

Universidad Nacional Autónoma de México

CLORATO DE POTASIO

EXPERIENCIAS DE FABRICACION

ELECTROQUIMICA

T E S I S

OSCAR JORGE CUARTERO C.

1951



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.

*A mis Padres y
a mi Esposa.*

*Al Ing. Domingo M. López,
con mi profundo agradecimiento.*

CLORATO DE POTASIO, EXPERIENCIAS
DE FABRICACION ELECTROQUIMICA.

I.- ANTECEDENTES DE JUSTIFICACION.

- a).- Mercado Interior.- Producción Nacional.- Importación.
- b).- Materia Prima.- Existencia.
- c).- Procesos de Fabricación: Químico y Electroquímico.

II.- TEORIA DEL PROCESO.- PLANTEO Y CONTROL DE LAS EXPERIENCIAS.

- d).- Reacciones de Formación.
- e).- Condiciones Determinantes de Formación.
- f).- Especificaciones del Producto.
- g).- Equipo usado en las Experiencias.
- h).- Planteo y Control de las Experiencias.
- i).- Métodos Analíticos.

III.- EXPERIENCIAS.

- j).- Recolección de datos.
- k).- Tablas de condensación de datos y observaciones.

IV.- CONCLUSIONES.

Oscar Jorge Cuartero G.

I.- ANTECEDENTES DE JUSTIFICACION.

a).- Mercado Interior. Producción Nacional. Importación.

El mercado existente en nuestro país para el Clorato de Potasio es de consideración; máxima, si se tiene en cuenta que la producción nacional de este compuesto es muy reducida y aún en la actualidad -- puede considerarse como insignificante en comparación con el volumen de importación.

Datos recogidos en el Departamento de Estadística revelan las cantidades de clorato empleado en las fábricas que se dedican a la producción de cerillos y fósforos, así como los precios respectivos -- considerados. A continuación se escribe los datos correspondientes, a desde el año de 1947 a 1950.

Año.	Kilos empleados.	Precio total considerado.
1947	369 155.00	\$ 726 548.00
1948	390 672.00	\$ 822 347.00
1949	385 363.00	\$ 1 038 899.00
1950	370 090.00	\$ 1 117 411.00

De donde se pueden calcular las variaciones del precio unitario para el clorato, que resultan para cada año:

De \$ 1.96 para 1947

De \$ 2.10 para 1948

De \$ 2.69 para 1949

De \$ 3.01 para 1950.

De este clorato consumido y en general, del clorato total que absorbe nuestro país (por importación y fabricación interior) no fué posible encontrar datos acerca de la cantidad producida dentro de México.

Se sabe extraoficialmente que por lo menos en el Estado de México hay dos o tres fábricas que se dedican a producir clorato de potasio -- por procedimientos electroquímicos. Se desconoce, repetimos, su volumen de producción. Además es desconsolador no haber encontrado ningún dato oficial sobre importaciones de este compuesto.

Gracias a la Cámara Nacional de la Industria de Transformación se

puede dar un dato de importación referente al año de 1950 cuando entraron al país 1,190,446 kilos con un valor neto de importación de \$ 2 222 296.50 o sea que el precio del kilo de clorato de potasio (sin pagar aduanas, comisiones, transportes, etc., etc.) alcanzaba el precio de \$ 1.86

El clorato aumenta su precio considerablemente al menudeo, que es generalmente como se vende en el mercado interior, el grado de que alcanzaba para ese año de 1950, el precio de \$ 3,500.00 a \$ 3,750.00 la tonelada.

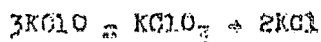
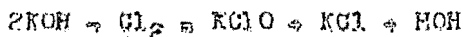
b).- "Materia prima.- Existencia.

Todo el cloruro de potasio que hay en nuestro país es de importación. No se tienen datos de que exista en estado natural en nuestro Territorio. Según datos de los importadores, las importaciones en el año de 1950 llegaron aproximadamente a 2000 toneladas con un precio total de \$ 453 872.50 lo que deja un precio unitario de \$ 0.22 kilo.

Según datos proporcionados por la Cámara Nacional de la Industria de Transformación se sabe que el precio de importación fluctúa entre \$ 400.00 y \$ 425.00 tonelada puesta en la Frontera. Se debe cargar a este precio transportes, comisiones, etc., etc. lo que deja a un precio de \$ 500.00 la tonelada, precio que es aproximadamente como se cotiza en el mercado doméstico.

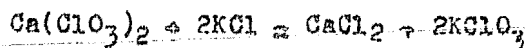
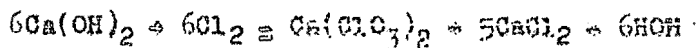
c).- Procesos de Fabricación.- Químico y Electroquímico.

Fue Liebig (1828 - 1871) quien estableció las bases para la formación química del Clorato de Potasio. Las operaciones establecidas con anterioridad a este investigador, las representan las reacciones siguientes:



La primera reacción se verifica a temperaturas inferiores a 20°C. La segunda reacción a temperaturas arriba de 30°C. Se observa desde luego que según las ecuaciones este método deja 2/3 partes del potasio como Cloruro de Potasio sin transformar.

La modificación debida a Liebig consistió en obtener primero Clorato Cálsico y tratar en seguida éste con cloruro de potasio para formar el clorato de potasio. De este modo se aprovecha teóricamente todo el potasio, según la reacción:



El procedimiento electroquímico de fabricación de clorato a partir del cloruro fue observado originalmente por Estadión en 1816.

En 1861 Charles Watt obtuvo la primera patente sobre "la descomposición de la sal y otras sustancias y separación de sus componentes mediante la corriente eléctrica" describiendo, en la tercera parte de su patente la formación del clorato.

Debido al escaso desarrollo industrial de producción de electricidad en aquella época, hizo que este método se olvidara. Hasta después del descubrimiento de las leyes fundamentales teóricas (Ley de Faraday-etc) y de disponer de un manantial barato de electricidad con la máquina dinamo, no se dirigió la atención de la industria a los procesos electroquímicos.

La tendencia a reunir en un proceso único la fabricación del clorato alcalino, formado hasta entonces como un producto secundario llevó a la electrólisis, que en efecto cumplía dicho fin.

Por su rendimiento, escasa solubilidad y poder de cristalización adquirió preponderante importancia el clorato de potasio que es también el más fácil de obtenerse puro.

Sin embargo, el proceso químico no se ha abandonado por completo. En nuestro país por ejemplo, lo fabricaba hace poco tiempo Productos Químicos Mexicanos. La justificación industrial para emplear el proceso químico debe buscarse en consideraciones económicas principalmente. A continuación se expresan algunos de los factores económicos determinantes:

1.- La posibilidad de emplear gas cloro a bajo precio por ser un producto secundario en fabricaciones tales como la de la sosa electrolítica.

2.- La posibilidad de obtener cal y cloruro de potasio a precios bajos.

3.- El costo elevado de la energía eléctrica en el lugar de la instalación, lo que haría incooperable el procedimiento electroquímico.

II.- TEORIA DEL PROCESO.- PLANTEO Y CONTROL DE LAS EXPERIENCIAS.

a).- Reacciones de Formación.

Teoría General.- En la electrólisis de soluciones formadas por cloruros alcalinos con el fin de producir clorato, debe considerarse que la obtención de este producto se logra mediante una serie de reacciones complejas que dependen de varios factores, entre los que figuran: la temperatura, la acidez, agentes adicionales, potencial anódico y catódico, sobre voltajes, concentración del electrolito y otros más de relativamente menor importancia.

