



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**DISEÑO, CONSTRUCCIÓN Y OPERACIÓN PARA UNA CELDA
ELECTROLÍTICA PARA LA PRODUCCIÓN DE CLORO-SOSA
MEDIANTE LA TÉCNICA DE DIAFRAGMA**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO

PRESENTA

Jericó García García



CIUDAD DE MÉXICO, ENERO

AÑO 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México



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 esta 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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Dr. José Bernardo Hernández Morales

VOCAL: Dr. José Luz González Chávez

SECRETARIO: Dr. Francisco Javier Garfias Vázquez

1er. SUPLENTE: Dr. Marco Antonio Talavera Rosales

2° SUPLENTE: Roberto Cruces Resendez

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: LABORATORIO 101 DE INGENIERÍA
ELECTROQUÍMICA, EDIFICIO F2 DE LA FACULTAD DE QUÍMICA, UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO**

ASESOR DEL TEMA:

Francisco Javier Garfias Vázquez

SUSTENTANTE:

Jericó García García

Contenido

Agradecimientos	8
Introducción	9
Objetivo principal	12
Objetivos secundarios	12
Capítulo I	13
Descripción de los procesos de producción de Cloro-Sosa.....	13
1.1 Celdas de amalgama de mercurio.....	14
1.2 Celdas de diafragma	15
1.3 Celdas de membrana.....	16
1.4 Procesamiento de salmuera en entrada a proceso	17
1.5 Tratamiento del cloro.....	18
1.6 Tratamiento de sosa.....	19
Capítulo II	21
Condiciones, parámetros de diseño y puesta en marcha del dispositivo.....	21
2.1 Parámetros de diseño	22
2.1 Cátodos.....	23
2.3 Tecnología aplicada a los diafragmas.....	23
2.4 Fabricación de diafragmas	24
2.5 Tecnología aplicada a los ánodos.....	25
2.6 Características físicas de los recubrimientos	26
2.7 Materiales para la construcción de la celda piloto	28
2.8 Constitución y armado de la celda	33
2.8.1 Sellado de las tapas	38
2.9 Operación de la celda.....	39
2.9.1 Electrodo de referencia	40
2.9.2 Conexiones de alimentación de corriente	40
2.9.3 Cálculo de la carga de amperaje de la celda	41
2.9.4 Cálculo del caudal de alimentación.....	42
2.9.5 Puesta en marcha de la operación.....	42
2.9.6 Tratamiento de los gases producidos	43

Capítulo III	45
Resultados de la electrólisis	45
3.1 Cálculo del número de McMullin	46
3.2 Resultados de la eficiencia de corriente	49
3.3 Adición de iones Ca^{2+} como contaminante inicial	53
3.4 Adición de iones Mg^{2+} como contaminante	56
3.4 Adición de iones Ni^{2+} como contaminante	58
Capítulo IV	62
Análisis de resultados	62
4.1 Cálculo de la eficiencia de corriente	63
4.2 Cálculo de la eficiencia de corriente para la producción de cloro en función de la diferencia de potencial al agregar impurezas	67
Capítulo V	76
Conclusiones y bibliografía	76

Índice de imágenes

Imagen 1. Esquema de producción de cloro-sosa mediante la técnica de amalgama de mercurio.	14
Imagen 2. Esquema de la celda electrolítica de amalgama de mercurio.	15
Imagen 3. Esquema de una celda electrolítica para la técnica de diafragma.	16
Imagen 4. Esquema de una celda electrolítica de membrana para la producción de cloro-sosa.	17
Imagen 5. Proceso de tratamiento de salmuera de alimentación.	18
Imagen 6. Tratamiento de gas cloro después del proceso de electrólisis.	19
Imagen 7. Tratamiento de la sosa después de salir de proceso de electrólisis.	20
Imagen 8. Corte y soldado de la malla de acero al carbón, acoplada sobre anillos de 6 cm de diámetro del mismo material.	24
Imagen 9. Se coloca el asbesto en forma de pasta para hornearse sobre los anillos de acero al carbón.	25
Imagen 10. Variación de la conductividad en función del porcentaje en mol del recubrimiento de RuO ₂ .	27
Imagen 11. Ánodos dimensionalmente estables, hechos de titanio con recubrimiento de TiO ₂ +RuO ₂ .	27
Imagen 12. Dos medias celdas de vidrio Pyrex® con 4 mm de espesor.	28
Imagen 13. Tapas de las celdas con orificios para la salida de gases y mediciones de los electrodos.	29
Imagen 14. Manguera de teflón de marca Masterflex Viton® con rosca.	29
Imagen 15. Termómetros con escala 0-260 °C y empaques de neopreno.	30
Imagen 16. Tubos de vidrio en forma de L y punta de platino, realizando la función de puente de Luggin.	30
Imagen 17. Electrodos de referencia atornillados en la parte superior de los puentes de Luggin.	31
Imagen 18. Mangueras de entrada de salmuera y salida de electrolitos de las dos medias celdas.	31
Imagen 19. Pinza de Hoffman	32
Imagen 20. Soportes de cátodo de teflón junto con empaques de neopreno (izquierda) vista trasera de cátodo (derecha).	32
Imagen 21. Soporte de diafragma junto con empaques y diafragma en el interior antes de ser colocado en el centro de las celdas.	32
Imagen 22. Parte superior de la semi-celda (izquierda) unión de diafragma (derecha).	34
Imagen 23. Soportes derecho e izquierdo de diafragma donde son colocados empaques de neopreno de 1 mm de espesor. (izquierda) Soportes del diafragma junto con el adhesivo base silicón (derecha).	34
Imagen 24. Soporte izquierdo y derecho del diafragma.	35
Imagen 25. Varilla de alimentación eléctrica para el cátodo.	36
Imagen 26. Soporte de diafragma (izquierda) pinzas de agarre (derecha).	36
Imagen 27. Dos vistas de la colocación de los instrumentos, en la tapa del compartimiento anódico, para el análisis de gases, medición de temperatura, electrodo anódico y puente de Luggin para medir la diferencia de potencial.	37
Imagen 28. Colocación de los instrumentos, en la tapa del compartimiento catódico, para medición de temperatura y puente de Luggin para medir la diferencia de potencial.	37
Imagen 29. Semi-celdas colocadas sobre las parrillas con agitación magnética (izquierda), sistema de soportes de diafragma (centro). Sellado con silicón sobre el sistema (derecha).	38
Imagen 30. Sellado de las tapas de la semi-celda.	38
Imagen 31. Bomba peristáltica (Masterflex) que alimenta a la celda con salmuera de alta pureza (izquierda) conectores de alimentación (derecha).	39
Imagen 32. Celda electrolítica para la producción de cloro-sosa, puesta en operación junto con las conexiones eléctricas.	41
Imagen 33. Potenciostato/Galvanostato con tarjeta de adquisición de datos conectado a un programa de adquisición de datos para técnicas electroquímicas en una computadora.	41
Imagen 34. Diagrama de la celda electrolítica.	43

<i>Imagen 35. Sistema de enfriamiento de gases (izquierda) y trampa de condensados, trampa de H₂SO₄ y trampa de sílica gel para separar el HCl y secar el gas cloro (derecha).</i>	43
<i>Imagen 36. Sistema de control de nivel del catolito (a la derecha de la foto) constituido por abrazadera, boquilla en teflón blanco, manguera Masterflex Tygon, pinza Hoffman, garrafón de 5 litros de capacidad y elevador de perilla.</i>	44
<i>Imagen 37. Celda a escala de la celda electrolítica, la cual fue construida para medir la resistencia de la salmuera y el diafragma y obtener la eficiencia real de la celda.</i>	46
<i>Imagen 38. Amplificador marca Princeton Applied Research (PAR) modelo 5210 de 0.5 Hz a 120 kHz.</i>	47
<i>Imagen 39. Espectrómetro de Masas con sistema de muestro por sonda con succión de 3 mL de gas / min.</i>	50
<i>Imagen 40. Cloro en sus diferentes especies, se toma como factor de estudio trabajar a pH muy bajo con el objetivo de no formar especies con diferente estado de oxidación que influyen en la eficiencia de la celda.</i>	51
<i>Imagen 41. Diafragma antes de la adición del contaminante (izquierda) Vista de las dos caras del diafragma de asbesto en el estado final de la corrida experimental contaminado con 300 mg/L de iones Ca²⁺ (medio y derecha).</i>	55
<i>Imagen 42. Vista de la celda en operación (izquierda). Vista del diafragma con recubrimiento inicial de flóculos de hidróxido de calcio (derecha).</i>	55
<i>Imagen 43. Vista del diafragma contaminado con 300 mg/L de Mg²⁺ al interior de la celda (izquierda) y vista de lado (derecha).</i>	58
<i>Imagen 44. Diafragma en el estado inicial y final de la corrida experimental contaminado con iones Mg²⁺ por el lado del diafragma que se dirige al ánodo (imagen izquierda y central) y por el lado de la malla catódica (imagen derecha).</i>	58
<i>Imagen 45. Celda contaminada con níquel (Izquierda) Diafragma en el estado final de la corrida experimental contaminado con iones níquel formando un depósito sólido del compuesto Ni₂O₃ (níquel negro Derecha).</i>	60

Índice de tablas

<i>Tabla 1. Demanda y aplicaciones de cloro-sosa en México, presentado en una escala de tiempo, (miles de toneladas).</i>	10
<i>Tabla 2. Cálculo de los espesores del diafragma.</i>	48
<i>Tabla 3. Resultados de la resistencia del electrolito, el diafragma y el cálculo de número de McMullin.</i>	48
<i>Tabla 4. Resultado de los gases de salida en la electrólisis</i>	51
<i>Tabla 5. Resultados de diferencia de potencial registrada sobre los puentes de Luggin debido a la adición de iones Ca^{2+} en diferentes concentraciones.</i>	54
<i>Tabla 6. Resultados de diferencia de potencial registrada sobre los puentes de Luggin debido a la adición de iones Mg^{2+} en diferentes concentraciones.</i>	56
<i>Tabla 8. Resultados medidos en la diferencia de potencial adicionando iones Ni^{2+}.</i>	58
<i>Tabla 9. Resumen de experiencias en la Celda Cloro-Sosa con impurezas Ca^{2+}, Mg^{2+} y Ni^{2+} a 100 y 300 mg/L.</i>	60
<i>Tabla 10. Valores de número de cuantos en función del tiempo para 4 gases por Espectrometría de Masas.</i>	63
<i>Tabla 11. Valores de número de cuantos en función del tiempo para 4 gases por Espectrometría de Masas</i>	64
<i>Tabla 12. Resultados del cálculo de por ciento de eficiencia de corriente calculada y corregida.</i>	66
<i>Tabla 13. Salmuera con impurezas a la entrada de los filtros pulidores de antracita, filtrada por vacío con filtros (membrana MF de ésteres mezclados de celulosa de 1 y 5 μm; filtro de membrana de 0.22, 0.45 y 0.65 μm). Concentración y porcentaje de impurezas retenidos en el filtro</i>	75

Indicé de Gráficos

Gráfico 1. Crecimiento de la demanda de cloro en lapsos de 5 años. _____	10
Gráfico 2. Demanda y aplicaciones de sosa en lapsos de 5 años. _____	11
Gráfico 3. Eficiencia de corriente calculada y corregida para los resultados de arranque de la celda electrolítica. _____	53
Gráfico 4. Comparativa entre la diferencia de potencial registrado a dos concentraciones de iones Ca^{2+} . __	54
Gráfico 5. Comparativa entre la diferencia de potencial registrado a dos concentraciones de iones Mg^{2+} . _	57
Gráfico 6. Comparativa entre la diferencia de potencial registrado a dos concentraciones de iones Ni^{2+} . __	59
Gráfico 7. Comparación de la diferencial de potencial entre el diafragma en función del tiempo al agregar 100 mg/L de las impurezas Ca^{2+} , Mg^{2+} y Ni^{2+} en salmuera a una intensidad de corriente de 2.5 A (densidad de corriente de 15.62 A/m ²). _____	61
Gráfico 8. Comparación de la diferencial de potencial entre el diafragma en función del tiempo al agregar 300 mg/L de las impurezas Ca^{2+} , Mg^{2+} y Ni^{2+} en salmuera a una intensidad de corriente de 2.5 A (densidad de corriente de 15.62 A/m ²). _____	61
Gráfico 9. Eficiencia de corriente calculada (%E.C. calc) y Eficiencia de corriente corregida (%E.C. corr) en función de la diferencia de potencial en el diafragma (V). _____	67
Gráfico 10. Eficiencia de corriente calculada (%E.C. calc) teórica y Eficiencia de corriente corregida (%E.C. corr) teórica para 100 g/L de Ca^{2+} a 2.5 A (densidad de corriente de 15.62 A/m ²). _____	68
Gráfico 11. Eficiencia de corriente calculada (%E.C. calc) teórica y Eficiencia de corriente corregida (%E.C. corr) teórica para 300 g/L de Ca^{2+} a 2.5 A (densidad de corriente de 15.62 A/m ²). _____	68
Gráfico 12. Eficiencia de corriente calculada (%E.C. calc) teórica y Eficiencia de corriente corregida (%E.C. corr) teórica para 100 g/L de Mg^{2+} a 2.5 A (densidad de corriente de 15.62 A/m ²). _____	69
Gráfico 13. Eficiencia de corriente calculada (%E.C. calc) teórica y Eficiencia de corriente corregida (%E.C. corr) teórica para 300 g/L de Mg^{2+} a 2.5 A (densidad de corriente de 15.62 A/m ²). _____	69
Gráfico 14. Eficiencia de corriente calculada (%E.C. calc) teórica y Eficiencia de corriente corregida (%E.C. corr) teórica para 100 g/L de Ni^{2+} a 2.5 A (densidad de corriente de 15.62 A/m ²). _____	70
Gráfico 15. Eficiencia de corriente calculada (%E.C. calc) teórica y Eficiencia de corriente corregida (%E.C. corr) teórica para 300 g/L de Ni^{2+} a 2.5 A (densidad de corriente de 15.62 A/m ²). _____	70

Agradecimientos

Deseo expresar mi agradecimiento a mi gran amigo y mentor, el Dr. Francisco Javier Garfias Vásquez, por su gran apoyo para mi formación académica, por esas largas horas de revisión de este documento y por los días de trabajo duro en la realización del proyecto.

Con gran aprecio al Ingeniero Adolfo López Ángeles, quien ayudó con la manufactura de los equipos utilizados para el desarrollo del proyecto, además de brindarme su apoyo incondicional en la realización del mismo.

Por supuesto quiero agradecerle al Dr. José Antonio Barrera Godínez por la gran paciencia que mostró y que me brindó en la mayoría de asignaturas que tuve la oportunidad y el privilegio de cursarlas con él.

A mis padres, que me siento muy orgulloso de que sean ellos los que me dieran la vida, que me ayudaran a mi crianza, mi formación como persona y que nunca se separaron de mí, por esos días y noches de intensa duración, en los cuales mostraron fe y apoyo hacia mí, gracias a ambos por hacerme una persona con valores muy sólidos. Mamá eres lo mejor que me pudo haber pasado, gracias por ser mi amiga y mi mentora, mi apoyo y mi enseñanza. Papá eres un gran hombre y siempre he querido ser el gran hombre y persona que eres tú, pues habré tenido muchos héroes, pero el mayor e inspiración tú lo has sido.

No podría olvidar a la persona que me ha apoyado a lo largo de estos años como mi compañera y confidente de vida. Gracias por ser parte de este gran logro, Bárbara Camacho Ruedas. Lo hemos logrado puapa.

Introducción

La producción mundial de cloro correspondió a 53 millones de toneladas en 2002 y se espera que para el año 2020 la producción anual se eleve a 72 millones de toneladas. El cloro es comercializado en forma gaseosa o líquida, dependiendo de las peticiones de los clientes, sin embargo, la sosa se comercializa en forma de hojuelas, pellets, o en disolución acuosa. La producción de cloro-sosa es realizada mediante la electrólisis de las disoluciones de NaCl. La energía eléctrica requerida constituye la mayor porción del costo de procesamiento, la eficiencia energética puede ser alta, de 98 %, hasta un 85 % no deseable, dependiendo de la tecnología aplicada.

La producción se realiza mediante tres diferentes técnicas (Amalgama de mercurio, Diafragma, membrana) utilizadas alrededor del mundo, la cual por normatividad, avances tecnológicos y principalmente ahorro energético, se han ido modificando desde el tiempo en que fueron concebidas hasta hoy en día.

Con el objetivo de mejora en la producción y ahorro económico de las empresas que sustentan esta tecnología, se requiere de un análisis de cada una de las variables que intervienen sobre el proceso. Dado lo mencionado y por supuesto en el caso de estudio, antes de realizar una mejora, es necesario hacer hincapié en el conocimiento teórico para la construcción de los aditamentos que se utilizan en la producción y operación de cada proceso, además de hacer un excelente uso y conocimiento de las variables termodinámicas y cinéticas que rigen al caso de estudio.

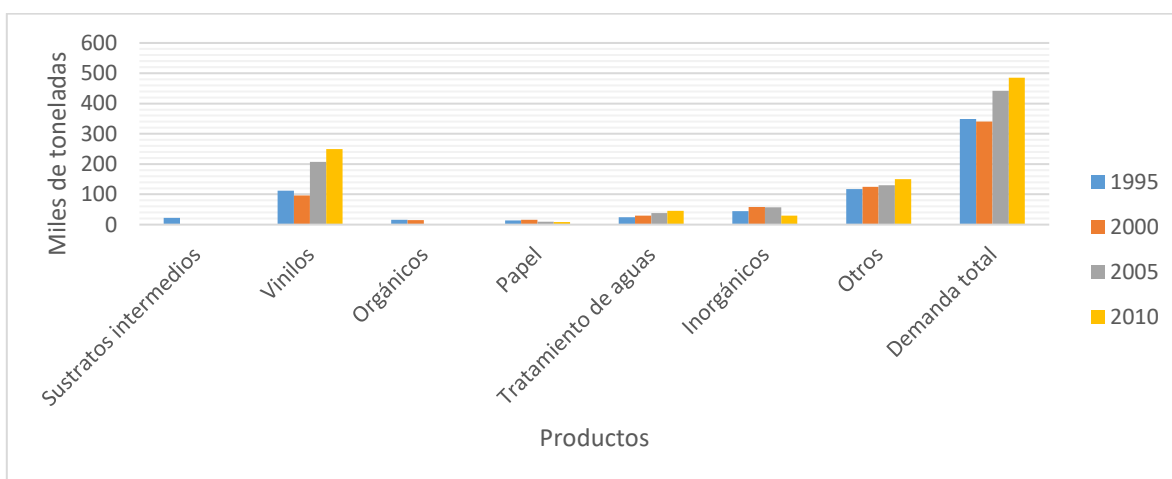
La producción de cloro-sosa en México se realiza, principalmente por la técnica de diafragma. Según datos de la empresa Mexiquem, remarcan una capacidad anual 260 mil toneladas de cloro y 286 mil toneladas de sosa en su planta de Coatzacoalcos Veracruz. En la planta El Salto, ubicada en Jalisco, tienen una producción de 60 mil toneladas, llevándose 0.4 % de la producción de cloro estimado para 2020.

El uso y las aplicaciones de cloro y de sosa se muestran en la tabla 1

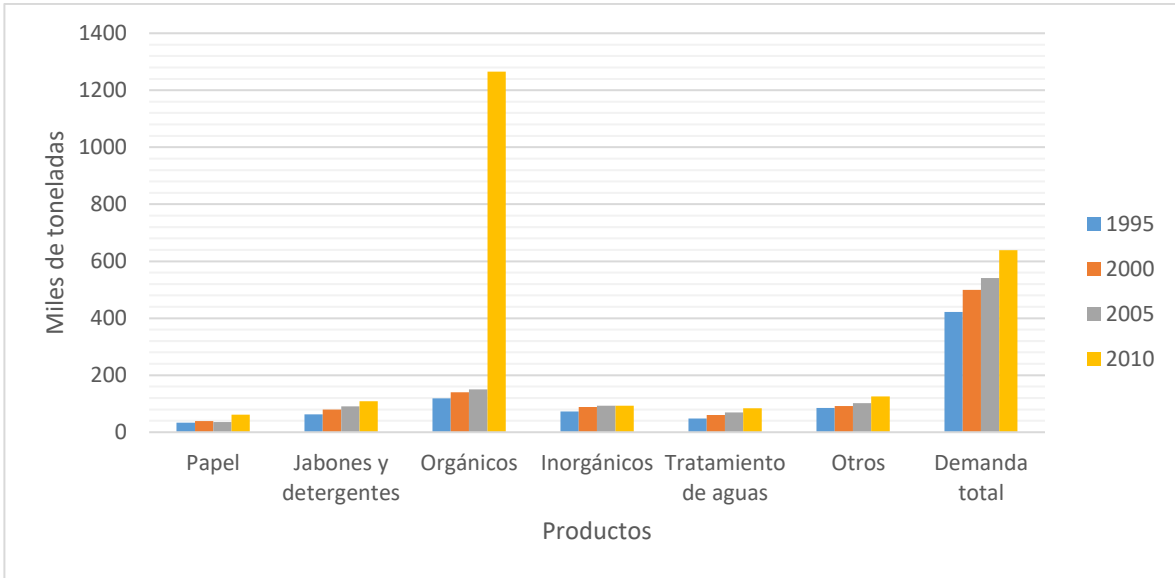
Tabla 1. Demanda y aplicaciones de Cloro- Sosa , presentado en una escala de tiempo, (miles de toneladas) T. O'Brien, F. Hine (2005) Handbook of Chlor-Alkali Technology Volume I.

