la electrólisis del agua.

En este capítulo se describirán los fundamentos básicos de la descomposición electrolítica del agua, así como las características de sus electrolizadores industriales, detallándose algunas unidades comerciales.

¹ La carga de un cilindro estándar de hidrógeno que contenga 4 m³ a 20°C y 205 mmHg, condiciones de la ciudad de México, se obtienen teóricamente con 27.6 KWH en una celda que opere a 2.7 volts

TABLA 3.1 SUCEOS IMPORTANTES EN EL DESARROLLO DE LA ELECTROLISIS DEL AGUA. (Ref. 18)

- 1800 Descomposición electrolítica del agua en hidrógeno y oxígeno. (Nicholson y Carlisle).
- 1808 Investigación de la electrólisis de agua en celdas a presión. (Latschinoff).
- 1902 Construcción de un pequeño electrolizador tipo filtro prensa. (Oerlikon).
- 1910 Diseño de la celda de Knowles (International Electrolytic).
- 1912 Primera instalación de una celda de Knowles (International Electrolytic)
- 1925 Diseño de la celda a presión. (Noegerath y Lavaczek).
- 1928 Diseño del electrolizador tipo filtro prensa a presión. (Zdansky).
- 1931 Diseño de la celda a presión. (Newitt y Sen).
- 1935 Diseño de la celda a presión. (Diez).
- 1937 Construcción de grandes electrolizadores tipo filtro prensa. (Oerlikon).
- 1948 Diseño del electrolizador de filtro prensa a presión (Zdasky-Lonza).
- 1951 Instalación del primer electrolizador tipo filtro prensa. (Lonza A. G.).
- 1955 Electrolizador a presión para submarinos. (Treadwell).
- 1962 Puesta en funcionamiento de un electrolizador a presión capaz de producir 4,700 m³/h de hidrógeno. (Lurgi).
- 1963 Electrolizador a presión para submarinos. (CJB).
- 1967 Primer electrolizador a presión de pequeño tamaño totalmente automatizado. (CJB).

3.1 LA DESCOMPOSICION ELECTROLITICA DEL AGUA.

El agua es descompuesta en sus elementos, cuando una corriente eléctrica directa se hace pasar a través de un par de electrodos sumergidos en un electrolito acuoso, los gases desprendidos se obtienen con una sensible pureza y consistentemente en una forma confiable. Se coloca una membrana semipermeable o diafragma para formar una cámara catódica y otra anódica y así prevenir la mezcla de los

gases. Los componentes esenciales de la celda electrolítica son los electrodos, el diafragma y el electrolito.

3.1.1 VOLTAJE DE LA CELDA.

El voltaje V , aplicado a través de los electrodos de una celda electrolítica está constituido por tres componentes. Estos son el voltaje de descomposición E_d , el sobre voltaje de los electrodos, E_o y las pérdidas óhmicas en el electrolito por efecto joule, el cual es el producto de la corriente de la celda I , y la resistencia eléctrica de la solución, R . Por tanto:

$$V = E_d + E_o + IR.$$

A 25°C y a una atmósfera de presión, el voltaje de descomposición del agua es 1.23 V. Para una operación isotérmica, los requisitos energéticos resultan en un voltaje equivalente de celda de 1.48 V, y además la energía absorbida en la producción del producto en su forma gaseosa. En la práctica se ha observado que no existe desprendimiento de los gases producidos, hasta que se aplican voltajes de 1.65-1.7 V. Las celdas comerciales operan en voltajes comprendidos desde 1.65 V hasta 2.6 V, como resultado del sobrevoltaje y las pérdidas óhmicas.

Los sobrevoltajes son de dos tipos: de activación y de concentración. Los sobrevoltajes de activación que resultan de la lentitud de la reacción en los electrodos, varían dependiendo del metal usado y sus condiciones superficiales. Estos son reducidos operando a altas temperaturas y en menor extensión, a presiones elevadas y se incrementan con la densidad de corriente del electrodo. La figura 3.1 muestra las relaciones entre el sobrevoltaje y la densidad de corriente para algunos metales comunmente usados como electrodos. Los sobrevoltajes de concentración aparecen como

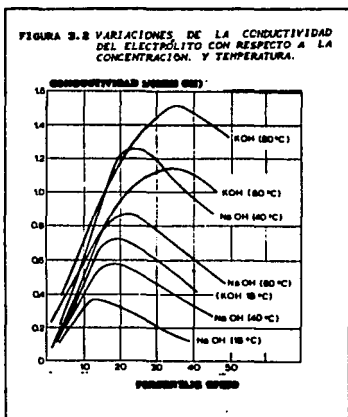
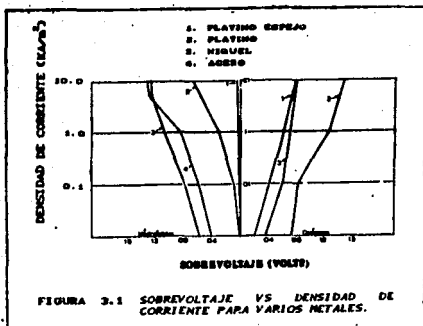
resultado de los cambios en la composición del electrolito en las capas cercanas a los electrodos. En estas capas los iones son liberados para formar átomos y moléculas de hidrógeno y oxígeno, y tienen que ser reemplazados por los iones de las capas adyacentes a través de una difusión. Las barreras energéticas resultan en un incremento del voltaje de celda. Estos efectos son minimizados por el uso de altas temperaturas y por la agitación del electrolito, a través de una circulación forzada o por el uso de una geometría de los electrodos favorable.

Las pérdidas óhmicas ocurren tanto en el electrolito como en el diafragma. El electrolito escogido es aquel que combina una máxima conductividad eléctrica con una mínima razón de ataque sobre los materiales de construcción. Para la electrólisis del agua, se utilizan soluciones de hidróxido de sodio o de potasio. La variación de conductividad de estos con respecto a la concentración y la temperatura, se muestra en la figura 3.2.

Durante la electrólisis, la solución cercana al cátodo se concentra en el electrolito y la próxima al ánodo se diluye, debido a la diferente movilidad de los iones presentes, reduciéndose este efecto por la agitación del electrolito. Operando a altas temperaturas se aumenta la conductividad eléctrica.

El espacio que se encuentra entre los electrodos, gap, se llena parcialmente con gases durante la electrólisis, lo cual incrementa la resistencia eléctrica. Para minimizar este efecto se puede emplear la agitación del electrolito, una favorable geometría de los electrodos y una operación a altas presiones.

Los materiales usados para el diafragma inmerso en el electrolito, deben tener una baja resistencia óhmica y



proporcionar una barrera efectiva a la transferencia de las burbujas de los gases producidos; además, ser resistentes a los ataques químicos, tener una buena resistencia mecánica y su costo debe ser aceptable.

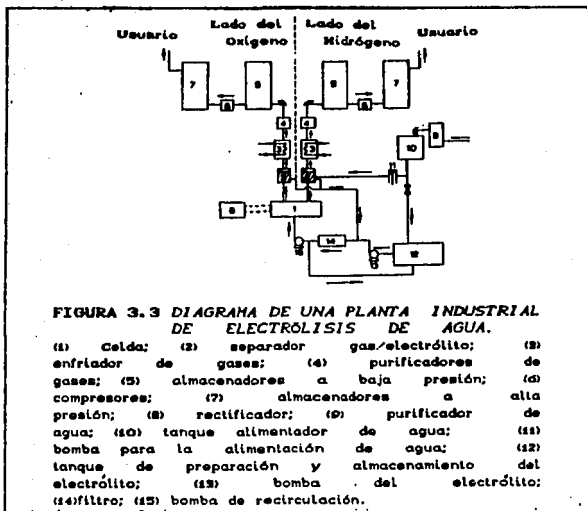
3.1.2 CONSUMO DE ENERGIA

La eficiencia de corriente en los electrolizadores comerciales de agua es muy cercana al 100%, ya que no ocurren reacciones paralelas. El consumo teórico de energía por equivalente gramo es el producto del voltaje reversible de la celda por el valor de F en amperes-segundo, 96,500. Como se estableció anteriormente, la energía es usada en producir tanto los productos en su forma gaseosa como vapor de agua y el calor de las pérdidas óhmicas, o sean desechos caloríficos. Basándose en el voltaje teórico de descomposición del agua de 1.23 V, se han observado en la práctica eficiencias energéticas de 45% a 65%, de modo que el hidrógeno se produce con 4 - 6 KWH/m³ estándar.

3.2. CARACTERISTICAS GENERALES DE LAS PLANTAS INDUSTRIALES PARA LA ELECTRÓLISIS DEL AGUA.

La figura 3.3 muestra los componentes de una planta industrial para la producción de hidrógeno y de oxígeno electrolítico. Las celdas electrolíticas 1, son alimentadas con corriente directa del rectificador 8, con lo cual generan los gases, los cuales dejan la celda junto con el electrolito saliente o circulante. En los separadores de gas 2, se lleva a cabo la separación del gas húmedo y del líquido. El electrolito se retorna a las celdas, vía filtro 14 y bomba 15. Los gases pasan a través de los enfriadores 3, purificadores 4, y de aquí a un acumulador de gases de baja presión 5. Si el gas es requerido a alta presión, se provee

al sistema de los compresores 6, y un almacenador a presión 7. El electrolito se prepara en el tanque 12, el cual también sirve como un tanque regulador. El agua de alimentación se purifica en 9, se almacena en 10 y se bombea a un caudal controlado por el contenedor de gas 2, con la bomba 11.



3.2.1 PREPARACION DEL AGUA DE ALIMENTACION.

Algunas impurezas presentes en el agua natural, pueden acumularse en el electrolito; en particular, iones sulfato y

cloruro, los cuales deben ser eliminados ya que estas especies promueven la corrosión de la celda. Dependiendo del agua cruda y de la capacidad de producción se puede alimentar agua destilada o desionizada. El caudal al cual el agua pura se adiciona al electrólito, puede controlarse en varias formas dependiendo del grado de sofisticación deseado; puede usarse desde un bombeo manual para mantener el nivel del electrólito observado por una mira de vidrio. Ahora bien, para el caso de una operación automática, puede usarse una bomba dosificadora de tipo pistón, cuya carrera del émbolo es ajustada continuamente por un dispositivo sensor de nivel, en uno de los contenedores de gas.

Todas las partes que contienen el agua de alimentación, se fabrican con acero resistente a la corrosión o con materiales inertes no metálicos. La calidad del agua de alimentación puede ser monitorada midiendo su conductividad eléctrica.

3.2.2 PREPARACIÓN Y CIRCULACIÓN DEL ELECTRÓLITO.

Para la preparación del electrólito se utiliza hidróxido de sodio o de potasio de buena calidad, principalmente cuando el electrólito trabaja a altas presiones. Es de particular importancia que en estas sustancias estén ausentes los iones metálicos, los cuales pueden ser catódicamente depositados, así como la materia orgánica la cual puede envenenar los electrodos. Aunque el hidróxido de potasio acuoso tiene una mayor conductividad que el hidróxido de sodio de igual concentración, el primero es más caro y más agresivo sobre los materiales de construcción.

El agua y el hidróxido son agitados en el tanque de mezclado y se circulan a través de la celda y el filtro hasta que una solución homogénea y clara se ha alcanzado. El

sistema de circulación del electrólito es fabricado de acero templado o hierro fundido para unidades operadas a presión atmosférica y acero inoxidable para unidades operadas a presión. Se sellan las partes componentes con betón, fibra de asbesto, polímeros orgánicos o metales suaves.

El electrólito deberá protegerse del contacto prolongado con el aire, ya que absorbe dióxido de carbono. Los carbonatos así formados incrementan la resistencia eléctrica y llegan a formar una fase sólida carbonatada. En algunas celdas la superficie del electrólito se protege con nitrógeno, como gas inerte.

3.2.3 CONSTRUCCIÓN DE LAS CELDAS.

En todas las celdas los electrodos y el diafragma son colocados lo más cerca posible unos a otros, de tal manera que permitan el libre flujo del electrólito y el escape de los gases producidos. Los electrodos deben ser del suficiente espesor para mantenerlos rígidos y paralelos, deben fabricarse de metales sólidos puros, ya que las incrustaciones e impurezas pueden resultar en ataques corrosivos locales. Para una operación a presión atmosférica, se escogen cátodos de acero templado y ánodos de acero niquelados, mientras que en los electrolizadores para altas presiones se utilizan aceros niquelados en ambos electrodos.

Los diafragmas de asbesto operan satisfactoriamente hasta por periodos de diez años. Estos deben tener holgura, pues si se encuentran tensos, los esfuerzos causados por el movimiento del electrólito y el gas los puede romper. Cualquier otro material metálico que este expuesto al electrólito, además de los electrodos, debe ser revestido con materiales aislantes.

Existen dos diseños básicos para los electrolizadores: los de TIPO TANQUE y los de TIPO FILTRO PRENSA. El primero

consiste de una serie de electrodos monopolares en paralelo y diafragmas sumergidos en un tanque, el cual contiene al electrólito. En el segundo diseño, así llamado porque es similar a un filtro prensa de marcos y placas, los electrodos son bipolares y el electrólito se circula a su través.

3.2.4 SEPARACIÓN, PURIFICACIÓN Y SECADO DE GASES.

En los electrolizadores de tipo tanque, el problema de la separación del gas del electrólito es llevado a cabo dentro de la celda, ya que el gas deja al electrólito dentro de la campana de gases. En los electrolizadores de tipo filtro prensa, la circulación del electrólito acarrea fuera de la celda una mezcla de gas y de líquido. Los cambios en la dirección y velocidad que se efectúan en el separador de gases, son suficientes para remover en su totalidad al electrólito del gas, el cual retorna a la celda únicamente con gases disueltos.

La remoción de las trazas del electrólito que hayan arrastrado los gases, se realiza pasándolos a través del agua de alimentación a las celdas, lo cual también sirve para enfriarlos. En lugar del lavado de los gases, pueden usarse filtros desnebulizadores que contengan zeolita o fibra de asbesto. Si se desea secar el gas antes de almacenarlo, se pasa por ácido sulfúrico y finalmente a través de recipientes espacados con sílica gel o alúmina; ya que los gases están puros, en muchos casos no son necesarios otros tratamientos adicionales, sin embargo existen tales tratamientos como los recombinadores catalíticos de hidrógeno y oxígeno llamados comúnmente purificadores catalíticos, que sirven para remover las últimas trazas de oxígeno en el hidrógeno o viceversa. Alternativamente, el hidrógeno puede purificarse usando dispositivos de difusión como las membranas de paladio.

3.2.6 SEGURIDAD Y CONTROL.

El principal problema de seguridad en una celda electrolítica de agua es el prevenir la formación de la mezcla explosiva de hidrógeno con oxígeno o con aire. Además hay que evitar los cortos circuitos y la generación de chispas eléctricas donde el hidrógeno este presente. También se tienen que evitar las fugas de hidrógeno y tener gran precaución en el manejo de la corriente eléctrica a altos voltajes e intensidades.

Dentro de las celdas se evita la mezcla de gases a través del diafragma, manteniendo la misma presión en ambos lados. Esto se logra dejando que se alcance una cierta presión dentro de la cámara y cualquier exceso se alivia por una válvula relevadora de presión o por un nivel de líquido. Un sistema más sofisticado es el que se usa en los electrolizadores a presión, el cual consiste de un transmisor diferencial de presión, parecido a una válvula de alivio de presión colocada en uno o en ambos lados del recipiente. Un aumento en la presión en los electrolizadores a presión o de filtro prensa, puede deberse al bloqueo de las líneas conductoras del electrólito y el gas, por lo que el mantenimiento de este tipo de electrolizadores es esencial. Además, en los electrolizadores a presión se requiere un análisis automático y continuo de la pureza del gas.

Los cortos circuitos y chispas eléctricas pueden ocurrir si existen fugas del electrólito y por la formación de depósitos cristalinos del hidróxido utilizado. El equipo eléctrico debe colocarse aislado de la celda, por lo que los rectificadores de corriente y los mecanismos de control deben situarse en un cuarto separado. Los motores, las bombas, etc debe ser a prueba de explosión y el suministrador de corriente directa debe estar provisto de dispositivos que

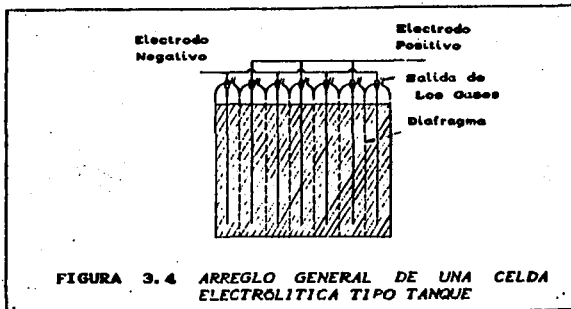
prevengan sobrecargas y cambios de polaridad.

El nivel del electrólito puede controlarse en la celda o en la unidad separadora de gases por flotadores o sensores de nivel, los cuales controlan el suministro del agua de alimentación. La temperatura del electrólito se controla por medio de serpentines de enfriamiento que se fijan al tanque electrolítico en los electrolizadores de tanque, o en el separador de gases en las unidades de tipo filtro prensa.

3.3 ELECTROLIZADORES TIPO TANQUE.

Una serie de electrodos, ánodos y cátodos alternados, se suspenden verticalmente, paralelos unos a otros, en un tanque, como se muestra en la figura 3.4. Los electrodos alternados se rodean con un diafragma y el cuerpo al ensamblarse, se tapa con una serie de campanas que sirven para coleccionar cada uno de los gases producidos.

Todos los ánodos y cátodos en el tanque son conectados a un par de conductores comunes a estos, de tal forma que el tanque opera con cerca de 2.0 a 2.5 volts de corriente directa. Los costos de los conductores aumentan con la carga de corriente, mientras que el costo del equipo de rectificación baja al aumentar el voltaje de salida. El voltaje debe ser suministrado a un nivel seguro para el equipo; por consiguiente, los tanques se conectan eléctricamente en serie, de manera que se obtenga la relación de costo óptimo corriente/voltaje, consistente con las relaciones anteriores.



Los electrolizadores de tipo tanque son sencillos de ensamblar y de dárles mantenimiento, además de que sus componentes son de bajo costo. Sin embargo, estos tienden a ocupar grandes espacios, sobre todo de piso. A continuación se describirán los principales electrolizadores comerciales de tipo tanque.

3.3.1 LA CELDA DE KNOWLESS (THE INTERNATIONAL ELECTROLYTIC PLANT Co Ltd.)

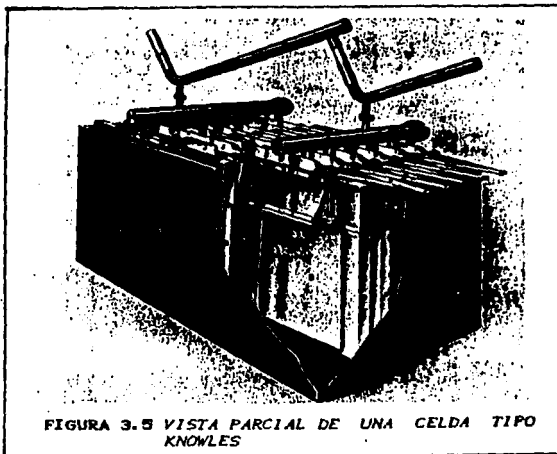
Una sección de esta celda es mostrada en la figura 3.5, y una fotografía de su instalación en el Apéndice A. El flujo de gas se colecta en las campanas, DD soportadas en el borde del tanque A, que contiene al electrólito. Las partes internas de la celda pueden removerse en una sola pieza después de desconectar las tuberías MM para la salida de los

gases, y los conductores de corriente K. Los electrodos BB, positivos y negativos alternadamente son suspendidos de las campanas por guías, las cuales pasan a través de los tubos de acero EE, aislados por las mangas FF. Los gases son colectados en las tuberías LL, una para cada gas, y estas son a su vez conectadas a los tubos en forma de S NN, los cuales corren a lo largo de la sala de tanques. Finalmente se separa el electrólito del gas en forma de aspersión, siendo el gas atrapado en NN, y retornado hacia la celda por las tuberías MM. Los electrodos son separados por los diafragmas OO, los cuales se abren en sus bordes bajos. Para mantener el electrólito a una temperatura constante, el tanque esta provisto de serpentines que llevan agua fría o caliente.

Una serie de electrodos planos y en paralelo se pueden usar para reducir el espacio entre los electrodos, y por lo tanto bajar el consumo de energía. Las condiciones de operación para este tipo de celdas se muestran en la tabla 3.2.

3.3.2 CELDA STUART (EFCO ROYCE FURNACES Ltd.)

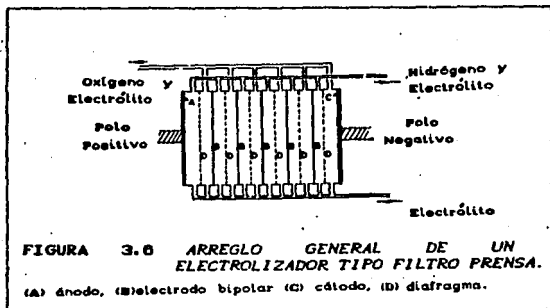
La celda de Stuart es un electrolizador compacto de tipo tanque, la cual usa electrodos comprimidos y ensamblados de tiras verticales de metal muy cercanas. De esta manera se puede obtener en una área similar a la ocupada por una celda de Knowless una capacidad tres veces mayor. Sus condiciones de operación también se muestran en la tabla 3.2.



3.4 ELECTROLIZADORES DE TIPO FILTRO PRENSA.

En estos electrolizadores, una serie de electrodos son arreglados verticalmente y en paralelo unos a otros, los diafragmas se colocan entre los electrodos alternadamente, se colocan sellos entre cada electrodo y diafragma, se les provee de entradas y salidas para que el electrólito entre y salga de cada espacio electrodo-diafragma, ver figura 3.6. Los sellos no únicamente previenen las fugas del electrólito, sino que también sirven de aislantes eléctricos. El voltaje se aplica únicamente a través de los dos electrodos finales.

lo cual ocasiona una caída uniforme y descendente en cada cámara. Los electrodos son bipolares, es decir, que operan como ánodo en una de sus caras y como cátodo en la otra.



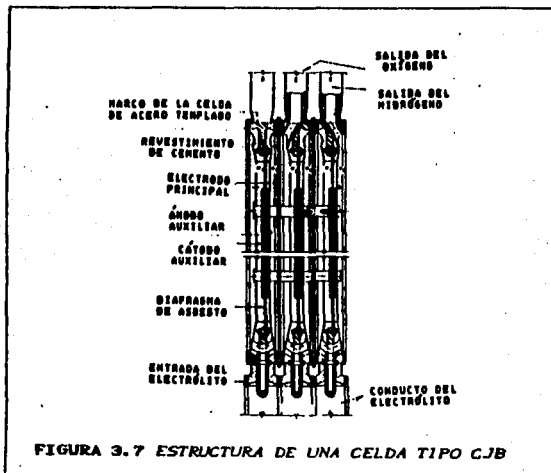
Los electrolizadores de tipo filtro prensa son más compactos que los electrolizadores de tipo tanque de la misma capacidad. Sin embargo la necesidad de múltiples sellos entre los componentes demanda de una alta calidad en su fabricación y ensamblado. La provisión y el balance hidráulico de múltiples entradas y salidas del electrolito presenta problemas en el diseño de este tipo de electrolizadores; además, es también complicado el reemplazo de las partes dañadas y el cuerpo de la unidad tiende a ser más caro que uno similar de tipo tanque.

La mayoría de estos electrolizadores son similares en concepto, y sólo se han realizado pequeñas variaciones en su diseño durante los últimos años. A continuación se describirán algunos de los utilizados comercialmente.

3.4.1 ELECTROLIZADOR CJB (CONSTRUCTORS JOHN BROWN Ltd).

En el electrolizador CJB se comprime un número de celdas para formar una batería, el voltaje se aplica únicamente en los electrodos finales. Cada celda de esta batería (figura. 3.7), consiste de un marco en el cual se fijan los diafragmas de tela de asbesto. A cada lado del diafragma se coloca un electrodo, al cual se le une un pre-electrodo perforado. Los electrodos y marcos son sellados y aislados uno de otro por empaquetaduras de asbesto. El electrodo donde el hidrógeno es desprendido es de acero templado, mientras que el electrodo donde se desprende oxígeno es de acero niquelado. Los marcos de las celdas son de acero y sus partes expuestas al electrólito son revestidas con un cemento especial.

Los gases producidos pasan a través de las perforaciones de los pre-electrodos y son acarreados por el electrólito circulante hacia fuera de la batería por medio de tuberías aisladas, las cuales conectan todas las corrientes de gas hidrógeno y oxígeno a sus respectivos domos de gas; estos son colocados arriba de la batería, y de aquí la mezcla de electrólito y gas pasa al separador de gases, donde se separa el gas del electrólito. El gas es transferido al enfriador mientras que el electrólito, pasa a través de un filtro para posteriormente regresar a la batería. Los gases producidos se barbotan a través de purificadores de agua destilada y fría. La alimentación de agua destilada a la batería se mantiene a un nivel constante en estos purificadores, por medio de un dispositivo equilibrador de presiones. Las condiciones de operación para una unidad que produce 240 m³ estandar de hidrógeno/hora se muestran en la tabla 3.2; además, su fotografía puede observarse en el Apéndice A.



3.4.2 ELECTROLIZADOR DEMAG (DEMAG ELEKTROMETALLURGIE GMBH)

El diseño de esta unidad es similar al de otros electrolizadores de tipo filtro prensa, pero se ha tenido el cuidado de asegurar la uniforme circulación del electrolito dentro de las celdas.

Las baterías están constituidas por bloques de celdas, un número de las cuales se ensamblan para obtener una capacidad prevista de producción. Sus condiciones de operación se ilustran en la tabla 3.2 y su fotografía en el Apéndice A.

3.4.3 ELECTROLIZADOR OERLIKON (MASCHINENFABRIK OERLIKON)

Este electrolizador tiene algunas diferencias en comparación con los electrolizadores anteriores (ver el Apéndice A). El electrólito se bombea continuamente a través de la celda y del filtro para pasarlo con el gas acarreado, a través de tuberías con secciones transparentes, dentro de los recipientes separadores colocados uno a cada lado de la batería. Los gases pasan a dos unidades enfriadoras en las cuales se les lava con agua de alimentación, la cual se mantiene fría por medio de un intercambiador de calor fuera de la batería.

Para este tipo de electrolizadores se utilizan cátodos activados, por medio de los cuales se ha podido bajar el voltaje de operación de la celda (ver tabla 3.2).

3.4.4 ELECTROLIZADOR PINTSCH BANAG (PINTSCH BANAG A.G.)

Esta unidad es muy similar al electrolizador de CJB en cuanto a los sistemas de circulación del electrólito, separación, purificación y enfriado de los gases. Sin embargo, en este electrolizador se utilizan nuevas formas en su construcción, así como la activación de la superficie de los electrodos, lo cual reduce el consumo de energía. Sus condiciones de operación se muestran en la tabla 3.2.

3.4.5 OXIHIDROLIZADOR MORITZ (MORITZ CHEMICAL ENGINEERING Co Ltd).

En este tipo de unidades los gases producidos son enfriados y purificados en dos columnas verticales colocadas al final de la batería (ver Apéndice A). La base de cada columna tiene un sistema enfriador, y el agua de alimentación se suministra por la parte superior, para lavar a los gases que entran por la parte inferior. El nivel se mantiene

constante por una válvula accionada mediante un flotador colocado en la columna de oxígeno.

Los marcos de las celdas se conectan eléctricamente a los electrodos y los sellos estan constituidos por los bordes de los diafragmas, que habian sido impregnados con un elastómero. Los espacios entre los electrodos son muy cerrados, lo cual tiene por objeto obtener bajos voltajes de celda. Sin embargo, esto también ocasiona que la pureza de los gases sea más baja (99.2-99.5% H₂, 98.0-98.5 % O₂), y se tenga que hacer uso de purificadores catalíticos para incrementar al 99.95%.

3.4.6 ELECTROLIZADOR DE NORA (CORONZIO DE NORA)

Este electrolizador de tipo filtro prensa es similar en muchos aspectos a otros del mismo tipo, usa un diafragma doble para asegurar la alta pureza de los gases. El electrolizador de Nora se diseño especialmente para la producción asociada de deuterio. Sus condiciones de operación se presentan en la tabla 3.2 y su fotografía en el Apéndice A.

3.5 ELECTROLIZADORES A PRESION.

Algunas de las características especiales de los electrolizadores para agua a presiones elevadas, serán descritas en esta sección. Estos electrolizadores han sido usados muy poco hasta la fecha, no obstante, se han desarrollado algunas variaciones en su diseño. A continuación se describen algunos de los modelos propuestos, para usarse comercialmente.