Cuando se disuelve cloruro de potasio en agua, la disociación de la sal libera a los iones K^+ y Cl^- junto con los iones H^+ y OH^- que

contiene el agua. Si se hace pasar corriente eléctrica mediante electrodos apropiados (inatacables) sumergidos en el electrolito, los iones Cl^- se descargan en el Anodo y los iones H^+ en el Cátodo. Estas reacciones pueden representarse como sigue:

ANODO

CATODO



Por otra parte los iones K^+ y OH^- reaccionan entre sí, formando hidróxido según:



Antes de continuar la secuela de formación del clorato, es pertinente aclarar o justificar mejor dicho, el porqué del desprendimiento en el cátodo del ión H^+ y la liberación en el ánodo del ión Cl^- preferentemente, a los otros iones existentes en la solución.

Se sabe que cuando tiene lugar una electrólisis de un electrolito cualquiera disuelto en agua, ni el potencial de descarga de los iones de aquel es mayor que el que exige la descarga de los iones H^+ y OH^- que existen siempre en el agua, éstos se descargan con preferencia. Lo que explica el desprendimiento del ión H^+ en el cátodo preferentemente, a la reducción de los iones K^+ (Potencial de descarga del ión $\text{H}^+ = 0.000$ volts, potencial de descarga del ión $\text{K}^+ = 2.925$ volts (ambos a 25°C y con relación al electrodo de hidrógeno).

La contradicción aparente en el hecho de que el ión Cl^- sea liberado preferentemente al ión OH^- en el ánodo, se explica de la manera siguiente:

Potencial electrodródico del cloro a 25°C	+ 1.36 volts.
Sobrevoltaje del cloro en el grafito,	
a una densidad de corriente de 10 Amp/dm^2	0.25 volts.
Potencial necesario, Total.	1.61 volts.

Potencial electrodródico del ión OH^- a 25°C	+ 0.82 volts.
Sobrevoltaje del O_2 a 25°C en el grafito,	
a una densidad de corriente de 10 Amp/dm^2	+ 1.00 volts.
Potencial necesario, Total	1.82 volts.

Siendo pues el potencial de descarga para el OH^- más elevado que el requerido por el ión Cl^- éste se desprenderá, preferentemente. En el transcurso de la electrólisis y sobre todo al principio se tiene desprendimiento de O_2 , según la ecuación:

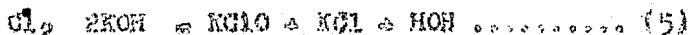


La reacción expresada, posee un valor bajo a bajas temperaturas.

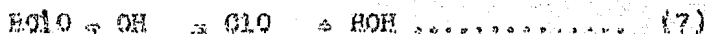
En este procedimiento electrolítico, debe procurarse disminuir - o impedir en lo posible, dicha reacción.

Explicada el desarrollo inicial de la electrólisis, se continuará con las reacciones que forman el clorato.

Gracias a los cuidadosos trabajos que al respecto Forster y sus discípulos llevaron a cabo, se sabe que si electrolizar una solución - neutra de un cloruro alcalino; los productos primarios como anteriormente se dijo son Cloro y Alkali y que por la gran actividad del Cloro, éste reacciona con los álcalis en gran escala y además con los oxihidrilos - libres del agua (en poca proporción) como lo representan las reacciones siguientes:



Si se tiene en consideración que una de los productos resultantes de la reacción (6) es un ácido, y si hay presentes suficientes iones OH tendrá lugar una nueva reacción en pequeña cantidad también que producirá iones ClO.

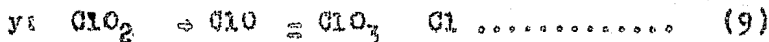
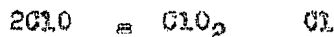


Ahora bien, de tal solución la formación de Clorato es posible - que tenga lugar de dos maneras:

QUIMICAMENTE mediante la reacción del ácido hipocloroso libre y - el hipoclorito formado, según la ecuación:



ELECTROQUIMICAMENTE a través de la descarga de los iones ClO de la manera siguiente:



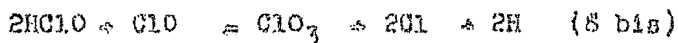
A la temperatura ambiente y bajo las condiciones consideradas, - la reacción (8) es muy lenta y la (9) suministra una eficiencia de - corriente máxima de solo 66%, junto con una solución que contiene mu - cho cloro.

Siendo estas reacciones fundamentales en la producción de Clorato se debe estudiar como pueden modificarse para que rindan resultados co - merciales satisfactorios.

Si la electrólisis anteriormente descrita se verifica en un elec - trolito conteniendo un poco de ácido mineral libre, el proceso presenta

las siguientes modificaciones importantes:

Primamente y debido al ácido mineral libre agregado, la concentración de ácido hipocloroso es grandemente aumentada ($\text{HCl} + \text{KClO} \rightarrow \text{KCl} + \text{HClO}$) y por consiguiente la velocidad de la reacción (8) también. Si escribimos esta reacción (8) nuevamente, en su forma iónica se tendrá:



Los iones H liberados darán más ácido hipocloroso y el proceso continuará, formándose el electrolito en todas partes. Esta reacción no es muy rápida a temperatura ambiente; pero se aumenta enormemente si se efectúa a 70°C o más. (El aumento se refiere a la velocidad de la reacción).

Muller y Koppe estatuyeron lógicamente que mientras más grande sea la proporción de clorato formada de acuerdo con la reacción (8) en comparación con la formada mediante la reacción (9) la eficiencia de corriente resultante es más grande. El resultado ideal, será la desaparición de los iones ClO presentes de acuerdo con la reacción (8 bis) para que la producción de clorato se verifique exclusivamente mediante las reacciones consecutivas (5), (6) y (8).

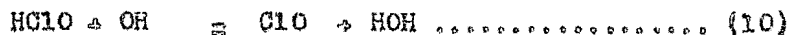
Generalmente se ve que en la fabricación electroquímica del clorato deberá procurarse una gran posibilidad de reacción entre el gas cloro producido y la solución en la celda. Hermeticidad de la celda, temperaturas bajas y otras precauciones, favorecen la reacción del cloro con los iones OH del álcali y del agua.

Este proceso "ácido" de la formación del clorato es el usualmente empleado en la industria, proceso que se le conoce también con la designación de "moderno"; indicando así su posterior descubrimiento y empleo, o los procesos estudiados y posteriormente abandonados, "neutro" y "alcalino".

No se cree necesario explicar en detalle estos procedimientos originalmente concebidos, salvo para tener en cuenta los posibles resultados y eficiencias en caso de trabajar la electrólisis en medios neutro o alcalino.

En el proceso neutro tendríamos como resultado de la electrólisis clorato, con una eficiencia de solo 25% debida a la baja concentración del ácido hipocloroso en la solución.

En cuanto al proceso alcalino cuyo representante principal fué la celda "Oetzel", proceso ya abandonado como se dijo anteriormente, presenta las características siguientes; carácter simple, eficiencia electroquímica baja, (66%). La electrólisis en estas circunstancias, presenta al iniciarse, un aumento en la formación de los iones ClO, particularmente en el ánodo por la presencia del HClO:



Esto se traduce en una descarga cada vez más fuerte de los iones --

ClO producidos con el consecuente aumento del clorato formado; hasta un punto a partir del cual, reducida, la ya de por sí baja concentración de KClO , se presenta, una descarga abundante y directa del ión OH dando oxígeno, único elemento presente al final de una electrólisis de cloruro alcalino llevada en condiciones alcalinas.

Volviendo al proceso ácido o moderno se considerarán a continuación, varias condiciones importantes para el buen rendimiento de la electrólisis.

En los trabajos ejecutados por Foerster, este científico empleó cloruro de calcio para impedir la reducción catódica del clorato formado y más tarde y con el mismo objeto, se introdujo el uso de cromato de potasio.

El cromato actúa siendo reducido a óxido de cromo y quedando en forma de película muy delgada, colocada cubriendo al cátodo. Más tarde, se prefirió el uso del bicromato dado que en solución muy ácida o muy alcalina el óxido de cromo se disuelve perdiéndose así su poder protector. El bicromato se transforma en cromato, pero una adición de ácido clorhídrico favorece su regeneración a bicromato nuevamente siendo su acción protectora muy eficaz.