	1995	2000	2005	2010
Cloro				
Sustratos intermedios	22	0	0	0
Vinilos	112	96	207	250
Orgánicos	16	15	0	0
papel	14	16	10	9
tratamiento de aguas	24	30	38	46
Inorgánicos	44	58	57	30
otros	117	125	130	150
Demanda total	349	340	442	485
Sosa				
papel	34	39	36	62
jabones y detergentes	63	80	91	109
orgánicos	119	140	150	1265
inorgánicos	73	88	93	93
tratamiento de aguas	48	60	69	84
otros	85	92	102	126
Demanda total	422	499	541	639

El Crecimiento de la demanda total del cloro se muestra en lapsos de 5 años en la gráfica 1 y la demanda de la sosa está mostrada en la gráfica 2.



Gráfica 1. Crecimiento de la demanda de cloro en lapsos de 5 años. Demanda y aplicaciones de Cloro- Sosa , presentado en una escala de tiempo, (miles de toneladas) T. O'Brien, F. Hine (2005) Handbook of Chlor-Alkali Technology Volume I.



Gráfica 2. Demanda y aplicaciones de sosa en lapsos de 5 años. Demanda y aplicaciones de Cloro-Sosa , presentado en una escala de tiempo, (miles de toneladas) T. O'Brien, F. Hine (2005) Handbook of Chlor-Alkali Technology Volume I

Objetivo principal

Diseñar una celda electrolítica que use la técnica de diafragma para la producción de cloro-sosa.

Objetivos secundarios

- Diseño y puesta en operación de la celda electrolítica.
- Obtención experimental del número de McMullin y su correlación con la eficiencia de la celda diseñada, mediante la medición de las características físicas de los diafragmas.
- Determinar la eficiencia de la celda en operación y el efecto de las impurezas de iones Ca^{2+} , Mg^{2+} y Ni^{2+} sobre la eficiencia de corriente.

Capítulo I

Descripción de los procesos de producción de Cloro-Sosa

1.1 Celdas de amalgama de mercurio

Una celda electrolítica de amalgama de mercurio consta de un electrolizador con una estructura metálica de acero en forma de caja, con recubrimiento de hule o caucho, aberturas de entrada / salida de disolución (salmuera) y de gases de reacción, como se muestra en la imagen 1.

La salmuera saturada se alimenta desde el final de la celda, la cual por el efecto de la corriente eléctrica se electroliza para desprenderse cloro y formar sosa, la salmuera de baja concentración fluye al final de la celda, para un posterior reabastecimiento y concentración (imagen 2).

Los cationes Na^+ y K^+ que componen la salmuera reaccionan con el mercurio formando una amalgama estable que es retirada de la celda hacia un tanque vertical con una composición de 0.1-0.30 % de amalgama de mercurio que se hace reaccionar con agua y partículas de grafito para formar sosa e hidrógeno. La concentración final de sosa es de 45-50 % en masa; los gases de mercurio e hidrógeno se evacúan del reactor.

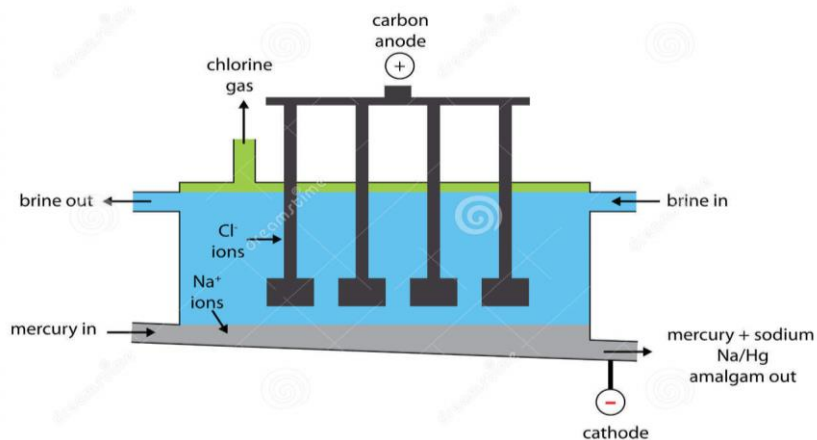


Imagen 1. Planta de producción de cloro-sosa mediante la técnica de amalgama de mercurio. T. O'Brien, F. Hine (2005) Handbook of Chlor-Alkali Technology Volume II

En el proceso de amalgama de mercurio las emisiones de mercurio pueden

provenir de los desperdicios de agua de vapor, ventilación de aire y gas del proceso de celda, sin embargo los productos (hidrógeno y sosa) se les recupera el mercurio mediante diferentes técnicas de lavado. Los desperdicios residuales de este compuesto son dispuestos en rutas seguras de no emisiones como la encapsulación en concreto y trasladados a minas.

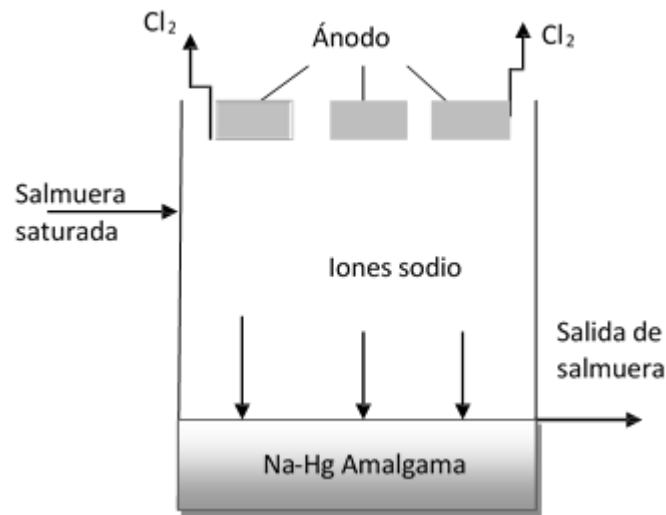


Imagen 2. Esquema de la celda electrolítica de amalgama de mercurio. T. O'Brien, F. Hine (2005) Handbook of Chlor-Alkali Technology Volume II

1.2 Celdas de diafragma

La celda de diafragma se caracteriza por tener una barrera, que separa el compartimiento anódico del catódico; dicha barrera debe ser, de un material permeable, ya sea generalmente de asbesto o de materiales poliméricos (Tefran® o Poliramix®). Dichos diafragmas son depositados en vacío sobre una malla de acero al carbón que desempeña la función del cátodo.

La salmuera se alimenta sobre el compartimiento anódico y fluye a través de las fibras y alimenta al catolito. Una vez inundados los compartimentos, se provee de una corriente eléctrica para realizar la electrólisis correspondiente. El cloro producido está saturado con vapor de agua a la presión de vapor que se genera en el anolito; el diseño de los diafragmas está hecho para resistir la migración de iones del catolito hacia el anolito que podrían contaminar el proceso debido a la formación

de HClO^- por el aumento de pH en el anolito. La concentración final de sosa en esta técnica es de 12 a 13 % en masa. El esquema de este tipo de celda se muestra en la imagen 3.

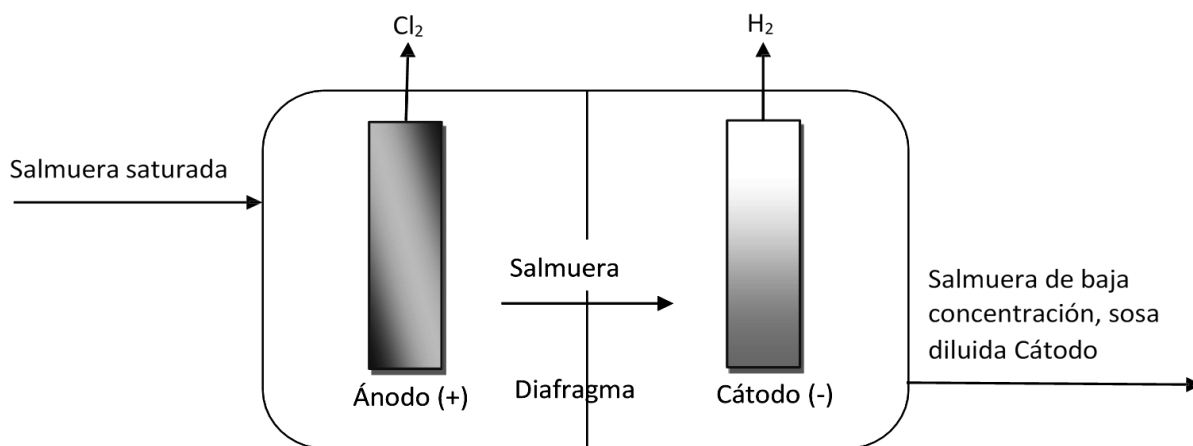


Imagen 3. Esquema de una celda electrolítica para la técnica de diafragma. . T. O'Brien, F. Hine (2005) Handbook of Chlor-Alkali Technology Volume II

1.3 Celdas de membrana

La operación de este tipo de celdas se basa en la separación de los compartimientos anódico y catódico mediante una membrana de intercambio iónico hecha de un polímero base ácido perfluorocarbono o perfluorosulfónico. La salmuera concentrada se alimenta en la entrada del compartimento anódico, donde se produce el cloro en el ánodo. Los iones sodio, así como las moléculas de agua, migran hacia el compartimento catódico donde se introduce sosa de baja concentración. A diferencia de la técnica de diafragma, sólo los iones sodio y las moléculas de agua se transportan a través de la membrana. En el proceso, las otras especies permanecen en el compartimento anódico. Cerca de una tercera parte de la sosa se ingresa en el compartimento del catolito para salir con una concentración de 30-35 % en masa de NaOH, el H_2 producido por la reacción de electrólisis, se retira junto con la humedad producida por el proceso. (La representación de la celda de membrana se muestra en la imagen 4).

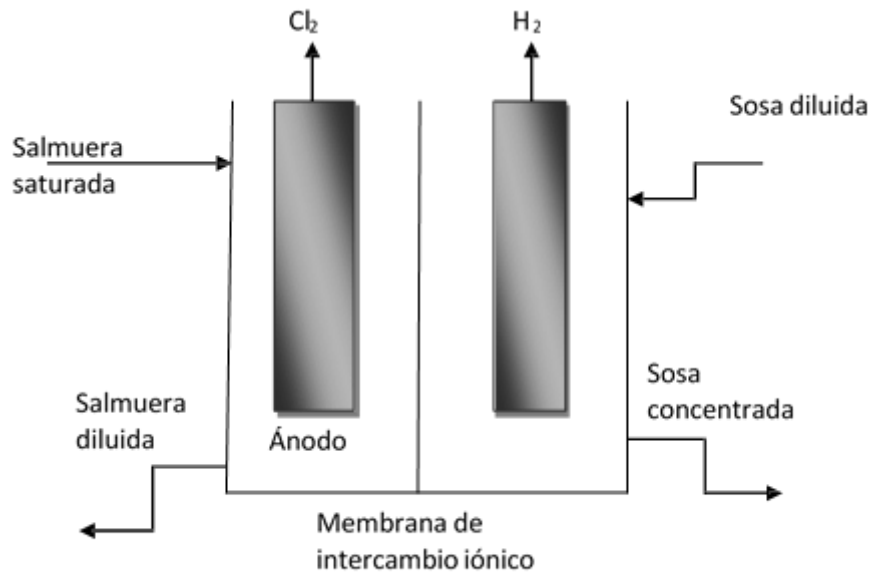


Imagen 4. Esquema de una celda electrolítica de membrana para la producción de cloro-sosa. . T. O'Brien, F. Hine (2005) Handbook of Chlor-Alkali Technology Volume II

1.4 Procesamiento de salmuera en entrada a proceso

El proceso de manufactura de salmuera incluye desde la disposición de la sal, la disolución y la purificación de la salmuera, con el objetivo de cumplir los estándares a los que está sujeto el proceso o técnica de electrólisis, pues dependiendo del proceso o técnica de la electrólisis de cloro-sosa, la materia prima puede ser en forma sólida o en disolución. (En la figura 5 se muestra el diagrama de flujo de proceso).

Cuando se utiliza sal sólida, ya sea en las técnicas de membrana o mercurio, puede volver a saturar la salmuera de recirculación con baja concentración. Sin embargo, cuando se agrega en forma de salmuera tiene un impacto negativo debido a que comienza a diluir la concentración de inicio, alterando las condiciones de operación. El problema real con la sal es que acepta mucha humedad pues por cada parte de sal existe hasta dos partes de agua, además de que sólo un pequeño porcentaje de la sal se consume con la reacción o se mezcla con 50 % de NaOH. En contraste con las operaciones de las celdas de diafragma, se puede remover más agua de los

evaporadores, otra de las ventajas de este proceso es la habilidad de aceptar salmuera como alimentación, la cual es más barata que la sal sólida.

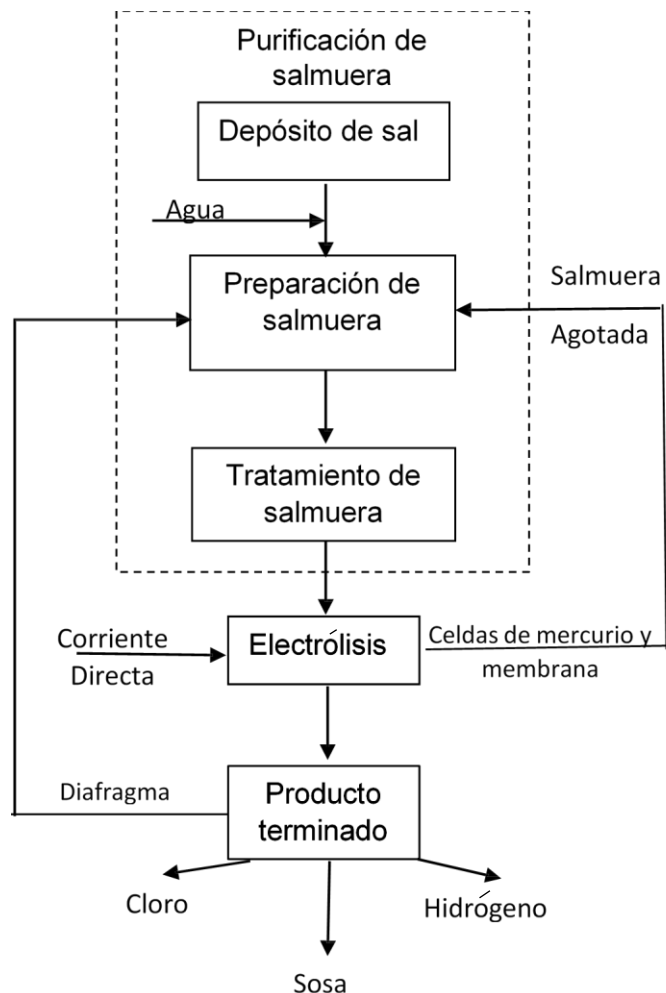


Imagen 5. Proceso de tratamiento de salmuera de alimentación.

1.5 Tratamiento del cloro

Una vez producido, el cloro tiene una serie de subproductos, como oxígeno e hidrógeno y en ocasiones mezclas de dióxidos de carbono y nitrógeno, provocados por fugas de aire o líneas de alimentación del proceso.

Como primera instancia, el cloro se enfría pasando a través de los des- nebulizadores para remover las gotas de agua, así como las partículas de sal. El

gas es enfriado y enviado hacia una trampa que contiene ácido sulfúrico (generalmente agrupados en serie). El gas comprimido se licua y el no condensado se utiliza en la manufactura de hipoclorito y HCl (mostrado en la imagen 6).

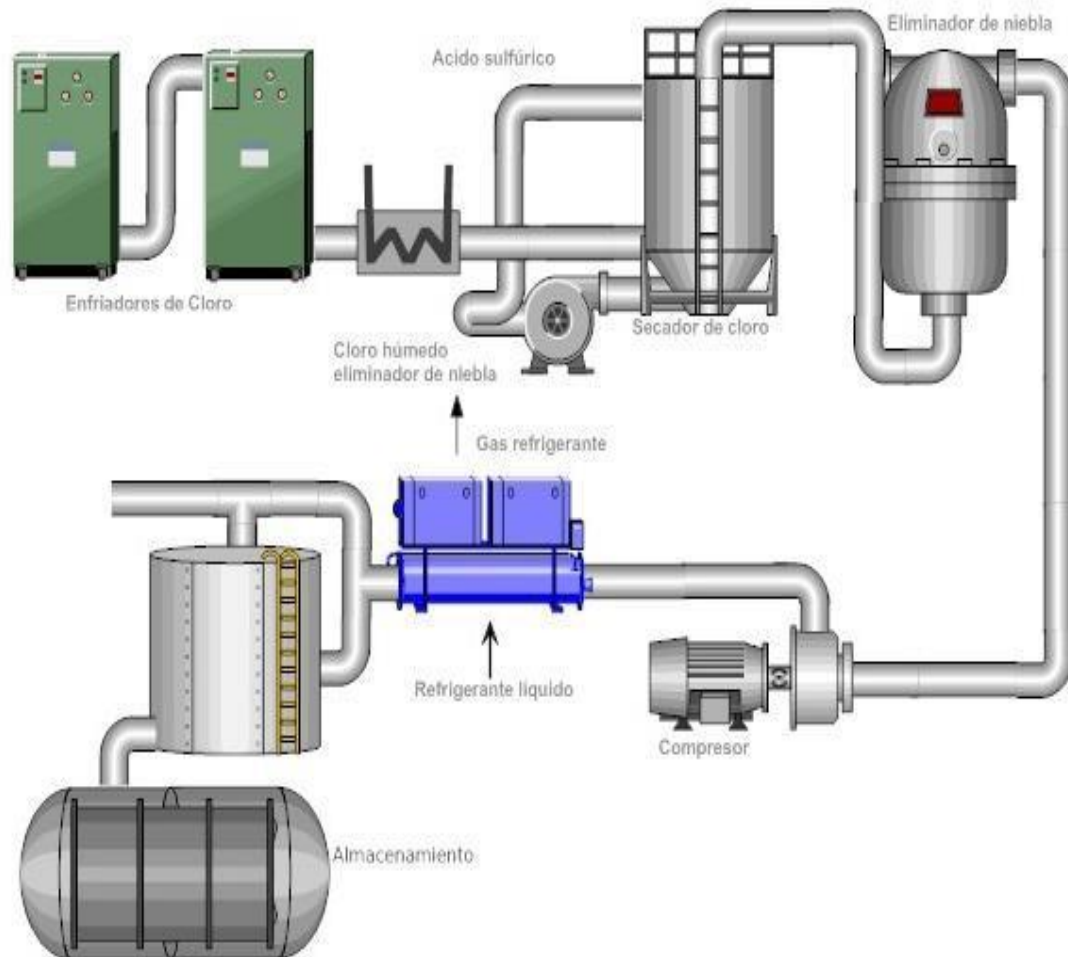


Imagen 6. Tratamiento de gas cloro después del proceso de electrolisis.

1.6 Tratamiento de Sosa

La sosa cáustica puesta en mercado contiene una concentración de 50-73 % en masa, ya sea en presentación de disolución, en hojuelas o pellets. El proceso de electrolisis mediante amalgama de mercurio produce una sosa de alta

concentración con las ventajas de no usar evaporadores en el proceso, pero con la desventaja que está contaminada con mercurio, por dicho motivo es enfriada y enviada una o dos veces a filtros de carbón activado, después de la filtración los niveles de concentración de mercurio son muy bajos, alrededor de partes por millón; aunque este factor no da una satisfacción para ciertas personas y cambian por la sosa proveniente de proceso de diafragma o membrana. (Instrumentos de tratamiento de sosa se observan en la imagen 7).

La sosa proveniente de dichos procesos es enviada a evaporadores y trasladada hacia el evaporador multi-efecto con la finalidad de concentrar la sosa hasta 50 %, la cual generalmente contiene 30 ppm de sal y 5-10 ppm de clorato de sodio como contaminantes principales.