3.5.1 ELECTROLIZADOR ZDANSKY-LONZA (LURGI GMBH).

Este equipo es el único electrolizador de alta presión utilizado industrialmente, fue el resultado de los estudios

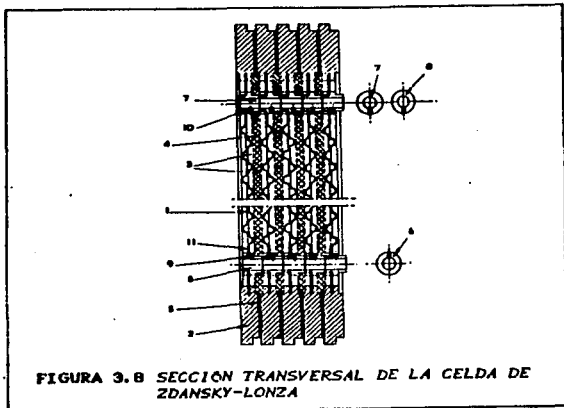
tendientes a perfeccionar la economía de los electrolizadores operados a la presión atmosférica. Fue diseñado por Zdansky, quien previamente había desarrollado el electrolizador de filtro prensa Bamag.⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾

Estableció que su presión óptima de operación era de 30 atm y que el diseño original de los filtros prensa, debería de modificarse para obtener espacios entre los electrodos más cerrados. Lo anterior, unido a la reducción del volumen del gas en la celda, por operar a presión elevada, da por resultado un apreciable ahorro energético. La empaquetadura entre celdas adyacentes se diseñó para sellar, para aislar, y para resistir las grandes diferencias de presión con el exterior.

La figura 3.8 muestra la construcción de las celdas individuales y de su empaquetado dentro de la unidad. Cada celda se caracteriza por tener dos placas realizadas de acero níquel-platinado, 1, que actúan como paredes de la celda y que sostienen a los electrodos de malla de alambre fabricados del mismo material y de acero activado, 3. Las láminas de acero son selladas a través de marcos en forma de anillos, 2. Los compartimientos del ánodo y del cátodo están separados por una lámina de asbesto puro, 4, e individualmente los marcos de la celda están aislados unos de otros, por anillos recubiertos con PTFE, 5.

El electrólito entra a la celda, compuesta de unidades individuales, a través del canal 6, y por las perforaciones 9 y 11 a los compartimientos catódico y anódico respectivamente. La mezcla gas-electrólito formada dentro de la celda, la deja por los orificios 10, para pasar a los canales colectores 7 y 8, uno es para el hidrógeno y el otro para el oxígeno.

Las celdas individuales son muy delgadas, por lo que un buen número de estas se ensamblan en un volumen pequeño. El arreglo general del electrolizador se observa en el diagrama de flujo de la figura 3.9. El conjunto de celdas se afianza por medio de dos platos extremos anchos y pesados, 12. La mezcla gas-electrólito producida pasa por 13, hacia el separador 14, donde se separa el gas del electrólito; ambos separadores se enfrían con agua, 15. Los gases dejan a los separadores por medio de los desnebulizadores 16, una válvula de control, 17 y un enfriador adicional indirecto, 18 que se usa para cada gas junto con una trampa de agua, 19.



El agua de alimentación desmineralizada, 22, entra al separador de oxígeno. El electrolito separado en 14, se recicla por la bomba 20 y se pasa por el filtro 21, antes de llegar a la celda. Los datos de operación de una unidad que produce $145 \text{ m}^3/\text{h}$ de hidrógeno en condiciones normales, se muestran en la tabla 3.2.

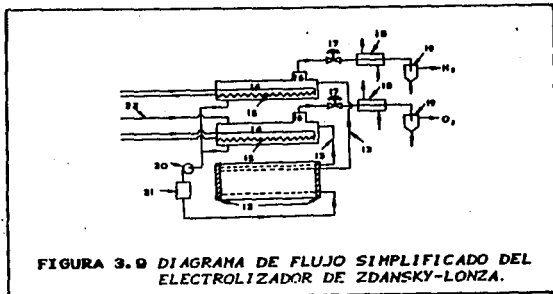


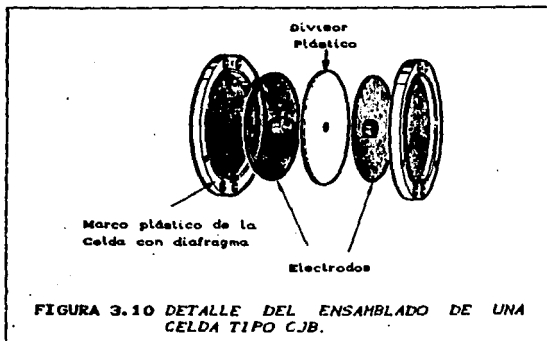
FIGURA 3.9 DIAGRAMA DE FLUJO SIMPLIFICADO DEL ELECTROLIZADOR DE ZDANSKY-LONZA.

3.5.2 ELECTROLIZADOR CJB (CONSTRUCTOR JOHN BROWN Ltd)

Este electrolizador a presión fue originalmente construido para utilizarse en submarinos, pero actualmente su diseño se ha modificado para otras aplicaciones. Emplea un método diferente para resistir la presión. La unidad consiste de un electrolizador tipo filtro prensa, contenido en un recipiente de acero a presión; el espacio entre el recipiente a presión y el electrolizador se llena con agua de alimentación desmineralizada que actúa como un aislante

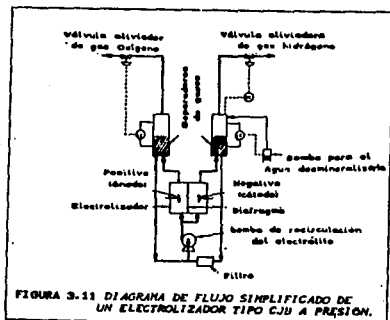
adicional. En el Apéndice A se muestra un electrolizador CJB que opera a una presión mayor a las 30 atmósferas, y se han diseñado además otras unidades similares, para operar a presiones que sobrepasan las 200 atmósferas.

En la figura 3.10 se muestran los componentes de una de estas unidades, los marcos de la celda consisten de molduras plásticas con diafragmas insertos de tela de asbesto, alternados con divisores plásticos laminares. Los electrodos de láminas de níquel perforadas se ensamblan una por cada lado del divisor. Tanto los marcos plásticos de la celda como el ánodo y el cátodo, tienen perforaciones en la parte superior e inferior por donde sale y entra el electrolito, cuando la celda ha sido ensamblada.



La celda total se arma y afianza desde uno de los platos extremos, y se conecta a tierra junto con todo el recipiente de la celda, mientras que por el otro extremo de la celda se alimenta la corriente por medio de un conductor aislado.

La figura 3.11 muestra el arreglo general, así como el sistema básico de control para un electrolizador a presión CJB. El electrolito se bombea hacia la base de la celda donde se divide para pasar a los compartimientos del ánodo y del cátodo. La mezcla gas-electrolito deja la celda para pasar a los dos recipientes separadores, retornando el electrolito a la celda a través de una bomba y un filtro. La presión del sistema se controla por una válvula reguladora de presión colocada en la línea de salida del hidrógeno; mientras que el alivio del oxígeno es controlado por un dispositivo sensor de nivel, colocado en el separador de oxígeno. El agua de alimentación se suministra a un flujo controlado con un sensor de nivel, colocado en el separador de hidrógeno. Otras características de este equipo, incluyen el inicio y el paro totalmente automatizado, así como dispositivos de seguridad en el caso de alguna suspensión eléctrica eventual. Las características operativas de esta unidad se presentan en la tabla 3.2.



3.5.3 GENERADOR DE OXIGENO TREADWELL (TREADWELL CORP)

Esta unidad fue desarrollada para producir el oxígeno necesario para el sustento de la vida en los submarinos⁽²⁸⁾. Debe de operar aún en caso de que el submarino choque o de que ocurra algún imprevisto. Está contenida en espacios muy reducidos. El oxígeno producido debe de contener una mínima cantidad de hidrógeno, pues en caso de exceder ciertos límites, se le descargaría al mar estando el submarino sumergido. El oxígeno se almacena a 200 atm, siendo el proceso completamente seguro. El diseño de Treadwell se basa en conectar eléctricamente y en serie un número de celdas monopolares individuales, teniendo cada una de ellas su propio recipiente para operar a presión. La figura 3.12 muestra que el recipiente cilíndrico de níquel funciona como ánodo y el cátodo consiste de una malla cilíndrica de alambre de cobre níquelado, colocada en el centro y envuelta externamente con una tela de asbesto. El calor generado se disipa soplando aire frío sobre el recipiente a presión, o bien colocándole chaquetas para pasar agua de enfriamiento alrededor de la celda.

El diagrama de flujo de la figura 3.13 muestra que el oxígeno deja la celda a través de una trampa de condensado y una válvula de control, la cual es actuada por un transmisor de presión, el hidrógeno sale de las celdas por un sistema similar. Se controla la diferencia de presión entre los gases para prevenir que se mezclen y el agua que se va a electrolizar, se alimenta a las celdas a un flujo controlado, por un sistema sensor de nivel en cada celda.

El sistema de seguridad es muy complejo, incluyendo los controles de nivel, presión, temperatura y pureza. La actuación de algún dispositivo de seguridad de cualesquiera de ellos, hace sonar una alarma y produce el paro automático

de la celda. Sus condiciones de operación se dan en la tabla 3.2.

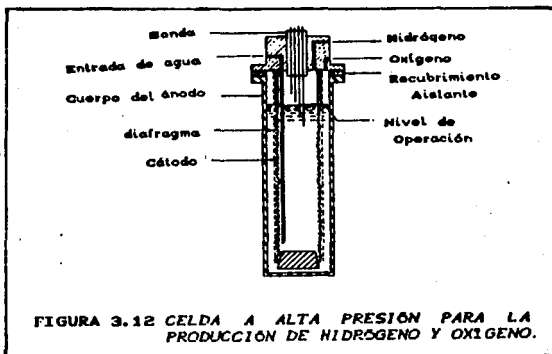


FIGURA 3.12 CELDA A ALTA PRESION PARA LA PRODUCCION DE HIDROGENO Y OXIGENO.

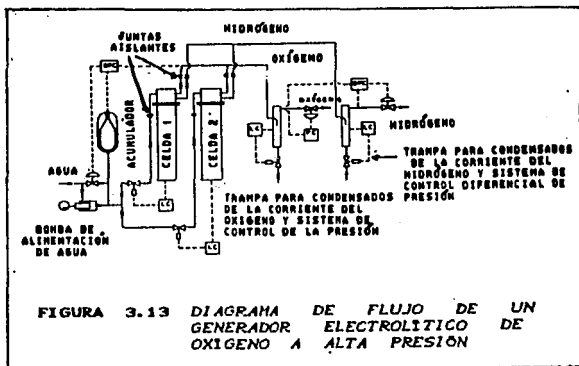


FIGURA 3.13 DIAGRAMA DE FLUJO DE UN GENERADOR ELECTROLITICO DE OXIGENO A ALTA PRESION

AUTOMATIZACION DE UNA CELDA ELECTROLITICA PARA CONCENTRAR D₂O

TABLA 3.2 Condiciones operacionales de los diversos electrolizadores comerciales (Ref. 18).

ELECTROLIZADOR	CORRIENTE (AMPERES)	VOLTAJE (VOLTS)	ELECTROLITO		TEMPERATURA (CENTIGRADOS)	PUREZA DE LOS GASES PORCENTAJE (VOL/VOL)		CONSUMO DE ENERGIA kWh/m ³ H ₂
			TIPO	PORCENTAJE (PESO/VOL.)		O ₂	H ₂	
ELECTROLIZADORES TIPO TANQUE								
CELDA DE KROHNE	4,500	1.9	KOH	20x	80	99.75x	99.9x	4.15
CELDA DE STUMBT	3,250	2.04	KOH	20x	85	99.9x	99.7x	4.9
ELECTROLIZADORES TIPO FILTRO PRENSA								
CJO	6,700	1.71	KOH	20x	90	99.9x	99.7x	4.75
BERNO	7,600	97-90	KOH	20-30x	90	99.9x	99.7x	4.3-4.8
BERLICH	6,600	126	KOH	25x	75	99.8x	99.6x	4.3-4.4
PIETSCHE WAGNER	6,600	70	KOH	25x	70-80	99.9x	99.8x	4.5
HORITZ	800	220	KOH	25x	60	99.2-99.5x	99.0-99.5x	4.4
DE WORA	2,500	34	KOH	25x	75	99.8x	99.5x	4.6
ELECTROLIZADORES A PRESION								
ZWANGY-LORZO	3,000	217	KOH	25x	90	99.0-99.9x	99.3-99.5x	4.5
CJO A PRESION	125	70	KOH	30x	65	99.9x	99.5x	4.4
TREMBELL	750	3.0	KOH	30x	90	99.4-99.8x	99.0-99.2x	7.2

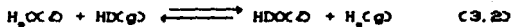
3.6 CONCENTRACION DEL AGUA PESADA POR EL METODO ELECTROLITICO.

Cuando el agua es electrolizada, los iones deuterio se separan en el cátodo más lentamente que los iones del hidrógeno ligero y por lo consiguiente la solución del electrolito se va enriqueciendo en óxido de deuterio (agua pesada). Las concentraciones de los isótopos del hidrógeno en el proceso electrolítico estan relacionadas por la ecuación:

$$\alpha = \frac{[D_2O]/[H_2O]}{[D_2]/[H_2]} = \frac{[D_2O]/[H_2O]}{[D_2]/[H_2O]} \quad (3.1)$$

que representa la relación de abundancia del deuterio en la fase que se enriquece entre la relación de abundancia del deuterio en la fase que se empobrece, y α es como se mencionó en el capítulo anterior, el factor de separación.

Debido a que las constantes de equilibrio para la reacción



son de 3.81 a 25°C, 2.73 a 100°C y 2.05 a 75°C, es aparente que los factores de separación prácticos (de tres a ocho) se deben a algún otro mecanismo, que aquel que es establecido por el equilibrio de esta reacción en la superficie del cátodo. Una posible explicación es que el ión hidrógeno es liberado en el cátodo más fácilmente que el ión deuterio, de acuerdo a la tendencia del hidrógeno para concentrarse en el gas. Esta explicación se basa en que los factores de separación obtenidos experimentalmente⁽²⁷⁾ son mayores de 7.5, obtenidos bajo condiciones de electrólisis irreversible con una alta densidad de corriente o con materiales para los electrodos que no catalizan la reacción. Si se utilizan

densidades de corriente bajas o electrodos que catalicen la reacción, el factor de separación se acerca a la constante de equilibrio de la reacción.

El factor de separación es influido por algunos parámetros, como son: la temperatura, la densidad de corriente catódica, el material de los electrodos, la limpieza en la superficie de los electrodos, la vaporización, la espuma y las fugas del electrólito⁽²⁸⁾. Una reducción en la temperatura del electrólito incrementa el factor de separación, al igual que un incremento en la densidad de corriente. Sin embargo, este último factor normalmente se evita, debido al incremento en el consumo de energía de la celda, ocasionado porque se incrementa su voltaje.

La separación electrolítica del agua pesada es altamente irreversible, a pesar de su alto factor de separación. La reversibilidad, se incrementa efectuando el proceso como un sistema de cascadas múltiples, tendiendo el tamaño de cada etapa ser inversamente proporcional a la concentración del isótopo. Aún con lo anterior, para poder producir las grandes cantidades de agua pesada que requiere un reactor nuclear de uranio natural, la planta resulta compleja y cara, ya que manejará enormes cantidades de agua natural de 150 ppm, para obtener agua pesada del 99.8%.

En aquellos lugares en donde la energía eléctrica es barata, la irreversibilidad del proceso no es una gran limitante y ya se han construido y operado plantas electrolíticas en lugares como Noruega. En la electrólisis del agua, más del 90% de la energía se usa para enriquecer al agua natural, hasta el 1% de agua pesada. Debido a que los requerimientos energéticos para enriquecer el agua pesada después de haber alcanzado esta concentración son mucho menores, se utiliza el proceso electrolítico como un proceso

final de enriquecimiento y se deja a otros procesos más económicos la etapa del pre-enriquecimiento. En otras palabras, el proceso electrolítico de concentración del agua pesada es económicamente factible, únicamente cuando se le obtiene como subproducto de otro proceso que absorba los costos del pre-enriquecimiento, teniendo como única limitante, que la capacidad de producción del agua pesada depende de la capacidad de los otros procesos.

Desde 1943 la electrólisis ha sido empleada únicamente como etapa final de concentración, o como una etapa de pre-enriquecimiento si se cuenta con la condición de energía barata.

A continuación se describen brevemente aquellos procesos donde interviene la electrólisis para obtener agua pesada.

3.6.1 CONCENTRACIÓN TOTAL POR ELECTROLISIS.

La electrólisis fue utilizada para producir agua pesada en las plantas de Norsk Hydro y Trail, gracias a las facilidades ya existentes para la obtención electrolítica de hidrógeno, como veremos a continuación.

3.6.1.1. PLANTA DE NORSK HYDRO.

La producción electrolítica de agua pesada en la Norsk Hydro en Rjukan, Noruega comenzó en 1934 utilizándose para ello la planta asociada para la producción de hidrógeno, empleada para la síntesis del amoníaco, en la fabricación de fertilizantes. La separación por electrólisis se lleva a cabo con celdas electrolíticas de tipo Pechkranz, con cátodos de acero y diafragmas para prevenir la mezcla de hidrógeno y oxígeno. Se emplean nueve etapas, con las celdas conectadas en paralelo por cada etapa, decreciendo el número de estas al incrementarse el contenido de deuterio. Las etapas se

conectan en una cascada en serie, sin reciclo del hidrógeno parcialmente enriquecido, y operada a flujo constante. Un diagrama esquemático se presenta en la figura 3.14. Se alimenta a la primera etapa del proceso agua natural que contiene 0.0135% mol de agua pesada y aquí la concentración del agua pesada en el electrolito es incrementada hasta un 0.03%. Cerca del 73% del agua alimentada a cada etapa se electroliza, y el 27% restante se extrae como humedad en los gases producidos en dicha etapa, se condensa y se alimenta a la siguiente etapa de la cascada donde la concentración del agua pesada se incrementa a cerca del 0.06%. La fracción de agua alimentada a la siguiente etapa se controla por la presión de vapor de la etapa anterior. Este fenómeno requiere que la temperatura del electrolito se mantenga a unos 80°C. La concentración continúa en las siguientes etapas hasta llegar al 2%. El factor de separación a tal temperatura y condiciones era de 4.0.

El enriquecimiento se continúa en un nuevo arreglo de nueve pequeñas etapas electrolíticas, las cuales también operan a flujo constante, pero el hidrógeno parcialmente enriquecido se quema y se recicla a la etapa anterior que opera a la misma concentración, como se muestra en la figura 3.15. El factor de separación obtenido en este nuevo arreglo que electrolizaba de 5-10°C fue de diez a doce. Cuando la concentración ha alcanzado cerca del 10% de agua pesada, el líquido se alimenta a la planta de celdas electrolíticas de alta concentración, donde alcanza el 99.8%. La planta de Norsk Hydro fue la primera en utilizar el método electrolítico para la producción de agua pesada y en 1942 fue la mayor productora del mundo. Las dos plantas de hidrógeno en Vemork y Saheim en Rjukan producían 1.5 Ton/año como un subproducto de la producción de 18,000 m³ de hidrógeno

electrolítico por hora. El consumo energético promedio de la planta fue de 91.000 KW ó 54 KWH/mol de hidrógeno.

3.6.1.2. PLANTA DE LA COMISIÓN NACIONAL DE ENERGIA (A.E.C) DE LOS ESTADOS UNIDOS, TRAIL B.C. ⁽²⁹⁾

La planta de Trail fue construida por la A.E.C. bajo el proyecto Manhattan y se utilizaba la existente planta de hidrógeno electrolítico para la planta de síntesis de amoníaco, operada por la Consolidated Mining and Smelting Company. Esta planta fue sustancialmente modificada por la adición de las torres de intercambio catalítico H_2/H_2O para evitar la necesidad de quemar el hidrógeno. Aproximadamente eran producidas 1,000 Kg/día de agua pesada de 2.3% por la planta primaria, y una planta electrolítica secundaria aumentaba la concentración hasta el 99.7%.

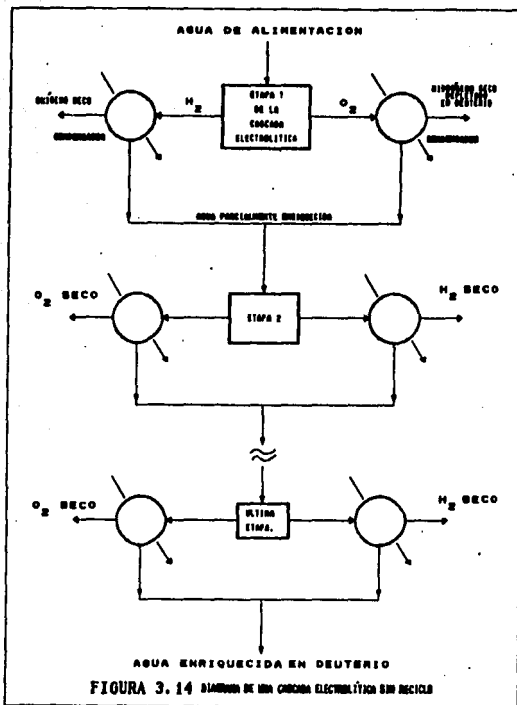
La planta primaria consistía de cuatro etapas de celdas electrolíticas con diafragma, 2,687 en la primera etapa, 378 en la segunda, 94 en la tercera y 30 en la cuarta, produciendo un total de 14,500 m³/h de hidrógeno. Fueron usados cátodos de acero y la temperatura de la celda se mantenía de 50 a 70°C. Debido a que el principal método para el enriquecimiento en la planta primaria fue la reacción de intercambio, no se hicieron intentos para incrementar los factores de separación de los electrolizadores.

El hidrógeno producido pasaba a través de la torre de intercambio catalítico con flujo de agua a contra corriente. la resultante agua enriquecida se alimentaba como electrólito a una etapa apropiada en la cascada.

La planta secundaria consistía de tres etapas electrolíticas conteniendo 126, 20 y 4 celdas respectivamente y producían 500-550 Kg/mes de agua pesada del 99.7%. La operación era intermitente (batch), una temperatura de celda

AUTOMATIZACION DE UNA CELDA ELECTROLITICA PARA CONCENTRAR D_2O

de $23^{\circ}C$, siendo el diseño de las celdas idéntico a las de las plantas electrolíticas de Morgantown, que serán descritas más adelante.



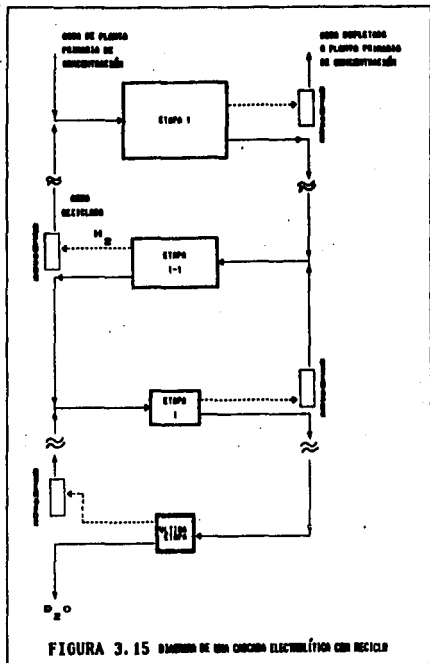


FIGURA 3.15 DIAGRAMA DE UN CICLO DE ELECTROLISIS CON RECICLAJE

La construcción de la planta comenzó en septiembre de 1942 y se finalizó en junio de 1943. El costo de construcción fue de aproximadamente de U.S.\$ 2'600,000 y sus costos operativos fueron de U.S.\$ 132/Kg en 1953, los cuales incluían los gastos generales y las ganancias para la Consolidated Mining and Smelting Company.

La Planta de Trail actualmente se encuentra cerrada debido a los excesivos costos de operación comparados con los de otros procesos, en especial el del intercambio H_2S/H_2O .

3.6.2. PRE-ENRIQUECIMIENTO POR ELECTROLISIS.

Las plantas de agua pesada de la Fertilizer Corporation de la India en Mangal, la Esser Werke A.G. en Suiza, la de la Junta de Energía Nuclear en Madrid, y la moderna planta de Norsk Hydro en Rjukan, todas utilizan la electrólisis como una técnica de pre-enriquecimiento debido a la disposición de energía barata y la concentración final se lleva a cabo por procesos más económicos.

3.6.2.1. PLANTA DE LA NORSK HYDRO, NORUEGA⁽²⁰⁾

Como se mencionó anteriormente, el quemado del hidrógeno producido en la planta secundaria en Rjukan para recuperar el deuterio en las altas etapas del proceso, ocasionaba una menor cantidad de hidrógeno para la planta de amoníaco. Para 1945 los quemadores fueron gradualmente reemplazados por torres de intercambio catalítico, donde el deuterio es intercambiado entre el gas hidrógeno y el agua, siendo esta última la que retorna a la cascada electrolítica.

El método moderno incluye la producción de agua pesada al 15% por electrólisis e intercambio y la concentración final se lleva hasta el 99.8% por destilación del agua a presión reducida. La fracción del domo de la columna de

destilación que contenía de 2-3% de agua pesada, se retornaba a la cascada electrolítica.

Su producción era de 25 Ton/año con una recuperación del 30-35% de agua pesada contenida en el agua de alimentación. Sus costos no han sido publicados, pero el precio de venta era de U.S.\$ 450/Kg, vendiéndose también el deuterio producido por la electrólisis del agua pesada.

3.6.2.2. PLANTA DE LA FERTILIZER CORPORATION OF INDIA, NANGAL, INDIA

La planta construída para la Fertilizer Corporation of India en Nangal, es un ejemplo clásico de como los costos de la producción de agua pesada son cargados a otro proceso, en este caso a una unidad de amoniaco, situada cerca de Bhakra Dam. El costo de la energía es barato y la planta combina una etapa primaria con tres celdas electrolíticas para enriquecimiento y una destilación criogénica para la concentración final.

Su unidad primaria es la más grande del mundo para la electrólisis del agua, la cual comprende 20 grupos de tres electrolizadores tipo filtro prensa, bipolares, de De Nora, arreglados en un sistema de cascada a tres etapas. La primera etapa contiene diez grupos, la segunda seis, y la tercera cuatro. El hidrógeno de la primera y segunda etapas (12,500 m³/h y 7,500 m³/h respectivamente) se pasa a través de lavadores a la planta de amoniaco. El hidrógeno de la tercera etapa (5,000 m³/h) pasa a la unidad de destilación criogénica para ser despojado de su contenido de deuterio antes de alimentarse a la planta de amoniaco.

El agua de alimentación es suministrada a la primera etapa de electrolizadores a una razón de 600 l/h por cada electrolizador. Los condensados de esta etapa (109 l/min) se

alimentan a la segunda etapa, y de forma similar el condensado de la segunda etapa (67 l/min) sirven de alimentación a la tercera etapa. El condensado de la tercera etapa se recicla a la misma etapa para ayudar a incrementar la concentración del electrólito a 2,810 ppm.

El factor de separación de los electrolizadores de De Nora es de 6.4. La producción de la planta es de 14.2 Ton/año y su recuperación total del proceso es del 55%. Un buen indicador de los costos absorbidos por la planta de amoniaco, está dado por el hecho de que el costo de producción es de U.S.\$ 211.2/Kg como subproducto de los fertilizantes y de U.S.\$ 660/Kg sin producción de fertilizantes.

3.6.2.3 PLANTA DE EMSER WERKE, DONAT EMS, SUIZA.

Una combinación similar de pre-enriquecimiento por electrólisis y destilación criogénica, fue usada para obtener 4 Ton/año en la planta construida por la Emser Werke A.G. en 1958.

La electrólisis se llevó a cabo en una cascada de tres etapas, la cual emplea cuatro, dos y una celda electrolítica respectivamente. La corriente resultante de hidrógeno (400 m³/h) de la etapa final contiene 0.15% de HD, la cual se alimenta a la unidad de destilación para remover al deuterio y llevar al hidrógeno sobrante a la planta de amoniaco. La planta electrolítica era solamente operada durante el verano, ya que en ésta época es cuando la energía se abarata, haciéndose los costos totales de operación competitivos con las grandes plantas norteamericanas.

**3.6.2.4. PLANTA DE LA JUNTA DE ENERGIA NUCLEAR (J.E.N.),
MADRID ESPAÑA**

La J.E.N. utilizó para la concentración de agua pesada, la planta para la electrólisis de agua, propiedad de la E.I.A.S.A. Fertilizer Company junto con un reactor de intercambio catalítico vapor/hidrógeno, para producir 500 Kg de agua pesada al 2% por año. La concentración final al 99.8% se llevó a cabo en una planta piloto, la cual combinaba electrólisis, combustión e intercambio catalítico.