Si pues la reducción catódica pudiera ser evitada completamente con la adición de cromatos y la descarga de los iones ClO pudiera impedirse entonces se tendría la posibilidad de alcanzar un 100% de eficiencia de corriente.

Conviene transcribir aquí los resultados experimentales obtenidos por Muller y Kopper acerca de otro factor de consideración por lo que respecta a rendimiento.

La experiencia de estos investigadores fueron hechas con electrolitos conteniendo 20% de cloruro de sodio 0.2% de bicromato de potasio y cantidades pequeñas diferentes de ácido clorhídrico agregadas para producir ácido hipocloroso en concentraciones varias. La electrólisis fué llevada a cabo a 10-12°C de temperatura usando electrodos de platino pulido y una densidad de corriente de 0.0435 Amperes por cm^2 . Las tablas siguientes dan los valores de las concentraciones y eficiencias de corriente respectivas, en estado estacionario.

Volumen de solución y concentración de corriente.	Gramos de oxígeno activo		Porcentaje de ef. de corr.
	como HClO	como NaClO .	
60 cc.: 0.008 Amp/cc.	0.044	0.497	68.8
	0.174	0.394	83.4
	0.112	0.356	87.0
	0.088	0.036	92.4
	0.045	0.406	84.5
	0.104	0.194	93.2
360 cc.: 0.0014 Amp/cc.	0.120	0.091	93.6
	0.168	0.080	92.2

Está claro que para una concentración dada de ácido hipocloroso - la concentración de corriente más baja corresponde a una concentración de hipoclorito más baja también y a una eficiencia de corriente alta.

En la práctica la importancia de este factor es asegurar rendimientos altos.

II.- TEORIA DEL PROCESO.- PLANTEO Y CONTROL DE LAS EXPERIENCIAS.

e).- Condiciones determinantes de Formación.

1.- SALMUERA. - Al tratar de las reacciones de formación necesarias para obtener clorato de potasio se observa que la sustancia que de manera principal interviene en ellas, es naturalmente la materia prima de este procedimiento, o sea el cloruro de potasio. Necesariamente la salmuera formada con esta sal, deberá analizar un alto grado de pureza antes de introducirla en la celda de electrólisis. De manera especial se cuidará de purificar a esta salmuera de su contenido en sales de Hierro, Calcio (en pequeñas cantidades es provechosa su presencia), y Magnesio, así como del radical SO_4 . Esto, porque de existir calcio y magnesio en la solución del electrolito se depositarían sobre el cátodo en forma de óxidos, formando una película que elevará consecuentemente su potencial de descarga, o voltaje de la celda; inconveniente, que debe impedirse siempre si se quiere obtener una buena eficiencia de energía. En cuanto a la presencia del radical SO_4 en la solución por electrolizar, sería inconveniente por la liberación de oxígeno en el ánodo.

La salmuera utilizada será una solución saturada (290 gr/lit) a la temperatura ambiente, toda vez que esa condición proporcionará las ventajas siguientes:

A.- EL ATAQUE SOBRE EL ÁNODO DISMINUIRÁ, AL AUMENTAR LA CONCENTRACION DEL ELECTROLITO.

Realmente con respecto al ataque que sufre el ánodo, se debe expresar que esta destrucción tiene un valor muy bajo, casi insignificante, por lo que respecta al ion Cl . Contrariamente, el valor de la destrucción anódica debida a la liberación del ion OH es elevado cuando el material que forma este electrodo es el Grafito.

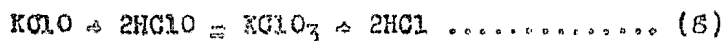
Aclarado esto, claramente se ve la conveniencia de usar una solución saturada pues a una alta concentración de la solución por electrolizar corresponderá una alta concentración de los iones Cl aumentándose así la posibilidad de que este ion se descargue preferentemente al ion OH .

A igual conclusión que la acabada de asentar, llegaron en sus experiencias electroquímicas, A. L. Pitman, James Mc Laren, F. H. Davis colaborando con P. H. Groggins de la División de Investigaciones del Departamento de Agricultura, en Washington. (Citadas en la Revista Chemical and Metallurgical Engineering de Dic. de 1936).

B.- LA CONDUCTIVIDAD ESPECIFICA DEL ELECTROLITO CRECE - AL AUMENTAR LA CONCENTRACION DEL MISMO.

Los trabajos de Kohlrausch al respecto así lo determinan. Los diversos factores que condicionan la conductividad de un electrolito son: La naturaleza misma del electrolito, la naturaleza del disolvente, la concentración y la temperatura. El efecto general que produce en los electrolitos el incremento de la concentración es el de un incremento correspondiente en su conductividad hasta un máximo y luego un decrecimiento. Al respecto se aconseja ver las curvas correspondientes a varios electrolitos en la pág. 28 de la Applied Electrochemistry de Allmand and Ellingham.

2.- TEMPERATURA. Ya se ha dicho anteriormente que una elevación de temperatura en la solución por electrolizar es conveniente, por favorecer la producción química del clorato de potasio según la reacción:



Además esta elevación en la temperatura causará un aumento en la conductividad específica del electrolito (relación matemática de la conductividad y la temperatura: $K_t = K_{18} \cdot 1 + b(t - 18)$) y una disminución de los potenciales de descarga en cantidades significativas.

No se puede sin embargo elevar desproporcionadamente la temperatura en el procedimiento, porque la destrucción del grafito es muy rápida a temperaturas elevadas y porque además en estas condiciones se disminuye el sobrevoltaje, del ion OH⁻ y se disminuye igualmente la solubilidad del cloro, inconvenientes de consideración.

Gibbs da el valor de 37°C como el más alto valor permitido para trabajar con ánodos de grafito. Muchas experiencias por diversos investigadores se han llevado a temperaturas de 40°C a 50°C y otros la han elevado hasta 70 y 90°C. Técnicamente sin embargo se trabaja alrededor de 32 a 37°C y para el efecto, casi todas las celdas empleadas para esta fabricación, poseen un sistema de enfriamiento artificial, ya que el calor desprendido en la electrolisis supera a estas últimas temperaturas consideradas como convenientes.

3.- ACIDEZ. Esta importantísima consideración de vital importancia en la trayectoria y desarrollo de la formación química del clorato de potasio, necesita ser cuidadosamente controlada durante la electrolisis. La presencia de ácido mineral en la solución del electrolito favorece la formación de ácido hipocloroso necesario en la reacción química de formación del clorato (6). Por otra parte esta adición de iones H⁺ permite la continua liberación catódica de los mismos, impidiendo de esta manera, la formación de una solución alcalina por la preponderancia de los iones OH⁻.

Respecto a la cantidad de ácido mineral que debe agregarse para alcanzar los fines propuestos, varios experimentadores han dado valores promedios de 1.20 gr/lit. indicando que no lleguen a ser menores de 1.05 gr/lit. En términos de normalidad que es como realmente expresan estos valores, corresponderían, en el caso óptimo a 0.05 N y al caso límite inferior a 0.03N.

P. H. Groggins a quien ya se ha mencionado anteriormente, da como valores en sus experiencias los de 1.2 a 1.4 gr/lit. de ácido.

El ácido hipocloroso necesario es mejor producido por la adición - regulada de ácido clorhídrico a los líquidos durante la electrólisis, generalmente y justamente antes de que entren a las celdas. Debe agregarse continuamente en pequeñas cantidades ya que es inevitable la pérdida de cierta cantidad de cloro y vapor de ácido hipocloroso.

4.- ELECTRODOS.— En la aceptación de la clase de electrodos por utilizar en la formación electroquímica de un cuerpo cualquiera, existen varias condiciones o características que estos electrodos deben cumplir, - ya sea que se empleen, como electrodos positivos o como electrodos negativos.