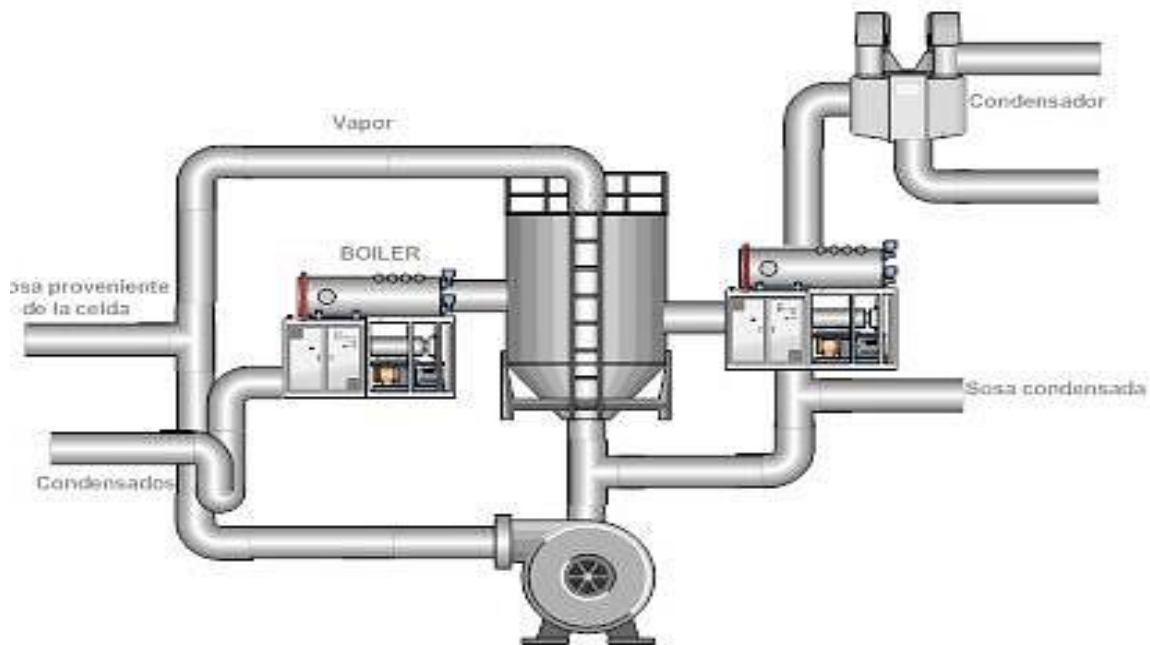


Imagen 7. Tratamiento de la sosa después de salir de proceso de electrólisis.

Capítulo II

Condiciones, parámetros de diseño y puesta en marcha del dispositivo

2.1 Parámetros de diseño

Antes de implementar un diseño para la construcción de una planta piloto es necesario considerar:

➤ **Generalidades**

- Localización de la celda
- Dirección del aire
- Definir y delimitar la zona de trabajo

➤ **Instrumentación**

- Indicadores de proceso y alarmas
- Botones de paro de equipo

➤ **Equipamiento y sistemas**

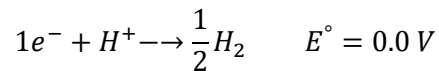
- Equipo de emergencia y seguridad
- Equipo anti-fuego
- Aislantes térmicos y eléctricos
- Equipo de protección personal

➤ **Procedimientos**

- Procedimiento de puesta a punto de equipo y proceso
- Definición de parámetros y procedimientos de mantenimiento

2.1 Cátodos

La química que se desarrolla sobre el cátodo es relativamente sencilla, debido a que el agua es reducida en hidrógeno y ion hidroxilo. El potencial normal estándar de hidrógeno corresponde a 0.0 V a 298 K, definido como:



El hidrógeno que se produce en el cátodo no se genera bajo condiciones de equilibrio normales de concentración y estándar de temperatura y presión, por lo que se debe de ajustar por efecto de la temperatura, la presión de gas y la actividad presente en la disolución, las cuales se muestran abajo:

$$1e^{-} + H^{+} \rightarrow \frac{1}{2}H_2 \quad E = \frac{RT}{F} \ln \frac{aH^{+}}{\left(\frac{pH_2}{p^0}\right)^{\frac{1}{2}}}$$

= -0.8 Volts a 298 K

Dicho valor se utiliza para las condiciones normales de operación de la celda, sin embargo, no incluye el sobrepotencial catódico, el cual es un voltaje adicional.

2.3 Tecnología aplicada a los diafragmas

El desempeño de la celda se incrementa con la introducción de un material poroso que separa un electrodo del otro, previniendo el mezclado de los productos generados en el cátodo y el ánodo. El material separador es de una malla de asbesto y polímero en forma de papel y depositada al vacío. Los poros en el separador permiten el paso de la electricidad y del electrolito (agua y NaCl) entre los compartimentos anódico y catódico; las propiedades del diafragma determinan la eficiencia de todo el proceso.

Asbesto es un término genérico para una gran variedad de silicatos, los cuales se caracterizan por una estructura fibrosa. En esta práctica se utilizan seis diferentes

tipos de asbesto, siendo el más conocido y usado para las celdas de diafragma el crisotilo, el cual tiene una estructura fibrosa en forma de agujas, que varían de los 30 a los 40 nm de diámetro, alternadas en capas de $Mg(OH)_2$ y SiO_2 . El crisotilo no es una especie química estable ante la presencia de cloro; el $Mg(OH)_2$ es soluble en disoluciones ácidas y muy estable ante disoluciones básicas. Cuando la celda se pone en funcionamiento, el diafragma se va enriqueciendo con SiO_2 en la superficie, del lado del anolito, y los iones Mg^{2+} fluyen desde el anolito y precipitan en el diafragma debido a las condiciones de basicidad. Este precipitado obstruye el flujo de electrolito creando un descenso en la eficiencia de flujo y caída de voltaje.

2.4 Fabricación de diafragmas

La manufactura de los cátodos fue realizada en anillos con un diámetro de 6 cm a los cuales se les soldó una malla de 5 cm, ambos de acero al carbón. Ya listos los cátodos, se les realizó un depósito de asbesto con el objetivo de obtener el diafragma final.

En la imagen 8 se muestran los anillos junto con el recubrimiento en forma de pasta, los cuales son horneados con el propósito de eliminar la humedad de la pasta y formar una capa homogénea permeable de asbesto, imagen 9.



Imagen 8. Corte y soldado de la malla de acero al carbón, acoplada sobre anillos de 6 cm de diámetro del mismo material.



Imagen 9. Se coloca el asbesto en forma de pasta para hornearse sobre los anillos de acero al carbón.

2.5 Tecnología aplicada a los ánodos

Las condiciones que deben de prevalecer en el compartimiento anódico durante la reacción de electrólisis de cloro imponen requerimientos muy rigurosos al material metálico que desempeña la función de electrodo, las cuales son:

- Estabilidad química ante la oxidación y ataque de las especies NaCl, KCl, HCl, Cl₂, HOCl, ClO₃⁻ y O₂.
- Mantenimiento de la conductividad eléctrica en la superficie a los potenciales a los que el cloro se generan.
- Electrocatálisis para asegurar un bajo sobrepotencial en el proceso.

Como primeros precursores para electrodos se utilizaron platino, magnetita y carbón, sin embargo, el platino, aunque el material con mayor eficiencia y resistencia ante las condiciones oxidantes de la reacción tiene un costo excesivo, la magnetita y el carbón tienen problemas de producción y fabricación. Además, al grafito se le adjudican otros problemas en proceso como vida corta y abrasión provocada por el proceso de electrólisis (generación de burbujas).

El desgaste causa que se provoquen discontinuidades en la superficie del ánodo (disminución del área superficial) o cátodo, que a su vez se ve reflejado en un incremento en el consumo energético.

Dada la situación se sabe que los metales del grupo del platino son excelentes conductores y muy estables ante ambientes corrosivos, se comenzó a realizar estudios sobre platino depositado en electrodos de tungsteno y electrodos de titanio, sin embargo, el desgaste sobre el platino era demasiado alto cuando se aplicaban en las celdas de mercurio. Años siguientes se descubrió la aplicación de los ánodos dimensionalmente estables (DSA®), los cuales son una mezcla de óxidos de $\text{RuO}_2+\text{TiO}_2$ sobre superficies metálicas de titanio.

2.6 Características físicas de los recubrimientos

Los recubrimientos de $\text{RuO}_2+\text{TiO}_2$ son de estructura policristalina, además de depender de muchas variables, tales como la naturaleza del disolvente utilizado para la mezcla de los sustratos, el método de aplicación, la temperatura, el tiempo de secado y el número de aplicaciones.

La superficie catalítica es esencialmente una mezcla de TiO_2 y RuO_2 existiendo en la forma $\text{Ti}_{(1-n)}\text{Ru}_n\text{O}_2$, los cuales forman una disolución sólida estructural con forma característica de rutilos (óxidos de titanio).

La conductividad de RuO_2 puro se presenta en un intervalo de $2-3 \times 10^4 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a temperatura ambiente, por lo que el TiO_2 hace la función como aislante con una conductividad de $1 \times 10^{-13} \Omega \text{ cm}^{-1}$. La mezcla de estos dos óxidos puede tener una conductividad variable, dependiendo de la cantidad en % mol de RuO_2 , Los resultados de conductividades son altas con un resultado mayor al 25 % mol de RuO_2 y decrece rápidamente cuando la cantidad es menor al veinte por ciento la cual se observa en la siguiente imagen 10.

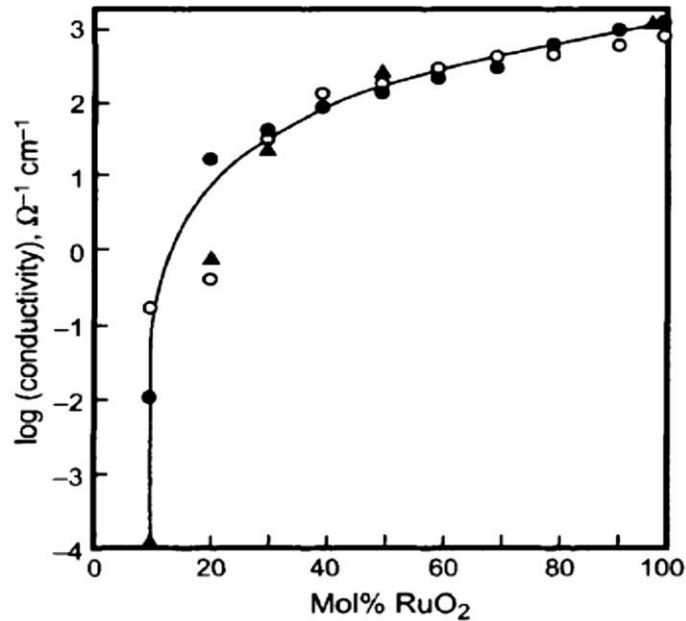


Imagen 10. Variación de la conductividad eléctrica de la mezcla de TiO₂+RuO₂ en función del porcentaje en mol del recubrimiento de RuO₂. T. O'Brien, F. Hine (2005) Handbook of Chlor-Alkali Technology Volume IV

Para la manufactura de los ánodos se corta y suelda la estructura de titanio, se prepara con sosa con concentración 0.1 M (preparación de superficie). Después se hace una mezcla de disolución de cloruros (Titanio y Rutenio) en la cual se evapora a una temperatura de 600 °C y enseguida la estructura de óxidos deseada para la función de electrólisis (imagen 11).



Imagen 11. Ánodos dimensionalmente estables, hechos de titanio con recubrimiento de TiO₂+RuO₂.

2.7 Materiales para la construcción de la celda piloto

La celda experimental para la electrólisis de salmuera y producción de cloro-sosa está hecha a partir de dos medias celdas constituidas por vidrio Pyrex® de 4 mm de espesor y 7 litros de capacidad, debido a que es un material inerte ante los sustratos y temperaturas a los que estará en operación.

En la imagen 12 se encuentran las dos medias celdas fabricadas en vidrio Pyrex®, el motivo es soportar cambios drásticos de temperatura, así como la retención de los gases y líquidos en su interior, el espesor de 4 mm es debido a la presión interior generada para que el proceso funcione.



Imagen 12. Dos medias celdas de vidrio Pyrex® con 4 mm de espesor.

En la imagen 13, se muestran las dos tapas realizadas en teflón (cubriendo las celdas de vidrio) con cuatro orificios geométricos para la salida del gas cloro (saliendo del compartimiento anódico) y el gas hidrógeno (compartimiento catódico) con rosca en la tapa y rosca en la boquilla, termómetro para las lecturas de temperatura de los compartimientos anódico y catódico. Entrada DSA con un área de 16 cm², puente de Luggin (tubo en forma de L con punta de platino).

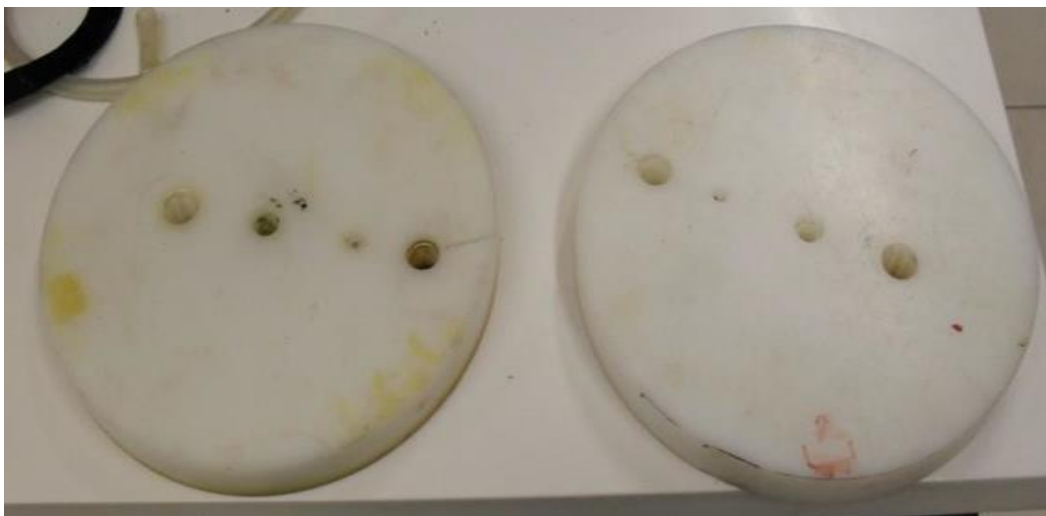


Imagen 13. Tapas de las celdas con orificios para la salida de gases y mediciones de los electrodos.

La imagen 14 muestra la manguera de teflón acoplada a la rosca, utilizada para la salida de gases (cloro e hidrógeno) generados en los compartimientos anódico y catódico.



Imagen 14. Manguera de teflón de marca Masterflex Viton[®] con rosca.

Dos termómetros con escala 0-260 °C (imagen 15) se acoplan a cada tapa para medir la temperatura de las disoluciones, los empaques son de neopreno debido a la alta reactividad del cloro con el hule. Los tubos de vidrio en forma de L (imagen 16) y punta de platino son los puentes de Luggin, a los que se llenará con una disolución valorada 1 M de KCl, con el propósito de medir la caída de potencial sobre el diafragma.

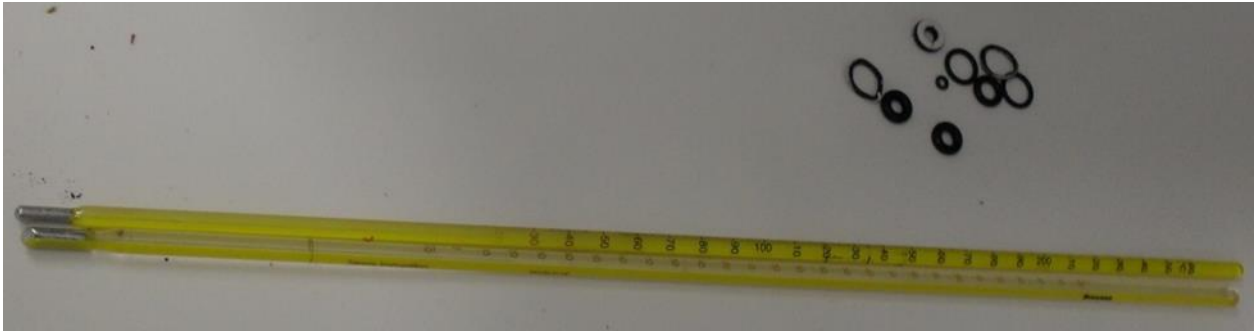


Imagen 15. Termómetros con escala 0-260 °C y empaques de neopreno.

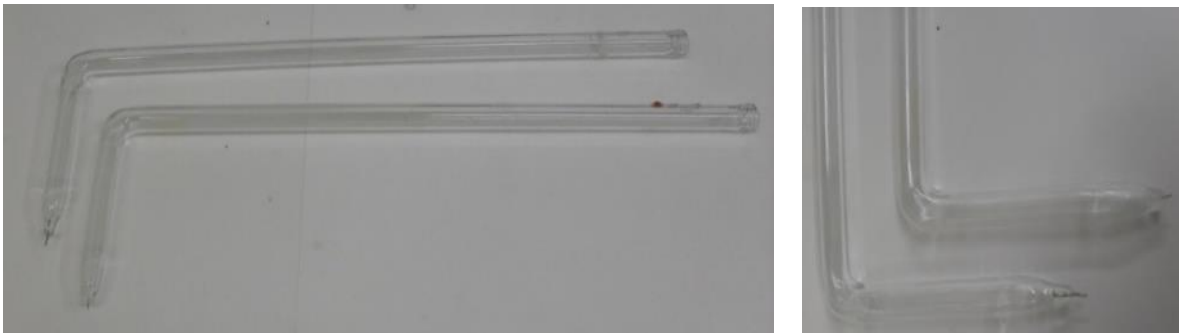


Imagen 16. Tubos de vidrio en forma de L y punta de platino, realizando la función de puente de Luggin.

Las partes que se colocan en las tapas de teflón se sujetaron y sellaron con empaques de neopreno para evitar las fugas de gases y una pérdida de presión en el sistema.

Los electrodos de referencia (imagen 17) se atornillaron en la parte superior de los puentes de Luggin; uno de los electrodos de referencia es de calomel saturado (colocado en el compartimiento anódico) y el otro electrodo de referencia es de $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ (colocado en el compartimiento catódico).



Imagen 17. Electrodo de referencia atornillados en la parte superior de los puentes de Luggin.

Para la alimentación de salmuera y salida de las disoluciones electrolíticas de anolito y catolito se utilizaron conectores de teflón y manquera Materflex Tygon resistentes a sustancias corrosivas (imagen 18).

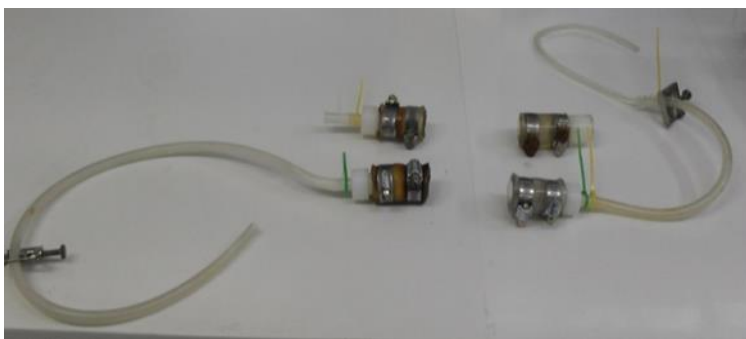


Imagen 18. Mangueras de entrada de salmuera y salida de electrolitos de las dos medias celdas.

Para el control de flujo de los líquidos de salida de las celdas se utiliza una pinza de Hoffman (imagen 19).



Imagen 19. Pinza de Hoffman

Las imágenes 20 y 21 corresponden a los soportes de teflón del diafragma, así como los empaques de neopreno, que evitaban las fugas del líquido.

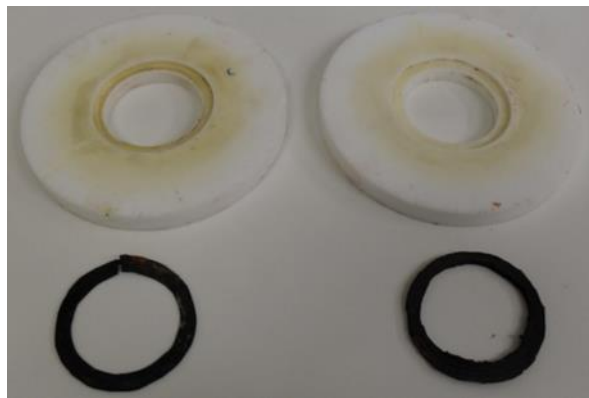


Imagen 20. Soportes de cátodo de teflón junto con empaques de neopreno (izquierda) Vista trasera de cátodo (derecha).



Imagen 21. Soporte de diafragma junto con empaques y diafragma en el interior antes de ser colocado en el centro de las celdas.

2.8 Constitución y armado de la celda

El armado de la celda se realizó con extremo cuidado, con el propósito de evitar fugas de líquidos y gases durante toda la operación. La colocación y sellado del diafragma se realiza con precisión dejando un periodo de 23 horas de secado con el adhesivo base silicón, debido a que la celda opera a una alta temperatura, por el contrario, si el tiempo de secado no se respeta, el reactor presentará fugas de un compartimiento a otro o incluso al exterior requiriendo la limpieza total de la celda.

El armado es un proceso de 2 a 3 días de trabajo y un día completo para desarmar y limpiar minuciosamente la celda. La operación debe ser cuidadosa con el objetivo de no romper o despostillar las celdas de vidrio que componen el reactor.