La instalación electrolítica de la E.I.A.S.A en Sabiñánigo consistía de (a) seis electrolizadores de tipo filtro prensa Oerlikon, cada uno conteniendo 120 celdas y consumiendo 2.150 KW, (b) dos electrolizadores Oerlikon, cada uno conteniendo 104 celdas y consumiendo 1.870 KW y (c) un electrolizador Oerlikon conteniendo treinta dos celdas a una razón de 590 KW. Los electrolizadores estaban arreglados en una cascada de seis etapas comprendiendo 532, 240, 140, 32 y 9 celdas respectivamente.

El hidrógeno de las dos primeras celdas se lleva directamente a la planta de amoníaco; mientras que el hidrógeno enriquecido de las siguientes etapas se pasa junto con el vapor, por un reactor catalítico, para la separación del deuterio. El agua enriquecida resultante se mezcla con el condensado de la deshumidificación del hidrógeno y forma la alimentación al siguiente electrolizador.

El agua pesada de 2% de la planta de Sabiñánigo era entonces alimentada a la unidad piloto electrolítica para llevarla a una concentración del 20-30%. La planta piloto consistía de treinta celdas monopolares con diafragma, arregladas en una cascada de cinco etapas de seis, diez, nueve, cuatro y una celda respectivamente. Cada celda operaba a 2.0 volts y 700 amperes, con un factor de separación de

7.5-8 a 50°C y con un rendimiento del 97%. Se llevaba a acabo una recirculación del electrolito dentro de las celdas y los gases producidos eran quemados para obtener agua, la cual se reciclaba a la etapa previa.

3.6.3 ENRIQUECIMIENTO FINAL DEL AGUA PESADA POR ELECTROLISIS.

Se utilizó la electrólisis como etapa final de enriquecimiento en los proyectos Manhattan y Savannah River, debido a su alto factor de separación y la facilidad con que la electrólisis se opera a una pequeña escala, especialmente cuando el agua pesada ha sido enriquecida previamente por otros procesos.

3.6.3.1 PROYECTO MANHATTAN, MORGANTOWN, W.VA.⁽⁴⁷⁾,EUA.

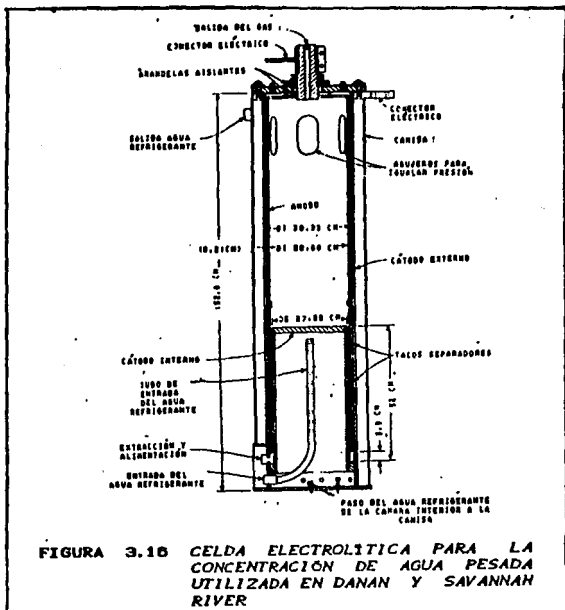
El proyecto Manhattan fue súbitamente ejecutado, por la necesidad que tuvieron los Estados Unidos para desarrollar las armas nucleares, ya que durante la Segunda Guerra Mundial, se vieron obligados a competir con Alemania en la obtención del agua pesada. Las plantas construidas en este proyecto no tuvieron como factor primario un diseño económico, por el contrario, tenían que resolver una necesidad urgente.

La electrólisis se utilizó como un proceso final en la Fábrica de Artillería de Morgantown perteneciente a la Dupont. Se procesó agua del 90%, producida por la técnica de destilación de agua pesada y se la llevó al 99.7%. Debido a la incertidumbre en el diseño del proceso de destilación, las tres plantas construidas en Morgantown Ordnance Works W.Va.; Alabama Ordnance Works Y Wabash River Ordnance Works tenían cerca del 50% de eficiencia y alimentaban un total de 1.1 Ton/mes de agua pesada al 90% a la planta electrolítica. Las

celdas electrolíticas eran operadas en forma intermitente, fueron celdas de concentración en las cuales los productos gaseosos obtenidos por la electrólisis se mezclaban al no existir diafragma en las celdas. Cada celda (ver Fig.3.16) tenía alrededor de 1.5 m de altura con un diámetro de 40.6 cm, con una capacidad de carga cercana a los 45 Kg de solución, y estaba equipada con un sistema de enfriamiento por agua que la mantenía a 40°C. Tenía un cátodo de acero interior y otro exterior y un ánodo de níquel concéntrico, se le hacía fluir una corriente de 1,000 A a través de las celdas conectadas en serie, electrolizando cerca de 330 g H₂O/h por cada celda, el voltaje de la celda se mantenía de 2.6 a 3.4 V, pues a un voltaje mayor de 3.5 V los electrodos tendían a descomponerse. La potencia energética de cada celda era de 2.5 a 3.0 KW y los factores de separación de 6 a 8.2.

La mezcla de hidrógeno y oxígeno producida en las celdas se quemaba, el agua resultante se adicionaba a la alimentación de la etapa anterior, ya que tenía sensiblemente la misma concentración. El riesgo de una explosión en los quemadores de las celdas fue constante durante la operación de la planta.

La planta fue construida entre junio y noviembre de 1943 y comenzó su operación en mayo de 1944, para ser cerrada en noviembre de 1945, debido a la reducción en la demanda del agua pesada y los costos desfavorables del proceso comparados con la planta de Trail. El costo total de construcción de las tres unidades fue de U.S.\$ 14.5 millones, que incluía U.S.\$ 215,000 para la planta electrolítica de concentración final y su costo de operación total fue de U.S.\$ 387/Kg.



3.6.3.2 PLANTA DE SAVANNAH RIVER (84)

Para incrementar la producción de agua pesada, la Comisión de Energía Atómica de los Estados Unidos de Norteamérica, promovió la construcción de dos nuevas plantas. La planta de Dana fue construida por la Dupont en el Wabash River en 1951-2, donde habian facilidades de energía y de agua, además se le incorporó una parte de la planta utilizada durante la guerra, descrita anteriormente. La segunda también

construida por la Dupont en Savannah River, S.C. fue igualmente comenzada en 1951 pero ya se contaba con la experiencia de la planta de Dana. La producción total era cercana a las 780 Ton/año, de las cuales 454 Ton/año eran producidas por la planta de Savannah River.

Las plantas extraían agua pesada del agua natural, usando una combinación de tres procesos: un intercambio bitérmico H₂S/H₂O para alcanzar un 15% de agua pesada, destilación al vacío para incrementar la concentración al 90%, seguida de una electrólisis para elevar la concentración al 99.75%. Los últimos dos procesos aunque menos eficientes en el uso de la energía, operaban únicamente con pequeños volúmenes por lo que sólo contribuían con 4.2% y 2.6% respectivamente a los costos de operación. La primera y mayor etapa, probablemente se llevó de 50 al 75% del capital y de los costos de operación de la planta entera. Para que la primera etapa pudiera operar a su capacidad total de producción, las subsecuentes se diseñaron para evitar cualquier limitación en su capacidad y por esta razón, la planta electrolítica final de Savannah River, se instaló con una capacidad extra.

La planta contenía 150 celdas, cada una de 30.5 cm de diámetro, que operaban a 1,000 A/celda, la densidad de corriente anódica era de 2.58 KA/m² y su voltaje de 3.0 V. La operación de las celdas con quemadores, fue similar a la unidad de Morgantown descrita anteriormente.

La planta de Savannah River costó U.S.\$ 164 M. en 1951, incluidos todos los servicios. Del total, U.S.\$ 2.5 M fueron el costo de la unidad de destilación y U.S.\$ 1.5 M, el costo de la planta electrolítica. El costo de operación en 1964 fue de U.S.\$ 30.8/kg de D₂O; mientras que el precio de de la A.E.C. era de 53.9.

La planta de Dana fue parcialmente cerrada durante el periodo de 1967-8, debido a que la operación de ambas plantas ya no se justificaba, pues la demanda prevista para el agua pesada sería satisfecha con una sola planta. Se escogió la de Dana por ser la más vieja y la que necesitaba de reparaciones inminentes.

Dos terceras partes de la planta de Savannah River fueron también subsecuentemente cerradas y el resto quedó con una capacidad total de 163.3 Ton/año.

3.6.4 RECONCENTRACIÓN ELECTROLITICA DEL AGUA PESADA DEGRADADA.

La electrólisis del agua pesada debido a su versatilidad, fácil operación y confiabilidad, se ha utilizado para reconcentrar el agua pesada de los reactores de uranio natural que ha sido diluida con H₂O durante el funcionamiento del reactor.

3.6.4.1 LA UNIDAD DE CHALK RIVER DE LA ATOMIC ENERGY OF CANADA Ltd, ONTARIO.

La unidad de la A.E.C.L. en Chalk River, era una planta de cuatro celdas electrolíticas, que entró en operación en 1963 para reconcentrar el agua pesada diluida. La planta fue ampliada con cuatro celdas adicionales en las cuales el factor de separación era de 11-12, incrementándose cinco veces su producción en 1963. Cada lote de electrólito, 50 litros, conteniendo 8% de K₂CO₃ y 0.2% de KOH, se electrolizaba con una densidad de corriente de 0.07 A/cm² (1,000 A/celda). Los gases producidos eran quemados y el agua resultante se recirculaba a las celdas anteriores.

3.6.4.2 LA UNIDAD DE LA ATOMIC ENERGY AUTHORITY, REINO UNIDO⁽⁸⁵⁾.

En la planta de reconcentración de agua pesada de la Atomic Energy Authority del Reino Unido, se operaba por medio de cascadas de celdas electrolíticas, las cuales trabajaban a 1,000 A y 4 V. Además, se destilaba el agua concentrada de cada celda, para separarle el electrólito y ajustar su concentración antes de pasarla a la siguiente etapa.

3.6.4.3 LA UNIDAD DE SHOWA DENKO K.K., JAPON⁽⁸⁶⁾.

La Showa Denko K.K. construyó en junio de 1963 una planta de 5 Ton/año, consistente de celdas cilíndricas sin diafragma de 0.4 m de diámetro y 2.0 m de altura, las cuales operaban a 1,000 A. El factor de separación era de 8-10 y la mezcla de hidrógeno y oxígeno producida se quemaba.

3.7 OTROS METODOS ELECTROLITICOS.

3.7.1 ELECTRÓLISIS REVERSIBLE.

La electrólisis reversible se ha investigado como un medio para hacer uso de grandes factores de separación, sin tener que pagar grandes cantidades de dinero por los consumos energéticos asociados con la electrólisis completa del agua. La idea básica es la oxidación anódica del hidrógeno producido en el cátodo. Una técnica sugerida⁽⁸⁷⁾ es el hacer uso de un aditivo que pudiera ser continuamente oxidado y reducido en la celda, la cual podría tener un voltaje reversible de cero.

Lo anterior presupone que la separación ocurriría cuando los iones del hidrógeno fueran liberados en la superficie del diafragma interpuesto en la dirección del flujo de la corriente. El diafragma podría ser de platino o de otro material permeable al hidrógeno atómico. Los átomos se

difundirían por el diafragma y serían reionizados por la acción anódica del otro lado del diafragma. El deuterio se retrasaría durante el paso difusivo y por este motivo ocurriría el enriquecimiento. Aunque los factores de separación para este proceso podrían ser cercanos a treinta, debido a los altos costos involucrados, aún no se vislumbran ventajas económicas sobre el proceso OS. Estas celdas se han operado con voltajes de 0.05 a 0.1 con menores factores de separación que los previstos.

3.7.2 ELECTRÓLISIS DIRECTA PARA EL DEUTERIO.

La posibilidad de una electrólisis selectiva del deuterio, usando corriente directa pulsante a la frecuencia de resonancia del ión deuterio,⁽⁸⁷⁾ esta aún en investigación. Debido a la diferencia en masas de las dos especies, el deuterio puede excitarse a una frecuencia diferente a la del hidrógeno. Si esto se comprueba, al aplicarse dicha frecuencia se excitaria al deuterio, pero no al hidrógeno, y el primero sería el único liberado.

Si el proceso se desarrollara, daría un deuterio al 10% o más de D₂O en una sola etapa (lo cual significaría un factor de separación de 700 o más). Sus costos podrían ser cercanos a la mitad de los de los otros procesos existentes. Aún si el factor de separación fuera menor a 10, el proceso de electrólisis selectiva sería competitivo.

3.8 TENDENCIAS DE LA PRODUCCIÓN DE AGUA PESADA POR ELECTRÓLISIS.

El proceso electrolítico para obtener agua pesada no es obsoleto, pero sus aplicaciones económicas dependen de la combinación positiva de ciertas circunstancias, es decir, un bajo costo de la energía y un mercado para el hidrógeno

producido. Donde estas circunstancias se satisfacen, como por ejemplo en las plantas productoras de hidrógeno electrolítico para la síntesis del amoníaco, la producción del agua pesada es económica.

El agua pesada es un excelente moderador para los reactores nucleares, pero su uso ha sido limitado por costos y disponibilidad. Por ejemplo, un reactor de 300 MW requiere alrededor de 272 Ton de agua pesada⁽¹⁸⁶⁾, y a un precio de U.S.\$ 61.6/kg, esto representa una gran proporción del capital para la instalación del reactor.

La comparación de costos entre los varios procesos es muy difícil debido a que los costos de capital y operación dependen en mucho, del tamaño y de la localización de la planta. Los costos de la construcción y operación de una planta de agua pesada son tan altos que es necesario producir al menos unas cuantas toneladas de agua pesada por año durante un periodo de 10 años o más, para poder amortizarlos; además de que los costos de producción a pequeña escala y por un corto periodo son mucho más altos que los costos de operación a gran escala y a largos periodos, a menos que la producción estuviera relacionada a otros procesos. Barr y Drews⁽¹⁸⁷⁾ dicen con respecto a los costos de producción del agua pesada por electrólisis, que no hay que esperar mucho para que ocurra una significativa reducción en estos, debido a la continua revisión de los procesos existentes y por el desarrollo de nuevos materiales que proporcionen un mejor funcionamiento de los ya existentes. Sin embargo, para llegar a esto se requiere aún mucho trabajo.

CAPITULO 4

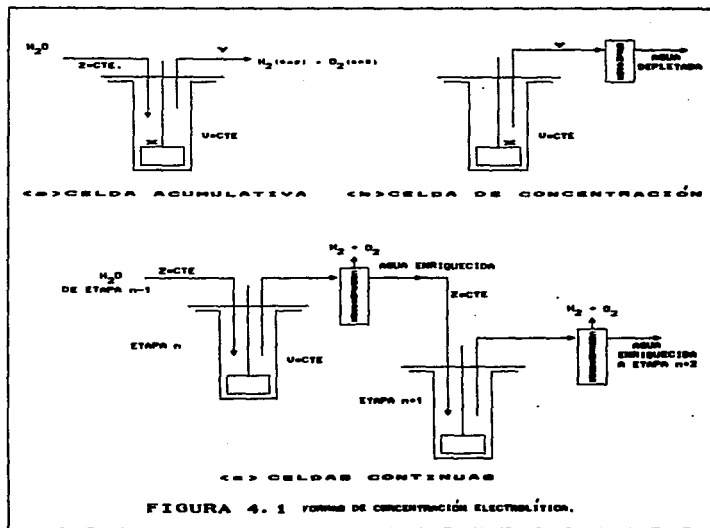
CONCENTRACION ELECTROLITICA DE AGUA PESADA EN EL ININ

A través de este capítulo, se realizará una descripción de las celdas electrolíticas utilizadas experimentalmente, para la concentración de agua pesada a nivel laboratorio, en el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ). También se describirá como se le llevó a cabo y cual fue el equipo involucrado.

4.1 ASPECTOS TEÓRICOS Y DEFINICIONES.

La concentración de deuterio por electrólisis se puede efectuar en tres formas: *Acumulativa, por Concentración y Continua*. La acumulativa (fig. 4.1(a)) es la que ocurre en una celda que se esta alimentando en forma continua y sólo se saca el hidrógeno y el oxígeno producidos para su aprovechamiento. La de concentración (Fig. 4.1(b)) es intermitente y se caracteriza porque se parte de un volúmen inicial de agua, hasta obtener un volúmen final previamente establecido. En la electrólisis continua (Fig. 4.1(c)) el agua enriquecido de una etapa pasa a la siguiente para reconcentrarse.

Independientemente de la forma en que se efectue la electrólisis, el agua residual es la que se concentra y la obtenida por la recombinación de los gases oxhídricos es la que se empobrece. El término agua empobrecida es relativo, debido a que lo es con respecto al agua que se concentra en óxido de deuterio en cada etapa y las veces que se concentra depende del factor de separación y de la forma en que se lleve a cabo la electrólisis.



En los procesos de concentración isotópica se distinguen dos factores, el de separación y el de concentración.

El factor de separación α , como se vió en el capítulo anterior, se define como la relación de abundancia del deuterio al protio en la fase que se concentra entre la relación de abundancia del deuterio al protio en la fase que se empobrece, es decir

$$\alpha = \frac{\frac{[D_2O]}{[H_2O]}}{\frac{[D_2]}{[H_2]}} = \frac{[H_2][D_2O]}{[H_2O][D_2]} \quad (3.1)$$

Ahora bien, para estar acordes con la nomenclatura utilizada en los procesos de separación isotópica, llamaremos a las concentraciones de alimentación, producto y desecho z , y y x respectivamente y para las moles involucradas las mayúsculas de las mismas Z , Y y X . Como en la electrólisis del agua, la fase que se enriquece es la líquida y la que se empobrece es la gaseosa y por ser un sistema binario, se tiene que:

$$\frac{[D_z]}{[H_z]} = \frac{x}{(1-x)} \quad ; \quad \frac{[D_y]}{[H_y]} = \frac{y}{(1-y)}$$

Por lo tanto:

$$\alpha = \frac{\frac{y}{(1-y)}}{\frac{x}{(1-x)}} = \frac{y(1-x)}{x(1-y)} \quad (4.1)$$

El factor de concentración f , por etapa, representa el número de veces que el producto se concentra con relación a la alimentación. Para bajas concentraciones el valor de f en función de α es:

para la electrólisis acumulativa $f = \alpha$,

para la electrólisis de concentración $f = \left[\frac{Z}{Y} \right]^{\frac{\alpha-1}{\alpha}}$ y

para la electrólisis continua $f = \sqrt{\alpha}$.

Por ejemplo si α es igual a 5 el factor de concentración para la acumulativa será igual a 5; para la continua 2.236 y para la de concentración se requiere una relación de concentración (Z/Y) igual a 7.477 para que el factor de concentración sea 5 o de 2.734 para que valga 2.236.

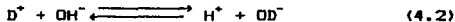
En lo que se refiere a la concentración del producto por etapa, esta se calcula como sigue:

para la acumulativa $y = z\alpha$,

para la de concentración $y = z \left[\frac{Z}{Y} \right]^{\frac{\alpha-1}{\alpha}}$ y

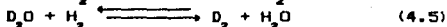
para la continua $y = z\sqrt{\alpha}$.

Se puede explicar que el deuterio se concentre en la solución del electrólito, o sea que aumente la relación de abundancia de deuterio a hidrógeno en la solución, porque la movilidad de los iones hidrógeno es superior a la de los iones deuterio, a la reducción de los iones positivos del deuterio por pasar a formar parte de un oxhidrilo deuterado como se muestra en las siguientes reacciones:



y probablemente a sus sobrevoltajes. Los voltajes de descomposición no influyen porque las celdas se operan a un voltaje superior que el voltaje de descomposición del agua.

El valor del factor de separación del deuterio se ve influido por la temperatura y por la naturaleza del material de construcción del cátodo, pues en su superficie se puede ver catalizado el intercambio isotópico H₂/H₂O según las siguientes reacciones:



4.2 CASCADAS ELECTROLITICAS.

Una cascada electrolítica como cualquier otra cascada de concentración es el conjunto secuencial de diversas unidades, para alcanzar una concentración deseada. En nuestro caso la unidad es la celda electrolítica. Las cascadas continuas se pueden operar en forma simple o en reciclo. Cada celda recibe su alimentación, que es el producto de la celda anterior, produciendo un material enriquecido y otro empobrecido. Si su funcionamiento es *SIMPLE*, no se le da importancia al producto empobrecido, pero si es conveniente, se le opera con *RECICLO* y tal producto se alimenta a la etapa anterior, que en el caso de la cascada ideal tiene su misma concentración. Para esta cascada, el número n de etapas necesarias para efectuar una determinada separación, esta dada por:

$$n = \log w / \log \alpha$$

en donde α y w son los factores de separación, el primero por etapa y el segundo por cascada, definidos según el cociente de las correspondientes relaciones de abundancia.

A continuación se ilustra el cálculo del número de etapas requeridas para concentrar agua pesada hasta el 99.7%, partiendo de agua de composición natural con 149 ppm en D₂O (0.0149%), si las celdas electrolíticas operaran con un factor de separación igual a siete.

Datos:

$$z = 149 \times 10^{-6}; \quad y = 0.997; \quad \alpha = 7, \quad \sqrt{\alpha} = 2.646.$$

Cálculo:

$$w = [0.997 / (1 - 0.997)] / [149 \times 10^{-6} / (1 - 149 \times 10^{-6})] = 2.23 \times 10^{-6}$$

$$n = (\log 2.23 \times 10^{-6}) / (\log 2.646) = 15.02$$

Por lo tanto se requeriría de una cascada electrolítica de quince unidades para llevar el agua pesada de concentración natural hasta una concentración de grado nuclear.

4.3 CELDAS DE LABORATORIO.

Las celdas de laboratorio son depósitos cilíndricos para electrolizar, fundamentalmente por concentración, volúmenes de dos y de medio litro, reduciendo el volumen inicial hasta la cuarta parte, con lo cual la relación de concentración Z:Y es de 4:1. Con una de las celdas estandar de dos litros, se construyó una etapa correspondiente a un proceso continuo, para lo cual se le dotó con un deshumidificador para condensar y recuperar al producto, así como con un quemador-condensador para recombinar la mezcla oxhídrica, como ya era familiar, y recuperar a su vez al agua empobrecida.

Estas celdas de laboratorio, además de su uso en la concentración de agua pesada, pueden ser utilizables para efectuar diversos experimentos:

- 1) Estudiar la tecnología de la concentración del agua pesada por el proceso electrolítico y en especial los valores del factor de separación, ya que se ven influidos por la naturaleza y concentración del electrólito utilizado, por el material que constituye al cátodo, por la temperatura, por las densidades de corriente y por el uso de algún aditivo.
- 2) Desde el punto de vista analítico para la concentración

isotópica del tritio en mezclas terciarias de los óxidos de protio, deuterio y tritio.

- 3) Para obtener deuterio¹ a partir de agua pesada de alta pureza.
- 4) En la obtención de óxido de protio puro y a partir de este, protio puro.
- 5) Para producir y controlar un flujo de hidrógeno o de gases oxhídricos, destinados a estudios de su combustión.

La electrólisis se ha llevado a cabo en las tres formas ya citadas al inicio del capítulo. Para el uso número tres se prefiere la acumulativa, pues tan sólo se trata de descomponer al agua pesada en sus componentes D₂ y O₂ sin que sea necesaria una concentración isotópica, pues el agua pesada alimentada es de grado nuclear. En el caso uno se ha usado eventualmente el modo continuo, tipificado por una celda unitaria, es decir una etapa elemental completa. En este mismo caso y en los casos dos, cuatro y cinco ha resultado más conveniente emplear el método de concentración, que permite ajustar los más altos valores para el factor f a pesar de sus características intrínsecas de no operar a nivel, concentración del electrólito, ni densidades de corriente constantes.

4.3.1 DESCRIPCIÓN DE LAS CELDAS.

Las celdas comunmente utilizadas para el proceso de concentración electrolítica en el laboratorio del ININ, son

¹ El protio y el deuterio puros, elementales y gaseosos se utilizan en los aceleradores de partículas para efectuar reacciones nucleares, bombardeando blancos con protones o con deuterones.

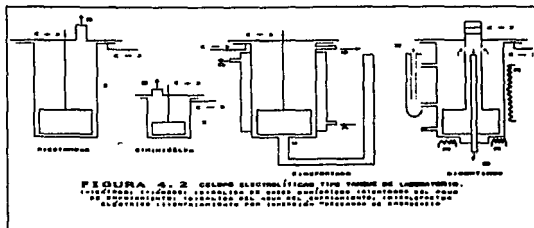
de tipo tanque, de forma cilíndrica esbelta, con electrodos concéntricos, y sin diafragma. Ver figura 4.2. Se derivan del diseño de las que operaron en las plantas de concentración de DANA y SAVANNAH RIVER (fig 3.16) en los Estados Unidos de Norteamérica. En la figura 4.2 se le esquematiza y en la tabla 4.1 se dan sus características.

TABLA 4.1 Características de las celdas electrolíticas tipo tanque, unipolares, sin diafragma de laboratorio y la de SAVANNAH RIVER.

FIGURA	CELDA	DIAM. (cm)	ALTURA (cm)	VOLÚMEN (dm ³)			ELECTRODOS		SUSPENSIÓN	
				TOTAL	INICIAL	FINAL	CÁTODO	ÁNODO	CÁTODO	ÁNODO
FIG 3.16	DANA Y SAVANNAH RIVER	38.0	158.0	108.0	98.0	16.66	ACERO	NIQUEL	112.33	66.01
FIG. 4.2	ESTANDAR	9.9	48.8	3.88	2.0	0.50	AL	ACERO	12.44	4.84
FIG. 4.2	RINICELDA	6.7	19.8	0.9	0.4	0.18	CARBON	NIQUEL	4.10	1.80
FIG. 4.2	REFORZADA	9.9	41.8	3.16	2.0	0.50	CARBON	NIQUEL	12.94	4.60
FIG. 4.2	CONTINUA	9.9	48.8	3.88	1.6	1.6	CARBON	NIQUEL	12.44	5.50

FIGURA	CELDA	CORRIENTE		DENS. CORR. (A/cm ²)		SOLUCIÓN	T	P
		A	V	CATÓDICA ^a	ANÓDICA ^a			
FIG 3.16	DANA Y SAVANNAH RIVER	1000	43.5	0.009/0.047	0.05/0.08	H ₂ CO ₃	75/225	40
FIG. 4.2	ESTANDAR	48.8	3.0	0.033/0.193	0.05/0.08	NaOH	75/200	20
FIG. 4.2	RINICELDA	16.8	2.5	0.025/0.059	0.05/0.08	NaOH	71/100	20
FIG. 4.2	REFORZADA	48.8	3.7	0.045/0.0	0.05/0.0	NaOH	75/200	20
FIG. 4.2	CONTINUA	48.8	3.0	0.054	0.054	NaOH	75	66

^a INICIAL/FINAL 1.0 EN CASO DE EMERGENCIA EVENTUAL POR EL DISPOSITIVO DE SEGURIDAD



La celda estandar y la minicelda mostradas en la figura 4.2, se utilizaron en experimentos de concentración de agua pesada partiendo de la de composición natural; son de construcción ligera, construidas con lámina de acero al carbón calibre 22 y se les enfría por inmersión. La celda reforzada se construyó para estudiar la recombinación de los gases oxhídricos producidos, durante la electrólisis. Está provista de chaqueta de enfriamiento y de un dispositivo de seguridad cuyo objeto es desalojar al electrólito en caso de aumento brusco de la presión interna y suspender la operación. Se construyó con un tramo de tubo de acero al carbón de 10.16 cm de diametro (4"), cédula 40, capaz de resistir la presión si explotara su contenido de gases oxhídricos. La celda continua se construyó como una unidad de demostración equivalente a una etapa completa de la cascada ideal, a nivel laboratorio. A su conjunto se le ha denominado *CELDA UNITARIA*. Por su naturaleza, tanto la alimentación, la salida de los gases oxhídricos y la de agua enriquecida, ocurren continuamente a régimen constante. Se construyó adaptando una celda estandar y como características especiales tiene:

- 1) Salida de los gases del espacio vapor por un tubo de vidrio colocado en el eje del cilindro, para que conservara su temperatura y no hubiera condensación.
- 2) Alimentación continua por un dispositivo de sello hidráulico.
- 3) Bandas eléctricas de calentamiento externo para elevar la temperatura del electrólito, de manera que los gases oxhídricos producidos salieran saturados con el vapor de agua concentrada isotópicamente, siendo la humedad absoluta de estos gases la relación en peso del agua concentrada, entre los gases oxhídricos producidos,

sensiblemente, Y/X.