Las características por cumplir son las siguientes; entre las más importantes que puedan mencionarse:

- a).— Insolubilidad en el electrolito o inatacabilidad por los productos de la electrólisis.
- b).— Baja resistencia al paso de la corriente.
- c).— Fácil construcción mecánica.
- d).— Bajo potencial de descarga con respecto a las sustancias que se desean liberar.
- e).— Alto sobrevoltaje con respecto a las sustancias que no conviene se liberen.

ELECTRODOS POSITIVO O ANODO.— En la literatura moderna, en la parte relativa a APLICACIONES PRÁCTICAS, con respecto a la formación de clorato, se cita al grafito como material más conveniente para usarse en la construcción del ánodo. Por otra parte en las secciones referentes a TEORÍA DE INVESTIGACIÓN, se cita como material usado en la formación del electrodo positivo al platino en sus varias formas de empleo (pulido, - grey, platinizado, etc, etc.) Igualmente se le cita como el material anódico en la descripción de varias celdas electrolíticas.

En la actualidad el platino ha sido substituido ventajosamente por el grafito, principalmente, porque el primero de los materiales citados da un elevado costo inicial de instalación y además, porque el progreso en la fabricación del grafito, permitió se le proporcionaran a este material características eficientes en alto grado, para usarlo ventajosamente como electrodo, en la electrólisis de los cloruros alcalinos.

En la "Industrial Electrochemistry" de Mantell, el autor presenta un cuadro titulado "Condiciones favorables para la electrólisis de sales" en el que refiriéndose a los electrodos cita como material preferentemente recomendable al grafito, señalando en seguida, las condiciones que este material anódico debiera cumplir:

Máxima densidad, Homogeneidad, Porosidad mínima, (condición muy importante) alta resistencia mecánica. (Fácilidad de "aguinación") Resistencia a la desintegración y a la oxidación, buena conductibilidad.

En general el grafito cumple con esas condiciones en grado aceptable y así Perry en su Chemical Engineering Hand-Book en la Tabla refe-

rente a Materiales de Construcción. Sección Electroquímica, cita únicamente al Grafito como material andóxico en la fabricación del cloro y - construcción de las celdas para clorato, invistiéndolo de las características siguientes:

- 1.- Material ligeramente atacado por el cloro.
- 2.- Larga duración si se le impregna con sales de cobalto, aceite de linaza o resinas sintéticas, etc, etc.
- 3.- Fácil maquinación.

Además podemos dar una última y significativa condición que coloca al grafito en un nivel de aceptación más elevado que al platino y - que es la referente a eficiencia de energía. Al respecto Allmand, en el apéndice V de su Applied Electrochemistry, da los valores siguientes sobre KWH por Kg. de clorato de potasio.

Con platino 6.4 KWH/kg.
Con grafito 5.4 KWH/kg.

Para finalizar estas consideraciones respecto al material por utilizar, es crees conveniente hacer mención, de que el material de grafito que más conviene usarse en este tipo de electrolito, es el de la marca-Acheson, fabricado por la Acheson Grafito Corporation de Estados Unidos ya que su construcción proporciona a dicho material una alta calidad - y lo producen en varias formas y tamaños que lo hacen ventajosamente - utilizable.

Solamente a manera de complemento se citará además del C y el Pt - al Fe_3O_4 (magnetita)

Electrodos negativo o cátodo.- El material universalmente usado - en la electrólisis de cloruros alcalinos en solución acuosa, como electrodos negativo, es el fierro, pues además de cumplir con las condiciones que los acreditan como un material eficiente para ser empleado, posee un valor monetario muy bajo.

Entre las condiciones favorables con que este material cumple, es tan la de un valor mínimo en el voltaje y sobrevoltaje para el hidrógeno, en comparación con otros materiales.

Como el nuevo proceso de fabricación aceptado industrialmente, es el proceso ácido, habría posibilidades de destrucción del fierro por el ion H^+ ; pero esto se impide en cierto grado con la adición de los agentes protectores.

DISTANCIA ENTRE LOS ELECTRODOS.- Una consideración importante referente a los electrodos, es la distancia más conveniente que deben guardar, para una alta eficiencia de la electrólisis.

Al respecto recordemos que un electrolito es un conductor eléctrico y por lo tanto sujeto a la ley de la resistencia que todos los conductores presentan al paso de la corriente eléctrica, relación que expresa por la ecuación siguiente:

$$R = r \frac{l}{s} \dots\dots\dots (10) \text{ donde:}$$

R = Resistencia total del conductor.

r = Resistencia específica del conductor.

l = Longitud del conductor.

S = Sección transversal.

Esta relación claramente expresa que de aumentar el valor de l aumentará el valor de R . Si el valor de l disminuye, disminuirá correspondientemente el de R .

Ahora bien, en cualquier electrólisis de que se trate, conviene que la conductividad (G) del electrolito tenga el valor más alto posible y como esta propiedad, es inversamente proporcional a la resistencia se debe disminuir lo más posible el valor de R . De acuerdo con la relación ya mencionada anteriormente necesitamos disminuir el valor de l (distancia entre los electrodos) lo más posible, disminución que está limitada por aquella distancia en la cual hay posibilidad de que se cedan cortos circuitos, inconvenientes de consideración en cualquier operación eléctrica.

Nuevamente recurrimos a los valores que diferentes experimentadores proporcionan con respecto a esta característica y así tenemos quedados como dimensiones aconsejables del espacio entre los electrodos, al de una pulgada, o sean de 2.54 cm.

5.- DENSIDAD DE CORRIENTE.— La densidad de corriente en general puede ser variada ampliamente sin que ello afecte a la eficiencia de la corriente. Sin embargo debe tenerse en cuenta el hecho de que al incrementar la densidad de la corriente se incrementa el potencial de la descarga de los cuerpos liberados, lo cual no conviene que suceda.

En cualquier estudio que referente a esta característica se haga debe considerarse la densidad de corriente que tiene lugar o debe tener en cada uno de los electrodos; toda vez que por lo regular cada uno de ellos posee una superficie activa diferente.

Densidades de corriente en el ánodo entre 8 y 20 amperes/dm² son recomendadas por diferentes investigadores como valores para cumplirse en la práctica. En el cátodo el valor de la densidad de corriente es menor generalmente y así se mencionan valores de 8 a 30 amperes/dm².

Conviene expresar aquí en la electrólisis para la formación de clorato no hay razón para usar elevadas densidades de corriente toda vez que los voltajes en las celdas son bajas (3.5 a 4.2 volts).

6.- CONCENTRACION DE LA CORRIENTE.— Aunque ya al transcribir las experiencias de dos investigadores (Muller y Koppe) se mencionaba la conveniencia, de trabajar a bajas concentraciones de corriente, aumentado para una cantidad dada de ella el volumen de la solución del electrolito insistiremos aquí sobre esta condición necesaria para obtener rendimientos altos en la electrólisis.

En efecto debe considerarse al construir la celda electrolítica —

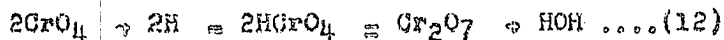
por usar, que los volúmenes de la solución del electrolito encerrado, - sean muchas veces mayores al de los electrodos obteniéndose así seguramente una mayor eficiencia de la corriente debido a una disminución en la concentración de la misma.

7.- AGENTES ADICIONALES PROTECTORES.- En la electrólisis que nos ocupa es necesario prevenir la reducción catódica en los productos de la oxidación. En otras palabras debe eliminarse o impedirse lo más completamente la reducción del clorato formado a cloruro, reducción posible por la presencia del ácido clorhídrico en la solución.