Los empaques utilizados son de dos grosores 1 y 3 mm el más grueso, los cuales van pegados con el adhesivo base silicón en diferentes zonas de la celda, los lugares donde se colocan los empaques son:

- En la parte superior de cada media celda en donde tiene contacto con su tapa de teflón (imagen 22), se mide el diámetro externo de la media celda y la longitud de contacto con la tapa (diámetro interno) y con esas medidas se cortó el empaque de grosor de 1 mm.
- Tomando las dos medias celdas (compartimiento anódico y catódico) en la parte inferior, en donde se unen junto con el diafragma (imagen 22), también se mide el diámetro externo y la longitud de contacto que tienen con los soportes del diafragma (diámetro interno) de cada media celda, y con las medidas se cortan dos empaques de grosor 3 mm, uno para cada media celda.
- Se tomo uno de los soportes del diafragma (cualquiera de los 2), en la ranura donde se coloca el diafragma se realiza la misma operación que en los pasos anteriores, medir los diámetros externo e interno, y en este caso cortar el empaque de 3 mm de espesor (imagen 23).

- Con el soporte de diafragma que sobra se realiza el mismo proceso que en el paso anterior, pero en este caso el espesor del empaque a pegar es de 1 mm (imagen 23).
- Para unir los dos soportes del diafragma (el diafragma debe colocarse en medio) se necesita también un empaque, éste es de 3 mm, y corresponde a la medida del diámetro externo hasta el diámetro interno en el límite donde el anillo metálico del diafragma es colocado (el empaque no tiene que cubrir al diafragma).



Imagen 22. Parte superior de la semi-celda (izquierda), unión de diafragma (derecha).



Imagen 23. Soportes derecho e izquierdo del diafragma donde son colocados empaques de neopreno de 1 mm de espesor, (izquierda). Soportes del diafragma junto con el adhesivo base silicón (derecha).

Se coloca en uno de los dos soportes del diafragma, en la ranura del centro se le unta un poco de silicón en toda la parte que tendrá contacto con el empaque, se toma el empaque de 3 mm de espesor y se coloca en la ranura ya untada de silicón

y se le aplica un poco de presión para que éste se pegue muy bien (imagen 24, a la izquierda). Luego se toma el soporte, también se le unta silicón en la ranura, si se tiene un exceso de silicón, este se escurrirá por las orillas y entrará en contacto directo con el diafragma y eso es lo que se debe evitar. Después, se toma el empaque de 1 mm de espesor y se coloca en la ranura, para que con un poco de presión hará que se distribuya el silicón uniformemente sobre toda la superficie de contacto (entre el soporte y el empaque – imagen 24, a la derecha), la función de este empaque es hacer más presión sobre el anillo del diafragma para así evitar posibles fugas.



Imagen 24. Soporte izquierdo y derecho del diafragma.

Se toma el soporte con el empaque pegado **de 3 mm de espesor y** se unta de silicón (sólo la superficie del empaque) colocando el anillo del diafragma sobre el empaque y se pega (antes de pegar el anillo del diafragma se tienen que lijar las partes oxidadas, pero tener cuidado para evitar despegar el diafragma). Se tiene que dejar secar por unos minutos, luego se unta **silicón a la** parte blanca del soporte hasta cubrirlo todo y la parte que tiene contacto el anillo con el empaque negro se pasa un poco de silicón para sellar posibles fugas. El anillo del diafragma tiene un orificio donde se coloca una varilla delgada (imagen 25 - éste constituye la alimentación eléctrica al cátodo), inmediatamente se coloca el empaque grande **3 mm de espesor** (véase imagen 26 izquierda) y encima de éste se unta más silicón sobre toda su superficie y luego se coloca el otro soporte con su respectivo empaque pequeño 1 mm d espesor. Cuando todo este sistema esté pegado, se colocan las pinzas de

presión grandes para prensar un soporte sobre el otro y que se distribuya uniformemente el silicón (imagen 26 derecha) se deja secar 4 horas.



Imagen 25. Varilla de alimentación eléctrica para el cátodo.

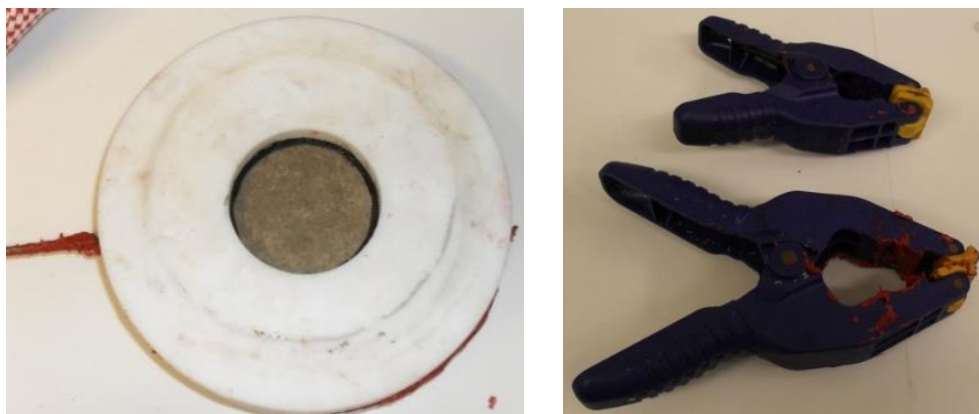


Imagen 26. Soporte de diafragma (Izquierda), pinzas de agarre (derecha).

La tapa que se siente rasposa al tacto en una de sus caras será parte del anolito y la otra tapa del catolito. La tapa del anolito tendrá puesto sobre sus orificios un termómetro, el electrodo de titanio recubierto de óxidos de rutenio e iridio, el tubo negro con boquilla con rosca para el escape de gases de proceso y análisis y uno de los tubos de vidrio que forma parte del puente de Luggin. Todos estos instrumentos serán sellados con los empaques en forma de aros a su respectiva medida para evitar fugas de gases de proceso, como se muestra en la imagen 27. El termómetro se colocará de modo que por arriba quede a la vista 80 °C en adelante. La placa del electrodo de titanio con óxidos de rutenio e iridio se colocará a la altura del centro de la celda en donde van los soportes junto con el diafragma. El tubo de vidrio o puente de Luggin se colocará de modo que la punta de platino esté a la altura del centro de la placa del electrodo de titanio – óxido de rutenio.



Imagen 27. Dos vistas de la colocación de los instrumentos, en la tapa del compartimiento anódico, para el análisis de gases, medición de temperatura, electrodo anódico y puente de Luggin para medir la diferencia de potencial.

La otra tapa tendrá colocado los instrumentos del mismo modo que la tapa anterior, pero sólo dos instrumentos; el termómetro y el otro tubo de vidrio del puente de Luggin. El tubo de vidrio estará colocado a la misma altura que el otro puente de Luggin para que coincidan las puntas de platino. El termómetro tiene que estar a la altura de modo que se vea la escala de los 80 °C en adelante (imagen 28).



Imagen 28. Colocación de los instrumentos, en la tapa del compartimiento catódico, para medición de temperatura y puente de Luggin para medir la diferencia de potencial.

Antes de la colocación del diafragma hacia la semi-celda es necesario mantener cada celda sobre una parrilla de agitación magnética, de tal manera que estén enlazadas geométricamente. Se les aplicará silicón sobre los bordes de las celdas y se colocarán los soportes del diafragma de modo que la varilla de alimentación eléctrica quede a 90°. En el armado de la celda, es imperativo que la superficie de asbesto quede mirando al compartimiento anódico, y que la superficie de la malla catódica (depositada con el asbesto) quede mirando hacia el compartimiento catódico (ver imagen 29).



Imagen 29. Semi-celdas colocadas sobre las parrillas con agitación magnética (izquierda) sistema de soportes de diafragma (centro). Sellado con silicón sobre el sistema (derecha).

Se aplicará presión con la ayuda de pinzas de soporte para después sellar perfectamente con el silicón, con el objetivo de no tener fugas en el sistema, dejándolo secar por un periodo de 4 horas.

2.8.1 Sellado de las tapas

Antes de la aplicación de silicón sobre las tapas de las semi celdas, es necesario colocar el agitador magnético, que tendrá la función de la distribución homogénea de la temperatura en el reactor y la aplicación de flujo turbulento que ayuda a liberar la cantidad de gas generado por la reacción de electrólisis.

El sellado del compartimiento anódico es bastante sencillo; basta en aplicar sobre los empaques una cantidad generosa de silicón para pegar la tapa, se le aplicará presión con la ayuda de las pinzas, para después untar una cantidad de silicón tal como se muestra en la imagen 30.



Imagen 30. Sellado de las tapas de la semi-celda.

2.9 Operación de la celda

Antes de la inyección de salmuera es necesario realizar un listado de verificación de posibles fugas sobre los conectores de la celda. Una vez realizada la revisión, se introduce salmuera de alta pureza por medio de una bomba peristáltica. La salmuera está contenida en garrafones con capacidad de 20 L, la cual fluye a través de una manguera de teflón Masterflex (imagen 31). Al principio de la operación se alimenta el compartimiento anódico mediante un flujo grande hasta llegar al volumen de 4 litros.

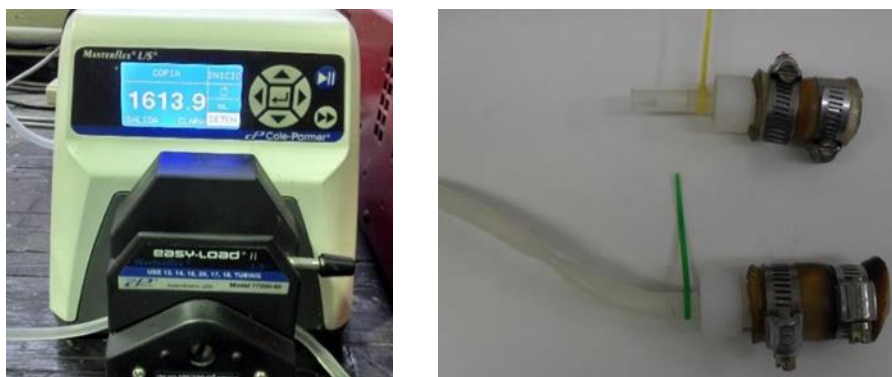


Imagen 31. Bomba peristáltica (Masterflex) que alimenta a la celda con salmuera de alta pureza (izquierda) conectores de alimentación (derecha).

Una vez inundado el compartimiento del anolito, se espera por un periodo de 4 horas en los cuales hay un flujo de salmuera del anolito hacia el catolito. Después se encienden las dos parrillas de agitación magnética. Inicialmente se mantiene la disolución con una temperatura de 50 °C para aumentar gradualmente hasta llegar a una temperatura de 90-94 °C en el anolito y de 75-85 °C en el catolito. La temperatura de la superficie de las parrillas se encontrará en un intervalo de 300-320 °C debido a las pérdidas de calor al ambiente.

2.9.1 Electroodos de referencia

Los tubos de vidrio en forma de L se llenan con una disolución saturada de KCl a una concentración de 1 M, para ser atornillados a los electrodos de referencia en la parte superior de cada tubo, el electrodo de calomel saturado se atornilla en el tubo del compartimiento anódico, el electrodo de Hg/HgSO₄ se atornilla en el tubo referente al compartimiento catódico. La disolución de KCl que inunda los puentes de Luggin es el medio conductivo desde las puntas de platino hasta los electrodos de referencia, llevando datos de diferencia de potencial para poder tener un registro en las experiencias.

2.9.2 Conexiones de alimentación de corriente

Una vez que la temperatura en el sistema se encuentra en los intervalos de operación, se dispone a conectar los cables de alimentación eléctrica, los cuales llevan el arreglo siguiente: un extremo del cable de color rojo se conecta al polo positivo del potencióstato y el otro extremo es colocado al electrodo DSA® (*Dimensional Stable Anode* de Titanio-TiO₂/RuO₂), el cual es registrado en el canal 1 del sistema de adquisición de datos. Un extremo del cable de color verde es colocado en el electrodo de referencia de calomel y el otro extremo al canal 2 del sistema de adquisición. Un extremo del cable de color negro con carga negativa se coloca en la varilla del cátodo y registrado en el canal 3 del sistema de adquisición. Por último, en el canal 4 se coloca el electrodo de referencia de mercurio, tal y como se muestra en la imagen 32.



Imagen 32. Celda electrolítica para la producción de cloro- sosa, puesta en operación junto con las conexiones eléctricas.



Imagen 33. Potenciostato/Galvanostato con tarjeta de adquisición de datos conectado a un programa de adquisición de datos para técnicas electroquímicas en una computadora.

2.9.3 Cálculo de la carga de amperaje de la celda

Los electrolizadores bipolares en planta están constituidos por 12 celdas, operando cada celda a 55 kA, donde el área anódica del DSA y el área catódica (malla de acero al carbón) de cada celda es de 35.208 m². La densidad de corriente eléctrica corresponde a $a = 1.562 \times 10^3 \text{ A/m}^2 = 0.1562 \text{ A/cm}^2$. El ánodo de la celda experimental de laboratorio utilizado en este proyecto es de 16 cm², por lo que la corriente eléctrica es de 2.5 A. El valor del voltaje por celda de planta correspondió a 3.6 V.

El ánodo utilizado en laboratorio posee un área de 16 cm² al que se le aplica una carga eléctrica de $0.1562 \text{ A/cm}^2 = 2.5 \text{ V}$. El voltaje experimental fue de 3.5 V.

2.9.4 Cálculo del caudal de alimentación

Para la determinación del caudal de salmuera necesario para alimentar la celda, se toman como parámetros las condiciones para un electrolizador industrial de 12 celdas. La consideración que se toma en cuenta en los cálculos para determinar la rapidez de flujo adecuada del licor de NaOH, es que la concentración del licor en planta es de 135 g/L con una corriente de 55 kA. Siendo así se sigue el siguiente algoritmo de cálculo:

Flujo de salmuera $8.89 \text{ m}^3/\text{h}$ \rightarrow área de $(35.208 \text{ m}^2 / \text{celda})$ para 12 celdas = 422.494 m^2 . La velocidad de flujo de $8.89 \text{ m}^3/\text{h} / 422.494 \text{ m}^2 = 0.021 \text{ m} / \text{h}$ una rapidez de flujo de $3.5 \times 10^{-4} \text{ m}/\text{min}$.

El área del diafragma de la celda piloto de laboratorio es de $1.96 \times 10^{-3} \text{ m}^2$, al multiplicar por la velocidad del caudal nos da un resultado de $6.88 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{min}$. Por lo tanto, el caudal de alimentación fue de 7 mL/min.

2.9.5 Puesta en marcha de la operación

- Se enciende el potencióstato y la computadora, para iniciar el programa de adquisición de datos.
- Se ajusta el voltaje del potencióstato hasta llegar a un valor de 1 A.
- Al observarse la formación de cloro gas se aumenta el voltaje hasta llegar a la corriente límite de 2.5 A en el cual se estabiliza por un periodo de 4 horas.

El programa de adquisición de datos construye gráficos de voltaje en función del tiempo para el canal 1, amperaje en función del tiempo (canal 2) y voltaje en función del tiempo (canal 3 y 4) en los electrodos de referencia (imagen 34). Se realizó la toma de datos tres veces por día durante periodos de 48-72 horas.

Por último, se tomaron muestras de ambos compartimientos (anódico y catódico)

para determinar el pH de ambas disoluciones.

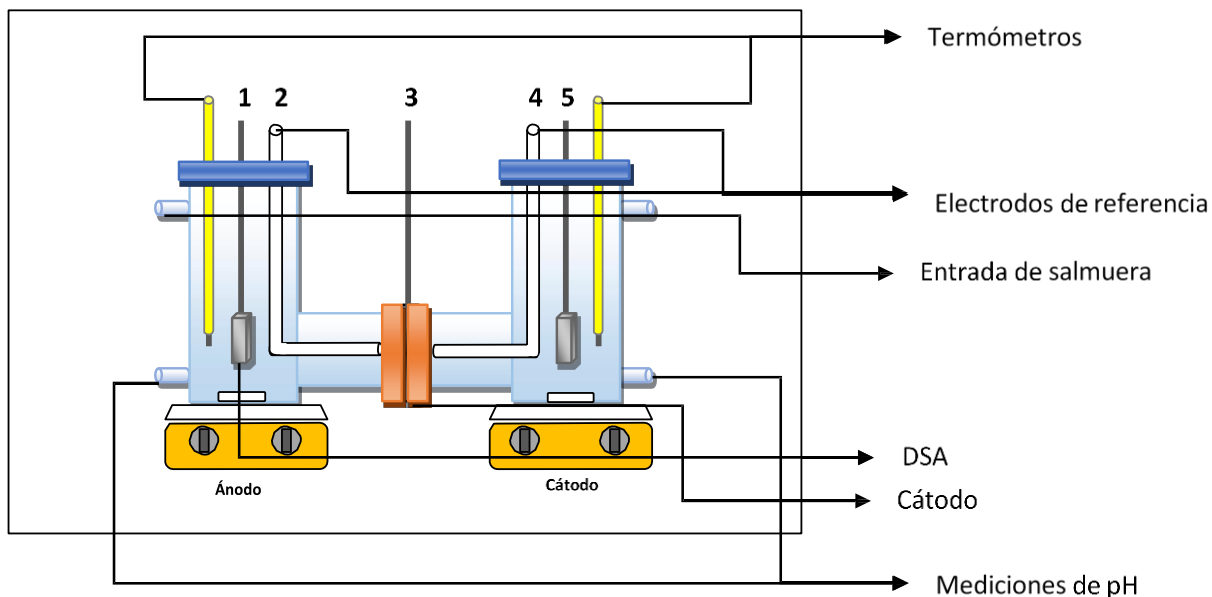


Imagen 34. Diagrama de la celda electrolítica.

2.9.6 Tratamiento de los gases producidos

Los gases a la salida del compartimiento anódico arrastran humedad a un pH ácido produciendo ácido clorhídrico, que es sumamente corrosivo. Por lo anterior, se instaló un sistema de enfriamiento de gases por intercambio de calor con agua, seguido de una trampa de condensados, una trampa de ácido sulfúrico concentrado, para absorber el HCl, y una trampa de sílica gel (esferas amarillas) para obtener gas cloro libre de HCl y agua, como se muestra en la imagen 35.



Imagen 35. Sistema de enfriamiento de gases (izquierda) y trampa de condensados, trampa de H_2SO_4 y trampa de sílica gel para separar el HCl y secar el gas cloro (derecha).

El hidróxido de sodio producido, se recuperó a la salida de la media celda catódica, obteniendo un control de nivel en el compartimiento con un elevador de perilla que levanta un garrafón de 5 litros de capacidad conectado con una manguera Masterflex Tygon y pinza Hoffman conectado a la boquilla de salida de la media celda catódica, como se muestra en la imagen 36. Lo anterior evita que se acumule el catolito manteniendo el mismo nivel en la media celda de la derecha, guardando la diferencia de niveles entre ambos compartimientos.

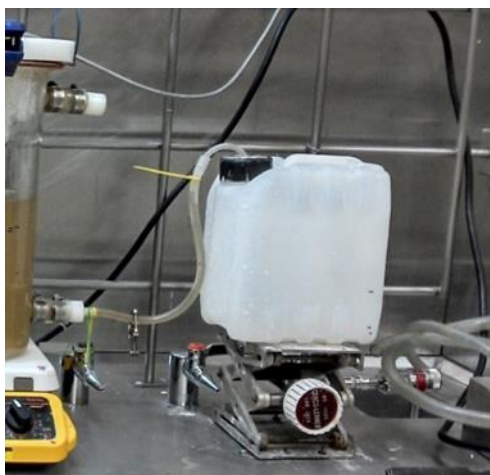


Imagen 36. Sistema de control de nivel del catolito (a la derecha de la foto) constituido por abrazadera, boquilla en teflón blanco, manguera Masterflex Tygon, pinza Hoffman, garrafón de 5 litros de capacidad y elevador de perilla.

Capítulo III

Resultados de la electrólisis

3.1 Cálculo del número de McMullin

Para el cálculo experimental del número de McMullin (N_m), es necesario realizar ciertas mediciones para determinar la resistencia eléctrica del diafragma y de la disolución, con el objetivo de obtener las caídas óhmicas en el proceso y determinar la eficiencia de corriente de la celda.