4.4 EQUIPO.

Del equipo disponible para experimentar en las instalaciones electrolíticas, consideramos que la celda es el equipo central, el rectificador de corriente y el quemador-condensador los equipos principales, mientras que el separador de arrastres del electrólito, el secador de gases oxhídricos y las trampas de bloqueo, constituyen el equipo periférico. El equipo descrito y su inter-relación se muestran en la figura 4.3. El equipo esta instalado sobre una mesa de laboratorio, el rectificador de corriente en un extremo, la celda esta soportada por una tripode solidaria, e inmersa si no tuviese chaqueta, en un depósito cilíndrico de agua de enfriamiento. En su tapa acrílica tiene cuatro boquillas, la central da salida a la varilla anódica y las otras tres son para el separador de arrastre, el termómetro y el tubo de vidrio acuo-manométrico que a su vez funge como un tubo de seguridad. El separador de arrastres es ciclónico, en su fondo se acumulan pequeñas cantidades del electrólito arrastrado y del vapor de agua que llega a condensarse, siendo de vidrio pyrex y con la salida de los gases acodada. Como secador de gases se tienen dos tubos en paralelo y sustituyibles, cargados con un desecante constituido por trociscos de sílica gel, provista de un indicador de humedad de sales de cobalto. Por seguridad y experiencia se optó por colocar dos trampas de bloqueo en serie, cuyo objeto es arrestar la onda retro-explosiva, que ocurre cuando la velocidad de salida de los gases por la espesa del quemador, es inferior a la velocidad de propagación de la flama. Estas trampas están empacadas con arena de cuarzo de 60 a 90 mallas, y se colocaron dos por si fallará la próxima e

inmediata al quemador. En el sistema de recombinación, al hidrógeno y al oxígeno producidos, se les hace reaccionar por combustión para recuperar el agua empobrecida. El dispositivo a que finalmente se llegó, resultó ser muy semejante al usado en las plantas de Dana y Savannah River. Es una unidad que consta de un quemador en la parte superior, que se prolonga hacia abajo en un tubo vertical que constituye la superficie de condensación. El quemador es una cámara cilíndrica de bronce, en donde se atornilla lateralmente una válvula de paso, provista de una espesa de la capacidad adecuada al amperaje de operación de la celda electrolítica. El condensador vertical, condensa al agua producida en la combustión del hidrógeno y del oxígeno. Su salida esta conectada con un tapón de hule a un matraz recibidor de filtración, a fin de que se pudiera introducir por su tubuladura lateral, una corriente de aire que saliera por el registro de encendido del quemador, desalojando los gases explosivos que eventualmente se hubieran acumulado en el condensador y en la cámara de combustión.

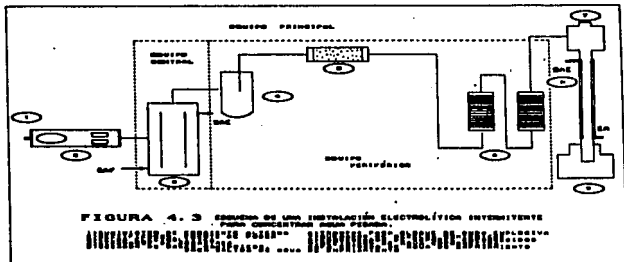


FIGURA 4.3 ESQUEMA DE UNA INSTALACION ELECTROLITICA INTERMITENTE PARA CONCENTRAR AGUA PESADA.

4.5 OPERACIÓN NORMAL.

Refiriéndonos a la concentración del agua pesada, electrolítica e intermitente, se distingue un ciclo de siete pasos en la operación normal de la celda, cada vez que se le opere (figura 4.4), ya sea en un experimento aislado o en una serie de ensayos programados. Estos pasos son los siguientes:

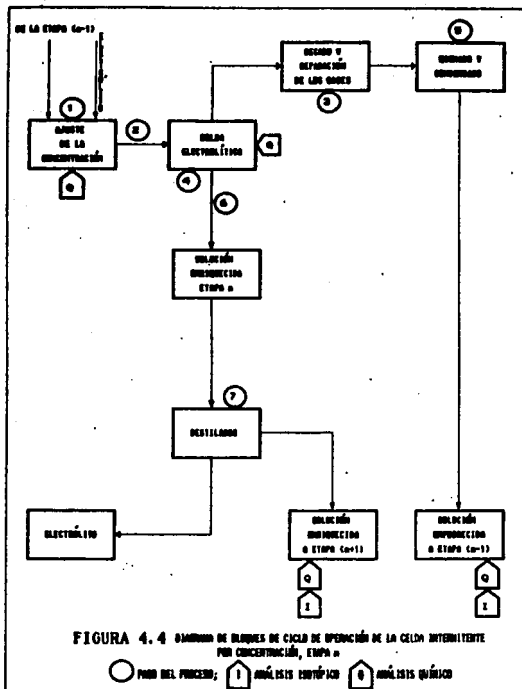
- 1) Disolución y ajuste del electrólito.
- 2) Carga de la celda.
- 3) Verificación del equipo de secado, separador de arrastres y trampas de arena.
- 4) Electrólisis.
- 5) Quemado de los gases oxhídricos².
- 6) Descarga de la celda.
- 7) Destilación del agua enriquecida.

En el primer paso se disuelven 150 g de NaOH en DOS LITROS de agua destilada, se titula con una solución 0.1N de HCl para verificar su concentración y efectuar los ajustes correspondientes.

En el segundo paso se carga la celda, se cierra y se comprueba minuciosamente que esté bien sellada, para evitar fugas de la mezcla oxhídrica.

El paso tres es importante para evitar posibles taponamientos, o disfunciones causadas por la humedad o el agua acumulada en el separador de arrastres, los tubos de secado y las trampas de arena, por lo que será necesario sustituir la silica gel y la arena cuando se haya humedecido la primera.

² Este paso solo se realiza cuando la concentración de deuterio en la fase empobrecida ha superado la concentración natural de deuterio.



En el cuarto paso se electroliza un porcentaje de la carga inicial del agua, la cual sale de la celda electrolítica en forma gaseosa, conservando ya que provienen de la descomposición del agua, una relación molar de hidrógeno a oxígeno de 2:1. Como el volumen inicial se reduce en la relación de 4:1, se electroliza el 75% y como el electrólito no es volátil, se concentra cuatro veces como si se tratara de un proceso de evaporación. En general, si se electroliza el $e\%$, la concentración de los componentes no volátiles será $100/(100 - e)$ veces mayor y si r es el $\%$ de la solución residual ($r = 100 - e$), la concentración final del electrólito también se calcula como $100/r$. La relación Z/Y a la que se pudiera llegar, está limitada por la concentración final del electrólito y por lo tanto de su solubilidad. El criterio para la selección de dicho electrólito está relacionado, además de su solubilidad, a las ventajas que pudiera tener en los procesos subsecuentes a los que se sujete la solución residual, ya enriquecida isotópicamente.

La electrólisis de cada carga tiene una duración de 112 horas, pues es el tiempo requerido para descomponer en sus elementos y a 40 amperes 1.5 litros de agua, con lo cual se logra una relación de Z/Y de 4:1. Se ha encontrado conveniente operar las celdas 20 horas/día, durante cinco y medio días con lo cual se dispone diariamente del tiempo necesario para su atención.

Al inicio de este cuarto paso, se conecta la fuente de poder y se ajusta su reóstato a 40 A. En estas condiciones, la celdas en uso requieren 3 V para su operación (120 W). Como es necesario asegurarse de que el equipo no tenga fugas, se le deja operar algunos minutos manteniendo sin conectar el tubo de goma que alimenta al quemador y se mide en su salida el caudal de los gases oxhídricos producidos, que deberá ser

de $645 \text{ cm}^3/\text{min}$ a 20°C y 530 mm de Hg. Para ello, se toma el tiempo en el cual se desalojan 200 cm^3 de agua de una probeta invertida, en donde se reciben los gases ya mencionados, este intervalo será próximo a los 18 segundos. Dicho caudal corresponde a una velocidad de salida de los gases a través de la boquilla del quemador superior a 6.4 m/seg (21 ft/seg), velocidad de propagación de la flama oxhídrica. Si no se detectan fugas, se prosigue con la electrólisis y se ajusta el agua de enfriamiento para que las celdas se mantengan durante la operación, de 20 a 25°C .

El quinto paso corresponde al quemado de los gases oxhídricos. Cuando se llega a él, se tiene ya operando la celda electrolítica, pero los gases producidos aún no se alimentan al quemador. Antes de que se le conecte el tubo de goma de alimentación, se pasa aire por la tubuladura lateral del matraz recibidor de condensados del agua empobrecida, para expulsar la mezcla oxhídrica que pudiera permanecer dentro del quemador-condensador y que provocaría una explosión. Después del barrido, se conecta el tubo de alimentación al quemador y por el registro superior se enciende la flama con un cerillo. Ya estabilizado el funcionamiento del conjunto, la presión dentro de la celda se mantiene constante a un valor comprendido entre 5 y 10 cm manométricos de H_2D , según sean las pérdidas de presión de los gases, desde la celda en donde se generan hasta la boquilla del quemador, pasando por diversas tubuladuras, el separador ciclónico, el desecador de gases y las dos trampas de arena.

Una vez concluido el tiempo de la electrólisis, procede la descarga de la celda, sexto paso del ciclo. Para la descarga se requiere de un dispositivo auxiliar, ya que por gravedad no se puede sacar la solución concentrada que

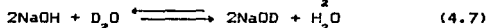
permanece en la celda. Para ello, se arregló un frasco de succión de un litro, provisto de un tubo terminal de vidrio de 8 mm de diámetro exterior por 50 cm de largo, seguido por un tubo flexible de hule, en cuyo otro extremo penetra al tapón del frasco receptor, usando un conector de vidrio, del mismo diámetro que el terminal. Para sacar los 500 ml de la solución final, se introduce el tubo terminal hasta el fondo de la celda por la boquilla destinada al separador ciclónico y se hace vacío por la conexión lateral del frasco. Posteriormente se trasvasa por gravedad la solución concentrada al depósito plástico de almacenamiento, destinado a productos de la misma concentración isotópica.

El último paso se refiere a la separación del agua concentrada del electrólito. Esta operación se efectúa por destilación a presión atmosférica, usando matraces de destilación de vidrio pyrex, de 50 a 200 ml para pequeñas cantidades y para cantidades mayores de uno a dos litros, estos últimos posteriormente se sustituyeron por reactores con tapa removible de tres bocas, de vidrio y de las mismas capacidades. El tren de destilación incluye un condensador, un termómetro para tomar la temperatura del vapor de agua (que aumenta a medida que progresa la destilación), un forro aislante en la parte descubierta del matraz para evitar la condensación y el reflujo de los vapores que destilan, una mantilla de calentamiento y un matraz receptor acoplado al condensador mediante un tapón de hule, por cuya tubuladura lateral ventean los gases no condensables.

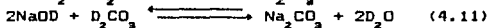
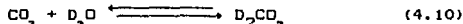
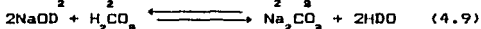
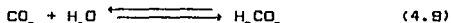
Como durante la destilación se trabaja con soluciones muy concentradas de NaOH, pues se parte de una solución al 30% (150 g de NaOH en 500 ml de agua) y se llega a un producto sólido a la temperatura ambiente, o sea que se carga al matraz de destilación una solución al 23% en peso (150 X

100 / (150 + 500)] y se le descarga al 77%³, hubo que sustituir el cuerpo de vidrio pyrex de los reactores de tres bocas que ya facilitaban la descarga de la torta final, por otro de la misma forma pero de acero inoxidable, construido ex profeso, ya que el vidrio se atacaba enérgicamente y sus paredes se debilitaban con las soluciones tan concentradas y calientes de sosa. Así mismo, para evitar la destrucción de las mantillas de calentamiento que eventualmente se impregnaban con soluciones de NaOH, se les sustituyó por baños de arena.

Con relación a los problemas isotópicos, hay que considerar que el residuo de la destilación está en equilibrio con su equivalente deuterado, como se muestran en las ecuaciones 4.6 y 4.7, en este caso:



Para evitar la pérdida de deuterio en el compuesto deuterado, se suele neutralizar la solución con bióxido de carbono para que el residuo de la destilación, transformando a Na₂CO₃ esté libre de deuterio. Las ecuaciones 4.8 y 4.9 tienen lugar en las primeras etapas de una cascada electrolítica, mientras que las 4.10 y 4.11 en las etapas de concentración avanzada:



³ Esto se estimó en base a que a 100° C la sosa tiene una solubilidad de 247 g/100 ml de agua (150 X 100/(150 + 49.22))

Este hecho ha originado que se use carbonato de potasio en sustitución a los hidróxidos, como electrólito.

En los experimentos que se realizaron, no se neutralizó la solución con bióxido de carbono por tratarse de una operación muy tediosa y que además dificultaba la destilación, por la creciente acumulación de cristales de Na₂CO₃, sin embargo se evita la pérdida del deuterio recirculando el electrólito en el paso uno, con lo cual una cierta cantidad de él, constituye una carga circulante.

La destilación descrita, se realiza con el mayor cuidado posible, usando una dotación de anillos rasching para regular la ebullición, pero sin controlar los arrastres del electrólito, ya que el D₂O concentrado en una etapa se vuelve a acondicionar con NaOH para continuar su enriquecimiento en las etapas sucesivas. No obstante, cuando precisa analizar el agua o se llega a una concentración predeterminada como meta, se redestila hasta que se logre una conductividad inferior a 15 micro-mhos.

Se puede eliminar el paso de la destilación en trabajos de laboratorio y a pequeña escala empleando celdas para la electrólisis del agua de polímero sólido, en las cuales no está disuelto el electrólito en el agua. Estas celdas las fabrica la General Electric.

4.5.1 CONTROL.

El proceso se controla electrolítica e isotópicamente. Con el primer control se relaciona diariamente la cantidad de agua electrolizada con el tiempo transcurrido, mientras que el control isotópico se realiza en los productos finales de cada etapa realizada, que constituyen una cascada de concentración electrolítica.

El tiempo de electrólisis diaria, se fija con un reloj eléctrico que interrumpe un polo del suministro de corriente alterna del rectificador, al cabo del tiempo previsto de operación continua, que como ya se citó, era de 20 horas. Se ha usado un aparato marca TORK con capacidad para manejar hasta 40 amperes a 220 VCA, auxiliado por un disco maestro que cubre las 24 horas del día. El uso original de este dispositivo conocido en el mercado como "timer" es el de encender y apagar a horarios pre-establecidos, los letreros luminosos comerciales de los almacenes ciudadanos. Se considera que su uso es esencial. La verificación del agua electrolizada diariamente⁴, se efectúa por la diferencia de:

- a) los volúmenes de la solución del electrolito,
- b) los niveles que alcanza el líquido en la celda electrolítica, o
- c) las concentraciones de la sosa en la solución, y se le estima como sigue:

Para el caso a) $\Delta V = V_b - V_f$,

para el caso b) $\Delta V = 78.22(H_o - H_f)$, y

para el caso c) $\Delta V = K[(1/C_o) - (1/C_f)]$, en donde:

V_b - volumen inicial, ml

V_f - volumen final, ml

ΔV - variación del volumen en el tiempo considerado, ml

7.22 - capacidad unitaria de las celdas estandar de 10 cm de diámetro, con un contacto anódico longitudinal de 0.635 cm de diámetro, ml/cm

H_o - nivel inicial, cm

⁴ Teóricamente, operando 20 horas a 40 amperes se deben de electrolizar 200.6 g de H_2O , o 200.44 g de D_2O

- H_f - nivel final, cm
 K - peso de la sosa adicionada, 150 g
 C₀ - concentración inicial de la sosa, g/ml
 C_f - concentración final de la sosa, g/ml

El tiempo efectivo en horas, θ_{ef} , de duración de la electrólisis prevista durante 20 horas continuas, se calcula mediante la siguiente relación:

$$\theta_{ef} = 20 \Delta V / 268.6 = 0.0745 \Delta V.$$

Si no ocurrió alguna interrupción eléctrica, ΔV es 268.6 ml y θ_{ef} es igual al lapso considerado, 20 horas.

El control analítico del proceso se refiere a las determinaciones de la concentración del electrólito y a la verificación del contenido de deuterio en el agua enriquecida. El primero, que es rutinario, se citó en el punto anterior como un medio para determinar el volumen del agua electrolizada y se realiza en el sitio de trabajo. El control isotópico, para determinar la concentración del agua pesada, se lleva a cabo en algún laboratorio especializado en el análisis de agua pesada, ya sea por espectrometrías de masas, infraroja o en densitometría.

4.5.2 PLANEACIÓN E INTERPRETACIÓN DE EXPERIMENTOS.

Además del uso que se les puede dar a las celdas para demostración y enseñanza, se ampliará en lo que sigue y en el mismo orden, los puntos relacionados y previstos en el apartado 4.3:

- 1) Especificar las condiciones en las que se opera, etapa considerada, materiales de construcción tanto de las celdas como de los ánodos, la separación entre electrodos (gap),

- la relación de concentración (Z:Y), así como contar con las facilidades necesarias para que se ejecuten oportunamente los análisis isotópicos requeridos, para la interpretación de resultados.
- 2) En el análisis isotópico de aguas naturales, acondicionar el equipo según los métodos establecidos para la concentración electrolítica del óxido de tritio y disponer del auxilio analítico para analizar los contenidos de deuterio inicial, final, así como del análisis radiométrico del óxido de tritio en el producto que simultáneamente se enriqueció en deuterio.
 - 3) Electrolizar agua pesada de por lo menos 99.8%, usando celdas con diafragma para producir separadamente deuterio y oxígeno. Secar al deuterio y purificarlo de las trazas de oxígeno que contenga por combustión catalítica y por último envasarlo en ampolletas de vidrio.
 - 4) Operar con agua empobrecida en D₂O, con menos de 0.5 ppm.⁵
 - 5) Definir si se tiene interés en estudiar la combustión del hidrógeno o de los gases oxhídricos. En el primer caso se operaría con diafragma y en el segundo según la operación convencional descrita. Si fuese necesario tener los gases a presión, se considera que lo más conveniente por tratarse de experimentos de laboratorio, sería construir el equipo central y el periférico, según fueran las condiciones impuestas en el planteamiento del estudio.

⁵ Obtenida en una cascada opuesta a la de concentración del agua pesada, la cual se inicia con agua natural y se prosigue con las aguas empobrecidas en cada etapa, de modo que para un factor de empobrecimiento de tres, las concentraciones de D₂O correspondientes a cada una de las seis etapas de empobrecimiento son respectivamente: 80, 16.67, 5.55, 1.87, 0.62 y 0.206 ppm.

4.5.2.1 CASCADAS INTERMITENTES PARA LA CONCENTRACION ISOTOPICA DE LOS OXIDOS DE DEUTERIO Y DE PROTIO.

Uno de los trabajos más importantes que desarrolló el grupo que tuvo a su cargo la concentración electrolítica del agua pesada en el ININ, y que se hizo por primera vez en México, fue sin duda el de haberla enriquecido 1026 veces, de 0.0150% hasta el 15.4% en un caso y operando en sentido opuesto, el de haberla empobrecido 750 veces, de 0.0150% hasta cerca de 0.2 ppm, lo cual equivalió a haber obtenido óxido de protio (${}^1\text{H}_2\text{O}$) de 99.99998%.

Estos experimentos son muy repetitivos, y de duración extraordinaria cuando se les lleva a cabo a nivel laboratorio, ya que se requiere acumular suficiente cantidad de aguas de enriquecimiento intermedio, para llegar a la etapa final. Estas circunstancias como se harán evidentes, demandaron la automatización de las celdas electrolíticas, parte esencial de esta tesis, en virtud de que el proceso involucra en un quemador de gases la re-combinación de las mezclas oxhídricas, de suyo inherentemente explosivas.

En la planeación de un experimento de concentración en cascada intermitente, se requiere especificar:

- ▶ cantidad y concentración del producto final,
- ▶ concentración en D₂O del agua inicial,
- ▶ características de la fuente de poder,
- ▶ capacidad y número de las celdas disponibles;

suponer:

- ▶ relación de concentración,
- ▶ factor de separación,
- ▶ rendimientos de destilación y de quemado, así como la
- ▶ cascada intermitente propuesta (tipo y número de cascadas de recuperación);

calcular:

- ▶ número de etapas,
- ▶ tablas de resultados numéricos de la operación, de las cascadas teórica y real,
- ▶ cantidad de agua a electrolizar por etapa y
- ▶ duración del experimento;

comentar:

- ▶ aspectos de interés y relevancia.

Para ilustrar la planeación, el principio de concentración y la importancia de ajustarse a los volúmenes previstos, se presenta un ejemplo relacionado con un experimento real en el cual se concentró agua pesada al 10.9% de D_2O , obteniéndose 3.3 moles, a partir de agua natural con 150 ppm de D_2O . La producción de agua pesada se vió interrumpida y mermada cuando ocurría alguna suspensión eléctrica, pues no se contaba con los circuitos automatizados.

Enunciado:

Planear la concentración de agua pesada de 0.015% en D_2O , para obtener 60 g (3.33 moles) de agua al 10.9%. Se cuenta con un rectificador de corriente alterna con capacidad máxima de 200 A/15 V, 3 celdas electrolíticas con un volumen de trabajo de 2 litros (111.11 moles), operadas a 40 A/3 V y asumiendo que no se tendrán fallas eléctricas.

Solución:

- ▶ Datos:
- ▶ Producto final: 60 g (3.33 moles), con 10.9% en D_2O ,
- ▶ Producto inicial: agua natural con 0.015% en D_2O ,
- ▶ Fuente de poder: 200 A/15 V Max.
- ▶ Número de celdas: 3,
- ▶ Capacidad de trabajo: 2.0 litros (111.11 moles) a 40 A.

AUTOMATIZACION DE UNA CELDA ELECTROLITICA PARA CONCENTRAR D₂O

ETAPA	D ₂ O ppm	DEMINERACION	MOLES DE AGUA			
			PRINCIPAL	1ª RECUPERACION	2ª RECUPERACION	3ª RECUPERACION
1ª	X ₁ =150	Z ₁ =	5524.74	--	--	--
	X ₂ =50	X ₁ =	4149.35 ⁿⁿ	--	--	--
	V ₁ =450	V ₁ =	1201.19	--	--	--
2ª	X ₂ =450	Z ₂ =	1201.23	230.98	97.23	45.32
	X ₃ =150	X ₂ =	1039.94 ⁿⁿ	194.23 ⁿⁿ	72.04 ⁿⁿ	34.14 ⁿⁿ
	V ₂ =1950	V ₂ =	345.31	64.77	24.20	11.30
3ª	X ₃ =1350	Z ₃ =	345.31	129.49	60.70	31.07
	X ₄ = 450	X ₃ =	230.98	97.12	45.52	23.96 ⁿⁿ
	V ₃ =4050	V ₃ =	96.20	22.37	15.17	0.01
4ª	X ₄ =4050	Z ₄ =	96.20	40.56	27.31	13.41
	X ₅ =1350	X ₄ =	64.75	36.42	20.40	11.53 ⁿⁿ
	V ₄ =12150	V ₄ =	21.50	12.14	6.02	3.05
5ª	X ₅ =12150	Z ₅ =	21.50	16.19	9.06	5.70
	X ₆ =4050	X ₅ =	16.18	12.14	7.40	4.20 ⁿⁿ
	V ₅ =36450	V ₅ =	5.39	4.04	2.47	1.42
6ª	X ₆ =36450	Z ₆ =	5.39	4.04	2.47	1.42
	X ₇ =12150	X ₆ =	4.04	3.03	1.85	1.07 ⁿⁿ
	V ₆ =109350	V ₆ =	1.30	1.01	0.62	0.36
MOLES OBTENIDAS			1.3049	2.3966	3.0131	3.2695
EFICIENCIA EN LA RECUPERACION DE D ₂ O CON RESPECTO A LA D.L.W.			0.1027	0.3163	0.3976	0.4646

ⁿⁿse desecha ⁿⁿsubproducto

TABLA 4.2 TABLA DE RESULTADOS DE UN PROCESO TEÓRICO DE CONCENTRACION ELECTROLITICA INTERMITENTE CON TRES CASCADAS DE RECUPERACION, PARA ENRIQUECER AGUA NATURAL MISTA AGUA PESADA DE 10.3%.

ETAPA	ppm D_2O	DESEM- BRACION	MOLES DE ODD			
			PRINCIPAL	1ª RECUPERACIÓN	2ª RECUPERACIÓN	3ª RECUPERACIÓN
1ª	$Z_1=150$	$Z_1 =$	11700.00	--	--	--
	$X_1=50$	$X_1 =$	8750.00 ^{su}	--	--	--
	$Y_1=450$	$Y_1 =$	2925.00	--	--	--
2ª	$Z_2=450$	$Z_2 =$	2632.50	435.37	144.00	59.53
	$X_2=150$	$X_2 =$	1976.60 ^{su}	326.93 ^{su}	100.35 ^{su}	44.65 ^{su}
	$Y_2=1350$	$Y_2 =$	658.15	108.04	36.00	14.88
3ª	$Z_3=1350$	$Z_3 =$	892.34	195.92	69.00	37.50
	$X_3=450$	$X_3 =$	444.25	146.94	68.74	28.15 ^{su}
	$Y_3=4050$	$Y_3 =$	140.88	48.98	28.25	9.37
4ª	$Z_4=4050$	$Z_4 =$	133.20	66.12	32.00	16.27
	$X_4=1350$	$X_4 =$	99.96	49.59	24.60	12.17 ^{su}
	$Y_4=12150$	$Y_4 =$	33.32	16.53	8.20	4.07
5ª	$Z_5=12150$	$Z_5 =$	29.99	19.84	10.66	5.42
	$X_5=4050$	$X_5 =$	22.49	14.88	9.00	4.81 ^{su}
	$Y_5=36450$	$Y_5 =$	7.50	4.96	2.66	1.36
6ª	$Z_6=36450$	$Z_6 =$	6.75	4.46	2.40	1.22
	$X_6=12150$	$X_6 =$	5.06	3.25	1.80	0.91 ^{su}
	$Y_6=109350$	$Y_6 =$	1.52	1.00	0.54	0.27
MOLES ACUMULADAS			1.5181	2.5223	3.0620	3.5366
EFICIENCIA EN LA RECUPERACIÓN DE D_2O CON RESPECTO A LA ODD .			0.0946	0.1972	0.1900	0.2074
EFICIENCIA CON RESPECTO A LAS DIFERENCIAS TEÓRICAS, TABLA 4.2			0.5170	0.4970	0.4759	0.4473

^{su}su desecha ^{su}subproducto

TABLA 4.3 TABLA DE RESULTADOS DEL PROCESO REAL DE CONCENTRACIÓN ELECTROLÍTICA DE AGUA PESADA CON 3 OMBRAS DE RECUPERACIÓN, PARA ENRIQUECER AGUA NATURAL HASTA AGUA PESADA DE 10.9 Z.

AUTOMATIZACIÓN DE UNA CELDA ELECTROLITICA PARA CONCENTRAR D₂O

ETAPA	KILES ELECTROLIZADOS POR CADA ETAPA				KILES POR ETAPA	TIEMPO DE ELECTROLISIS, HORAS
	PRINCIPAL	1ª RECUPERACIÓN	2ª RECUPERACIÓN	3ª RECUPERACIÓN		
PROCESO TEÓRICO						
1ª	4143.60	--	--	--	4143.6	1091.06
2ª	1039.94	199.24	72.04	24.14	1337.16	357.04
3ª	256.90	97.12	46.32	23.90	425.24	110.13
4ª	64.75	26.42	20.00	11.96	123.13	32.52
5ª	16.185	12.14	7.40	4.20	40.91	17.07
6ª	4.046	3.04	1.05	1.07	10.91	4.47
TOTALES	5883.20	342.96	146.89	74.90	6009.95	2780.79
PROCESO REAL						
1ª	8775.00	--	--	--	8775.00	3929.67
2ª	1976.68	326.53	106.00	44.65	2453.78	1097.24
3ª	444.25	146.94	60.74	20.13	609.06	363.05
4ª	99.55	49.59	24.68	12.17	166.32	83.23
5ª	22.49	14.00	7.94	4.07	49.52	22.30
6ª	5.06	3.20	1.00	0.91	11.12	4.96
TOTALES	11823.04	541.29	202.13	89.920	12197.70	5432.20

TABLA 4.4 KILES ELECTROLIZADOS POR ETAPA Y SU DURACIÓN PARA LOS PROCESOS DE CONCENTRACIÓN ELECTROLITICA, TEÓRICO Y REAL.

duración de 26.81 min/mol gramo de H_2O electrolizada, se reduciría a 3.22 minutos, es decir, se emplearía alrededor de la octava parte del tiempo. Sin embargo hay dos inconvenientes, el de operar un rectificador por periodos prolongados a su capacidad máxima y el de cuidar simultáneamente 25 celdas electrolíticas. Habría que considerar el 60% de la capacidad del rectificador y aumentar sensiblemente el tamaño de las celdas.