Para Para cual se recomiendan varios cuidados (material catódico- de bajo sobrevoltaje para el hidrógeno, altas densidades de corriente, uso de agentes adicionales protectores, etc, etc,) de los cuales el más efectivo es el que aconseja adicionar pequeñas cantidades de bicromato- potásico en el electrolito. La eficacia de esta sustancia consiste en- que al reducirse catódicamente, forme una película de cromato cubriendo el cátodo, e impidiendo de esta manera, que la solución tome contacto - con el hidrógeno nascente que se descarga en este electrodo.

Por otra parte, la adición de ácido en la solución reconstruye el bicromato según:



En realidad debe suponerse la existencia en las proximidades del cátodo de las dos sustancias, cromato y bicromato.

Por lo que se refiere a las cantidades por agregarse de este agen- te protector, P.H. Gregg recomienda usar de 2 a 3 gr/lt. cantidades- que coinciden con las usadas en sus experiencias por Muller y Koppe - (2 gr.lt)

f).- Especificaciones del producto.

A continuación se transcribe las especificaciones que relativas - al Clorato de Potasio, ha fijado oficialmente la Dirección General de - Normas dependiente de la Secretaría de Economía.

NORMA DE CALIDAD PARA CLORATO DE POTASIO N^o 32 - 1946.

A.- Clasificación.- Para los efectos de esta Norma el Clorato de Potasio comprenderá dos tipos R o I con un solo grado de calidad el primero y - dos grados de calidad el segundo, como sigue: I-1 e I-2

R.- Químicamente puro.

I.- Industrial I-1 En la fabricación de explosivos y ceri- llos.

I-2.- En pirotecnia.

B.- Especificaciones.- El Clorato de Potasio en sus diferentes tipos

y Grados de Calidad deberá llenar las especificaciones que a continuación se expresan:

DETERMINACIONES.	TIPO R		TIPO Y	
	Grado R-1		Grado I-1	Grado I-2
Clorato de Potasio	% mín.	99.50	98.00	96.00
Potasio como K_2O	% mín.	38.25	37.65	36.85
Oxígeno total	% mín.	39.17	38.40	37.60
Insoluble en agua	% máx.	0.005	0.50	1.00
Cloruro como Cl	% máx.	0.001	0.50	0.50
Calcio como Ca	% máx.	0.005	0.30	0.30
Sodio como Na	% máx.	0.020	0.35	0.35
Humedad	% máx.	0.200	1.00	2.00

g).- Equipo usado en las Experiencias.

1.- Equipo Eléctrico.

En estas experiencias se hizo uso, para la transmisión de la corriente eléctrica, de un Generador de Corriente Directa de fabricación Belga acoplado directamente a un Motor de inducción. Motor y Generador se montaron en una plancha de fierro, sobre de cuatro conos de hule con objeto de eliminar vibraciones. Los conos a su vez descansaron sobre de una estructura metálica firme. (Ver fig. X)

Las características de estas máquinas se dan a continuación.

Generador de C.D. "Aggar"

1450 r.p.m.

6 volts

75 ampe.

Motor de inducción.

1400/1700 r.p.m.

220-240 volts

1.45 ampe.

1 H.P.

3 fases.

Las demás partes del equipo eléctrico lo constituirán:

1 switch trifásico para arranque del motor acoplado al generador.

1 tablero con voltmetro, amperímetro y reóstato para controlar la corriente que sale del generador.

1 switch para pasar corriente del generador a la carga.

1 amperímetro y voltmetro portátil para chequear las mediciones de los aparatos fijos.

Uso de # 10 y del 000 para las conexiones necesarias. Se puso especial cuidado en las uniones eléctricas (contactos) haciéndose uso de "zapatas" y pernos adecuados para ello.

2.- Tanques.- Para llevar a cabo las operaciones necesarias en las experiencias se usaron tanques de lámina de fierro (tambor de los que se emplean para guardar gasolina) de 200 y 100 litros de capacidad. En detalle se necesitaron los tanques que a continuación se describen:

- 1 tanque de 200 lt. para salmuera filtrada.
- 1 tanque de 200 lt. para almacenar líquidos.
- 1 tanque de 100 lt. alimentador de la celda.
- 1 tanque de 100 lt. receptor de efluente.

Tubos, codos y válvulas de globo de 1/2" (Véase la fig. V)

Además se utilizaron varios garrafones de vidrio con tapón de hule de capacidades de 25 y 40 litros. Los tanques de fierro se pintaron interiormente con chapopete diluido con el objeto de protegerlos a la corrosión por la salmuera y líquidos ácidos.

3.- Celda. (Véase figuras II, III y IV)

La celda es una caja cuadrangular de lámina de fierro de 1/8" de espesor, con tapa de madera de 1 1/2" de grueso, la cual posee 4 orificios para permitir la colocación de los ánodos, que se sostienen mediante pernos de vidrio.

Los ánodos son de grafito de la marca "Acheson" formados de 2 partes: una cilíndrica superior y una cuadrangular inferior que forma en realidad la superficie anódica reaccionante. Aunque parte de la porción cilíndrica está sumergida en el electrolito, no reacciona por hallarse protegida por una cubierta de hule íntimamente adherida al carbón impidiendo así, todo contacto de éste con la solución.

Los ánodos son de fierro de 1/8" de espesor, dispuestos en barras (soleras) paralelas, separadas 1" de las superficies anódicas. Estas barras (ver fig. respectiva) van soldadas eléctricamente a unos armazones de fierro ángulo, armazones que a su vez van soldados, en los frentes interiores de la celda.

Con objeto de registrar las temperaturas del electrolito, la celda lleva soldada exteriormente a una de sus caras, una T de fierro con tapón de hule donde se coloca un termómetro. Por otra parte, en la tapa de madera lleva un orificio que permite el paso de un tubo de vidrio cerrado en sus extremos, que contiene salmuera y un termómetro con objeto de chequear la temperatura del electrolito. Este orificio en la tapa de la celda nos permite además, tomar muestras del líquido dentro de ella.

En uno de los frentes de la celda y en la parte exterior, se encuentra soldada una T invertida de lámina de fierro, que comunica con un cable de cobre para permitir la salida de la corriente de la celda al generador.

Los ánodos van unidos mediante pernos de fierro de $1/4"$ con un cinturón de cobre de 3.8 cm. de ancho por 1.2 cm. de espesor, el cual se conecta con el generador mediante un cable de cobre, con objeto de permitir la entrada de la corriente. Tanto la entrada de corriente a los carbones, como el contacto de salida de corriente de la celda, se hizo con el mayor cuidado con objeto de evitar pérdidas.

En una de sus caras laterales se soldó un tubo de fierro de $1/2"$ para calentar el electrolito con vapor.

Cerca del fondo de la celda y de un extremo al otro, se instaló un tubo de $1/2"$ con objeto de alimentar a la misma. El tubo lleva con tal fin perforaciones a todo lo largo de su cara inferior.

Un orificio de $1/2"$ a 10.8 cm. abajo del borde superior de la celda sirve para el derrame del efluente.

En el centro de la lámina que le sirve de fondo, lleva una salida de 2" con tapón-capa para vaciar la celda.

Con objeto de evitar pérdidas de corriente además de las ya señaladas, se tomarán las precauciones siguientes:

- 1.- Descanso de la celda sobre de un banco de madera.
- 2.- Poco antes de entrar la salmuera en la celda, se colocó en la tubería de fierro alimentador, una porción de 12 cm. de tubo de hule.
- 3.- El mismo cuidado que para la alimentación se tuvo para el derrame de efluente.

h).- Planteo y Control de las Experiencias.

Electrolito estacionario.

Planes de Operación.