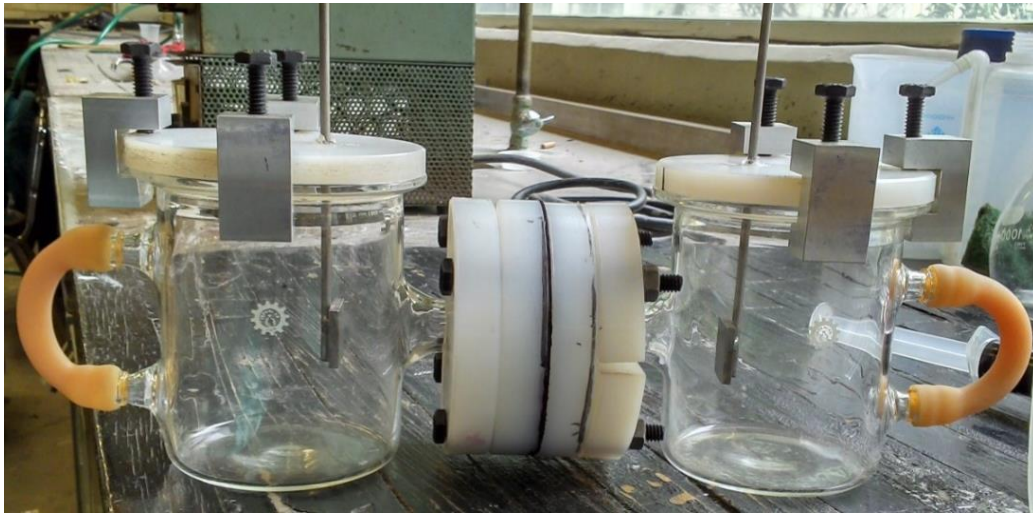


Imagen 37. Celda a escala construida para medir la resistencia de la salmuera y el diafragma y obtener la eficiencia real de la celda.

Para realizar la caracterización de los diafragmas y determinar la resistencia que presentan, y de ahí la porosidad, la tortuosidad, el radio hidráulico, la velocidad de percolación y el número de McMullin (N_m), se armó una celda a escala.

- El sistema experimental como se muestra en la imagen 37, esta formado de dos medias celdas (compartimientos) de vidrio PYREX (fabricadas en un taller de vidrio) con tapa de teflón y pinzas de sujeción atornilladas y electrodos de titanio, de superficie $A_e = 4 \text{ cm}^2$ (2 x 2 cm). Los electrodos de titanio estaban separados una distancia (l) de 14 cm. Las definiciones de resistencia de la expresión adimensional del número de McMullin son:

$$Nm = \frac{R - R_s}{r_0} + 1$$

R - Resistencia total del electrolito + resistencia del diafragma (ohm)

R_s - Resistencia del electrolito (ohm)

ρ - Resistividad del electrolito (ohm cm), $\rho = \frac{R_s A_e}{l}$

r₀ - Resistencia de un volumen de electrolito, el cual tiene el mismo volumen que el diafragma (ohm)

- La medición y obtención del número de McMullin (Nm) se realizó humedeciendo el diafragma en salmuera después de su medición de espesor por un tiempo de 18 a 24 horas, agregando perlas de hidróxido de sodio con el objetivo de evitar la oxidación de la rejilla de acero.

- Para la medición de la resistencia se utilizó la técnica de impedancia electroquímica con la ayuda de un amplificador EG&G marca Princeton Applied Research (PAR), modelo 5210, de 0.5 Hz a 120 kHz y un Potenciostato/Galvanostato modelo 263A marca PAR (ver imagen 38).



Imagen 38. Amplificador marca Princeton Applied Research (PAR) modelo 5210 de 0.5 Hz a 120 kHz.

Los resultados del cálculo del espesor del diafragma se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Cálculo del espesor del diafragma.

CÁLCULO DEL ESPESOR DEL DIAFRAGMA			
Diafragma + malla (in)	malla (in)	Diafragma (t) (in)	Diafragma (t) (cm)
0.2119	0.1207	0.0912	0.23165
0.212	0.1209	0.0911	0.23139
0.2123	0.1214	0.0909	0.23089
0.2123	0.1214	0.0909	0.23089
0.2129	0.1214	0.0915	0.23241
0.2129	0.1216	0.0913	0.23190
0.2205	0.1222	0.0983	0.24968
0.2209	0.1222	0.0987	0.25070
0.222	0.1229	0.0991	0.25171
0.2418	0.1229	0.1189	0.30201
0.2418	0.1303	0.1115	0.28321
0.2628	0.163	0.0998	0.25349
0.22368 (promedio)	0.12591	0.09777	0.24833

Para determinar el N_m , se determinó la resistencia de la disolución electrolítica sin diafragma (R_s) y la resistencia de la disolución electrolítica con el diafragma (R), para determinar la resistividad al interior del diafragma. Este valor se toma como parámetro de inicio para el cálculo del N_m . Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Resistencia del electrolito, del diafragma y el cálculo de número de McMullin. La última línea de la tabla corresponde a valores promedio.

R (ohm)	R_s (ohm)	ρ (ohm cm)	r_o (ohm)	N_m	$N_m t$ (cm)	$N_m t$ (in)
28.993	24.7671	7.08	1.2097	4.49	1.12	0.439
29.059	24.7914	7.08	1.2108	4.52	1.12	0.442
29.053	24.7711	7.08	1.2099	4.54	1.13	0.444
29.072	24.7842	7.08	1.2105	4.54	1.13	0.444
29.053	24.7711	7.08	1.2099	4.54	1.13	0.444
29.013	24.8045	7.09	1.2115	4.47	1.11	0.437
28.882	24.7422	7.07	1.2084	4.43	1.10	0.433
29.018	24.7760	7.08	1.2100	4.51	1.12	0.440

La resistencia de un volumen de electrolito, r_0 (ohm) se calculó a partir de:

$$r_0 = \rho \frac{t}{A}$$

El número de McMullin se calculó con:

$$N_m = \frac{R - R_s}{r_0} + 1$$

De acuerdo con las mediciones de los espesores del diafragma en diferentes puntos, dio un promedio de 0.097 in (0.248 cm); la resistencia que presentó la combinación de diafragma con electrolito dio un valor de 29.018 ohms. Las mediciones de la resistencia del electrolito dieron un promedio de 24.776 ohms, siendo así, la r e s i s t i v i d a d promedio medida del electrolito 7.08 ohm-cm. El número adimensional de McMullin dio como resultado 4.51. Al comparar con el artículo que hace referencia (Caracterización de Diafragmas de Asbesto para la Electrólisis Cloro – Sosa” de K.A. Poush, 1986), el N_m presenta un valor promedio de 4.63 para un espesor de 0.109 in, lo cual nos da un resultado muy similar y nos permite tener la certeza de que las mediciones tomadas son correctas.

3.2 Resultados de la eficiencia de corriente

Los resultados de la electrólisis se obtuvieron con un espectrómetro de masas marca Belmass (ver imagen 39), el cual se calibró con una mezcla de gases certificados, con la siguiente composición: 3 % de O_2 , 0.2 % de N_2 , 0.2 % de H_2 y 0.5 % de CO_2 .



Imagen 39. Espectrómetro de Masas con sistema de muestro por sonda con succión de 20 mL de gas / min.

Después de calibrar el espectrómetro de masas, en una pipeta volumétrica de 50 mL se tomó una muestra de gas a la salida del compartimiento anódico de la celda cloro-sosa. Esta muestra de gas se pasó a través de una trampa de secado para eliminar la humedad ácida y evitar dañar el equipo de análisis. Después, la muestra de gas se alimentó al espectrómetro de masas para obtener la composición de los diferentes gases mencionados. Se tomaron muestras de gases a la salida de la celda durante 4 días. En la tabla 4, a modo de ejemplo, se muestran los valores obtenidos. Al final se muestra la eficiencia de corriente calculada como,

$$E.C_{calculada} = \frac{(\% Cl_2 \cdot 100)}{(100 \% - \% \text{ gases de arrastre})}$$

y la eficiencia de corriente corregida como [D.W. DuBois, *Diaphragm Basics* (1998)],

$$E.C_{corregida} = \frac{(\% Cl_2 \cdot 100)}{(\% Cl_2 + 2[\% O_2 \text{ volumen de aire libre}] + 0.6)}$$

Donde los gases de arrastre corresponden a los gases nitrógeno, hidrógeno y dióxido de carbono. Siendo así, se obtiene una E.C. calculada de 97.53 % y E.C.

corregida de 94.68 %. Cabe señalar que no se considera la formación de HClO por tener un valor de pH alrededor de 1, según se verifica en la imagen 40 donde representa el pH=1 sin formación de HClO. En presencia de formación de HClO a pH entre 3 y 5, la E.C. se reduce entre 2 y 6 %.

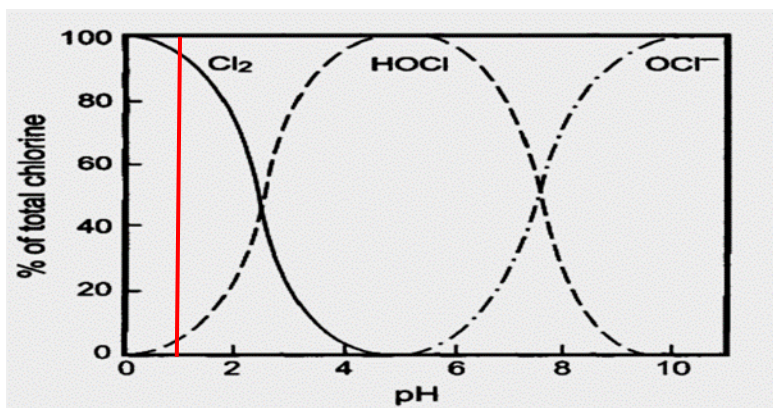


Imagen 40. Cloro en sus diferentes especies, se toma como factor de estudio trabajar a pH muy bajo con el objetivo de no formar especies con diferente estado de oxidación que influyen en la eficiencia de la celda. T. O'Brien, F. Hine (2005) Handbook of Chlor-Alkali Technology Volume IV

Tabla 4. Resultado de los gases de salida en la electrolisis en función del tiempo

t(s)	O ₂ %	N ₂ %	H ₂ %	CO ₂ %
0	8.13	1.76	0.06	0.34
41.29	7.71	1.89	0.03	0.26
82.57	7.11	1.75	0.05	0.17
123.86	7.43	1.71	0.05	0.22
165.55	1.28	0.11	0.12	0.35
207.17	2.42	0.12	0.44	0.24
248.15	3.14	0.06	0.59	0.3
289.94	1.53	0.12	0.74	0.29
331.24	3.39	0.012	0.8	0.52
372.54	3.32	0.13	0.83	0.49
413.84	3.38	0.14	0.87	0.54
455.12	3.49	0.11	0.9	0.53
496.42	3.43	0.13	0.92	0.48
537.72	1.44	0.13	0.94	0.39
579.04	1.15	0.09	0.91	0.45
620.34	1.04	0.1	0.91	0.31

661.66	2.36	0.14	0.96	0.41
702.95	3.11	0.11	0.94	0.48
744.25	2.58	0.14	0.94	0.5
785.56	2.36	0.07	0.93	0.22
826.88	1.35	0.1	0.95	0.35
868.17	2.92	0.06	0.88	0.22
909.5	1.38	0.1	0.9	0.34
950.81	3.35	0.1	0.9	0.27
992.1	1.46	0.11	0.91	0.37
1033.49	1.76	0.09	0.9	0.36
1074.67	3.25	0.14	0.89	0.3

Cálculos:

% E.C Calculada para Cl₂= 97.56

% de O₂ del aire= 0.029

% de composición libre aire=98.62

% Cl₂ en volumen libre de aire=98.92

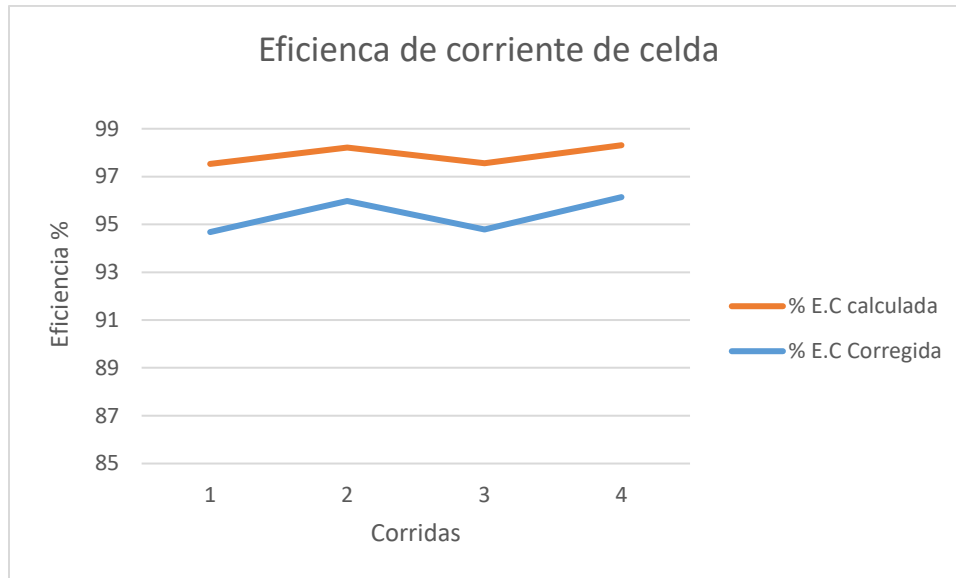
% O₂ libre de aire=2.44

% E.C. corregida de Cl₂=94.67

Se realizó la prueba durante cuatro días de operación de la celda, obteniéndose los siguientes valores de eficiencia de corriente calculada y corregida:

Corrida	% E.C. calculada	% E.C. corregida
1	97.53	94.68
2	98.21	95.98
3	97.56	94.79
4	98.31	96.14

Estos valores se representan en la gráfica 3



Gráfica 3. Eficiencia de corriente calculada y corregida para los resultados de arranque de la celda electrolítica.

La celda estuvo en operación durante un periodo de diez días, los valores de diferencia de potencial entre el cátodo y ánodo permanecieron constantes, el voltaje de la celda se mantuvo en 3.58 V, el valor de pH registrado en el anolito se mantuvo en 1, sin embargo, el pH del catolito se ubicó en el intervalo de 13.3 a 13.4.

3.3 Adición de iones Ca^{2+} como contaminante inicial

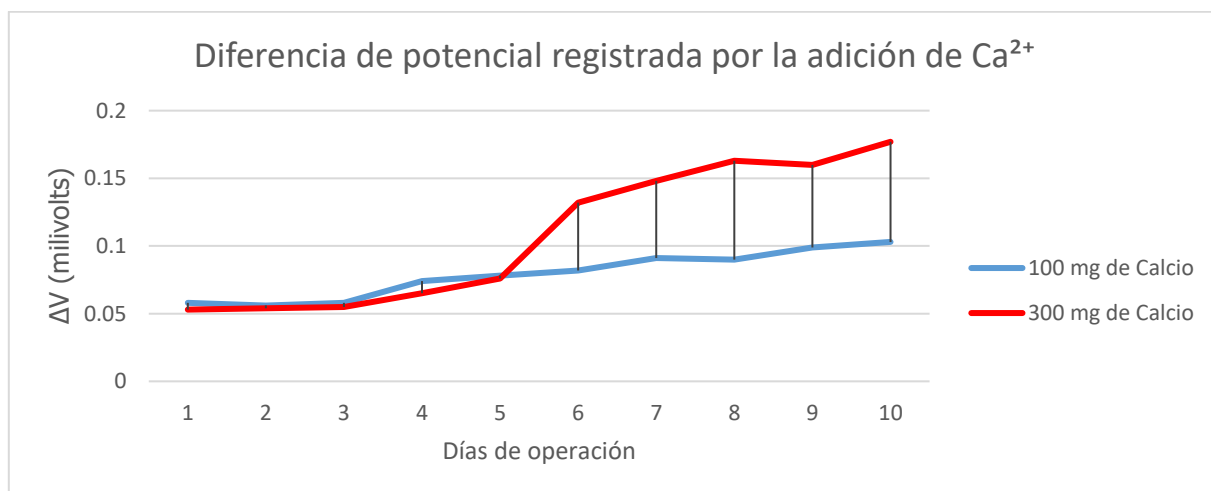
Para observar el aumento en la diferencia de potencial, se adicionó una cantidad de iones calcio Ca^{2+} en forma de $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a partir del onceavo día, hasta un total de 20 días de operación. Los parámetros de operación de la celda fueron las siguientes:

- Flujo de 0.7 mL/min (0.992 L/día)
- Intensidad de corriente de 2.5 A
- Densidad de corriente de 15.62 A/dm²
- FEM 4.2 V

Para lo cual se adicionó una disolución de cloruro de calcio en la salmuera en dos concentraciones diferentes (100 y 300 mg/L), con el objetivo de observar el efecto en la diferencia de potencial registrada en los puentes de Luggin.

Tabla 5. Diferencia de potencial registrada sobre los puentes de Luggin debido a la adición de iones Ca^{2+} en diferentes concentraciones.

Día	ΔV (V) para 100 mg/L de impureza Ca^{2+}	ΔV (V) para 300 mg/L de impureza Ca^{2+}
1	0.058	0.053
2	0.056	0.054
3	0.058	0.055
4	0.074	0.065
5	0.078	0.076
6	0.082	0.132
7	0.091	0.148
8	0.090	0.163
9	0.099	0.160
10	0.103	0.177

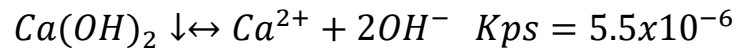


Gráfica 4. Comparativa entre la diferencia de potencial registrado a dos valores de concentración diferente de iones Ca^{2+} .

Como se puede observar en la Tabla 5 y en la gráfica 4, la adición de 100 mg/L durante un periodo de 10 días de operación aumentó la diferencia de potencial en 45 mV. Por otra parte, la adición de 300 mg/L durante el mismo periodo de tiempo

produjo un aumento de 67 mV. El valor del pH que se obtuvo en el anolito presento mínimas variaciones y se mantuvo cercano a 1. El pH del catolito tuvo valores en el intervalo de 12 a 13.

Durante la operación de la celda, se observó la formación de Ca(OH)_2 (imagen 41 y 42) sobre el diafragma (en la cara del catolito) debido al pH básico del catolito, según la siguiente reacción:



$$5.5 \times 10^{-6} = [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2$$

$$Kps = (X)(2X)^2 = 4x^3$$

$$\left(\frac{5.5 \times 10^{-6}}{4}\right)^{\frac{1}{3}} = [X]$$

$$[X] = .011 \text{ mol/L}$$



Imagen 41. Diafragma antes de la adición del contaminante (izquierda) Vista de las dos caras del diafragma de asbesto en el estado final de la corrida experimental contaminado con 300 mg/L de iones Ca^{2+} (medio y derecha).

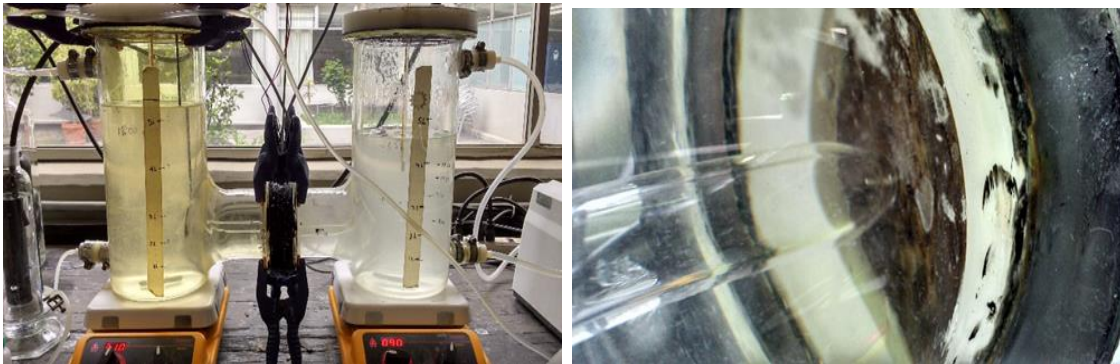


Imagen 42. Vista de la celda en operación (izquierda). Vista del diafragma con recubrimiento inicial de flóculos de hidróxido de calcio (derecha).