● La importancia de las cascadas de recuperación se traduce en un aumento en la producción, pues según el caso teórico con la primera cascada de recuperación se aumenta 1.73 veces, con la primera y segunda 2.176 veces y con todas 2.433. En el caso del proceso real, estas cifras son y en el mismo orden: 1.66, 2.017, y 2.20.

● La eficiencia de recuperación del D_2O original es baja, en el caso ideal fluctúa de 18.27% con la cascada principal, hasta 46.46% usando las tres cascadas de recuperación. En el proceso real, la cascada principal recupera el 9.46% y con las tres de recuperación alcanza el 20.74%. Sin embargo, estos números se pueden mejorar usando celdas de polímero sólido o simplemente, aunque no con tanta eficiencia, reciclando al electrolito.

● En las cascadas monoalimentadas se ejecutan sucesivamente las 6 etapas de la cascada principal y se apartan por separado, las aguas "empobrecidas" de cada etapa. La primera cascada de recuperación se inicia en la segunda etapa con el producto recuperado de la etapa tres de la cascada principal y de forma similar se le adiciona a la alimentación de la tercera, cuarta y quinta etapas, lo recuperado en la cuarta, quinta y sexta de la cascada principal. En forma semejante se operan las otras dos cascadas de recuperación, adicionando a las alimentaciones de cada una las aguas empobrecidas de la

cascada de recuperación, anterior.

● Si se calcula el volumen alimentado a las sextas etapas de la cascada reticular monoalimentada, se tiene lo siguiente 121.0/97.0, 80.3/72.7, 44.5/43.2 y 25.5/22.0 para la principal y las tres de recuperación subsecuentes leyéndose la notación del quebrado como sigue: m_1 para el proceso real y m_2 para el proceso teórico. Esto indica que en las últimas etapas se requieren celdas muy pequeñas y tiempos de electrólisis reducidos. Las cifras anteriores son para la última etapa mientras que las alimentaciones de la etapa inicial de cada cascada, son como sigue: 210600/99446, 7837/4462, 2592/1750, y 1072/819, según la notación convenida. Este gran inconveniente se evita con el uso de las cascadas reticulares polialimentadas, en las cuales se puede ajustar el volumen a obtener en las últimas etapas.

● Es conveniente citar dos propiedades importantes cuando se trabaja con cascadas. Una se refiere a que cuando se parte de agua natural, no se recupera el agua empobrecida de la primera y de la segunda etapa, pues en la primera se le obtiene con 50 ppm en D_2O y en la segunda con 150 ppm, valores inferior e igual respectivamente, a la concentración natural del agua. La otra propiedad está relacionada al número de veces que hay que repetir las operaciones de las primeras etapas, dado a los grandes volúmenes de los que hay que partir y a la capacidad tan reducida de las celdas disponibles. Esto es natural en las cascadas de tipo convergente.

● En la planeación de experimentos se ha preferido un criterio conservador, considerando una relación en la reducción del volumen del electrólito de 4:1 y un factor de concentración por etapa de 3, el cual resulta de haber supuesto un factor de separación α , de 5.

• Como se puede observar en las tablas 4.2 y 4.3, además del producto obtenido, se tienen $(n-2)$ soluciones de concentración intermedia, las cuales se hacen notar en dichas tablas con $\#$. Para este caso, su contenido de D_2O es el 15% de lo recuperado tanto en la cascada teórica, como en la real.

CAPITULO 5

PARTE EXPERIMENTAL

El objeto de la automatización de una celda electrolítica para concentrar agua pesada, es el de asegurar la producción de agua empobrecida y concentrada en D₂O y a su vez eliminar el peligro de una explosión causada por la acumulación de gases oxhidricos en la unidad del quemador-condensador.

Las celdas con las que se tuvo experiencia y objeto de esta tesis, tienen intermitencias puesto que su auto-funcionamiento está planeado a 20 horas de operación diaria, de modo que el sistema al que se llegó al final de este trabajo resulta semiautomático y permite que la celda opere sin atención durante el lapso del tiempo predeterminado.

5.1 PLATEAMIENTO DE PROBLEMAS.

El proceso de concentración experimental de agua pesada en el ININ, presentaba varias complicaciones que su semiautomatización pudo solucionar. El principal problema que presentaba el sistema es que se requieren de 112 horas para poder llevar un lote inicial de dos litros a medio litro⁴, tiempo en el cual por los propios horarios de trabajo del Instituto es imposible supervisarlo totalmente; por lo tanto el equipo esta expuesto a una falla en el suministro eléctrico de las celdas, durante el lapso de operación del

⁴Como corresponde al modo de llevar a cabo la concentración electrolítica del agua pesada, citado en el apartado 4.3.

equipo en el que no es vigilado (13 horas), lo cual ocasionaría el paro del proceso con la subsecuente extinción de la flama de recombinación oxhídrica, al suspenderse el suministro de gases. Al retornar la energía eléctrica se reiniciaría la producción de la mezcla oxhídrica, pero al no existir algún equipo o persona que reiniciará la combustión de estos gases, se pierden, lo cual resulta demasiado costoso, sobretodo en etapas avanzadas.

Otro problema que presentaba el proceso es el de no tener un sistema de control para el agua de enfriamiento, ya que esta se surtía al sistema continuamente en vez de hacerlo tan sólo durante las 20 horas que dura el proceso. Además durante este lapso, debido a que se suministraba el agua desde una cisterna colocada en la parte más alta del Instituto, su presión de entrada variaba dependiendo del número de usuarios, lo que ocasionaba que el agua se derramara de los baños de enfriamiento por inmersión, de los que están provistas las celdas. Este problema se presentaba invariablemente durante las noches, cuando la demanda de agua disminuía a pesar de haberse regulado el flujo de entrada al inicio de cada operación.

Un problema adicional, se presentaba en el sistema de recombinación de mezclas oxhídricas ya que no contaba con un sistema de encendido inicial seguro y confiable. El encendido se realizaba con la flama de un cerillo colocada en la entrada de la mirilla del quemador (ver figura 5.1). Esta parte del proceso, que es la más delicada, necesitaba también de un sistema de paro total que suspendiera la operación del proceso cuando no estuviera encendido el quemador o el piloto, lo cual ocasionaría una acumulación de la mezcla explosiva dentro del equipo y su consiguiente pérdida.

Para facilitar el desarrollo de este capítulo se tratará cada problema por separado, haciéndose una revisión de las posibles soluciones manejadas para cada uno de estos y englobándose al final, en un diagrama de flujo, las mejores soluciones encontradas para cada problema.

5.2 ALCANCE.

El alcance de la automatización de las celdas electrolíticas de laboratorio, se refiere a las condiciones que debe satisfacer el sistema electrolítico de concentración de agua pesada, para operar en una forma segura y como mínimo se consideran las siguientes:

- 1.- Que disponga de un sistema de re-encendido de manera que cuando se reanude el suministro de energía eléctrica a la celda, después de una suspensión eventual, se encienda nuevamente el quemador de recombinación.
- 2.- Que se suspenda la electrólisis al término previsto que generalmente es de 20 horas.
- 3.- Que se evite la acumulación de gases oxhídricos en las partes de los equipos que siguen a la boquilla del quemador, en el caso extremo de que fallará el sistema de encendido automático. Es decir, que cuente con un sistema de paro total.
- 4.- Que cuando se suspenda la electrólisis, al término previsto (condición 2), ocurra lo propio con la entrada del agua de enfriamiento y que además, se controle la presión del agua a fin de tener un caudal constante y evitar los derramamientos.
- 5.- Que se mejore la forma de efectuar el encendido inicial.

5.3 RE-ENCENDIDO.

El sistema de recombinación de la mezcla de gases oxhídricos, consiste de un quemador y de un condensador.

El quemador inicialmente estaba formado solamente por una cámara cilíndrica de bronce de 51mm (2") de diámetro, con una mirilla en la parte superior por la cual se encendía inicialmente la flama oxhídrica, una válvula de aguja (de estufa doméstica) atornillada lateralmente, a la cual se le sustituyó la espesa original por una de 0.8 mm (1/32"),² y de una salida en la parte inferior, reducida por medio de una campana de cobre a 12.7 mm (1/2"), ver figura 5.1.

El condensador consiste de un tubo interior de cobre de 12.7 mm (1/2") acoplado y soldado³ a la salida del quemador y de un tubo exterior también de cobre de 38.1 mm (1 1/2") al cual se le soldó en cada extremo una reducción campana, también de cobre. Así se formó un condensador con el tubo de 12.7 mm (1/2") y la chaqueta de enfriamiento con el tubo exterior (ver figura 5.2). La extracción del vapor de agua, contenido en la cámara de combustión y formado al recombinarse la mezcla oxhídrica, se efectúa por la succión que ejerce su condensación, lo cual corresponde al tiro de una chimenea o al de un sistema de combustión de tiro inducido, siendo este un caso insólito, pues los gases de combustión de hidrocarburos, contienen además de agua,

² La sección de la espesa se escogió para que la velocidad de salida de los gases oxhídricos, fuera superior a la velocidad de propagación de la flama oxhídrica (645.12 cm/seg 121 pies/seg.).

³ Las soldaduras del quemador son de latón, pudiendo ser de estaño algunas soldaduras del condensador.

díóxido de carbono, nitrógeno y oxígeno.

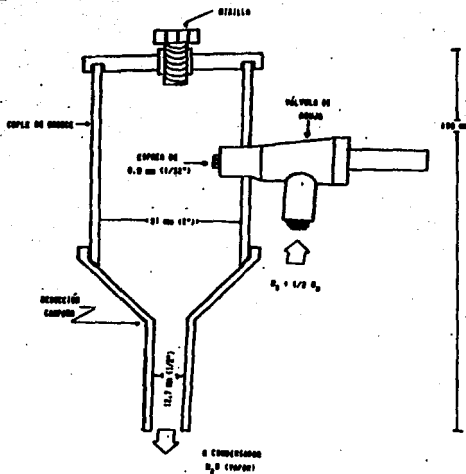


FIGURA 5.1 VISTA INTERIOR DEL EQUIPO INICIAL PARA LA PREPARACIÓN DE MEZCLAS BINÓMICAS.

AUTOMATIZACION DE UNA CELDA ELECTROLITICA PARA CONCENTRAR D₂O

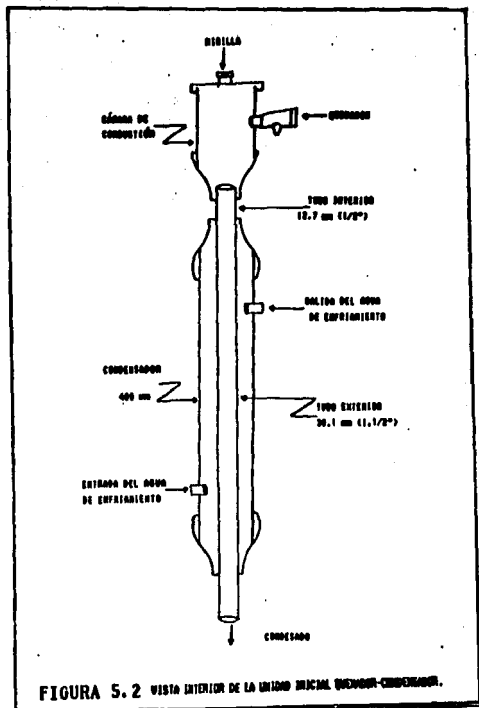


FIGURA 5.2 VISTA INTERIOR DE LA UNIDAD BICAJA (QUEMADOR-CONDENSADOR).

El principal problema de este sistema de recombinación radicaba en el quemador, ya que este no contaba con un sistema que asegurará la recombinación de la mezcla oxhídrica durante las 20 horas diarias en que tiene lugar el proceso. Una falla de más de seis segundos en el suministro eléctrico, provoca la extinción de la flama. El hecho de que la flama del quemador permanezca encendida durante los seis segundos determinados experimentalmente, equivale a disponer en ese lapso de un "piloto transitorio" ya que reestablece la combustión original, si la suspensión en el suministro eléctrico fuera inferior a este tiempo.

Se considera que el procedimiento más adecuado para el re-encendido de los quemadores de las celdas, consistiera de una flama "piloto permanente" acoplada al quemador, que se mantuviera encendida durante las 20 horas de operación continua. Esta solución, es el procedimiento más seguro y comunmente utilizado en los quemadores domésticos.

Los sistemas de encendido de los quemadores industriales son muy complicados, pues primero actúa el ventilador del quemador sin inyectar combustible a fin de barrer el hogar y la chimenea de vapores y de gases que con el oxígeno del aire sean explosivos; posteriormente conecta el encendedor de efluvios eléctricos de alta tensión, a la vez que se introduce combustible al quemador: hidrocarburos no condensables, gas butano, querosina o aceite diesel. Cuando se apaga o no se sostiene la combustión, un sensor de flama repite el ciclo descrito.

El diseño del piloto de encendido para el quemador del sistema de recombinación de mezclas oxhídricas para la concentración de agua pesada está restringido, porque: se le deberá de alimentar simultáneamente el carburante y el combustible; que el combustible no puede ser de naturaleza

hidrocarbonada, ni hidrógeno embotellado, porque la combustión del primero produce bióxido de carbono y la de ambos agua natural; que no es conveniente usar aire como carburante, porque introduce cuatro volúmenes de nitrógeno por uno de oxígeno, que como gas no condensable sale del sistema saturado con agua, la cual no se le recupera. Por lo tanto, es aparente que lo más deseable sea adicionar al quemador oxhídrico, un PILOTO alimentado con los gases, también oxhídricos y de la misma composición, producidos electrolíticamente, para lo cual se visualizaron dos alternativas: la Primera es adicionar una CELDA PILOTO a la ya existente de producción, con una fuente de corriente autónoma, para producir la mezcla oxhídrica que requiere el piloto. La Segunda alternativa consiste en alimentar al piloto, durante las interrupciones eléctricas, con una reserva de los gases oxhídricos producidos en la misma celda de producción y acumulados para tal objeto en un GASOMETRO.

Existe una Tercera alternativa, para la cual no es necesario un quemador piloto. Esta alternativa consiste de un encendedor eléctrico para el quemador principal, el cual puede ser una resistencia eléctrica mantenida al rojo, o bien, un efluvio eléctrico (sucesión de chispazos eléctricos) de alta tensión, ambos con la posibilidad de que funcionaran por medio de una alimentación autónoma, en caso de fallas eléctricas.

A continuación se describen con mayor detalle, cada una de estas alternativas, mencionándose el equipo necesario y los problemas visualizados para su implementación.

5.3.1 RE-ENCENDIDO POR MEDIO DE UN PILOTO Y UNA CELDA AUXILIAR.

La idea de adicionar una celda auxiliar a la celda principal, parecía ser lo más viable al inicio de este trabajo, pero al ir avanzando en su implementación resultó no ser tan simple. El sistema concebido consistía de un quemador piloto alimentado por los gases producidos en una celda auxiliar, a la cual se le suministraría normalmente energía de un rectificador más pequeño, conectado a la red eléctrica y en caso de falla, entraría en operación un sistema de emergencia eléctrica formado por acumuladores eléctricos, para que continuara operando la celda auxiliar, hasta que se reestableciera la falla eléctrica.

El primer paso para su implementación fue estipular la mínima energía requerida para producir los gases oxhídricos que quemaría el piloto, concluyéndose que esta estaba determinada por el tamaño de la boquilla piloto. El quemador más pequeño que se había operado con éxito en el laboratorio, tenía una boquilla de 0.4 mm de diámetro (1/34"). El segundo paso cuestionaba la mejor posición del piloto dentro de la cámara de combustión.

Se determinó experimentalmente que el piloto con la boquilla de 0.4 mm, podía permanecer encendido en forma estable con el suministro de gases oxhídricos producidos en la celda auxiliar, operada a 10 A y 2.5 V (25 Watts), ver tabla 5.1, y su mejor posición era el mismo plano del quemador, con una separación de unos 5 mm entre las boquillas del quemador principal y del quemador piloto y a un ángulo de 90° entre sus líneas de centro, ver figura 5.3.

Simultáneamente al diseñar el quemador piloto, se ajustó el volumen de la celda auxiliar a 500 ml, de tal forma que se mantuviera la misma densidad de corriente volumétrica, 20

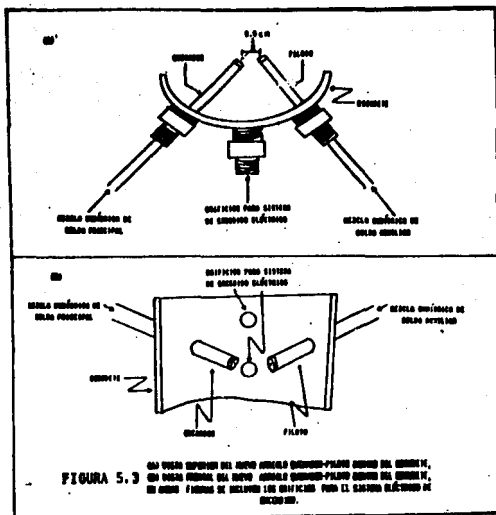
AUTOMATIZACIÓN DE UNA CELDA ELECTROLITICA PARA CONCENTRAR D₂O

amperes/litro, la celda principal produce 24.8 mg de H₂/min y la auxiliar 0.82, lo que equivale al 3.3% de lo producido en la celda principal, cuyo volumen de operación es de 2,000 ml. También se hizo necesario que ambas celdas funcionaran bajo los mismos parámetros y que sus materiales de construcción fueran los mismos, para no afectar la composición isotópica del agua a recuperar. El 3.3% citado como el consumo requerido por el piloto con relación al quemador principal, es en este caso muy elevado. Esto se debe a que se le usa en una celda experimental relativamente pequeña, pero si el mismo piloto se empleara en celdas de mayor capacidad, este porcentaje se reduciría sensiblemente, siendo tan sólo de 0.5% para una celda de 2,000 amperes.

AMPERES (AMPERES)	VOLTAJE (VOLTO)	POTENCIA (WATTS)	VOLUMEN (L) DE H ₂ POR SECCION ELECTROLITICA (SECCIONES)	VOLUMEN TEORICO* DE PRODUCCION DE H ₂ POR SECCION (LITROS)	VOLUMEN DE GASO EN LA CELDA (ml/seg.)	VOLUMEN DE GASES EN LA CELDA (ml/seg.)	RENDIMIENTO (%)
CELDA DE PRODUCCION (diámetro de la celda = 1/2")							
10.0	2.90	29.0	92.32	142.60	2.160	430.144	99.10
20.0	3.00	60.0	30.32	291.70	9.210	1036.162	99.71
30.0	3.00	105.0	23.31	199.97	7.900	1614.919	100.01
40.0	4.00	160.0	19.27	202.95	10.370	2209.067	99.94
50.0	4.00	210.0	15.20	200.10	13.150	2739.300	99.99
CELDA PILOTO (diámetro de la celda = 1/8")							
0.0	2.25	7.05	290.39	219.50	0.799	635.043	93.69
0.0	2.40	12.0	166.01	210.55	1.204	950.204	91.32
0.0	2.40	19.2	96.92	204.15	2.070	1647.720	97.96
10.0	2.50	25.0	60.82	212.00	2.494	1974.692	94.37
15.0	2.70	40.5	37.30	226.62	3.4035	2773.193	90.25
20.0	3.50	70.0	30.36	201.70	5.2192	4010.290	99.11
30.0	4.00	120.0	26.42	200.69	7.370	5774.642	98.69
40.0	4.40	176.0	19.23	202.33	10.400	8342.419	90.79
50.0	4.75	235.0	15.42	203.01	12.920	11037.970	90.32

*VOLUMEN TEORICO = 0.222 ml/A seg (20°C)

TABLA 5.1 CONDICIONES DE OPERACION, PRODUCCION Y RENDIMIENTOS EXPERIMENTALES AL VARIAR LA INTENSIDAD DE CORRIENTE EN LAS CELDAS DE LABORATORIO.
(VALORES PROMEDIO OBTENIDOS A T_{amb} = 16°C Y P_{atm} = 930 mm Hg)



Una vez seleccionados el piloto y la celda auxiliar, se diseñó el sistema de alimentación de corriente de emergencia para la celda auxiliar, en caso de falla en el suministro eléctrico. Este sistema no sería aplicable a la celda principal, la cual en este caso tendría un consumo de corriente 4 veces mayor que la celda piloto y 20 veces para el ejemplo de la celda que operara a 2.000 A.

AUTOMATIZACION DE UNA CELDA ELECTROLITICA PARA CONCENTRAR S₂O

Los sistemas de emergencia convencionales para iluminación, utilizados en caso de fallas eléctricas, tienen como fuente de energía acumuladores eléctricos de plomo, los cuales, durante su descarga, proporcionan 2 volts por celda. Por lo tanto, con este tipo de acumuladores se obtienen únicamente voltajes múltiples de dos, lo que representa un problema para operar la celda piloto, ya que según sus características, para que tome 10 A necesita de un voltaje de 2.5 V, por lo que se hizo necesario buscar en el mercado, sistemas que pudieran proporcionar una corriente directa de 10 A a 2.5 ± 0.1 V.

Después de analizar la información conseguida, se llegó a tres posibles sistemas de emergencia para alimentar la celda piloto, en caso de una falla eléctrica. Estos sistemas se citan en la tabla 5.2, y en lo que sigue se les describe.

ALTERNATIVAS PARA EL SISTEMA DE RE-ENCENDIDO	CON PILOTO OXÍDRICO	<ul style="list-style-type: none"> - CARGADOR -ACUMULADOR Pb/6 CELDAS, 12 VED -CONVERTIDOR 12 VED/120 VCA -RECTIFICADOR 120 VCA/2.5 VED. - CARGADOR -ACUMULADOR Pb/12 CELDAS, 24 VED -CONVERTIDOR 24 VED/2.5 VED. - CARGADOR -ACUMULADOR Ni-Cd/2 CELDAS, 2.4 VED - GABINETE
	SIN PILOTO OXÍDRICO	<ul style="list-style-type: none"> - INTERRUPTOR CÍCLICO -TRANSFORMADOR 120 VCA a 1 VCA -RESISTENCIA ELÉCTRICA. - INTERRUPTOR CÍCLICO -TRANSFORMADOR. 120 VCA a 2.000 VCA (PARA DESCARGA ELÉCTRICA).

TABLA 5. 2 ALTERNATIVAS PARA EL SISTEMA DE RE-ENCENDIDO PARA EL QUEMADOR DE MEZCLAS OXÍDRICAS.

5.3.1.1. SISTEMA DE EMERGENCIA ELÉCTRICA 1.

El primer sistema consiste de un cargador de baterías para los acumuladores de $Pb-H_2SO_4$, un acumulador de $Pb/6$ celdas dando un voltaje total de 12 VCD, un convertidor de 12 VCD a 120 VCA (comercialmente utilizado en los autobuses de lujo para proporcionar energía a televisores y video casseteras), y un rectificador de corriente auxiliar de 120 VCA a 2.5 VCD, ver figura 5.4.

Está alternativa representa un complicado sistema con demasiado equipo y una baja eficiencia de corriente, ya que la corriente directa proporcionada por el acumulador es transformada a alterna con el convertidor, para volverse posteriormente a corriente directa en el rectificador de corriente auxiliar, de tal forma que es posible que fueran necesarios varios acumuladores para que el sistema acumulara suficiente energía en casos extremos de falla en el suministro normal de corriente, durante varias horas, a la celda piloto.

5.3.1.2 SISTEMA DE EMERGENCIA ELÉCTRICA 2.

La segunda alternativa consiste de un cargador, dos acumuladores de $Pb-H_2SO_4$ de seis celdas conectadas en serie, que dan un total de 24 VCD y un convertidor de 24 VCD/2.5 VCD, (figura 5.4).

En este sistema es necesario enfatizar que el convertidor de 24 VCD/2.5 VCD, no es un aparato comercial (ya que en el mercado hay solamente eliminadores de baterías que proporcionan corrientes hasta de 0.9 A), por lo que fue necesario el auxilio del Departamento de Electrónica del Instituto para su diseño y construcción. Debido a que la intensidad de corriente necesaria para el buen funcionamiento de la celda auxiliar es alto, de 10 A, fue necesario

alimentar al convertidor que se construyó, con 5.2 A, para obtener en su salida 2.5 V a 12.8 A, de lo cual se infiere una eficiencia del convertidor del 25% ($(2.5 \times 12.8) / (24 \times 5.2)$).

Este sistema, que aparentaba ser atractivo tiene como desventajas: su baja eficiencia y un equipo especial, siendo su única ventaja el de disponer de un equipo que "transforma" la corriente directa de 24 VCD a 2.5 VCD. Sin embargo, al diseñarse, y por ser un prototipo, no se predijo su eficiencia, sino que se la determinó una vez construido. Como se hizo notar en el apartado 5.3.1, de los acumuladores de plomo se obtienen voltajes múltiples de dos, según se conecten sus celdas. El múltiplo superior y más próximo a 2.5 es 4 y para bajar este valor a 2.5, que es el que se desea, se puede intercalar en el circuito de alimentación de la celda auxiliar, una resistencia eléctrica en serie, de 0.12 ohms, la cual produciría una caída de voltaje de 1.5 V. La eficiencia de este arreglo sería de 62.5% ($(2.5 \times 12.8 \times 100) / (4.0 \times 12.8)$) ya que la resistencia disipa el 37.5% de la energía que suministra el acumulador. En un acumulador de seis celdas estas se conectarían de dos a dos en serie y las tres series resultantes en paralelo. Con estas consideraciones se hace evidente que este arreglo elemental, acumulador-resistencia, reemplaza ventajosamente al convertidor ya que su eficiencia, aunque baja, es 2.5 veces mayor.

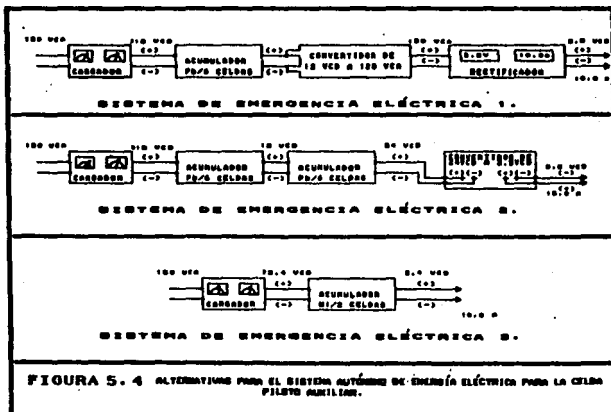
5.3.1.3 SISTEMA DE EMERGENCIA ELÉCTRICA 3.

Este sistema consiste de un cargador de baterías para acumuladores de níquel-cadmio, un acumulador de Ni-Cd/2 celdas, el cual proporciona un voltaje de salida de 2.4 V.

Durante la investigación de los equipos de emergencia existentes en el mercado, se encontró que existen equipos que

funcionan con acumuladores de Ni-Cd, los cuales proporcionan 1.2 V por celda; por lo tanto era únicamente necesario un acumulador de 2 celdas para obtener 2.4 V, suficientes para la operación de la celda auxiliar y un buen encendido del quemador piloto.

Esta alternativa es la que menos equipo necesita, tampoco requiere de equipo especial, ya que tanto los acumuladores, como su cargador, se fabrican comercialmente, siendo su única desventaja el costo, que es superior a las alternativas que emplean acumuladores de plomo. Puede comprenderse que este equipo es el más viable de los tres expuestos para operar un sistema de re-encendido, usando una celda electrolytica auxiliar; sin embargo, como se verá más adelante no es la mejor solución para el re-encendido. Su diagrama de flujo se muestra en la figura 5.4.



En la figura 5.5 se esquematiza un circuito del sistema semiautomático para operar la electrólisis con una celda auxiliar lo cual implica el rectificador auxiliar R' y la fuente de emergencia F/E. El arreglo inicial del proceso comprendía un rectificador de corriente R, la celda principal C, el quemador-condensador Q/C y como único control del sistema un "timer" que corta la corriente a las veinte horas. El diseño conceptual del circuito de la figura 5.5, muestra además en la cámara de combustión la boquilla B' del piloto, que está alimentada por la mezcla oxídrica producida en la celda auxiliar C' a la cual se le suministra corriente, en operación normal, con el rectificador R' o mediante la fuente de emergencia F/E para mantener encendida la flama del piloto durante las interrupciones eléctricas. La fuente de emergencia está formada por un cargador de baterías, un relevador de carga y un acumulador de Ni-Cd de dos celdas a 33 AH y 2.4 V para que el piloto tuviera una autonomía mínima de 3 horas. Los contactos de los relevadores RL/1 y RL/2 son normalmente abiertos, mientras que los contactos de RL/3 son opuestos, siendo el [normalmente cerrado. El timer cierra los contactos de RL/1 y de RL/2, ya que el relevador RL/3 del sistema de emergencia, actúa cuando se interrumpe la energía eléctrica.