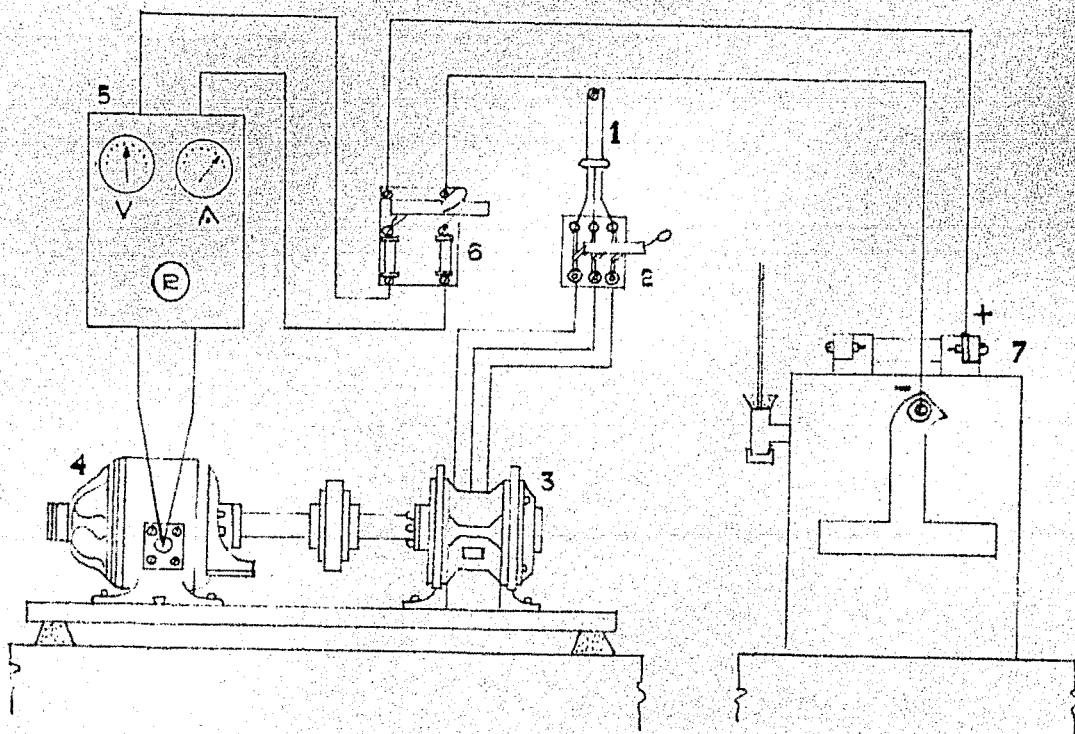
Electrolito móvil.

En los planes de "operación proyectados se tuvieron en cuenta los dos aspectos principales en la fabricación del clorato de potasio. Se consideraron así, el proceso que se lleva a cabo sin que el electrolito circule y el que tiene lugar con el electrolito en movimiento.

• INSTALACION EQUIPO ELECTRICO Y CELDA

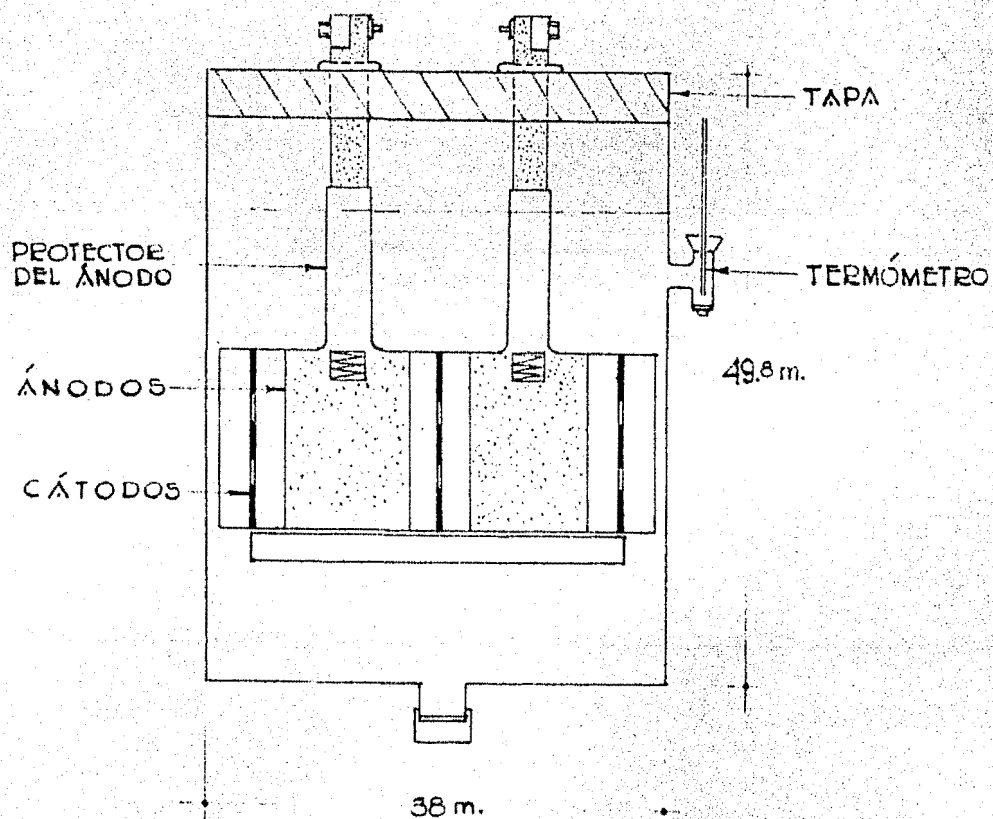
1. LINEA GENERAL DE CORRIENTE, TRIFASICA.
2. SWICHT PARA ARRANQUE DE MOTOR.
3. MOTOR DE I.H.P. ACOPLADO AL GENERADOR.
4. GENERADOR DE CORRIENTE DIRECTA.
5. TABLERO CON VOLTIMETRO, AMPERIMETRO Y REOSTATO
6. SWICHT PARA PASAR CORRIENTE A LA CELDA.
7. CELDA ELECTROLITICA.

+ ENTRADA DE CORRIENTE.
- SALIDA DE CORRIENTE.



• FIG. (I)

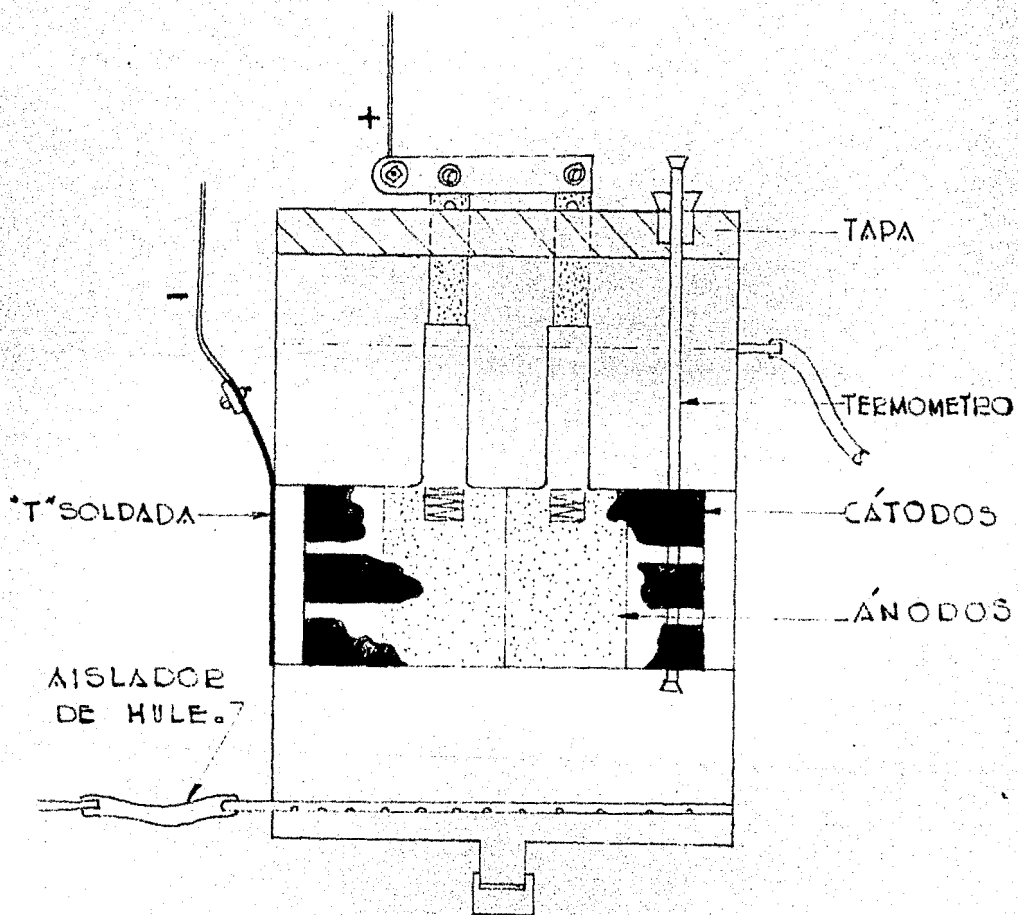
● CELDA EXPERIMENTAL
● CORTE FRONTAL.