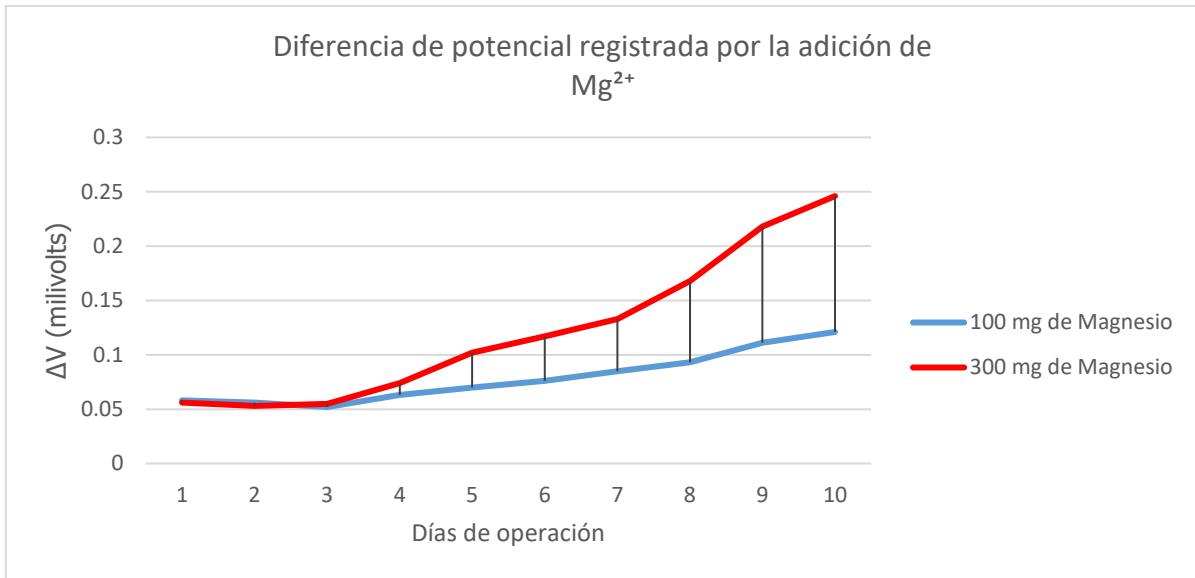
La caída de potencial en el diafragma de asbesto de una celda cloro – sosa al agregar 100 y 300 mg/L de Ca^{2+} fue de 22.8 y 97 mV, respectivamente. Los valores de pH se mantuvieron, para el anolito en 1.0 y para el catolito en el intervalo de 12 a 13, lo cual indica que el efecto de la impureza fue pequeño, pues el valor del pH se mantuvo en la zona donde se favorece principalmente la producción de cloro gas como se muestra en la imagen 40. Hay que considerar que los valores de pH de la imagen 40 están reportados a 25 °C, mientras que la celda opera a 94 °C, con lo cual los valores de cloro gas y HClO se desplazan hacia la izquierda por el aumento en la actividad de las especies hidronio e hidroxilo.

3.4 Adición de iones Mg^{2+} como contaminante

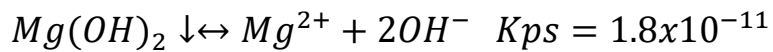
La metodología y parámetros de operación de la celda electrolítica fueron los mismos que para la adición de iones calcio. Sin embargo, para los iones Mg^{2+} (en forma de cloruro $\text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), los resultados de eficiencia de corriente fueron los siguientes:

Tabla 6. Resultados de diferencia de potencial registrada sobre los puentes de Luggin debido a la adición de iones Mg^{2+} a diferentes concentraciones.

Día	Diferencia potencial (V) para 100 mg/L de impureza Mg^{2+}	Diferencia potencial (V) para 300 mg/L de impureza Mg^{2+}
1	0.058	0.056
2	0.056	0.053
3	0.052	0.055
4	0.063	0.074
5	0.070	0.102
6	0.076	0.117
7	0.085	0.133
8	0.093	0.168
9	0.111	0.218
10	0.121	0.246



Gráfica 5. Comparativa entre la diferencia de potencial registrado a dos concentraciones de iones Mg^{2+} .



$$1.8 \times 10^{-11} = [Mg^{2+}][OH^-]^2$$

$$(X)(2X)^2 = 4x^3$$

$$\left(\frac{1.8 \times 10^{-11}}{4}\right)^{\frac{1}{3}} = [X]$$

$$[X] = 1.65 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

La diferencia de potencial registrada para los días reportó valores de 63 y 190 mV para concentraciones de 100 y 300 mg respectivamente sin embargo, debido al Kps de la especie Mg, la precipitación tiene una mayor rapidez debido a que tiene una menor solubilidad, y si la concentración de OH^- es mayor o igual a $1.65 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ precipitara sobre el diafragma, dando como resultado la precipitación mostrada en las imágenes 43 y 44.



Imagen 43. Vista del diafragma contaminado con 300 mg/L de Mg^{2+} al interior de la celda (izquierda) y vista de lado (derecha).



Imagen 44. Diafragma en el estado inicial y final de la corrida experimental contaminado con iones Mg^{2+} por el lado del diafragma que se dirige al ánodo (imagen izquierda y central) y por el lado de la malla catódica (imagen derecha).

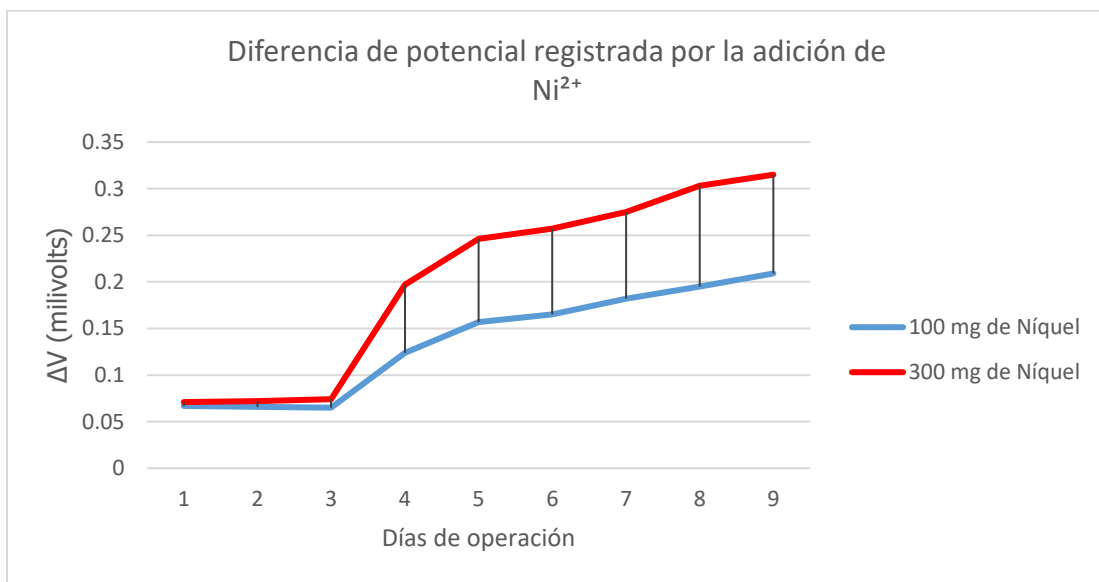
3.4 Adición de iones Ni^{2+} como contaminante

Finalmente, se realizaron dos experimentos más donde se adicionaron iones Ni^{2+} en forma de cloruro ($NiCl_2 \cdot 6 H_2O$), en dos concentraciones diferentes de 100 y 300 mg. Los resultados obtenidos de la diferencia de potencial se muestran en la tabla 8 y en la gráfica 6.

Tabla 7. Resultados medidos en la diferencia de potencial adicionando iones Ni^{2+} .

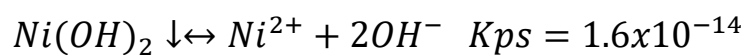
Día	Diferencia de potencial (V) para 100 mg/L de impureza	Diferencia de potencial (V) para 300 mg/L de impureza
1	0.067	0.071
2	0.066	0.072

3	0.065	0.074
4	0.124	0.197
5	0.157	0.246
6	0.165	0.257
7	0.182	0.275
8	0.195	0.303
9	0.209	0.315
10	-	-



Gráfica 6. Comparativo de la diferencia de potencial registrado a dos concentraciones de iones Ni²⁺.

Como se observó en la tabla y en la gráfica anteriores, se presentó un aumento máximo de diferencia de potencial de 142 mV para 100 mg y 244 mV para 300 mg, lo cual hace referencia a que los iones Ni²⁺ tienden a ser más perjudiciales en el proceso cloro-sosa que los iones calcio y magnesio.



$$1.6 \times 10^{-14} = [Ca^{2+}][OH^-]^2$$

$$(X)(2X)^2 = 4x^3$$

$$\left(\frac{1.6 \times 10^{-14}}{4}\right)^{\frac{1}{3}} = [X]$$

$$[X] = 1.58 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

La imagen 45 muestra el estado inicial y el estado final del diafragma contaminado por el níquel.

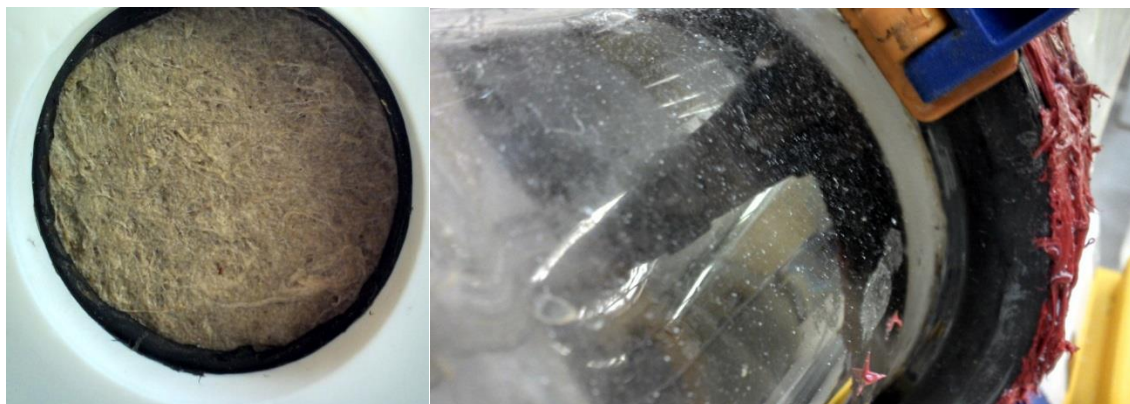
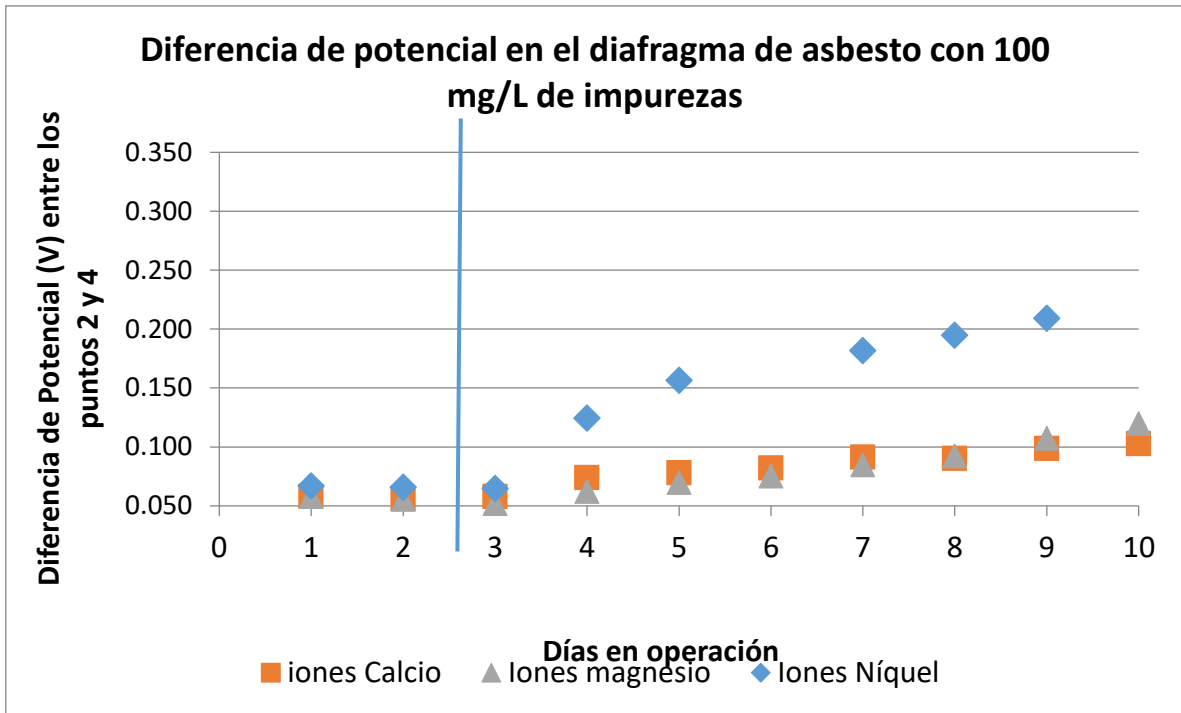


Imagen 45. Celda contaminada con níquel (Izquierda) Diafragma en el estado final de la corrida experimental contaminado con iones níquel formando un depósito sólido del compuesto Ni_2O_3 (níquel negro Derecha).

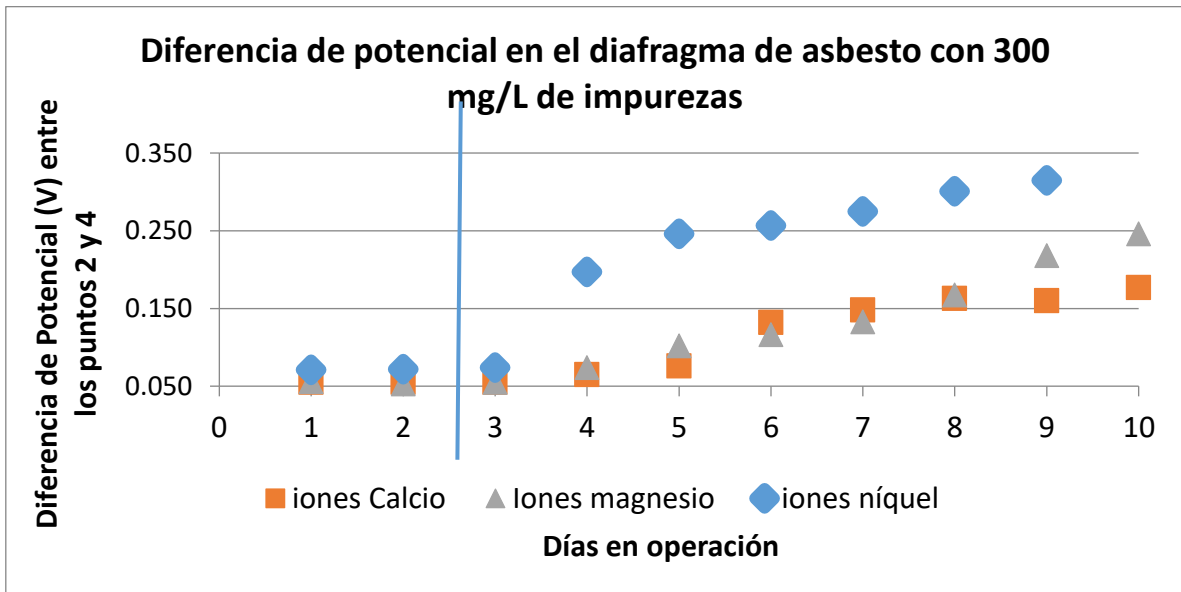
En la tabla 9 se presenta un resumen de las experiencias con la adición de los diferentes contaminantes y la diferencia de potencial obtenida. Estos resultados se muestran en las gráficas 7 y 8.

Tabla 8. Resumen de experiencias en la celda cloro-sosa con impurezas Ca^{2+} , Mg^{2+} y Ni^{2+} a 100 y 300 mg/L.

		Días sin impureza (mV)			Días con impureza (mV)						
Total de días		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Impureza y concentración					1	2	3	4	5	6	7
Ca^{2+}	100 mg/L	0.058	0.056	0.058	0.074	0.078	0.082	0.091	0.090	0.099	0.103
Ca^{2+}	300 mg/L	0.053	0.054	0.055	0.065	0.076	0.132	0.148	0.163	0.160	0.177
Mg^{2+}	100 mg/L	0.058	0.056	0.052	0.063	0.070	0.076	0.085	0.093	0.111	0.121
Mg^{2+}	300 mg/L	0.056	0.053	0.055	0.074	0.102	0.117	0.133	0.168	0.218	0.246
Ni^{2+}	100 mg/L	0.067	0.066	0.065	0.124	0.157	0.165	0.182	0.195	0.209	-
Ni^{2+}	300 mg/L	0.071	0.072	0.074	0.197	0.246	0.257	0.275	0.303	0.315	-



Gráfica 7. Comparación de la diferencial de potencial entre el diafragma en función del tiempo al agregar 100 mg/L de las impurezas Ca^{2+} , Mg^{2+} y Ni^{2+} en salmuera a una intensidad de corriente de 2.5 A (densidad de corriente de 15.62 A/m^2).



Gráfica 8. Comparación de la diferencial de potencial entre el diafragma en función del tiempo al agregar 300 mg/L de Ca^{2+} , Mg^{2+} y Ni^{2+} en salmuera a una intensidad de corriente de 2.5 A (densidad de corriente de 15.62 A/m^2).

Capítulo IV

Análisis de resultados

4.1 Cálculo de la eficiencia de corriente

Para determinar la eficiencia de corriente calculada a partir de los datos de las tablas 9 y 10, se requiere los valores de por ciento en volumen de los gases cloro (% Cl₂), hidrógeno (% H₂), oxígeno (% O₂), nitrógeno (% N₂) y dióxido de carbono (% CO₂).

Tabla 9. Valores de número de cuantas en función del tiempo para 4 gases por Espectrometría de Masas.

t (s)	O ₂ (32)	%O ₂ (32)	N ₂ (28)	%N ₂ (28)	H ₂ (2)	%H ₂ (2)	CO ₂ (44)	%CO ₂ (44)
826.04	1.62E-10	7.39	5.15E-10	1.55	2.675E-11	0.04	3.05E-11	0.31
867.72	1.86E-11	0.85	4.23E-11	0.13	1.99E-11	0.03	3.34E-11	0.34
909.33	4.77E-11	2.18	4.275E-11	0.13	3.572E-11	0.05	2.81E-11	0.28
950.73	2.44E-11	1.11	2.94E-11	0.09	8.253E-11	0.11	2.97E-11	0.30
992.15	4.77E-11	2.18	4.483E-11	0.14	8.613E-11	0.12	2.86E-11	0.29
1033.55	3.34E-11	1.52	2.305E-11	0.07	7.218E-11	0.10	2.78E-11	0.28
1074.97	4.75E-11	2.17	4.317E-11	0.13	7.235E-11	0.10	2.74E-11	0.28
1116.37	2.62E-11	1.19	2.885E-11	0.09	9.423E-11	0.13	2.92E-11	0.29
1157.77	4.43E-11	2.02	4.257E-11	0.13	6.81E-11	0.09	3.5E-11	0.35
1199.19	4.8E-11	2.19	4.215E-11	0.13	6.348E-11	0.09	2.68E-11	0.27
1240.61	3.21E-11	1.46	1.942E-11	0.06	8.867E-11	0.12	2.57E-11	0.26
1282.03	4.67E-11	2.13	3.808E-11	0.11	6.15E-11	0.08	2.09E-11	0.21
1323.44	3.26E-11	1.49	4.483E-11	0.14	7.055E-11	0.10	3.47E-11	0.35
1364.94	4.46E-11	2.04	3.028E-11	0.09	1.11E-10	0.15	2.15E-11	0.22
1406.26	2.87E-11	1.31	3.657E-11	0.11	1.038E-10	0.14	3.41E-11	0.34
1447.56	3.53E-11	1.61	3.765E-11	0.11	1.217E-10	0.17	3.47E-11	0.35
1488.85	4.06E-11	1.85	4.253E-11	0.13	1.175E-10	0.16	3.55E-11	0.36
1530.16	3.56E-11	1.62	2.028E-11	0.06	1.203E-10	0.17	2.84E-11	0.29
1571.45	2.18E-11	1.00	3E-11	0.09	1.207E-10	0.17	2.93E-11	0.30
1612.78	2.79E-11	1.27	3.787E-11	0.11	1.265E-10	0.17	3.09E-11	0.31
1654.09	2.27E-11	1.04	2.902E-11	0.09	1.275E-10	0.17	2.84E-11	0.29
1695.4	4.51E-11	2.06	2.82E-11	0.09	1.125E-10	0.15	1.83E-11	0.18
1736.7	2.79E-11	1.27	3.14E-11	0.09	1.253E-10	0.17	2.94E-11	0.30
1778	3.59E-11	1.64	3.935E-11	0.12	1.23E-10	0.17	3.55E-11	0.36
1819.29	4.76E-11	2.17	4.243E-11	0.13	1.11E-10	0.15	3.26E-11	0.33
1860.58	3.74E-11	1.71	4.457E-11	0.13	1.11E-10	0.15	3.47E-11	0.35
1901.89	4.74E-11	2.16	3.53E-11	0.11	1.125E-10	0.15	3.64E-11	0.37
1943.17	4.43E-11	2.02	4.487E-11	0.14	1.245E-10	0.17	3.53E-11	0.36
1984.46	2.12E-11	0.97	3.108E-11	0.09	1.282E-10	0.18	1.83E-11	0.18
2025.79	4.44E-11	2.03	4.392E-11	0.13	1.082E-10	0.15	3.42E-11	0.35
2067.1	3.34E-11	1.52	4.255E-11	0.13	1.242E-10	0.17	3.48E-11	0.35
2108.41	4.71E-11	2.15	4.247E-11	0.13	1.267E-10	0.17	3.55E-11	0.36
2149.7	4.85E-11	2.21	4.025E-11	0.12	1.207E-10	0.17	2.03E-11	0.20
2190.98	2.05E-11	0.94	3.078E-11	0.09	1.157E-10	0.16	2.97E-11	0.30
Promedio:		1.69		0.11		0.14		0.30