5.3.2 RE-ENCENDIDO POR MEDIO DE UNA RESERVA OXIDRICA ACUMULADA.

Esta segunda alternativa se fundamenta en sustituir el almacenamiento de energía, característico en los equipos anteriores, por el almacenamiento de combustible, lo cual presenta como ventajas no necesitar de una fuente de emergencia, ni de una celda piloto auxiliar, en caso de una falla eléctrica.

Para la reserva de gases, se necesita contar con un recipiente que pueda almacenar a baja presión, una cantidad suficiente de mezcla oxhídrica, de tal manera que el piloto tuviera una autonomía de unas tres horas. Aunque el gasómetro más adecuado es el de tipo campana, en el laboratorio se ha experimentado satisfactoriamente, con uno de fácil construcción, el cual se muestra en la figura 5.6. Consiste de dos garrafrones de material plástico colocados en dos planos, uno superior y otro inferior, comunicados entre sí de fondo a fondo. En el garrafón inferior se almacena el gas, el cual cuando se le introduce desplaza su volumen en agua al del plano superior, quedando presurizado. Para evitar que al alimentar al piloto con el gas acumulado, se obtuviera un caudal decreciente por la constante disminución de la altura hidrostática, se adecuó el garrafón superior para que durante la utilización del gas, operará como frasco de Mariotte, para lo cual hubo que obtener la pierna hidrostática. En estas condiciones el gas también es desplazado por el retorno del agua contenida en el recipiente superior, pero ahora a un caudal constante, ya que el frasco de Mariotte descarga el agua a una misma presión.

La implementación del piloto oxhídrico alimentado por una mezcla acumulada de gases, hizo necesaria la modificación del proceso inicial, de tal manera que durante el periodo de funcionamiento normal se alimentará regularmente con los gases producidos en la celda principal y durante las fallas eléctricas con la reserva de gases oxhídricos. Debido a lo anterior y para no modificar las condiciones de diseño de las celdas, se optó porque el quemador principal quemara la cantidad de mezcla oxhídrica equivalente a 30 A, dejando la

producción restante, equivalente a 10 A al quemador piloto.⁴

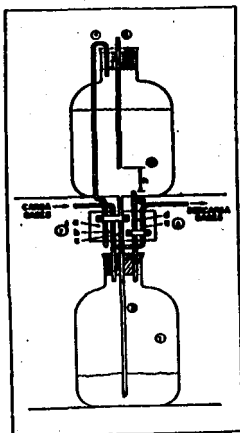


FIGURA 5.6. ESQUEMA DE LABORATORIO, DE MEDICIÓN DE GASES ACUOSOS A PRESIÓN CONSTANTE Y AJUSTABLE.

- 1- DEPÓSITO PARA GASES; 2- DEPÓSITO HIDRÁULICO REGULADOR.
 TUBALIMPIA;
 3- REGULADOR DE AGUA DEL DEPÓSITO 1; 4- GASEOS Y 5- DESCARGA
 DEL DEPÓSITO 2; 6- TUBO DE MARIPOSA; 7- VÁLVULA TRIPLE
 DE PASO (a, b, c); 8- VÁLVULA DOBLE DE PASO (a, c).

⁴ Con base a mediciones de la mezcla oxhídrica en la celda piloto a 10 A, se ha corroborado que el quemador piloto requiere de 6.22 mg/min, por lo que a presión atmosférica de 530 mmHg y 18 C; para una autonomía de 3 horas, se requiere tener en almacenamiento 28.62 litros de mezcla oxhídrica. Este volumen se repondría en caso necesario, cuando se da el servicio de arranque diario, operando la celda electrolítica a 40 A, durante 3/4 de hora.

Aún con las alteraciones del proceso inicial y debido a que no se necesita de la celda ni del rectificador, auxiliares, ni de una fuente de emergencia, el uso de un almacenamiento de gases, es más atractivo que cualesquiera de las alternativas anteriores. Por lo tanto, se le consideró en el estudio realizado, como el mejor sistema disponible de re-encendido. El diagrama de flujo para esta alternativa se muestra en la figura 5.7.

5.3.3 RE-ENCENDIDO ELÉCTRICO.

El sistema de re-encendido eléctrico consiste en colocar un punto de ignición dentro de la cámara de combustión y próximo a la salida de los gases oxidricos, de manera que por su contacto se les encienda. Este sistema opera al unisono de la electrólisis, si por fallas eléctricas se suspende esta, ocurre lo mismo con el sistema de encendido.

Hay dos formas de llevarlo a cabo: con una resistencia eléctrica mantenida al rojo o mediante descargas eléctricas. Su funcionamiento se mantendría constante durante las 20 horas y si se hiciera intermitente, con el auxilio de un circuito electrónico o un dispositivo mecánico, sería con tiempos iguales de acción y reposo en lapsos que pudieran estar comprendidos, entre los 10 y los 30 segundos, lo cual bajaría el consumo de energía a la mitad, sin afectar la seguridad en el manejo de la mezcla oxidrica.

Las resistencias eléctricas para el encendido, se operan de 1 a 4 V, según su naturaleza. Las de alambre de Ni/Cr, calibre 22, requieren de 8.33 a 33.33 W, y 8.33 A pudiéndose usar corriente alterna o continua, por tratarse del efecto joule. Si se usa corriente alterna se emplea un transformador eléctrico de 120 V/(1-4) V. Por el contrario, si se les opera con corriente directa su diseño está por conveniencia

Las descargas eléctricas se producen preferentemente entre dos electrodos aislados y en este caso también se puede emplear la corriente eléctrica alterna o continua. En el caso de la corriente alterna se usa un transformador de encendido para quemadores industriales⁵ y en el caso de la corriente directa una bobina de encendido para motores de combustión interna, como las convencionales automotrices de 12V/20,000V.

La ventaja de este sistema de re-encendido eléctrico en dispositivos de laboratorio es su relativa simplicidad, teniendo como desventajas que la energía que se le suministra no se aprovecha en la concentración electrolítica del agua pesada como es el caso de los pilotos oxhídricos, y además como dicha energía recalienta al vapor de agua producido en la combustión, se le tiene que remover como calor y ello repercute en el sistema de condensación.

En lo que se refiere a los sistemas de emergencia aplicables a los sistemas de re-encendido eléctrico, para mantenerlos operando durante las fallas eléctricas, a fin de evitar un paro total en cada suceso, se ha previsto que si se usara la resistencia eléctrica se le alimentara con una corriente de 2 V de los acumuladores de plomo, que estarían dotados de un conmutador automático que permitiera su carga normal a 12 V y su descarga a 2 V. Si se usara la descarga eléctrica, se podría usar el mismo sistema de acumuladores operando normalmente, pero usando la bobina automotriz, en sustitución del transformador de ignición usado

⁵ En el trabajo de laboratorio y para este objeto hemos utilizado un transformador para iluminación neón de 120 V/2,000 V, que operó satisfactoriamente ya que la distancia entre los electrodos era inferior a 20 mm y las condiciones de encendido muy favorables.

industriales.

Comparando el uso de la resistencia al rojo con el recurso de la descarga eléctrica, resulta esta última más favorable, pues la resistencia presenta dos inconvenientes:

- 1- se ataca e inutiliza frecuentemente con el ambiente de la cámara de combustión, y
- 2- deberá estar defasada con la electrólisis, adelantándose a esta, pues aunque teóricamente la electrólisis y el re-encendido operan al unísono, la resistencia requiere de cierto tiempo para llegar al rojo, lo cual se agrava porque mientras esto ocurre, la enfrían los gases de combustión que salen de la boquilla del quemador.

Por lo anterior, se decidió conservar el principio de re-encendido eléctrico, únicamente como un sistema de encendido inicial, lo cual resulta muy ventajoso por su acción remota, prefiriéndose la descarga eléctrica por sus ventajas manifiestas. En la figura 5.10 se muestra junto con el re-encendido por medio de piloto, el sistema de encendido inicial, dentro de la cámara de combustión.

5.4 DURACIÓN DE LA ELECTRÓLISIS.

Como ya se indicó en el apartado 4.5, las 20 horas de duración diaria de la electrólisis, en una cascada de concentración por etapas que requiere de 112 horas, se les ha controlado satisfactoriamente con el uso del timer.

5.5 PARO TOTAL.

Si por alguna causa la flama no permaneciera encendida o de que el encendido fallara, se consideró indispensable adicionar, como en los quemadores industriales, un sistema de paro total. Previendo esto, se tuvo en cuenta un sensor de flama (termopila) adosado al quemador, para detectarla y quo

enviara una señal al relevador principal, de tal forma que este cortara totalmente la alimentación de energía eléctrica al sistema.

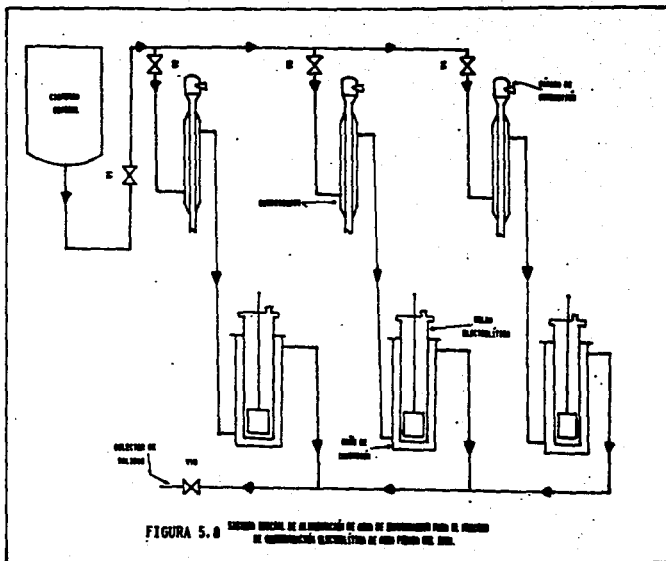
B.O AGUA DE ENFRIAMIENTO.

El sistema inicial de enfriamiento del proceso, consistía de un baño de inmersión para cada celda y de un condensador, como se muestra en la figura B.8. El agua de enfriamiento se alimentaba al proceso, a una presión excesiva, a través de la red general de distribución de agua del Instituto y se regulaba a la entrada del sistema, por medio de la válvula V1. Las válvulas V2, V3 y V4 colocadas a la entrada de cada baño de enfriamiento de las celdas, se utilizan para ajustar el agua que requiere cada una de ellas.

El sistema de enfriamiento para cada unidad de concentración es idéntico, ya que el agua de enfriamiento pasa primero al condensador, para posteriormente entrar al baño de inmersión de la celda, de tal forma que ésta se mantenga a una temperatura menor de 25°C. Por último, el agua abandona al sistema por el colector de las salidas, las cuales están colocadas en la parte superior de los baños de inmersión.

Como puede observarse en la figura B.8 el sistema de enfriamiento no contaba con ningún control que suspendiera el suministro del agua al término de las 20 horas diarias que dura el proceso, o en caso de suspensión eléctrica. Además, no existía forma de regular su presión de entrada, principalmente durante las noches, cuando la presión aumenta por disminuir la demanda, ocasionando que el agua se desbordara de los baños de inmersión.

El sistema de paro del suministro del agua de enfriamiento al término del proceso, o en caso de



suspensiones eléctricas, fue fácilmente solucionado colocando una válvula de solenoide normalmente cerrada, V5, antes de la válvula de compuerta V6 y activada automáticamente por el mismo timer que controla la duración del proceso.

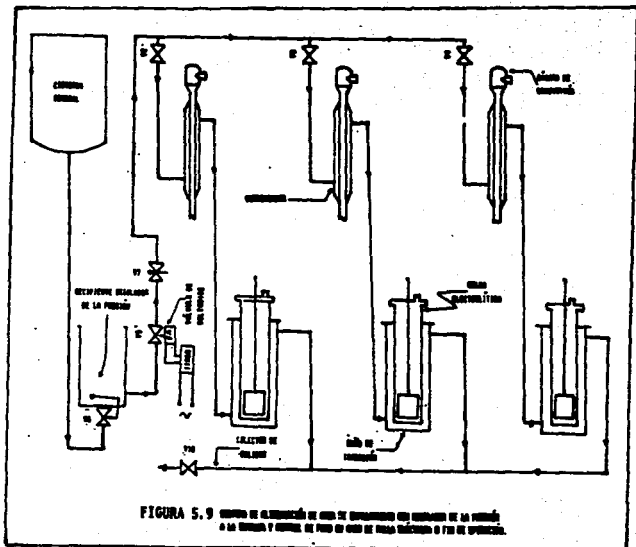
Para controlar la presión de entrada del agua de enfriamiento, se diseñó y construyó un equipo accesible y de bajo precio, ver figura 5.9. Consiste de un recipiente de plástico de 19 litros, que independiza la alimentación directa de la red, colocado a unos dos metros sobre el nivel de las celdas, y se le adicionó la válvula V6,^d la cual mantiene el nivel constante y predeterminado dentro del recipiente. Por el fondo de dicho recipiente se colocó la válvula de aguja V7, en sustitución de la válvula de compuerta V6 para obtener una mejor regulación del caudal del agua de enfriamiento.

5.7 OTRAS MEJORAS.

Las mejoras que posteriormente se realizaron, fueron por necesidad, en el quemador de la mezcla oxidrica, y tendientes a simplificar las alteraciones que pudiera sufrir la cámara de combustión convencional, cuando se le adicionara el quemador piloto. Así mismo, atender lo relacionado a la seguridad del proceso, para evitar la propagación de la onda explosiva, hacia la celda que genera los gases oxidricos.

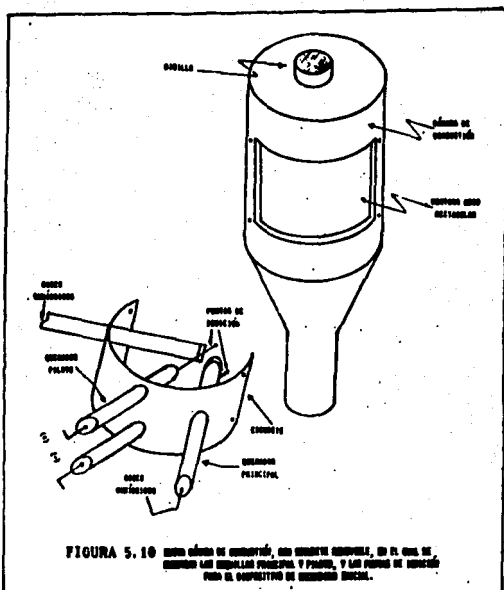
Teniendo en cuenta que la posición más conveniente del piloto con relación a la boquilla principal, era su colocación en el mismo plano y a 5 mm de distancia, como se

^d Esta válvula que recientemente entró al mercado mexicano, sustituye ventajosamente a las válvulas de flotador que alimentan a los tanques bajos de los WCs.



AUTOMATIZACION DE UNA CELDA ELECTROLITICA PARA CONCENTRAR D₂O

citó en el apartado 4.3.1, se construyó un escudete removible para montar los dos quemadores, y ya fijos acoplarlo a una ventana arcorrectangular lateral, que se hizo en dicha cámara de combustión y precisamente a la altura de la entrada de la boquilla original. Ver figura 5.10.



Todo este arreglo parecía adecuado, pero cuando se le construyó, instaló y se realizaron las primeras pruebas, no se pudo empaçar eficientemente la junta entre la cámara de combustión y el escudete con un material termoresistente. Para continuar, se tuvo que sellar la abertura perimetral con un cemento de porcelana refractaria, lo cual aunque resolvía este problema, obstaculizaba la revisión y el mantenimiento que debía dársele a las boquillas de los quemadores principal y piloto.

Por lo anterior y para no alterar la cámara de combustión, se diseñó un quemador mixto, con la misma entrada de sujeción que el utilizado normalmente. Este quemador está provisto de una boquilla central que funge como piloto y varias dispuestas en un círculo concéntrico a él, para la recombinación de la mezcla oxidrica principal. Cuenta exteriormente con dos tubos de alimentación, el del centro para el piloto y el lateral, que entra por la parte anular formada entre el tubo alimentador del piloto y la envolvente del quemador, es común para las otras boquillas.

Este último arreglo resolvió definitivamente el problema de instalar un piloto al quemador, sin alterar la cámara de combustión, permitiendo la revisión de las boquillas y su mantenimiento, como se hacía normalmente. Ver figura 5.11

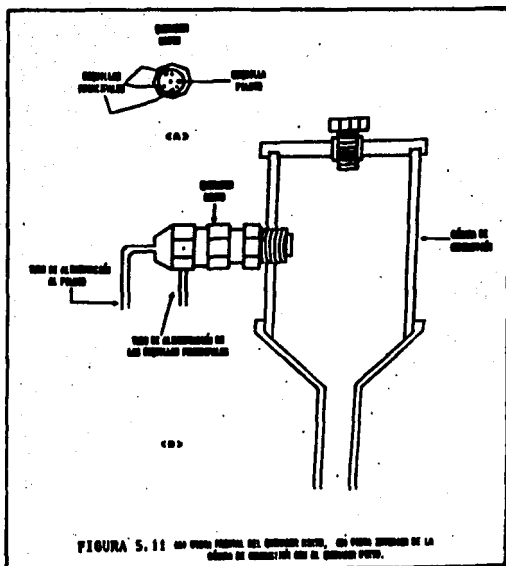
5.8 RESULTADOS.

De los experimentos realizados para visualizar la automatización del proceso se pueden resumir sus resultados, en los siguientes tópicos.

Que es más conveniente utilizar el encendido de descarga eléctrica que el de resistencia al rojo vivo, como un sistema de encendido inicial, debido a que el alambre de nicromel se

AUTOMATIZACION DE UNA CELDA ELECTROLITICA PARA CONCENTRAR D₂O

destruye facilmente por las altas temperaturas y la acción del vapor de agua que lo rodea.



Que la integración de un piloto auxiliar, como sistema de re-encendido, alimentado a través de los gases producidos por una celda auxiliar, implica un buen número de equipo, por lo que es costoso y complicada su operación.

Que aunque el convertidor de corriente de 24 VCD a 2.4 VCD, es una solución práctica para la fuente de emergencia por emplear dos acumuladores automotrices estándar, conectados en serie, no es conveniente por la baja eficiencia en la conversión que tienen estos dispositivos, al disipar una gran cantidad de energía en forma de calor.

Que es mucho mejor como sistema de re-encendido, un piloto alimentado por los gases almacenados dentro en un gasómetro, por ser un sistema simple y que requiere de muy poco equipo, siendo además muy económico.

Que en base a mediciones de la mezcla de gases producidos en la celda piloto auxiliar, se ha corroborado que el quemador piloto requiere 6.22 mg/min de hidrógeno oxidrico y que de acuerdo con este dato el volumen V en litros, para que el piloto continuara encendido durante x horas, duración de una falla eléctrica, está dado por la siguiente expresión: $V=17.5 (T/P)x$, T en K y P en mmHg. Aplicando la fórmula anterior, a una presión atmosférica de 530 mmHg y a 18°C, para una autonomía de 3 horas, se requeriría tener en almacenamiento, 28.82 litros de mezcla oxidrica.

Que con el arreglo del gasómetro se ha operado la celda única a 40 A, quemándose lo equivalente a 30 A en la boquilla principal y en la piloto, lo correspondiente a los 10 A

restantes, con lo cual se conserva la capacidad de producción original de la celda electrolítica.

Que para orientar el diseño de las alternativas de los casos de encendido con piloto, se determinó el tiempo promedio de extinción de la flama correspondiente a la celda principal, que resultó ser de 8 segundos cuando se le opera a 40 A (3.4 V); en tanto que el tiempo de extinción de la flama piloto se ha determinado que es en promedio de 4.5 segundos.

Que el funcionamiento del sistema de enfriamiento con un equipo regulador de la presión de entrada del agua al proceso, resultó ser muy eficaz para los fines que se pretendían.

5.8.1 OPERACION SEMIAUTOMATICA.

El diagrama de una operación semiautomática se muestra en la figura 5.12. En este diagrama se representan las tres celdas que por conveniencia se usan simultáneamente. A diferencia de otros esquemas, en este se previó un rectificador de corriente de menor capacidad, 50 A/3 V para cada celda en vez de uno mayor que las atendiera en serie. Esta decisión se tomó para que el paro total motivado por el sensor de flama, las afectase por separado. En vez de alimentar al piloto de los quemadores, con una mezcla oxhidrica generada en una celda auxiliar, la cual estaría provista de un sistema de emergencia para alimentarla durante las interrupciones electricas, se optó por la solución a la que se llegó al final, y que resultó ser la más accesible: el de alimentarlo con una reserva de gases oxhidricos almacenados en sendos gasómetros, teniendo una autonomía de operación de tres horas. Los diagramas de las celdas 1, 2 y 3

son iguales, teniendo en común al sistema de alimentación del agua de enfriamiento y el uso del "timer", que controla la duración de la electrólisis. El devanado secundario de las bobinas de encendido TR-1, TR-2 Y TR-3 opera a 2,000 V, de modo que ello obstaculizó que en vez de las tres, se empleara solamente una auxiliada con un conmutador.

Normalmente, para una producción de 40 A, el piloto permanece encendido con la mezcla oxhídrica producida a 10 A y la boquilla principal quema lo correspondiente a 30 A. En los casos de falla eléctrica, el piloto continúa encendido abastecido por la mezcla oxhídrica del gasómetro, conservando el mismo caudal y manteniendo una producción aparente de 10 A.

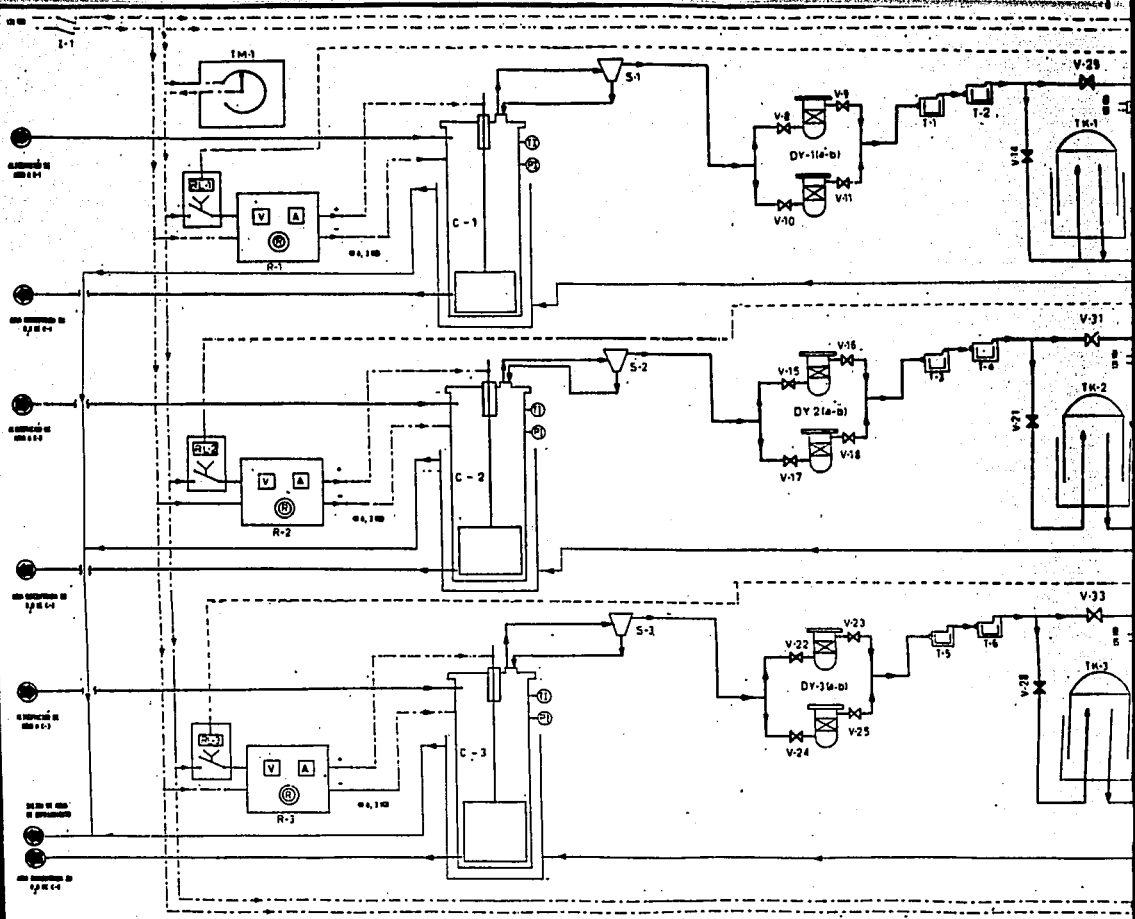
Los componentes que forman parte de la automatización de las celdas electrolíticas y haciendo referencia tan sólo a la instalación de la celda C-1, ya que las otras son similares, son: el gasómetro TK-1, el quemador piloto de la cámara de combustión H-1, la válvula de solenoide V-12, las válvulas de paso V-14, V-29 y V-30, el sistema de encendido eléctrico TR-1/I-2 y el de paro total t/RL-1, cuyo funcionamiento durante las diversas situaciones que se presentan a través de la operación de la celda, tales como carga del gasómetro, encendido del piloto, operación normal y eventuales interrupciones eléctricas, se detalla en la tabla 5.3. Cuando el equipo no vaya a operar durante algún tiempo, se mantendrá desconectado el interruptor general I-1 y cerradas las válvulas del gasómetro, V-14 y V-30.