ESC. 1:5

● FIG. (II)

● CÉLDA EXPERIMENTAL
● CORTE LATERAL.

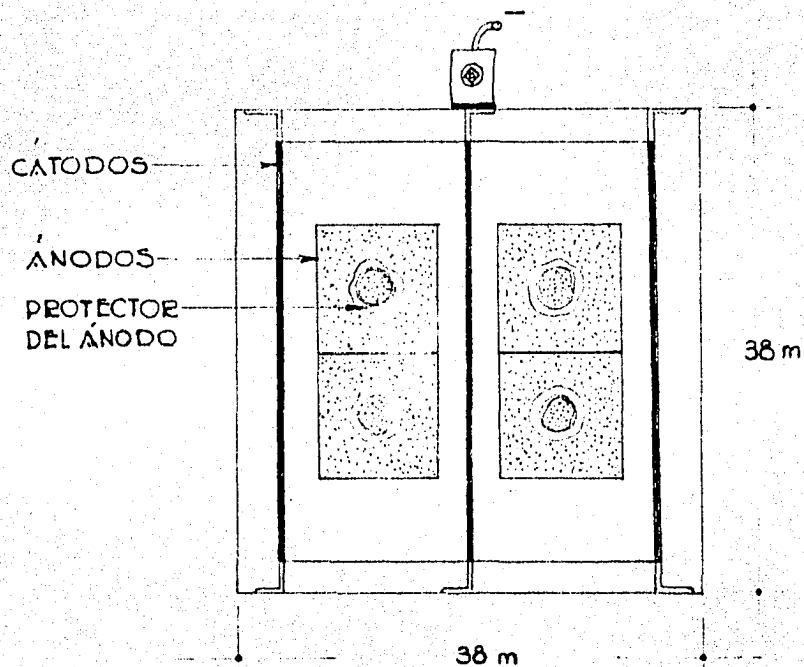


ESC. 1:5

● FIG. (III)

● CELDA EXPERIMENTAL

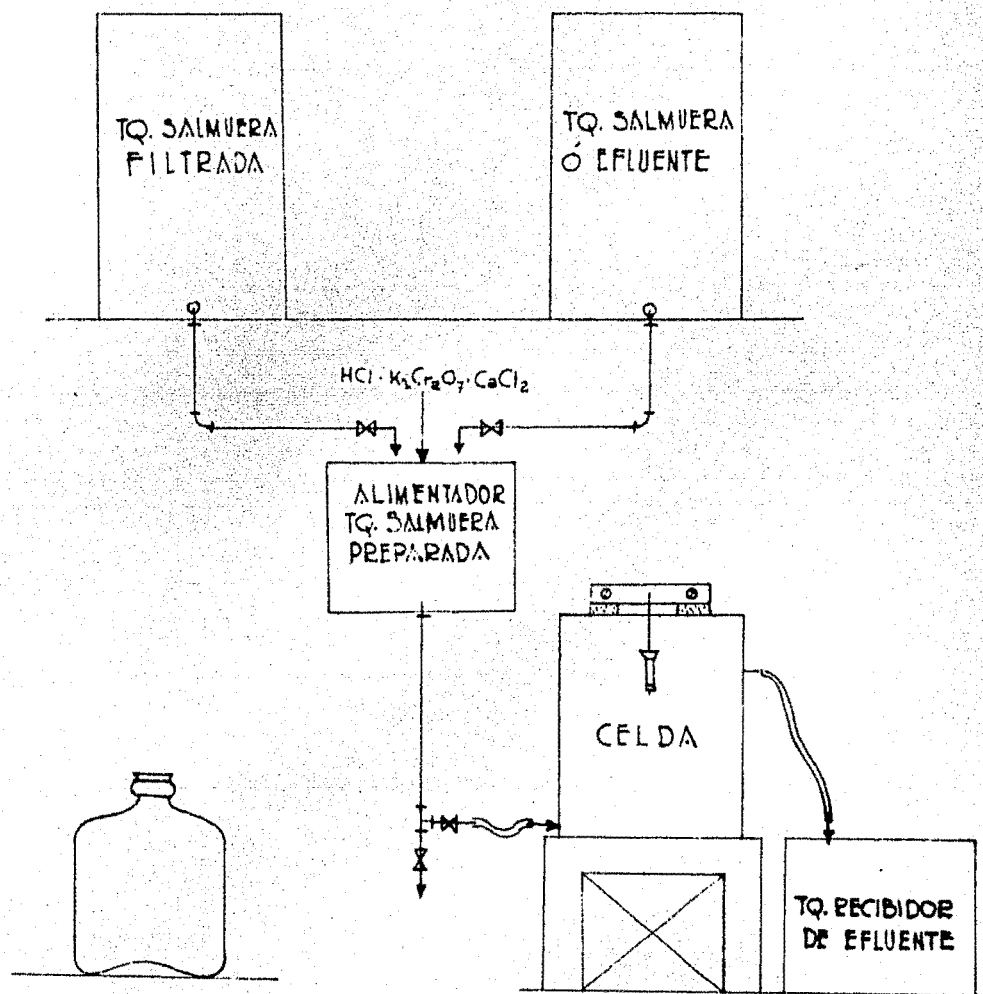
● CORTE HORIZONTAL.



ESC. 1:5

● FIG. (IV)

• INSTALACION DE TANQUES Y CELDA



• FIG. (V)

Ambos procesos son sin duda necesarios para la experimentación y estudio de esta fabricación; aceptándose desde luego que estos dos procesos no llenan de ninguna manera el campo experimental deseable y necesario. Así por ejemplo deberían haberse efectuado otras experiencias separadas que estudiando diferentes aspectos, probablemente proporcionarán datos necesarios para fijar el mejor régimen de trabajo. A continuación se expresan algunas de estas posibles experiencias:

- a).- Electrolito en movimiento sin recircular el efluente; alimentando únicamente a la celda con salmuera "preparada".
- b).- Electrolito en movimiento recirculando el efluente y sin resaturar el cloruro de potasio.
- c).- Electrolito en movimiento interiormente; es decir con períodos en reposo y períodos en movimiento, combinados.

Sin embargo, se espera que con las experiencias efectuadas aunque deficientes e incompletas es posible determinar las condiciones primordiales de trabajo para una utilización primera e inmediata de esta celda.

Se deja pues asentado, que el número de experiencias es corto y pasamos a continuación a dar un extracto de cada uno de los planos de operación ejecutados, así como de las consideraciones técnicas que se tuvieron en cuenta para proyectarlos.

PLAN OPERATORIO No. 1. ELECTROLITO ESTACIONARIO.