Tabla 11. Valores de número de cuantas en función del tiempo para 4 gases por Espectrometría de Masas

t (s)	O₂(32)	%O₂(32)	N₂(28)	%N₂(28)	H₂(2)	%H₂(2)	CO₂(44)	%CO₂(44)
994.81	1.51E-10	6.91	4.43E-10	1.34	8.02E-11	0.11	4.95E-11	0.50
1036.01	1.59E-10	7.23	4.89E-10	1.48	2.71E-11	0.04	2.57E-11	0.26
1077.23	1.52E-10	6.94	4.74E-10	1.43	6.47E-11	0.09	5.79E-11	0.58
1118.44	1.29E-10	5.88	4.95E-10	1.49	5.78E-11	0.08	4.49E-11	0.45
1159.64	1.53E-10	6.99	4.81E-10	1.45	5.19E-11	0.07	4.16E-11	0.42
1200.84	1.55E-10	7.08	4.74E-10	1.43	4.52E-11	0.06	5.12E-11	0.52
1242.07	1.4E-10	6.37	4.98E-10	1.50	5.39E-11	0.07	5.82E-11	0.59
1283.29	1.24E-10	5.65	2.8E-10	0.85	2.56E-11	0.04	4.77E-11	0.48
1324.49	1.25E-10	5.69	2.72E-10	0.82	5.07E-11	0.07	5.82E-11	0.59
1365.72	1.27E-10	5.77	2.87E-10	0.87	5.25E-11	0.07	5.67E-11	0.57
1406.92	1.25E-10	5.72	2.79E-10	0.84	5.23E-11	0.07	2.84E-11	0.29
1448.14	1.1E-10	5.02	2.64E-10	0.80	2.93E-11	0.04	4.51E-11	0.46
1489.35	1.16E-10	5.28	2.78E-10	0.84	5.29E-11	0.07	3.66E-11	0.37
1530.55	1.31E-10	5.99	2.61E-10	0.79	4.99E-11	0.07	4.55E-11	0.46
1571.77	1.35E-10	6.14	2.57E-10	0.78	4.05E-11	0.06	4.64E-11	0.47
1612.98	1.33E-10	6.05	2.48E-10	0.75	4.32E-11	0.06	3.63E-11	0.37
1654.18	1.33E-10	6.05	2.52E-10	0.76	4.01E-11	0.05	5.27E-11	0.53
1695.4	1.31E-10	5.97	2.85E-10	0.86	4.77E-11	0.07	4.61E-11	0.47
1736.61	1.13E-10	5.16	2.86E-10	0.86	3.69E-11	0.05	6.35E-11	0.64
1777.83	1.23E-10	5.61	2.66E-10	0.80	4.7E-11	0.06	4.67E-11	0.47
1819.04	1.21E-10	5.51	2.88E-10	0.87	5.19E-11	0.07	5.18E-11	0.52
1860.26	1.23E-10	5.62	2.76E-10	0.83	5.31E-11	0.07	5.26E-11	0.53
1901.67	1.25E-10	5.70	2.61E-10	0.79	5.16E-11	0.07	3.94E-11	0.40
1943	1.32E-10	6.02	2.65E-10	0.80	4.88E-11	0.07	4.65E-11	0.47
1984.34	1.31E-10	5.97	2.63E-10	0.79	4.75E-11	0.07	4.66E-11	0.47
2025.65	1.34E-10	6.11	2.72E-10	0.82	4.77E-11	0.07	6.2E-11	0.63
2066.97	1.37E-10	6.27	2.8E-10	0.84	4.54E-11	0.06	3.09E-11	0.31
2108.3	1.04E-10	4.74	2.92E-10	0.88	4.8E-11	0.07	5.55E-11	0.56
2149.62	1.21E-10	5.52	2.71E-10	0.82	5.01E-11	0.07	4.51E-11	0.46
2190.93	1.38E-10	6.30	2.41E-10	0.73	4.59E-11	0.06	4.09E-11	0.41
Valores promedio:		5.73		0.82		0.06		0.47

Para ejemplificar utilizaremos los valores promedio de las tablas 9 y 10. El primer paso es determinar el % O₂ proveniente del aire en la muestra que se obtiene a partir de la siguiente expresión,

$$\% \text{ de } O_2 \text{ del aire} = \% N_2 \times \frac{21}{79} = 0.82 \times \frac{21}{79} = 0.218 \%$$

Ahora determinamos el % de componentes libres de aire,

$$\% \text{ de componentes libres de aire} = 100 - (\% N_2 + \% O_2 \text{ del aire} + \% CO_2 + \% H_2)$$

$$\% \text{ de componentes libres de aire} = 100 - (0.82 + 0.218 + 0.47 + 0.06) = 98.43 \%$$

El porcentaje de cloro en volumen del análisis por espectroscopía de masas se obtiene,

$$\% Cl_2 = 100 - (\% N_2 + \% O_2 + \% CO_2 + \% H_2) = 100 - (0.82 + 5.73 + 0.47 + 0.06) = 92.92 \%$$

El % de eficiencia de corriente calculada (% E.C. calc) corresponde al % de Cl₂ en volumen libre de aire,

$$\begin{aligned} \% \text{ de } Cl_2 \text{ libre de aire o \% E.C. calculada} &= \frac{\% Cl_2 \times 100}{\% \text{ de componentes libre de aire}} \\ &= \frac{92.92 \times 100}{98.43} = 94.4 \% \end{aligned}$$

El % de O₂ libre de aire se calcula,

$$\begin{aligned} \% O_2 \text{ libre de aire} &= \frac{(\% O_2 \text{ no corregido} - \% O_2 \text{ del aire}) \times 100}{\% \text{ de componentes libres de aire}} = \frac{(5.73 - 0.218) \times 100}{98.43} \\ &= 5.6 \% \end{aligned}$$

El % de eficiencia de corregida (%E.C. corr) se determina según,

$$\begin{aligned} \% E.C. \text{ corregida} &= \frac{\% Cl_2 \text{ libre de aire} \times 100}{\% Cl_2 \text{ libre de aire} + 2 \times \% O_2 \text{ libre de aire} + 0.6} \\ &= \frac{94.4 \times 100}{94.4 + 2 \times 5.6 + 0.6} = 88.89 \% \end{aligned}$$

Tabla 9. Resultados del cálculo de por ciento de eficiencia de corriente calculada y corregida.

ANÁLISIS	1	2	3	4	5	6	7
	% vol	% vol	% vol	% vol	% vol	% vol	% vol
Cl₂	96.21		97.76			92.92	91.87
H₂	0.86	0.18	0.14	0.12		0.06	0.04
O₂	2.44	1.37	1.69	2.33	3.86	5.73	6.37
N₂	0.11		0.11			0.82	1.4
CO₂	0.38		0.30			0.47	0.32
% O₂ DEL AIRE	0.0292		0.0292			0.2180	0.3722
% COMPONENT LIBRE DE AIRE	98.62		99.42			98.43	97.87
% DE Cl₂ LIBRE DE AIRE (%E.C. calculada)	97.56	98.21	98.33	97.00	95.50	94.40	93.87
% O₂ LIBRE DE AIRE	2.444		1.670			5.600	6.129
% E.C. corregida	94.67	95.98	96.15	93.90	90.80	88.89	87.95

La caída de potencial en el diafragma de una celda de cloro – sosa al agregar 100 mg/L de Ni²⁺ es de 142 mV en 6 días. La caída de potencial al agregar 100 mg/L de Ca²⁺ y 100 mg/L de Mg²⁺ es de 45 mV y de 63 mV, en 7 días, respectivamente. El pH en el compartimiento catódico se mantiene en el intervalo de 12 a 13. El valor de pH en el anolito está por determinarse y queda pendiente, pero se deduce que aumentó y es muy probable la formación de HClO. Utilizando la técnica de Espectrometría de masas se observa, para la adición de Ni²⁺, una caída de la Eficiencia de corriente de 98.3 a 93.52 % en 4 días. En el diafragma se observó el depósito de partículas de color negro y se concluye que corresponden a Ni₂O₃. A partir de lo anterior, se deduce que el Ni²⁺ se oxida a Ni³⁺ debido a las condiciones de oxidación en el ánodo, formando dicho compuesto con el oxígeno presente en la disolución, reduciendo aún más la eficiencia de corriente del cloro gas por níquel y oxígeno consumido, ese valor de eficiencia debe ser menor al presentado en los resultados, pues la técnica utilizada sólo detecta el oxígeno formado y desprendido del ánodo.

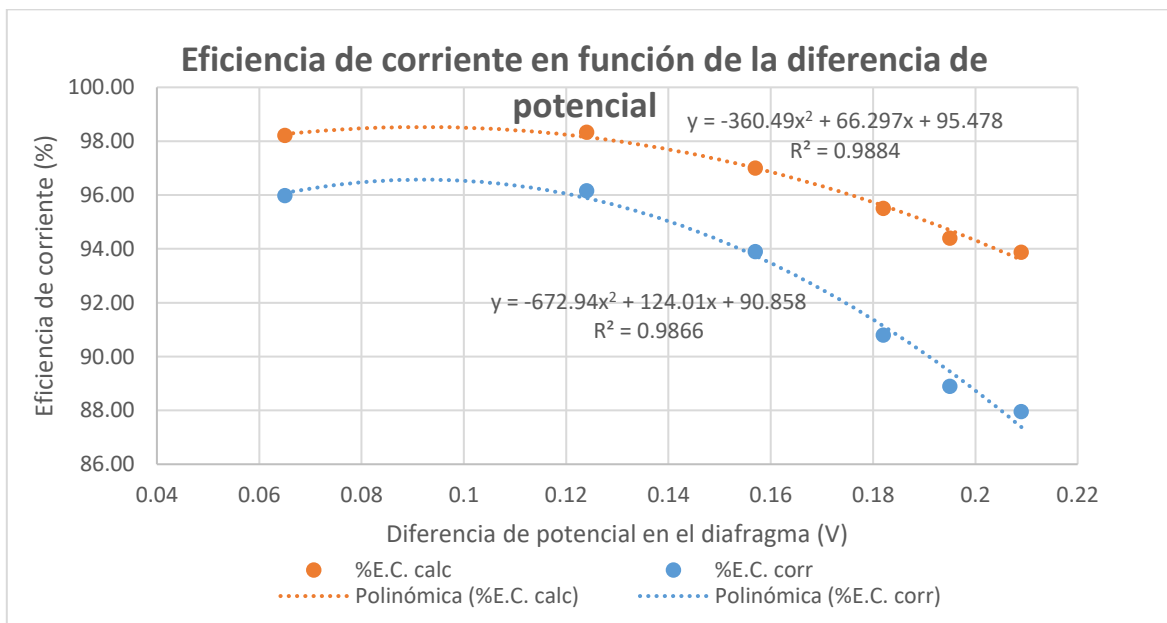
4.2 Cálculo de la eficiencia de corriente para la producción de cloro en función de la diferencia de potencial al agregar impurezas

Considerando que existe una relación directa entre la diferencia de potencial (DP) y el por ciento de eficiencia de corriente (%E.C.), y que ambas son dependientes del estrechamiento del poro por el efecto de la precipitación de las impurezas sobre el diafragma, se construyó la gráfica 10 y se obtuvo la correlación para el %E.C. en función de la DP,

$$\% E.C. calculada = -360.49 DP^2 + 66.297 DP + 95.478$$

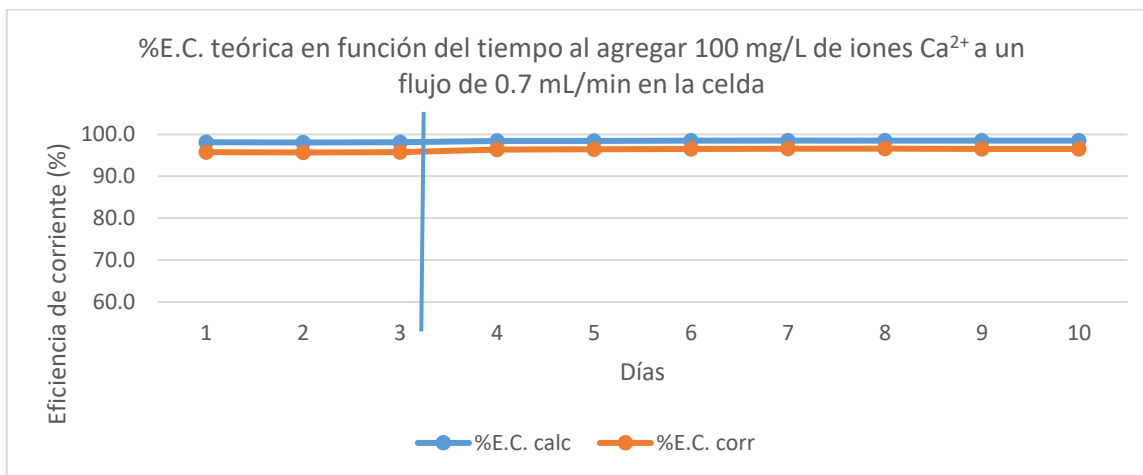
y el % E.C. corregida en función de la DP,

$$\% E.C. corregida = -672.94 DP^2 + 124.01 DP + 90.858$$

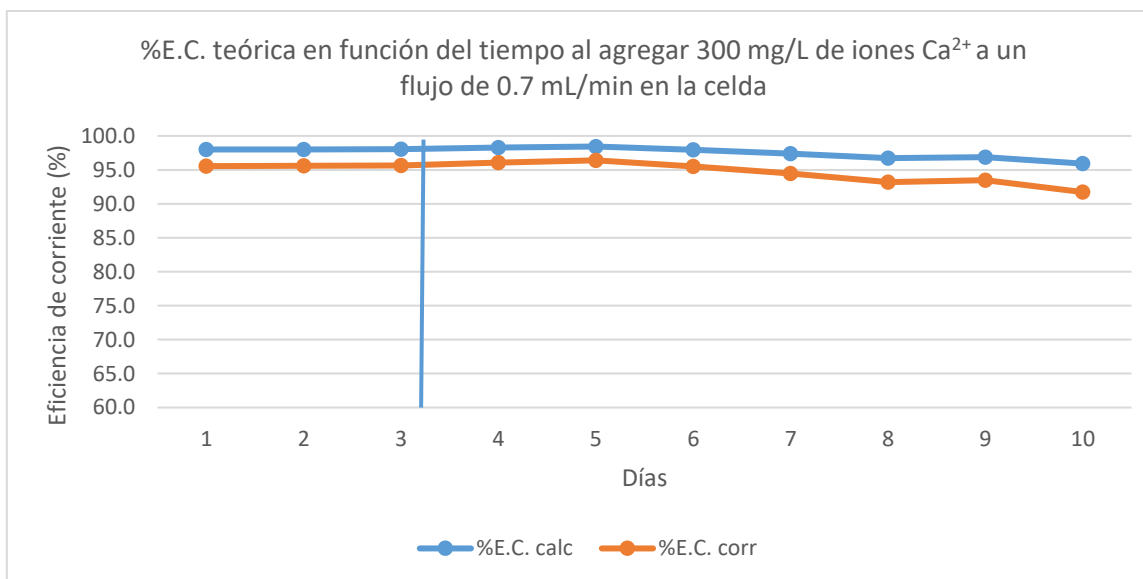


Gráfica 9. Eficiencia de corriente calculada (% E.C. calc) y eficiencia de corriente corregida (% E.C. corr) en función de la diferencia de potencial en el diafragma (V).

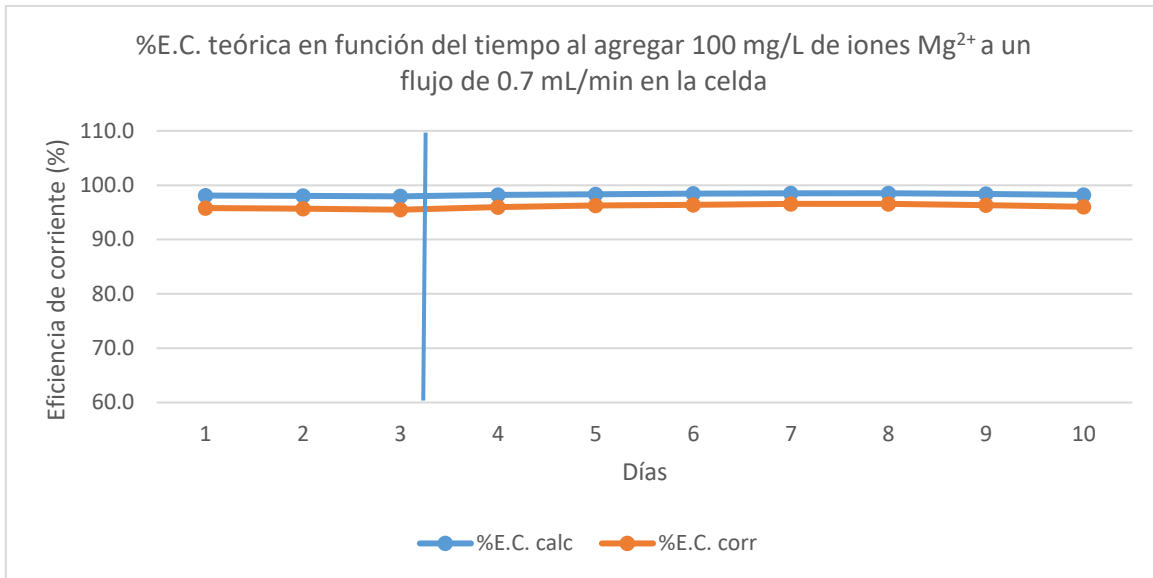
Utilizando ambas correlaciones, y a partir de los resultados obtenidos de diferencia de potencial (DP) en los diafragmas de asbesto agregando las impurezas de iones calcio, magnesio y níquel a 100 y 300 mg/L en salmuera de alta pureza, en las gráficas 10 a 15 se muestran los resultados. Podemos observar en dichas gráficas que para la concentración 100 y 300 mg/L, el mayor efecto lo presenta el Ni^{2+} , seguido de iones Mg^{2+} y por último iones Ca^{2+} .



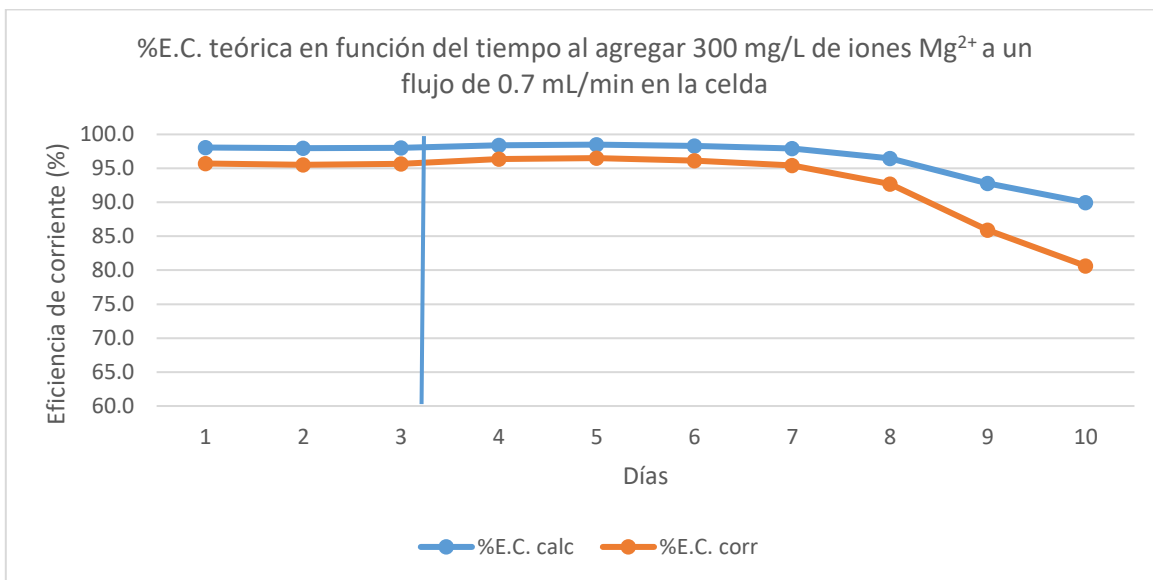
Gráfica 10. Eficiencia de corriente calculada (%E.C. calc) teórica y eficiencia de corriente corregida (%E.C. corr) teórica para 100 g/L de Ca^{2+} a 2.5 A (densidad de corriente de 15.62 A/m²).