SITUACIÓN	VÁLVULAS		RELEVADOR O VÁLVULA DE SOLENOIDE		INTERMIOIONES	
	ABIERTO	CERRADO	ACTIVADO	DESACTIVADO	CONECTADO (ON)	DESCONECTADO (OFF)
CERRA DEL GABINETE	V-14	V-29 V-30	RL-1 ^N TR-1 (0.75H) V-5		I-1	I-2
ENCENDIDO DEL PILOTO, ANTES DE INICIAR LA ELECTROLISIS	V-12 V-30	V-29 V-14	RL-1 ^{NO}	V-12 TR-1	I-1 I-2 ^{NO}	
OPERACIÓN NORMAL	V-5 V-29 V-30	V-12 V-14	V-12 V-5 RL-1 TR-1 (20H)		I-1	I-2
INTERMIOIÓN ELÉCTRICA	V-29 V-30 V-12	V-14 V-5	RL-1	V-12 V-5 TR-1	I-1	I-2
NO DE USA EL EQUIPO		V-14 V-30				I-1

^NPUENTEADO^{NO}ABUAL, NOVENTAHO^{NO}LO ACTIVO EL PILOTO

H = HORAS

TABLA 5.3 FUNCIONAMIENTO DE LOS COMPONENTES RELACIONADOS A LA AUTOMATIZACIÓN DE UNA CELDA ELECTROLÍTICA PARA CONCENTRAR D₂O, REFERIDA A LA CELDA 1 DE LA FIGURA 5.2



11
 12
 13
 14
 15
 16
 17
 18
 19
 20
 21
 22
 23
 24
 25
 26
 27
 28
 29
 30
 31
 32
 33
 34
 35
 36
 37
 38
 39
 40
 41
 42
 43
 44
 45
 46
 47
 48
 49
 50
 51
 52
 53
 54
 55
 56
 57
 58
 59
 60
 61
 62
 63
 64
 65
 66
 67
 68
 69
 70
 71
 72
 73
 74
 75
 76
 77
 78
 79
 80
 81
 82
 83
 84
 85
 86
 87
 88
 89
 90
 91
 92
 93
 94
 95
 96
 97
 98
 99
 100

TM-1, TM-2, TM-3, TANQUES DE ALMACENAMIENTO DE
 AGUA PESADA
 TM-4
 TANQUE DE ALMACENAMIENTO DE AGUA PESADA
 EN OPERACIÓN
 C-1, C-2, C-3
 COLUMNAS DE CONTROL
 S-1, S-2, S-3
 INSTRUMENTOS DE CONTROL

V VALVULA
 F FLOMETRO
 S SEÑAL DE SERVIDOR
 P PUNTO DE CONTROL
 C CONTROL
 I INSTRUMENTOS DE CONTROL

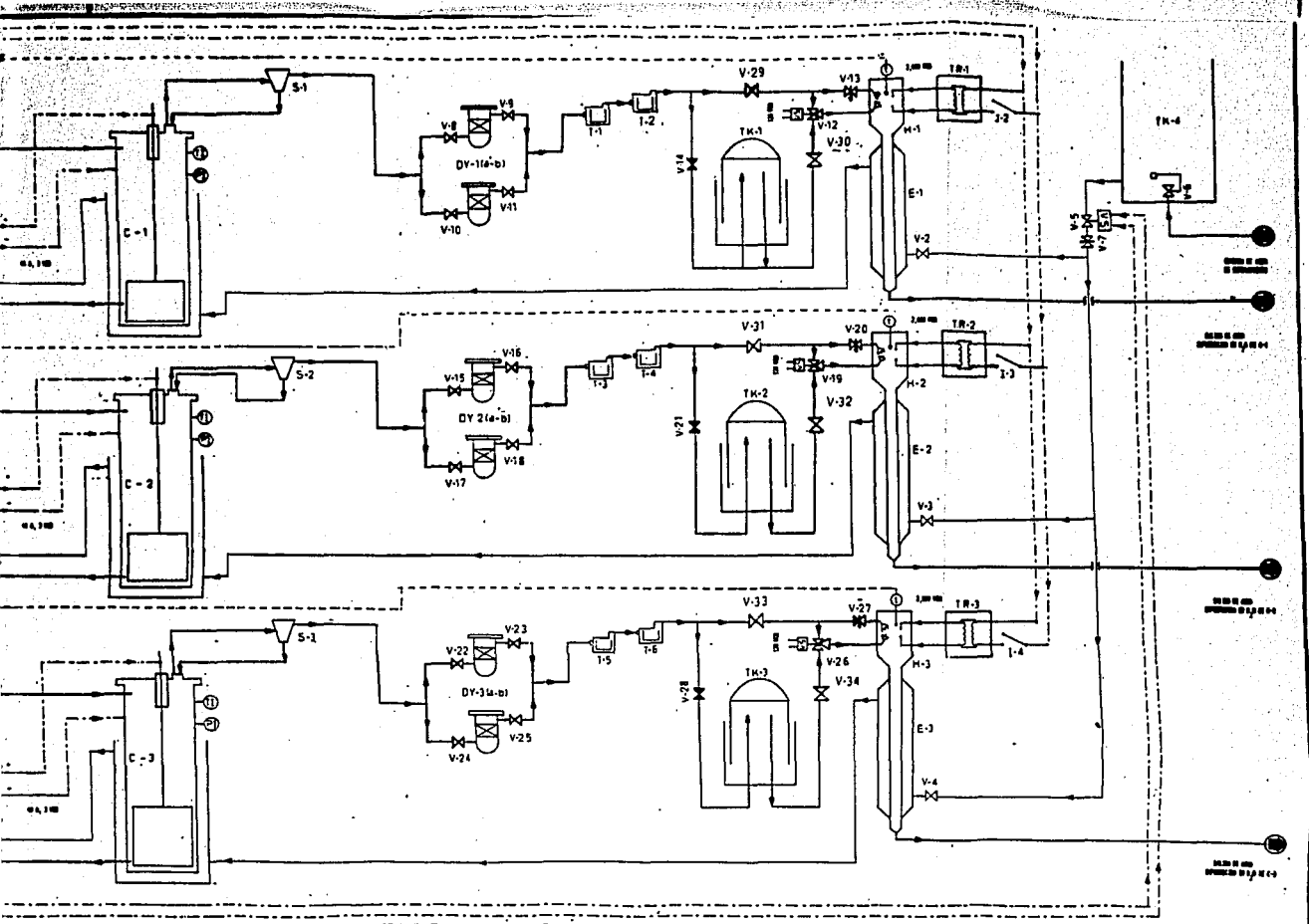
S-1, S-2, S-3
 F-1, F-2, F-3, F-4, F-5, F-6, F-7, F-8, F-9, F-10, F-11, F-12, F-13, F-14
 V-1, V-2, V-3, V-4, V-5, V-6, V-7, V-8, V-9, V-10, V-11, V-12, V-13, V-14, V-15, V-16, V-17, V-18, V-19, V-20, V-21, V-22, V-23, V-24, V-25, V-26, V-27, V-28, V-29, V-30, V-31, V-32, V-33, V-34, V-35, V-36, V-37, V-38, V-39, V-40, V-41, V-42, V-43, V-44, V-45, V-46, V-47, V-48, V-49, V-50, V-51, V-52, V-53, V-54, V-55, V-56, V-57, V-58, V-59, V-60, V-61, V-62, V-63, V-64, V-65, V-66, V-67, V-68, V-69, V-70, V-71, V-72, V-73, V-74, V-75, V-76, V-77, V-78, V-79, V-80, V-81, V-82, V-83, V-84, V-85, V-86, V-87, V-88, V-89, V-90, V-91, V-92, V-93, V-94, V-95, V-96, V-97, V-98, V-99, V-100

S-1, S-2, S-3
 F-1, F-2, F-3, F-4, F-5, F-6, F-7, F-8, F-9, F-10, F-11, F-12, F-13, F-14
 V-1, V-2, V-3, V-4, V-5, V-6, V-7, V-8, V-9, V-10, V-11, V-12, V-13, V-14, V-15, V-16, V-17, V-18, V-19, V-20, V-21, V-22, V-23, V-24, V-25, V-26, V-27, V-28, V-29, V-30, V-31, V-32, V-33, V-34, V-35, V-36, V-37, V-38, V-39, V-40, V-41, V-42, V-43, V-44, V-45, V-46, V-47, V-48, V-49, V-50, V-51, V-52, V-53, V-54, V-55, V-56, V-57, V-58, V-59, V-60, V-61, V-62, V-63, V-64, V-65, V-66, V-67, V-68, V-69, V-70, V-71, V-72, V-73, V-74, V-75, V-76, V-77, V-78, V-79, V-80, V-81, V-82, V-83, V-84, V-85, V-86, V-87, V-88, V-89, V-90, V-91, V-92, V-93, V-94, V-95, V-96, V-97, V-98, V-99, V-100

S-1, S-2, S-3
 F-1, F-2, F-3, F-4, F-5, F-6, F-7, F-8, F-9, F-10, F-11, F-12, F-13, F-14
 V-1, V-2, V-3, V-4, V-5, V-6, V-7, V-8, V-9, V-10, V-11, V-12, V-13, V-14, V-15, V-16, V-17, V-18, V-19, V-20, V-21, V-22, V-23, V-24, V-25, V-26, V-27, V-28, V-29, V-30, V-31, V-32, V-33, V-34, V-35, V-36, V-37, V-38, V-39, V-40, V-41, V-42, V-43, V-44, V-45, V-46, V-47, V-48, V-49, V-50, V-51, V-52, V-53, V-54, V-55, V-56, V-57, V-58, V-59, V-60, V-61, V-62, V-63, V-64, V-65, V-66, V-67, V-68, V-69, V-70, V-71, V-72, V-73, V-74, V-75, V-76, V-77, V-78, V-79, V-80, V-81, V-82, V-83, V-84, V-85, V-86, V-87, V-88, V-89, V-90, V-91, V-92, V-93, V-94, V-95, V-96, V-97, V-98, V-99, V-100

DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO DE AGUA PESADA AUTOMATIZADO DE INVESTIGACIONES.

ISSUE: OCTUBRE DE 1970



O CONDENSADOR DE
 VAPOR
 S-1, S-2, S-3 SERVIDORES
 DE LA RED DE ALIMENTACION
 DE LA PLANTA DE INVESTIGACIONES
 NUCLEARES
 PE SERVIDORES DE PROTECCION
 CONTRA LA CONTAMINACION
 DE LA PLANTA DE INVESTIGACIONES
 NUCLEARES
 I-1, I-2, I-3, I-4, I-5, I-6
 SERVIDORES DE ALIMENTACION
 DE LA PLANTA DE INVESTIGACIONES
 NUCLEARES
 L LINEA ELÉCTRICA
 S LINEA DE VAPOR

DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO EXPERIMENTAL DE CONCENTRACION
 DE AGUA PESADA AUTOMATIZADO DEL INSTITUTO NACIONAL DE
 INVESTIGACIONES NUCLEARES.

INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES NUCLEARES

INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES NUCLEARES
 PLANTA DE AGUA PESADA AUTOMATIZADA DEL INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES NUCLEARES
 CANTIDAD: UNO (UNO) PLANTAS
 FECHA: 1964

CONCLUSIONES

Que en este trabajo se realizó un estudio exhaustivo del problema y de los antecedentes de la concentración electrolítica del agua pesada, ya que esto lo originó.

Que por seguridad es indispensable un dispositivo de paro total, el cual entraría en operación después de estabilizarse la combustión de la flama en el encendido inicial.

Que la alternativa más atractiva para el sistema de re-encendido es la de la reserva oxidrica acumulada por tener un piloto permanente cuyo combustible y carburante cumplen con las condiciones establecidas, pues son las mismas que las del quemador principal.

Que el gasómetro no constituye un riesgo adicional, pues no existe la posibilidad de que le llegue una onda explosiva procedente del quemador piloto, ya que este no lo permite. Además, es de pequeño volumen y su cámara de almacenamiento se construyó de material plástico.

Que con las mejoras adicionales que dieron origen al quemador mixto, se alcanzó un alto grado de seguridad, pues las boquillas de las que se le dotó no permiten la retro-propagación de la onda explosiva.

BIBLIOGRAFIA

1. H. C. Urey; Science 78, 508 (1938).
2. G. N. Lewis y R. T. MacDonalds; J. Chem. Phys. 1, 341 (1938).
3. H. M. Mittelhauser y G. Thodos; Cryogenics 4, 308 (1963).
4. A. S. Friedman, D White y H. L. Jhonston; J Chem Phys 19, 126 (1951).
5. A. S. Friedman, D White y H. L. Jhonston; J Am. Chem. Soc. 73, 1310 (1951).
6. A. S. Friedman, D White y H. L. Jhonston; J Am. Chem. Soc. 72, 3665 (1950).
7. E. R. Grilly; J Am. Chem. Soc. 78, 843 (1951).
8. H. J. Hoge y J. W. Lassiter J. Res. Natl. Bur. Stds. 47, 75 (1951).
9. H. W. Wooley, R. B. Scott y F. G. Brickwedde; J. Res. Natl. Bur. Stds. 41, 379 (1948).
10. G. M. Murphy, y Asoc. Production of Heavy Water, McGraw-Hill, Nueva York 1955 p 4
11. E. C. Arnett, D. R. McKelvey; Solute-Solvent Interactions, Marcel Dekker Inc. New York, 1960 pp. 343, 398.
12. I. Kirschenbaum; Physical Properties and Analysis of Heavy Water, McGraw-Hill Book Co., Inc New York, 1951 p 54
13. A. K. Covington y colaboradores; Anal. Chem. 40, 700 (1968).
14. J. F. Thompson; Anuario de la New York Acad. Sci. 84, 736 (1961).
15. J. F. Thompson; Biological Effects of Deuterium; Pergamon Press Ltd. Oxford, Inglaterra, 1963.
16. D. N. Czajka y colaboradores; Am. J. Physical, 201, 387 (1961)

BIBLIOGRAFIA

17. M. Benedic; Progress in Nuclear Energy, series IV, Technology and Engineering, Pergamon Press Ltd. Oxford, Inglaterra 1966 p.p. 3 - 10.
18. A. T. Kuhn; Industrial Electrochemical Processes, Elsevier Publish Company. Amsterdam 1961.
19. Kirk-Othmer; Encyclopedia of Chemical Technology, 3^o edición, John Wiley and Son, Vol. 7 pp 539-553
20. M. R. Galley; Future Trends in Heavy Water Productions, Fourth Pacific Basin Conference, Vancouver 1983.
21. H. K. Rae; Separations of Hydrogen Isotopes, American Chemical Society, Simposium Series No. 68 seccion 7.8
22. M. Benedict, T.H. Pigfort y H.W Lewis; Nuclear Chemical Engineering, McGraw-Hill 2^o edición 1981, New York.
23. P. G. Deshpande, K. S. Bimhat; Production of Heavy Water in India, Proceeding of the Second World Congress of Chemical Engineering, Montreal Canadá, 11 363 (1981)
24. D. K. Evans, R. D. McAlpine y H. N. Adams; The Multi-photon Absorción and Descomposition of Fluoroform-d: Laser Isotope Separation of Deuterium, J. Chem. Phys. 77, 7 (1982).
25. Patente Britanica 679, 334 (30 11 1950).
26. Patente Britanica 681, 005 (30 7 1951).
27. B. Topley y H. Eyring; J. Chem. Phys., 2, 217 (1934).
28. P. R. Rowland; Nature 218, 945 (1968).
29. E. W. Becker; Heavy Water Production, Rev. Ser. Intern. Agencia de Energia Atómica, 21 (1982).
30. W.P Bebbington, V.R. Thayer; Production of Heavy Water in Savannah River and Dana Plants, Technical Manual, Julio 1959, The United State Atomic Energy Commision.
31. S. Ramanna; Chem. Aje. India, 15, 497 (1964).
32. D. C. Gamt D. Gupta; Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy 3rd., Genova, 4, 534 (1964).
33. J. Alvarez, M. Gispert, A. Maria; Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, Genova, 12, 406 (1964).

34. W. P. Bebbigton, J. P. Proctor; Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy 3rd. Genova, 12, 334 (1964).
35. J.M. García Bourg y E.F. García; Los proyectos para la producción de agua pesada de la comisión nacional de energía atómica, Energía Nuclear Argentina, 1962.
36. T. Saito S. Sonota; Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy 3rd. Genova, 12, 360 (1964).
37. F. T. Barr, V. P. Drewss Chem. Eng. Progrs, 56 (3) (1960) 49.
38. J. F. Procter, V. R. Thayer, Chem. Eng. Progrs, 56 (4) (1962) 53.
39. F. W. Becker; Angew Chem. 58 (1) (1966) 6.
40. F. A. Palma, J. Fraide; Desarrollo y Pruebas De Un Sistema Automatico de Encendido Para Un Sistema Electrolítico de Concentración del Agua Pesada, Informe Técnico CN 9303, ININ, México Dic. 1963.
41. F. A. Palma, J. Fraide; Recombinación de Mezclas Oxídricas en la Concentración Electrolítica del Agua Pesada, II Congreso Regional De Seguridad Radiológica y Nuclear, Zacatecas, México Vol.1 pp 251-255, Nov. 1963.
42. National Energy Atomic Agency; Nuclear Reactor Power in the World, Edición 1963, Viena 1963, pp. 22,47,52.
43. S. Glasstone y A. Sesonke; Nuclear Reactor Engineering, tercera edición, Van Nostrand Reinhold Company, New York 1961, pp. 754-758.
44. F.A. Palma y N. Alvarado; Cálculo de caudales de una cascada reticular para la concentración electrolítica de agua pesada, Primer Congreso Anual de la Sociedad Nuclear Mexicana A.C. 21-23 de noviembre, México D.F. p.p 204 - 210.

TESIS SIN PAGINACION

COMPLETA LA INFORMACION

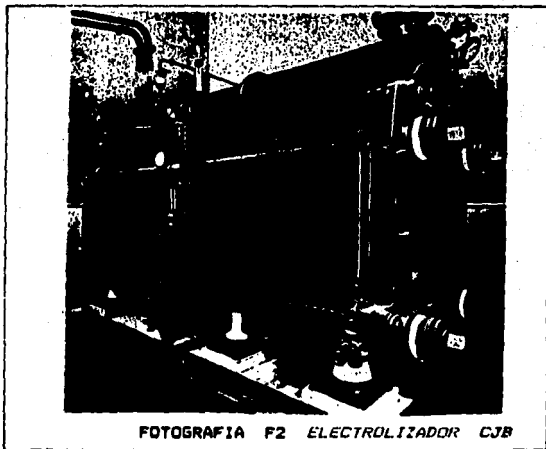
APENDICE A

FOTOGRAFIAS

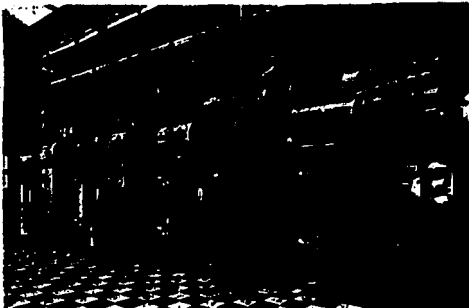
CONTENIDO:

- 1) FOTOGRAFIAS DE ELECTROLIZADORES COMERCIALES
- 2) FOTOGRAFIAS DEL EQUIPO EMPLEADO EN EL LABORATORIO.

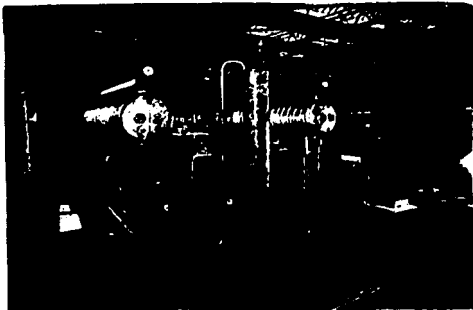
APENDICE A
FOTOGRAFIAS DE ELECTROLIZADORES COMERCIALES



APENDICE A
FOTOGRAFIAS DE ELECTROLIZADORES COMERCIALES

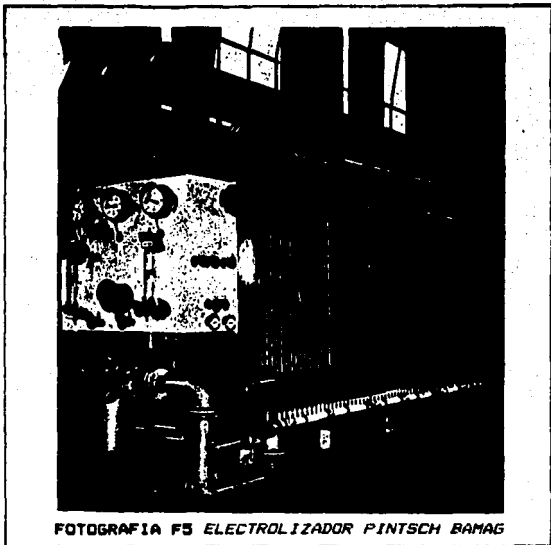


FOTOGRAFIA F4 ELECTROLIZADOR DEMAG

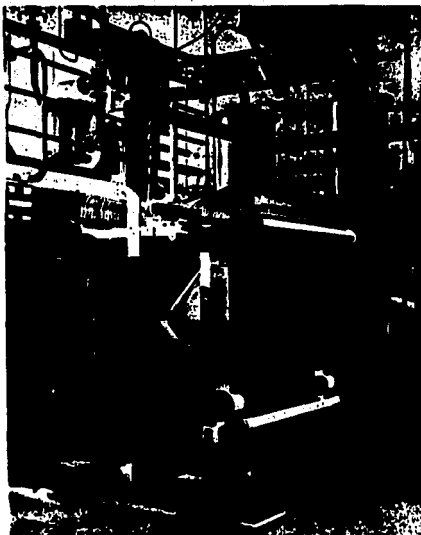


FOTOGRAFIA F4 ELECTROLIZADOR BERLIKON

APENDICE A
FOTOGRAFIAS DE ELECTROLIZADORES COMERCIALES

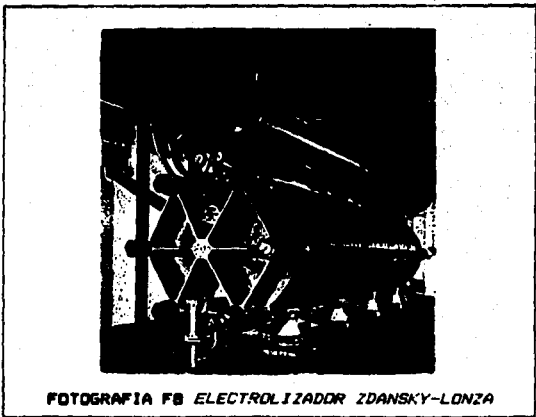
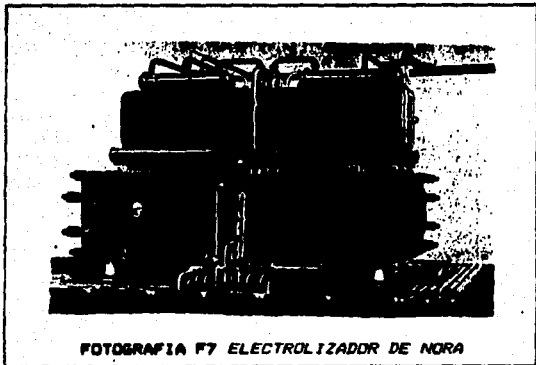


APENDICE A
FOTOGRAFIAS DE ELECTROLIZADORES COMERCIALES

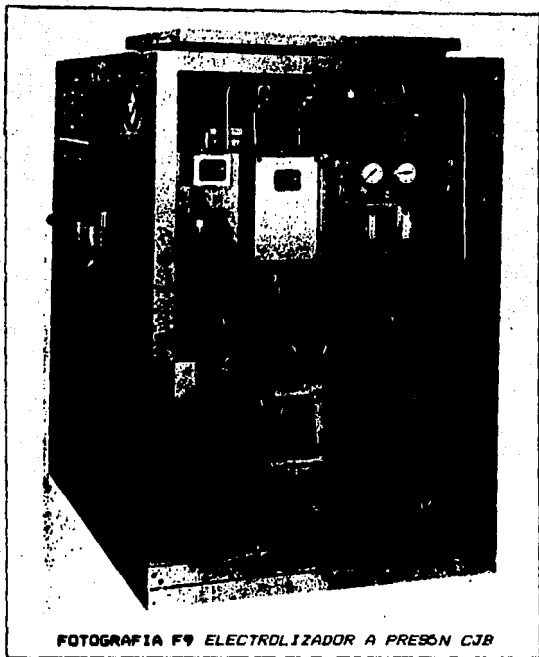


FOTOGRAFIA F6 ELECTROLIZADOR MORITZ
OXYHYDROLYSER

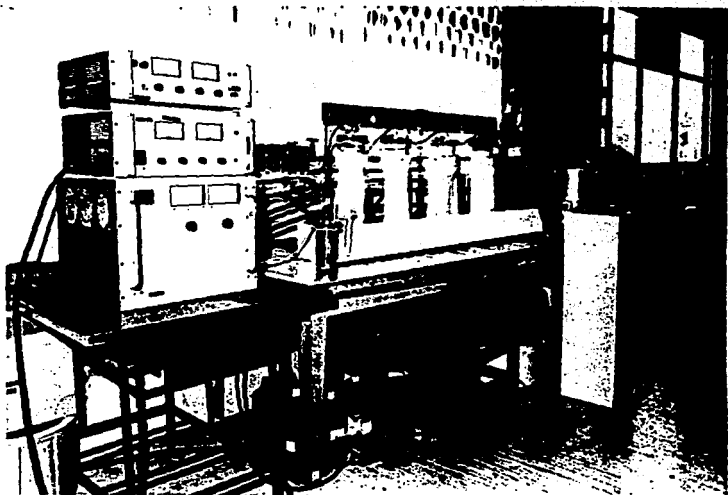
APENDICE A
FOTOGRAFIAS DE ELECTROLIZADORES COMERCIALES



APENDICE A
FOTOGRAFIAS DE ELECTROLIZADORES COMERCIALES

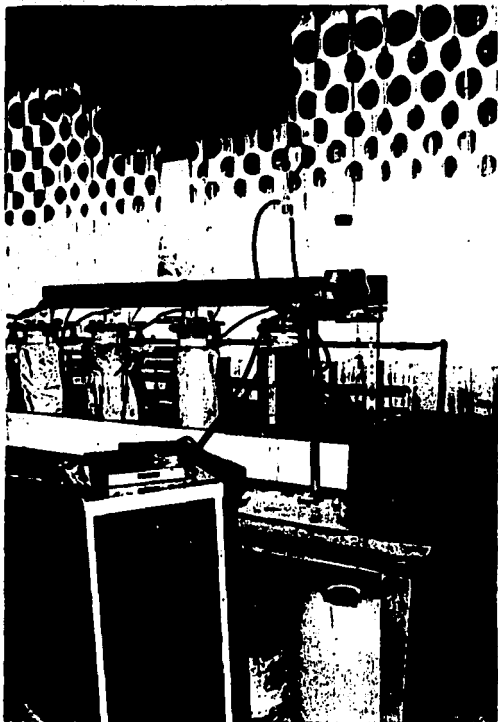


APENDICE A
FOTOGRAFIAS DE ELECTROLIZADORES COMERCIALES



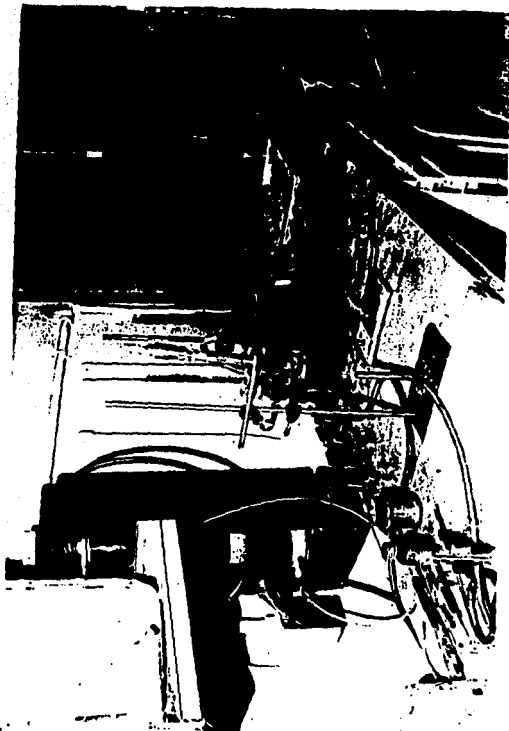
FOTOGRAFIA F10 VISTA GENERAL DEL EQUIPO EMPLEADO PARA
CONCENTRAR ELECTROLITICAMENTE AGUA PESADA EN EL ININ, ANTES
DE SU AUTOMATIZACION.

APENDICE A
FOTOGRAFIAS DE ELECTROLIZADORES COMERCIALES



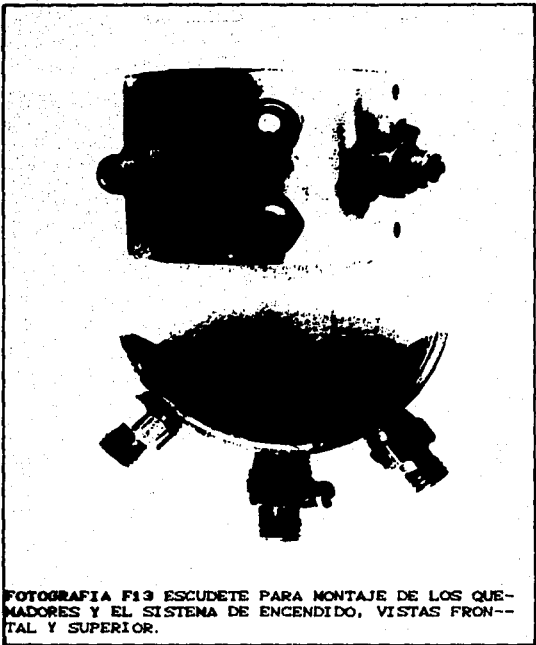
FOTOGRAFIA F11 VISTA DE LAS CELDAS ELECTROLITICAS UTILIZADAS PARA CONCENTRAR AGUA PESADA SIN AUTOMATIZAR.

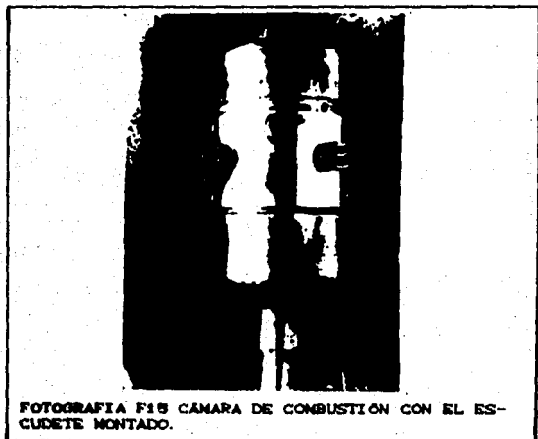
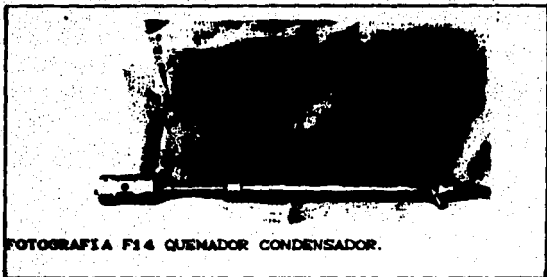
APENDICE A
FOTOGRAFIAS DE ELECTROLIZADORES COMERCIALES



FOTOGRAFIA F12 EQUIPO UTILIZADO PARA LA DESTILACION DEL AGUA
PESADA CONCENTRADA ELECTROLITICAMENTE.

APENDICE A
FOTOGRAFIAS DE ELECTROLIZADORES COMERCIALES





APENDICES

APENDICE B

INFORMACION COMERCIAL

CONTENIDO:

- 1) RELEVADORES
- 2) BATERIAS DE NIQUEL CADMIO
- 3) EQUIPO PARA INTERRUPCIONES ELECTRICAS
- 4) TRANSFORMADORES PARA NEON E IGNICION
- 5) CONTROL DE FLAMAS
- 6) VALVULAS PARA NIVEL CONSTANTE.

APENDICE B

RELEVADORES

Potter & Brumfield

Series PRD y PM

RELEVADOR DE POTENCIA - 25 AMP.

© Patentes de E.U. © Contactos: PMJ 10-27, 10-27, 10-27 101 07-27
© Terminales de Terminal: 101 07-27



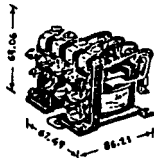
PRD-5AYO



PRD-7AYO



PRD-11AYO



PM-17AY

CARACTERÍSTICAS	
CONTACTOS	BOBINAS C.A.
Modelos: PRD: 10-27, 10-27, 10-27 PM: 07-27	Tensión Nominal: 120 y 240 V
Intensidad Nominal: 25, 50 y 100 CA	Consumo Nom. de Potencia: 100-150 W
100 CA 250 V CA	Tensión de Operación: 25, 50, 100 V CA
100 CA 250 V CA	Resistencia (A): 20, 40, 80 Ω
Potencial: 250 - Placa	Cable de Bobinado: Continuo
75 - Placa-Orificio Cad.	Tensión Nom. de Aislamiento: 2,000 V P.M.
Vista Mecánica: 10 ³ Operaciones	
Vista Eléctrica: 10 ³ Oper. a carga cda.	
Tensión Nom. de Aislamiento: 2,000 V.M. entre todos los elementos y tierra	
Temperatura Ambiente: -54°C. a + 40°C.	

RELACIONES MODELO	Contactos	Tensión Nom. V CA	Desplazamiento de Placa Ω P.M.	Corriente Nom. AM
PRD-5AYO-100	10-27	120	200	25
PRD-5AYO-240	10-27	240-240	1,000	25
PRD-7AYO-120	10-27	120	200	25
PRD-7AYO-240	10-27	240-240	1,000	25
PRD-11AYO-120	10-27	120	200	25
PRD-11AYO-240	10-27	240-240	1,000	25
PM-17AY-120	07-27	120	100	100
PM-17AY-240	07-27	240-240	507	51

OBSERVACIONES: LAS DIMENSIONES AQUÍ REPRESENTADAS ESTAN EN MM.
OTROS VOLTAJES, EJECUCIONES Y MODELOS FAVOR DE CONSULTARNOS.

APENDICE B

RELEVADORES

Serie T90

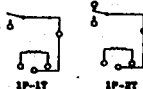
Potter & Brumfield



RELEVADOR MINIATURA DE POTENCIA PARA CIRCUITO IMPRESO
10/20 A. y 30 A.

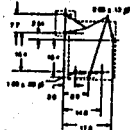
● Bobinas de C.A. ● Contactos: 10-17 y 10-27 ● Tipo desmontable modifiable o encapsulado mediante cubierta opcional para el polvo ● Montaje en circuito impreso.

DIAGRAMA DE CONEXIONES



10-17

10-27



CARACTERÍSTICAS	
CONTACTOS	BOBINAS C.A.
Modelos: 10-17 y 10-27 Interrupción Nominal: 10-17: 200 @ 250V/200V 10-27: 200 @ 250V CA: 200	Tensión Nominal: 10V y 24 V Corriente Nom. de Potencia: 100 mA y 1 A Tensión de Encendido: 0.5 V Resistencia A.I. por Tabla: 75... 1.0 mΩ Ciclo de Servicio: Continuo Tensión Nom. de Aislam.: 1,000 VDC Tiempo de Respuesta: 15 μseg. máx. A LA INACTIVACIÓN: 9 μseg. máx.
REQUERIMIENTOS: Placa-base de Cobre Vías Pícaras: 10 ³ Operaciones Vías Eléctricas: 10 ³ Operac. a Carga Máx. Tensión Nom. de Aislamiento: 1,000 VDC en contacto a contacto.	
GENERALIDADES Temperatura Ambiente: -55°C. a +85°C. Temperatura: Para Circuito Impreso.	

RELACION MODELO	Tensión Nom. V C.A.	Resistencia a 25°C	Corriente mA.
T90-1017-10	10	150	.93
T90-1017-24	24	600	.27
T90-1027-10	10	150	.93
T90-1027-24	24	600	.27



PATRON DEL CIRC. IMPRESO

CUBIERTA 35C-120

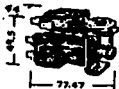
Serie S90R

RELEVADOR DE IMPULSOS BISTABLE (TRINQUETE) - 20 AMP.

● Bobinas de C.A. ● Contactos: 10-27 (compuestos por 2 micro-interruptores de 10-27)
 ● Terminal: Fritas 6.35 mm (1/8") ● Montaje obscuro.

CARACTERÍSTICAS	
CONTACTOS	BOBINAS C.A.
Modelos: 10-27 Interrupción Nominal: 200 @ 250V CA. Vías Pícaras: 10 ³ Operaciones Vías Eléctricas: 50,000 Operac. máx.	Tensión Nominal: 24 y 120 V. Corriente Nom. de Potencia: 2 A y 10 A Corriente de Encendido: A 25°C: 80... 1.1 mA Resistencia A.I. por Tabla: Continuo Ciclo de Servicio: Continuo Tensión Nom. de Aislam.: 1,000 VDC máx. TIEMPO DE RESPUESTA PARA OPERAR: > 75 μseg.
REQUERIMIENTOS: -55°C. a +85°C.	

RELACION MODELO	Tensión Nominal V C.A.	Resistencia a 25°C	Corriente máx. mA.
S90-01100R-24	24	8.7	376
S90-01100R-120	120	600	61



APENDICE B

RELEVADORES

Serie T70

Potter & Brumfield

RELEVADOR MINIATURA ENCAPSULADO PARA CIRCUITO IMPRESO - 10 AMP.

● Señales de E.S. de bajo consumo ● Contactos: 10-21 ● Señales para el punto de ajuste
● Señales de E.S. de alto consumo ● Señales: 10-21 ● Señales para el punto de ajuste
● Señales de E.S. de alto consumo ● Señales: 10-21 ● Señales para el punto de ajuste



CONTACTOS		CARACTERÍSTICAS	
		CONDICIONES C.B.	
Amplitud:	10-21	Tensión Nominal, Ohm:	6-50 V
Amplitud Nominal:	100 @ 250V CA/200V CC 50 @ 200V CA	Capacidad Nom. de Potencia:	200 W
Material:	Plata chapada de Oro	Tensión de Corte, a 25°C y 50% LA Carga:	175...1.0 W
Vida Nominal:	10 ⁷ operaciones	Resistencia J.A.:	100 Ohms
Vida Eléctrica:	10,000 a 100,000 Operac. dependiendo de la carga	Ciclo de Trabajo:	50% (1000)
Tensión Nominal de Aislamiento:	1,000 ohms entre contactos abiertos; 1,000 ohms entre bobinas y contactos.	Tensión Nom. de Aislam.:	1,000V ohms
		Tiempo de Respuesta:	a) a la EXTINCIÓN: 10 mseg. b) a la ENCENDIDA: 5 mseg.
GENERALES			
Temperatura Ambiente: -55°C a +75°C @ 5 amp., -40°C a +65°C @ 10 amp.			
Humedad: Para Circuito Impreso.			



DIAGRAMA DE CONEXIONES

RELEVADOR SERIE	Tensión Nominal V C.B.	Resistencia J.A. 2500 @ 25°C.	Consumo Nominal mW @ 25°C.
T70-LM131-5	5	100	200
T70-LM131-10	10	400	200
T70-LM131-25	25	1,000	200
T70-LM131-50	50	5,000	200



PATRON DEL CIRCUITO IMPRESO



MATRIZ: CICERON No. 729 COL. POLANCO
11510 MEXICO, D.F.
TEL. 561.01.30 (LINEAS) FAX. (5) 560.71.40

SUCURSAL VICTORIA: BALDERAS No. 72 LOCAL 5
CICERON No. 117 CENTRO 80000 MEXICO, D.F.
TEL. 521-10-22 (5) LINEAS FAX. (5) 512665

APENDICE B

BATERIAS DE NIQUEL-CADMIO

3754118 SEGRYMEX

08-18-93 16:28

PO1



Carretera Mex-Toluca No. 15, Sección de Fomento Industrial, Edif. 401 México, C.P. 83300 México Teléfono 8400351, 3730078 Fax: 3734116

INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES
NUCLEARES,
17N, 34.5 CARRETERA MEXICO TOLUCA,
BALAZAR ESTADO DE MEXICO,
TEL: 5 18 23 60 EXT. 385.
TEL: 5 21 98 93

JUNIO 16, 1993.

NUESTRA REF: 9312R.
A S U M T O: Se presenta cotización
AT: NI ING. FEDERICO PALMA GUTIERREZ

Muy Señores Nuestras:

De acuerdo a su solicitud por VIA TELEFONICA.
A continuación presentamos cotización de lo siguientes:

PART.	CANT.	D E S C R I P C I O N .		
01	01	BANCO DE BATERIA FORP-DA POR 2 CELDAS DE NIQUEL-CADMIO MARCA HOPPECKE MODELO FNC 103 X DE 10 AMPER-HORA A 5 HORAS DE DESCARGA, PARA DAR UN VOLTAJE NOMINAL DE 2.4 VOLTS, EQUIPADA CON CONECTOR INTERCELDA Y TAPON ADMA-GEN, QUE LAS HACE 100% LIBRES DE MANTENIMIENTO.		
		PRECIO POR 01 CELDA	N6	505.10
		PRECIO POR 20 CELDAS	N6	1,010.20

CONDICIONES GENERALES:

- El I.V.A. se integrara al facturar.
- Condiciones de pago: 50% de anticipo 50% contra entrega.
- Límite: 4 entregas 12 a 14 semanas.
- Precio: ZAR Area Metropolitana.

Esperando que la presente merezca su aprobación, nos es grato manifestarle nuestras más distinguidas consideraciones.

ATENTAMENTE .

SEGRYMEX-S.A. DE C.V.

ING. BERNARDO R. RIVAS VARELA

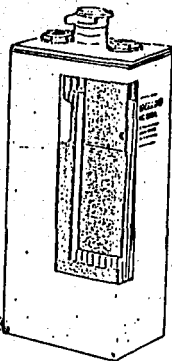
APENDICE B

BATERIAS DE NIQUEL-CADMO



Via Guadalupe Sur No. 13, Guadalupe 66500 (Cajalutero) Nuevo Laredo, Tama. de México.
C.P. 53190 México Teléfonos: 528-5351, 375-9974. Fax: 375-4116

SEGRYMEX S.A. DE C.V. SE COMPLACE EN INTRODUCIR EN EL MERCADO MEXICANO A LAS BATERIAS ALEMANAS MARCA HOPPECKE CON ELECTRODOS DE FIBRA DE NIQUEL-CADMO FABRICADAS CON TECNOLOGIA DE PUNTA.



• EXPECTATIVAS DE VIDA DE MAS DE 20 AÑOS
Debido a que el electrolito no corre el material de los electrodos.

• 100 % LIBRES DE MANTENIMIENTO
Debido al tapón de cierre especial AQUA-GEN que recombina en agua los gases de hidrógeno y oxígeno.

• NO SE REQUIERE CAMBIO DE ELECTROLITO
Debido a que los electrodos no utilizan masa activa de grafito, no hay formación de carbonato y en consecuencia no se requiere el costoso cambio del electrolito.

• MAS DE 4000 VECES
..... Puede ser sacado la capacidad nominal de la batería, debido a su estructura.

*PCS - PCB-44
-FUEL-TULL-*

OTROS PRODUCTOS HOPPECKE.

- BATERIAS DE ARRANQUE (Para automoviles, camiones, trailers etc.)
- BATERIAS DE TRACCION (Para montacargas, locomotoras mineras etc.)
- BATERIAS SELLADAS (Sistema de respaldo de energia a computadoras)
- CELDAS DE LITIO (Para transmisores de emergencia, respaldo en memorias electronicas, walkie-talkies)



APENDICE B

EQUIPO PARA INTERRUPCIONES ELECTRICAS

RECOMENDACION

SE RECOMIENDA REVISAR PERIODICAMENTE, SI ESTA OPERANDO CORRECTAMENTE LA UNIDAD, PARA ESTO, APAGAR EL INTERRUPTOR PILOTO; CON LO CUAL SE DESCONECTA EL VOLTAJE DE LA RED DE ALIMENTACION Y DEBERIAN DE PRENDER DE INMEDIATO LOS FAROS.

REGRESAR EL INTERRUPTOR A LA POSICION DE ENCENDIDO.

SI GUARDANDO ESTAS SENCILLAS INSTRUCCIONES, OBTENDRA UN MAXIMO RENDIMIENTO DE SU UNIDAD.

TRANSPORTE

EL ENVIO DE ESTAS UNIDADES AL INTERIOR DE LA REPUBLICA SE HAZRA CON BATERIA SECA (SIN ACTIVAR) Y EL FLETE SERA PAGADO POR EL CUENTE.

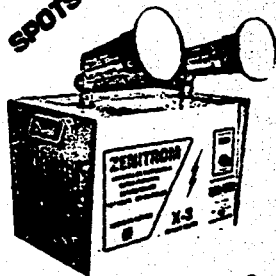
ZENITROM

OFICINAS GENERALES:
AGUILA No. 47, COL. INDUSTRIAL
MEXICO, D.F. C.P. 07900
APOC. POSTAL 14379
TEL. 517-74-84

FABRICA:
AGUILAS No. 7, LAGO DE GUADALUPE
QUAUTILAN (CALLE) EDO DE MEX.
C.P. 54708 TEL. 877-19-09
FAX 877-82-47

ILUMINACION DE EMERGENCIA

SPOTS



SPOTS

SPOTS

CARGA FLOTANTE

**INSTRUCTIVO DE OPERACION, INSTALACION Y
MANTENIMIENTO DE LA UNIDAD DE EMERGENCIA:**

ZENITHER II-3

ANTES DE CONECTAR LA UNIDAD A LA RED DE ALIMENTACION, CHECAR QUE LA BATERIA ESTE ACTIVADA, LOS ORIFICIOS DE VENTILACION DE LOS TAPONES, ESTEN DESCUBIERTOS.

CONECTAR LA UNIDAD A LA RED DE ALIMENTACION DE 127 V.C.A. SOLO H2. DIONDE DEBE DE PERMANECER, CONSTANTEMENTE CONECTADA, POR MEDIO DEL CABLE CON CLAVAJA, INSTALADO EN LA PARTE POSTERIOR.

YA CONECTADA LA CLAVAJA A LA RED. OPERAR EL INTERRUPTOR PILOTO EN LA POSICION DE ENCENDIDO (SE ILLUMINA); ESTO INDICA, QUE HAY VOLTAJE EN LA RED, Y LA UNIDAD SE ESTA CARGANDO.

PONER EL SELECTOR EN LA POSICION DESIADA DE OPERACION. (PLAS O EXTENSIONES).

SI NO ESTA ACTIVADA LA BATERIA, QUITAR LOS TAPONES DE LAS CELDAS Y DESTAPAR LOS ORIFICIOS DE VENTILACION DE LOS MISMOS. LLENAR CADA UNA DE LAS CELDAS CON ELECTROLITO, 5 mm ARRIBA DEL NIVEL DE LAS PLACAS.

SE RECOMIENDA PONER EL ELECTROLITO CON UN EMBUUDO, PARA EVITAR QUE SE DERRAME EL ACIDO; SI CAE EN LAS MANOS O EN LA ROPA, LAVARSE CON BASTANTE AGUA PARA NEUTRALIZAR EL EFECTO.

UNA VEZ LLENA LA BATERIA, ESPERAR QUE ESTA SE REACTIVE QUIMICAMENTE POR ESPACIO DE 30 MINUTOS.

PASADO ESTE TIEMPO, LA UNIDAD YA PUEDE SER CONECTADA A LA RED DE ALIMENTACION PARA ESTAR EN SERVICIO.

FUNCIONAMIENTO

CUANDO FALTA LA ENERGIA ELECTRICA, DE LA RED DE ALIMENTACION, AUTOMATICAMENTE AL INSTANTE ENCENDERAN LOS FAROS.

AL REESTABLECERSE LA ENERGIA ELECTRICA DE LA RED, AUTOMATICAMENTE SE APAGARAN LOS FAROS, Y EL SISTEMA DE CARGA COMENZARA A RESPONER LA ENERGIA CONSUMIDA A UN REGIMEN DE CARGA DE 3 AMP. MAX.

CUANDO LA BATERIA LLEGA A SU NIVEL MAXIMO DE CARGA, ENTRA EL SISTEMA DE FLOTACION QUE MANTENDRA A ESTA, CON UNA PEQUEÑA CORRIENTE DE 30 MILIAMPERES MAX.

LA BATERIA DEBE SER REVISADA CADA DOS MESES, PARA COMPROBAR SI EL NIVEL DEL ELECTROLITO EN CADA UNA DE LAS CELDAS ES CORRECTO, DE NO SER ASI, REPONER CON AGUA PURA 5 mm. SOBRE EL NIVEL DE LAS PLACAS. EN LUGARES CALIDOS, REVISAR CADA 45 DIAS.

SI HAY ALGUNA FALLA, REVISAR EL FUSIBLE Y REPONERLO.

CAPACIDAD

LA PRESENTACION DE LA UNIDAD, ES CON DOS FAROS TIPO: SPOT, CON CAPACIDAD DE 35 W CUL. PUDIENDO AGREGAR DOS MAS DE LA MISMA CAPACIDAD.

LOS FAROS EXTRAS SE ENCHUFARAN EN LOS CONTACTOS QUE VIENEN AL FRENTE DE LA UNIDAD, CAMBIANDO EL SELECTOR A LA POSICION DE EXTENSIONES.

LA DURACION DE ENCENDIDO CON DOS FAROS ES DE 5 HRS. LA RECUPERACION TOTAL DE LA BATERIA, PARTIENDO DE 0 VOLTS; ES DE 24 HRS.

APENDICE B

TRANSFORMADORES DE IGNICION

TRANSFORMADORES " CARDENAS " S.A. de C.V.

MA. HERNANDEZ ZARCO No. 53 COL. ALAMOS C.P. 03400 MEXICO, D.F. TEL. 530-44-11 530-32-49 FAX: 519 39 24

LISTA DE PRECIOS

VOLTS SEC.	VOLTS PRIM.	CICLOS	HA.	VA.	WATTS	PRECIO
15 000	115/125	60	30	450	210	M\$220.00
12 000	115/125	60	30	360	178	210.00
9 000	115/125	60	30	250	130	175.00
7 500	115/125	60	30	225	115	160.00
5 000	115/125	60	30	150	72	130.00
3 000	115/125	60	18	75	30	115.00
2 000	115/125	60	18	50	22	110.00
1 000	115/125	60	18	50	22	100.00

		P	S	TRANSFORMADORES DE IGNICION		
		CONDICION	ALTA	MA	CONDICION	
10,000	115/125	1.5	18			160.00
10,000	220	1.5	18			160.00
6,000	115/125	1.5	18			160.00
6,000	220	1.5	18			160.00
20,000	115/125	3.5	30			400.00
17,000	115/125	3.5	25			300.00

ESTOS PRECIOS SON SUJETOS A CAMBIO SIN PREVIO AVISO.
 ESTOS PRECIOS NO INCLUYEN I.V.A.
 EL PAGO SE EFECTUARA AL CONTADO CON CHEQUE CERTIFICADO.
 VENTAS MENUDO ENTREGA INMEDIATA
 VENTAS MAYORIS PLAZO 8 DIAS
 TRATAMIENTOS DE VENTAS FORANEAS SE ORIGINARAN CARGOS EXTRAS
 POR FLETE Y EMPAQUE.

Transf de C.D. saldo 5000 de por tubo de gas Neón 6500
 Estado 9-14-82C
 4 de 4 operación

APENDICE B

CONTROL DE FLAMA

Gas Burner Controls—Pilot Accessories

Show that you care about your customers with this FURNACE STICKER

Leave this colorful sticker behind you to remind your customer, long after you've left the job, of the professional service you performed. The sticker includes space for your firm's name and phone number. Customers get available through your TRADELINE wholesaler or Harney's sales representatives. Order form #85-0507.



To protect your system a loss of heat due to thermopile failure, use reduced size Harney's push-in high quality, long life Harney's Q340 built-in Thermopile. Call us for your severe cold weather needs.



CONTROLES ESPECIALES FRISA, S.A. DE C.V.

SALINAS DE TERECUATO
CARRILLO DE TERECUATO
P.O. BOX 113, LDC. 7
TELS. 512-24-48 512-24-49 512-24-48

VICENTE CARRERA GARCIA
VICENTE

Days featured _____

ORDER FORM
NAME _____
ADDRESS _____
CITY _____
STATE _____
ZIP _____
PHONE _____
TRADELINE # _____

CONTROLES AUTOMATICOS INDUSTRIALES

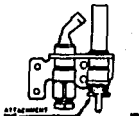
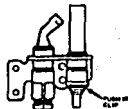
Q313A,B Replacement Thermopile Generators

Provide power for a millivoltage, self-powered central system.



Install new style Q313 using push-in clip or attachment nut.

- Eliminate the need for an outside power source.
- Easy push-in installation.
- Includes grade terminals.
- Individually shrinkpack; each unit ordered represents one thermopile generator.



Order Number	Open Circuit Output (mV)	Includes	Used with Pilot Burner
Q313A105	600-750	47 in. (1194 mm), 1/2 in. attachment attaching nut.	Q314, Q324, Q387
Q313A1105		78 in. (1980 mm), 1/2 in. thermopile attaching nut.	
Q313A1120		78 in. (1980 mm), push-in clip.	
Q313A1170		25 in. (635 mm), PCB sensor (Part No. 297948)	
Q313A1180		25 in. (635 mm), push-in clip, 1/2 in. thermopile attaching nut.	
Q313B105		78 in. (1980 mm), terminal block.	

Thermopile Mod. Q313A/B/C
#3 75.00 + 144

APENDICE B VALVULAS PARA NIVEL CONSTANTE

FILLpro. VALVULA DE LLENADO PARA TANQUE N.E.

La válvula Fillpro es un nuevo sistema que elimina el uso de varillas y flotadores. Su operación permite operar con la misma presión del agua para regular de una manera uniforme y automática el paso del agua al tanque. Tiene un tornillo de ajuste que regula el nivel de agua en el tanque, por mientras un chorro de agua en cada descarga. Fabricada en materiales no corrosivos de la más alta calidad. Fabricación y Acabado Profesional.

En la instalación también se muestra la parte de descarga Flip Jack™ que elimina las aguas excesivas por las diversas convenciones de descarga. Su exclusivo diseño de una sola pieza se instala en minutos.

RAMA INTERNA DEL SISTEMA AUTOMATO

- 1-Cerre el suministro de agua al tanque. Descargue el tanque y con una espátula extrae el agua restante.
- 2-Desconecte y retire las fuerzas (A) y (C). Limpie el sistema antiguo.

RAMA INTERNA EN VALVULA FILLPRO

- 1-En el orden señalado instale la nueva fuerza de compensación (A), las empujadas compensatorias (B) y (C) para fulla como se ve en el dibujo. Coloque la fuerza de montaje (D) en el tubo alimentador.
- 2-Coloque la válvula Fillpro™ en el fondo del tanque de manera que la fuerza (E) toque el sistema o fondo del tanque. (El empujador negro (F) debe quedar dentro del tanque).

Es necesario que NO SE NECESARIO USAR LAS HERRAMIENTAS NI EL SELLADOR NI EL MANTENIMIENTO.

- 3-Ajuste la fuerza (E) sobre la fuerza (F). Con la mano apriete la fuerza (A) sobre el empujador compensatorio (B) o (C). ADVERTENCIA: Acelere o maneje de suficiente, el compensador puede causar la ruptura del tanque o de las fuerzas.
- 4-Inserte el clip (G) en un extremo de la manguaneta negra y las bala en el borde del rebordado. Coloque el otro extremo en el pivote (H).
- 5-Abra la llave de paso.

La válvula Fillpro™ está ajustada para tener un tanque a su nivel normal. Para obtener agua en cada descarga gire el tornillo marcado "ADJ" en sentido horario o las manecillas del nivel (E) en sentido horario si el nivel de agua, que el tornillo en favor de las manecillas del nivel (E). Una vuelta completa modificará el nivel de agua aproximadamente 1/2 cm.

Distribuidor: Productos Plásticos Co. 688 111a Street Indianapolis IN 46289
Importador por: Promotora Interamericana de Descarga, S.A. de C.V.
Calle 21 804 México, D.F. 01090 Pórtales 3 996, 645 4065, 975 4 180, 096
740 004, 2 75 164 y Cancún 1 190, 279 México 137, 026 cont. gine U.S.
and towing patents pending Made in U.S.A. / Hecho en E.U.A. / Patented and pending in México.

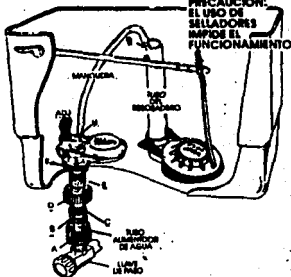
PIDSA S.R.L.
Promotora Interamericana de Descarga, S.A. de C.V.
Ingeniería S-2 E 804 Tizapan San Ángel, México D.F. 01090
R.F.C. PID 88070R ND4

Dudas o comentarios...



México D.F. 850-1170.

- Se ajusta a cualquier tamaño sanitario
- Se instala fácilmente en pocos minutos
- Sin flotadores sin varillas.
- Funciona todo el tiempo para un instalación



PRECAUCION:
EL USO DE
SELLADORES
IMPIDE EL
FUNCIONAMIENTO

M.R. **Marca Registrada**
CONTENIDO NETO 1 PZA.

May Fácil (le se requiere experiencia).
Fácil (manejadora básica; La del coche).
Conocedor (Conocimientos generales y manejo de básico).
Especial (Experiencia y manejo especializado).



APENDICE

APENDICE C

VALORES ELECTROQUIMICOS

CONTENIDO:

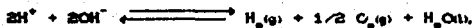
- 1) VOLTAJE DE DESCOMPOSICION DEL AGUA.
- 2) EQUIVALENTES ELECTROQUIMICOS.

APENDICE C
VALORES ELECTROQUIMICOS

1) VOLTAJE DE DESCOMPOSICIÓN DEL AGUA.

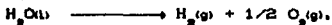
El voltaje de descomposición de un electrolito se define como la mínima fuerza electromotriz externa, que aplicada a través de dos electrodos sumergidos en él es capaz de llevar a cabo su descomposición continua. Si se opera en condiciones reversibles, su valor es igual a la fuerza electromotriz de la celda galvánica correspondiente, pero de signo opuesto. Por lo tanto, se le puede conocer calculando el voltaje de la celda galvánica $H_2(g)/H^+//OH^-/O_2(g)/Pt$ o directamente de la reacción que ocurre en la celda electroquímica.

En el primer caso se aplica la ecuación de Nernst a la reacción total:



teniendo en cuenta que $E^0 = 0.401$, $R = 8.3143$, $T = 298$ K, $F = 96,500$ y el producto iónico del agua, $[H^+][OH^-] = 10^{-14}$,
 $E = 0.401 - [(2.3026 \times 8.3143 \times 298 \times \log(10^{-14}))^2 / 96,500] = 1.23$
 para el voltaje de la celda galvánica o de -1.23 para el de la celda electrolítica en donde se lleva a cabo la descomposición del agua.

En el segundo caso se le calcula con la relación termodinámica $\Delta G^0 = -nFE$, correspondiente a la reacción de descomposición electrolítica del agua:



para la cual ΔG^0 vale aproximadamente 238,140 joules. Despejando E y efectuando las sustituciones correspondientes se tiene que

$$E = - (238,140 / (2 \times 96,500)) = - 1.23 \text{ volts,}$$

que es el voltaje teórico de descomposición del agua a 25°C.

APENDICE C
VALORES ELECTROQUIMICOS

2) EQUIVALENTES ELECTROQUIMICOS.

Los valores de los equivalentes electroquimicos comunmente usados en la electrólisis del agua son:

Número de FARADAY (F):	
Coulombs/equivalente gramo, o sean	
Amper segundos/equivalente gramo	96,500.00
Amper-hora/mol gr de H ₂ O electrolizada	53.6111
Amper-hora/gramo de H ₂ O electrolizada	2.9784
Amper-hora/voltios gramo molecular de mezcla oxidrica producida	35.7407
Amper hora/litro de mezcla oxidrica producida a 0°C y 760 mm Hg	1.5947
Amper-seg/mol gramo de H ₂ O electrolizada	193,000.00
Amper-seg/gramo de H ₂ producido	96,500.00
Amper-seg/gramo de O ₂ producido	12,062.50
Amper-seg/ml de gases oxidricos producidos	2.0622CP/T.
(P en mmHg y T en K)	
para 530 mmHg y 20°C	3.7303
para 580 mmHg y 20°C	4.1244
para 760 mmHg y 0°C	5.7409
Gramos de H ₂ O electrolizada/amper-hora	0.3338
Gramos de D ₂ O electrolizada/amper-hora	0.3731