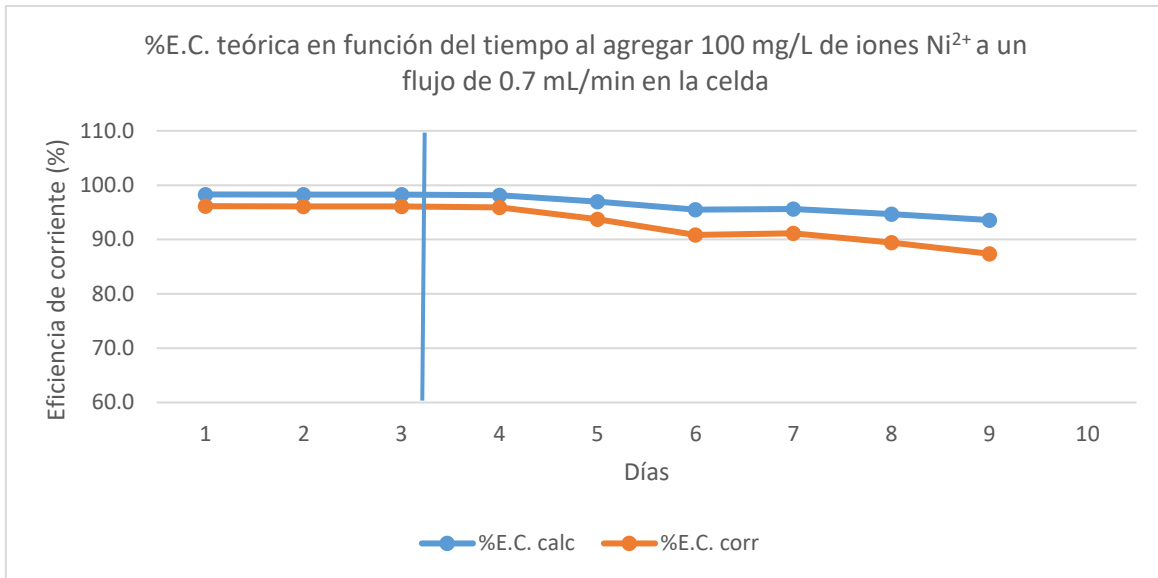
Gráfica 11. Eficiencia de corriente calculada (% E.C. calc) teórica y eficiencia de corriente corregida (% E.C. corr) teórica para 300 g/L de Ca^{2+} a 2.5 A (densidad de corriente de 15.62 A/m²).



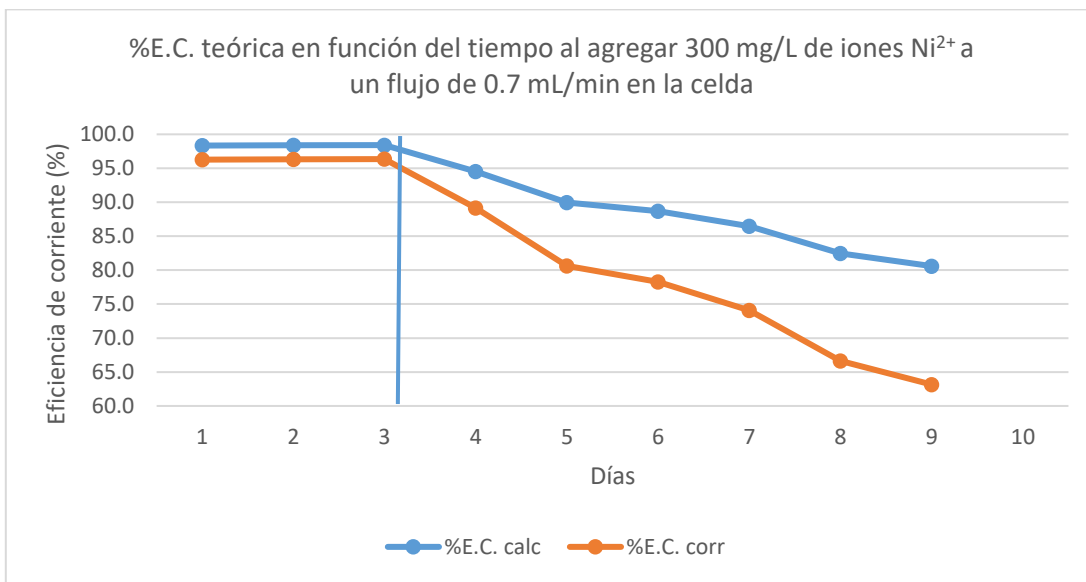
Gráfica 12. Eficiencia de corriente calculada (% E.C. calc) teórica y eficiencia de corriente corregida (% E.C. corr) teórica para 100 g/L de Mg^{2+} a 2.5 A (densidad de corriente de 15.62 A/m²).



Gráfica 13. Eficiencia de corriente calculada (% E.C. calc) teórica y eficiencia de corriente corregida (% E.C. corr) teórica para 300 g/L de Mg^{2+} a 2.5 A (densidad de corriente de 15.62 A/m²).



Gráfica 14. Eficiencia de corriente calculada (%E.C. calc) teórica y eficiencia de corriente corregida (%E.C. corr) teórica para 100 g/L de Ni²⁺ a 2.5 A (densidad de corriente de 15.62 A/m²).



Gráfica 15. Eficiencia de corriente calculada (%E.C. calc) teórica y eficiencia de corriente corregida (%E.C. corr) teórica para 300 g/L de Ni²⁺ a 2.5 A (densidad de corriente de 15.62 A/m²).

Al entrar el caudal de salmuera con hidróxidos de las tres impurezas Ca, Mg y Ni, al compartimiento anódico, cuyo pH es ácido, las impurezas se disocian (por neutralización del $\text{OH}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}$), en iones Ca^{2+} , Mg^{2+} y Ni^{2+} . Los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} , en presencia de los hidróxidos formados en el compartimiento catódico y que migran (atraídos por el campo electromagnético generado por el ánodo), a las

cercanías de la superficie del diafragma, forman hidróxido de calcio, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, e hidróxido de magnesio, $\text{Mg}(\text{OH})_2$. La imagen 46 ejemplifica las fuerzas de este proceso de retro-migración y el diafragma dentro y fuera del equilibrio. Éstos se depositan en los poros del diafragma reduciendo la permeabilidad del diafragma y el flujo de salmuera, sacando del equilibrio al sistema, aumentando la diferencia o caída de potencial eléctrico y disminuyendo la eficiencia de corriente del electrolizador por la formación de HClO por la reacción de los hidróxidos con el cloro. Una vez que el sistema alcance nuevamente el equilibrio, la eficiencia de corriente se mantendrá constante.

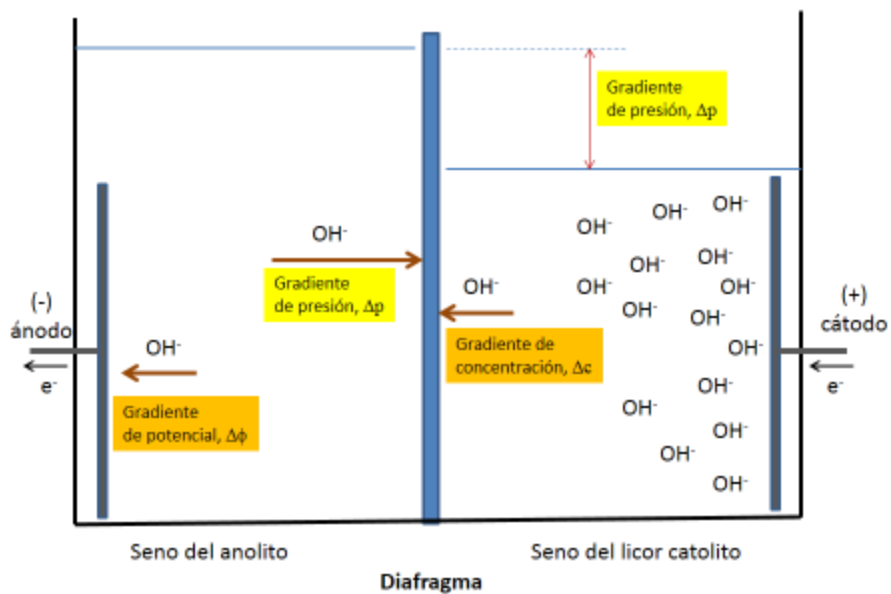
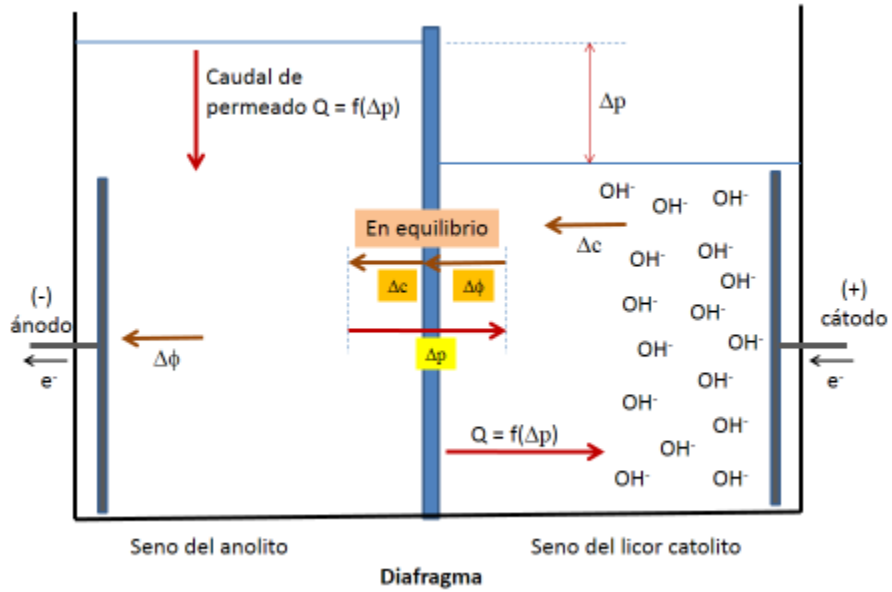
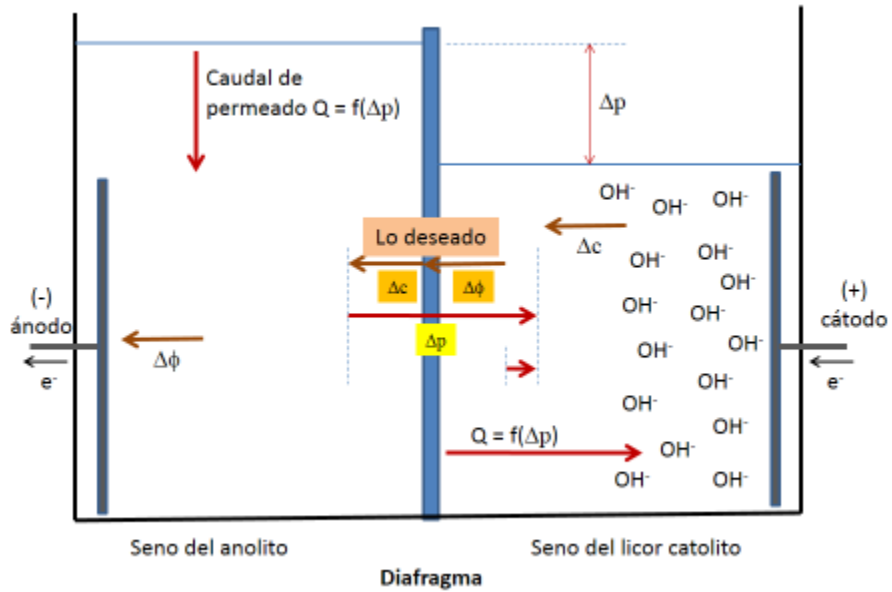


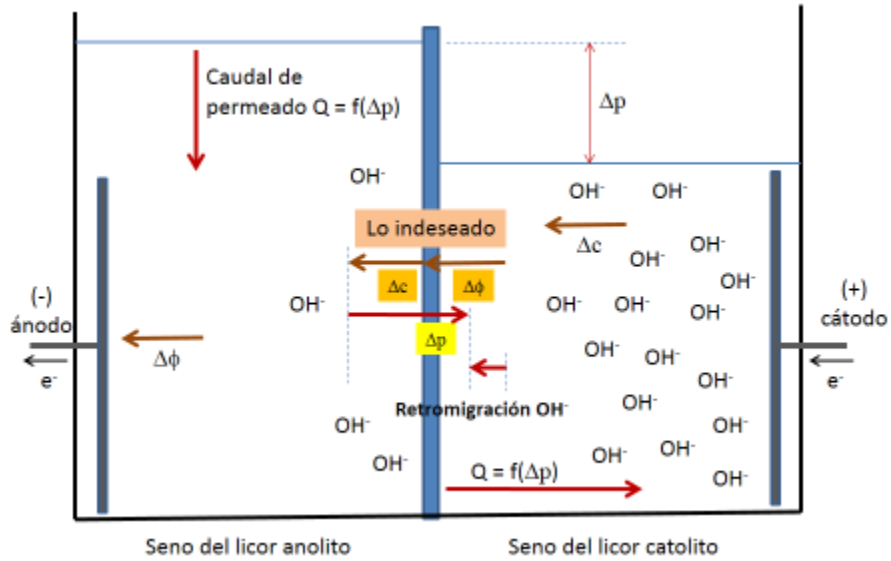
Imagen 46. Transferencia de masa de OH^- debido al gradiente de presión.



Sistema en equilibrio de fuerzas y el fenómeno de la retro-migración de los iones



Condiciones ideales para que no se presente retro-migración de hidroxilos



Condiciones de retro-migración de iones hidroxilo.

A partir de la evidencia mostrada en las experiencias realizadas, los iones Ni^{2+} que entran al compartimiento anódico se oxidan en el ánodo formando un polvo sólido de óxido de níquel (II), NiO , de color gris y un polvo sólido de óxido de níquel (III), Ni_2O_3 , de color negro. Estos sólidos, por convección, se incrustan en el diafragma tapando y cerrando sus poros disminuyendo el flujo. Esto permite que migren los hidróxidos hacia el ánodo, reaccionando con el cloro formado y disminuyendo la eficiencia de corriente y formando HClO . Una vez que el sistema alcance nuevamente el equilibrio, la eficiencia de corriente se mantendrá constante por debajo del valor obtenido anteriormente.

En el tratamiento de impurezas, si éstas están presentes en forma iónica, la bibliografía sobre el tema recomienda utilizar resinas de intercambio iónico con sistema de retro-lavado. Si las impurezas están presentes en la salmuera en forma de hidróxido de calcio, magnesio y níquel, se recomienda utilizar trampas de antracita que retienen hidróxidos y parcialmente algunas partículas sólidas, como los óxidos. Sin embargo, cuando se trata de una gran cantidad de partículas sólidas, como los óxidos, lo recomendable es la filtración en medios no granulares. Sin

embargo, se debe conocer el tamaño de la partícula de impureza para definir el tipo de material para la filtración.

Para determinar el tamaño de las partículas de NiO y Ni₂O₃ contenidas en la salmuera al interior del anolito, se construyó un sistema de filtración constituido de un embudo Büchner de 100 mm de diámetro; un matraz kitasato de 600 mL; tapones de hule; perforador de tapones; manguera de hule; filtros Millipore de membrana de 47 mm de diámetro de 1 y 5 micrómetros de tamaño de poro; membranas MF de ésteres mezclados de celulosa de 47 mm de diámetro, de 0.22, 0.45 y 0.65 micrómetros de tamaño de poro y sistema de vacío.

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 12. Para cada una de las tres impurezas estudiadas, se muestra la concentración de la impureza en la salmuera y el porcentaje de impureza que logra atravesar el filtro en función del tamaño de poro.

El análisis de concentración de impurezas en salmuera se realizó con un Espectrofotómetro de emisión atómica ICP-OES. Para el caso de la impureza Ca, como Ca(OH)₂, se obtuvo una retención de entre 11.1 % (para un filtro de 5 μm de poro) y 19.1 % (para un filtro de 0.22 μm de poro), menor al 20 %, lo que indica que el Ca(OH)₂ es parcialmente retenido y no se presenta en la salmuera como un sólido, sino como un coloide soluble en agua. Para el caso de la impureza Mg, como Mg(OH)₂, se observó una retención entre 69.2 % (para un filtro de 5 μm de poro) y 97.6 % (para un filtro de 0.22 μm de poro), lo que indica que el Mg(OH)₂ es un coloide o flóculo poco soluble en agua que es bien retenido en los filtros. Finalmente, para el caso de la impureza Ni, como Ni(OH)₂, NiO y Ni₂O₃, se observó una retención entre 90.79 % (para un filtro de 5 μm de poro) y 98.83 % (para un filtro de 0.22 μm de poro), lo que indica que el Ni(OH)₂ corresponde a un coloide o flóculo muy poco soluble en agua que es bien retenido en los filtros, y que NiO y Ni₂O₃ son partículas sólidas bien retenidas en los filtros. En particular para el Ni, es recomendable incorporar un filtro de membrana de 1 μm para el tratamiento de salmuera.

**Tabla 12. Salmuera con impurezas a la entrada de los filtros pulidores de antracita, filtrada por vacío con filtros (membrana MF de ésteres mezclados de celulosa de 1 y 5 μm ; filtro de membrana de 0.22, 0.45 y 0.65 μm).
Concentración y porcentaje de impurezas retenidos en el filtro**

FILTRO (μm)	Ca (ppm)	Ca (%) retenido	Mg (ppb)	Mg (%) retenido	Ni (ppb)	Ni (%) retenido
<i>SIN FILTRAR</i>	2.142	0	221	0	428	0
5	1.904	11.1	30.8	86.06	39.4	60.6
1	1.718	19.8	3.9	98.24	10.6	97.52
0.65	1.910	10.8	3.9	98.24	7.4	98.27
0.45	1.760	17.8	4.6	97.92	7.2	98.32
0.22	1.733	19.1	2.4	98.91	5	98.83

Capítulo V

Conclusiones y bibliografía

5.1 Conclusiones

En el presente proyecto de diseño, construcción y operación de una celda electrolítica para la producción de cloro-sosa, a partir de los resultados obtenidos, se determinaron a las siguientes conclusiones:

- La temperatura y el pH son factores que determinan que la eficiencia de corriente sea óptima. Dado lo mencionado, la temperatura presente en el anolito debe ser 90 ± 2 °C y un pH de 2, con el propósito de que la especie clorato no se produzca.
- Los resultados obtenidos de la construcción de la celda piloto, confirman que la concentración de NaOH depende de la migración de los iones hidroxilo hacia el compartimiento anódico de la celda, formando la especie de HClO.
- Claramente la formación de HClO es responsable por la caída en la eficiencia de corriente en el proceso de diafragma, además de la geometría de la celda, la porosidad óptima del diafragma y los materiales usados para realizar la electrólisis, son parámetros a considerar en la eficiencia de corriente de la celda.
- Los parámetros principales durante la operación del diafragma fueron cuantificados y relacionados con la fisicoquímica y caracterización del diafragma, los efectos principales como la eficiencia de corriente y concentración de sosa, son relacionados empíricamente con el número de McMullin y la permeabilidad del diafragma.
- El desempeño del diafragma está relacionado con la transferencia de masa de la especie OH^- desde el catolito hacia el anolito. El fenómeno de transferencia de masa a través del diafragma está gobernado por el flux de migración y difusión.
- Los contaminantes de Ca^{2+} demostraron no tener un efecto tan perjudicial en la eficiencia de corriente, por otra parte, los iones Mg^{2+} y Ni^{2+} reportaron lo contrario, debido al tamaño y solubilidad de las sales, afectaron la

integridad del diafragma, actuando como resistencias para la permeabilidad de iones y carga eléctrica.

- El tema de la eficiencia energética hace mucho énfasis debido a la alta demanda de corriente en los procesos industriales, por ende, una elevación en el costo de producción, factores que afectan la situación financiera de las compañías relacionadas a estas tecnologías.

5.2 Bibliografía

BLANCHE W., Production of NaCl concentrated brine from seawater for chlor-alkali membrane electrolysis: exploitation of saturated super purified seawater in a chlor-alkali micro pilot cell. Unidad de investigación en electrólisis, SOLVAY Italia Rosignano, 2007.

Cloro de Tehuantepec, S.A. de C.V. (1980). Manual de operación de la planta de Sosa. Coatzacoalcos: Mexichem.

[EUROCHLOR, 2005] EUROCHLOR, Information resource, Chlorine plants January 2005. <http://www.eurochlor.org/plants>

F. Hine, M. Yasuda and K. Fujita (1981) Effects of the Brine Impurities on the cell performance of the diaphragm- Type Chlor- Alkali cell. Journal of the Electrochemical Society, 128, 2314-2321.

M. Wright, (2007). An introduction to aqueous electrolyte solutions. England: Wiley.

Schroeder, W. C, Gabriel, (Sept de 1935). Solubility Equilibria of Sodium Sulfate at Temperatures of 150 to 350° I. Effect of Sodium Hydroxide and Sodium Chloride. J. Am. Chem. Soc., 9 (57) 1539-1546.

T. O'Brien, F. Hine (2005) Handbook of Chlor-Alkali Technology Volume I: Fundamentals Springer.

T. O'Brien, F. Hine (2005) Handbook of Chlor-Alkali Technology Volume III: Brine Treatment and Cell Operation Springer.

T. O'Brien, F. Hine (2005) Handbook of Chlor-Alkali Technology Volume IV: Chemistry and Electrochemistry of the Chlor- alkali Process Springer.

Zemaitis Jr., J. F, Clark, D. M. Rafal, M. Scrivner, (1986). Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics. (AIChE, Ed.) N.Y DIPPR.