Aunque en la literatura respectiva a la fabricación de Clorato de Potasio, se cita como procedimiento generalmente empleado, el que se desarrolla con el electrolito en movimiento, se cree conveniente en estas experiencias, considerar electrólisis de la salmuera de cloruro de potasio en estado estacionario, puesto que tal experiencia, proporcionará datos que más tarde servirán para decidir sobre estas dos premisas importantes:

- A).- Conveniencia de que el electrolito permanezca estacionario por un tiempo definido.
- B).- Conveniencia de que el electrolito circule desde un principio.

Bajo este plan la experiencia se efectuará cumpliendo los pasos siguientes:

- 1.- Pese y registro de cada uno de los carbones.
- 2.- Formación de una salmuera saturada de cloruro de potasio.

Análisis de esta salmuera con los métodos analíticos M.A.1

M.A.1 bis (Véase el inciso siguiente de esta Tesis).

3.- Descender la salmuera fresca al tanque alimentador. Agregar sub-
tancias adicionales. Análisis de esta salmuera "preparada" con los méto-
dos analíticos M.A.1 bis, M.A.2, M.A.3.

4.- Introducir la salmuera preparada en la celda hasta el nivel del -
derrame. Tomar y registrar temperaturas y tiempo. Conectar el generador -
y ajustar la corriente. Anotar voltaje, amperaje y temperatura cada hora.
Durante la electrólisis debe mantenerse la gelidez necesaria, así como, -
la concentración determinada de "agentes adicionales".

5.- Pasadas 4 horas tomar muestra del electrolito y analizar según -
M.A.1 bis, M.A.2, M.A.3, M.A.4 y M.A.5.

6.- Repetir las operaciones indicadas en el punto anterior, cada día, -
por dos veces. La misma experiencia determinará cuando debe suspenderse -
la operación.

7.- Vaciar la parte por la parte inferior. Recoger solución, lodos y -
cristales. Analizar la solución según M.A.1 bis, M.A.2, M.A.3, M.A.4 y -
M.A.5.

8.- Separar cristales, limpiarlos y analizarlos.

9.- Lavar los lodos hasta extraer la mayor parte del Clorato que con-
tuviesen. Analizar la solución resultante.

10.- Secar los carbones y pesarlos.

PLAN OPERATORIO No. 2. ELECTROLITO MOVIL.

Este segundo plan de experiencias se proyectó después de terminar -
la primera experiencia y haber estudiado los resultados obtenidos en ella.
Las consideraciones obtenidas determinaron la conveniencia de efectuar la
electrólisis nueva con el electrolito en reposo por un tiempo corto al -
principio para continuar mas tarde recirculando el efuyente.

Independientemente de los pasos que se sigan en esta nueva experien-
cia, deberán cumplirse las consideraciones siguientes: Se tendrá la elec-
trólisis en reposo hasta alcanzar una concentración de aprox. 10.0 gra-
mos de clorato de potasio por litro. Se calentará y mantendrá la electró-
lisis dentro de la celda a 32° - 40°C. Por lo que respecta a la celda mis-
ma se limpiará lo mejor posible y se cambiará la tapa deteriorada por una
nueva.

Por otra parte se concibe que este nuevo plan de experiencias, dará
resultados necesariamente superiores al plan anterior, si se piensa que -
en este proceso constantemente entrará al principio salmuera fresca que -
significará la presencia constante de materia prima transformable. Además
el movimiento producirá elevará la velocidad de los iones en el electrolí-
to y consecuentemente la de las reacciones que se verifican.

En seguida se dan en detalle los pasos que se deberán cumplir para llevar a cabo este nuevo plan de experiencias.

- 1.- Pero de los ánodos antes de iniciar la electrólisis.
- 2.- Análisis de la salmuera inicial.
- 3.- Electrólisis diaria.- primera parte; con el electrolito estacionario. Paso de la corriente. Recolección de datos de operación cada media o cada hora. (Temperatura, voltaje, amperaje) - Análisis del electrolito al iniciarse la electrólisis y al terminarla.
- 4.- Alcanzada la concentración de 10.0 gr/lit. de clorato de Potasio empezar la segunda parte con el electrolito en movimiento introduciendo salmuera "preparada" fresca a la celda hasta que en el tanque receptor haya derramado un volumen equivalente a la capacidad de la celda. Interrumpir la alimentación con salmuera "Preparada" y alimentar con el efluente obtenido después de recomponerlo con el ácido, bicromato, y cloruro faltantes.

Análisis diarios del interior de la celda y del derrame de la misma. Análisis del efluente de la celda, recomposición del mismo y análisis de comprobación.

- 5.- La misma experiencia determinará cuando debe suspenderse.
- 6.- Vaciar la celda. Análisis de este electrolito y de los líquidos que hubiera en los tanques alimentador y receptor.
- 7.- Secar y pasar los carbones.

1).- Metodos Analíticos.

Los métodos analíticos que se siguieron en las experiencias, se presentan a continuación simplificados, transcribiendo de ellos solamente el OBJETO y el PRINCIPIO QUÍMICO en que se fundan.

La elección de los métodos se basó desde luego en su correcta aplicación técnica al caso determinado; pero además se tuvo en consideración la mayor o menor rapidez de análisis que unos u otros proporcionaban.

De este modo se le dio preferencia a los métodos analíticos que siendo más sencillos en su desarrollo, permitieron una determinación cuantitativa más rápida, aunque ello pudiera significar el abandono de oportunidades para alcanzar mayor precisión analítica. Esta actitud se justifica, si se toma en consideración que en las experiencias aquí descritas, hubo la tendencia de resolver los problemas técnicos que se presentan desde un punto de vista general e industrial tal como si se trabajara en una planta grande y se hiciera uso de muchas celdas.

Por otra parte se tuvo especial cuidado en la preparación y estandarización de las soluciones analíticas empleadas, así como la precaución indispensable de usar aparatos calibrados (buretas, pipetas, etc, etc.).

METODO ANALITICO M.A.I.
ANALISIS DE SALMUERA FILTRADA,
DENSIDAD, SULFATOS, CALCIO Y MAGNESIO.

PRINCIPIO.- La determinación de la densidad se hace pesando un volumen determinado de salmuera, corrigiendo por temperatura y calculando el peso de 1 c.c.

La determinación de los sulfatos se hace por turbidez precipitando en frío con una solución ácida de cloruro de bario y comparando la turbidez obtenida a un patrón que se toma como unidad. Para que las mediciones tengan un valor objetivo, habrán de referirse a una salmuera sintética de concentración semejante a la salmuera usada en la experiencia.

La determinación del calcio se hace también por turbidez, sobre un concentrado de la salmuera por analizar calculando en términos de cloruro de calcio.

La determinación de sales de magnesio se hace sobre una muestra de salmuera filtrada, por precipitación del magnesio en la forma $Mg(OH)_2$. En la mayoría de los casos, basta una prueba cualitativa. Para la determinación cuantitativa se trata de un volumen determinado de salmuera con un volumen medido de solución valorada de hidróxido de sodio mezclado por agitación enérgica durante un minuto y dejando reposar la mezcla por 20 minutos. Se cuantifica después la solución de sosa consumida, por titulación con una solución ácida, valorada, sobre una alícuota de solución separada del precipitado por filtración.

METODO ANALITICO M.A.I bis.
ANALISIS DE SALMUERA FILTRADA O DE
EFLUENTE. CLORURO DE POTASIO.

PRINCIPIO.- La determinación de los cloruros se efectúan precipitándolos en medio neutro, (con carbonato de calcio) con una solución decinormal de nitrato de plata, usando cromato de potasio como indicador. En el caso de analizar cloruros en el efluente, debe restarse a los cloruros totales analizados, los cloruros correspondientes al cloruro de calcio y el ácido clorhídrico existentes. (Véase transposiciones al final de este capítulo).

Reacción: $KCl + AgNO_3 \rightarrow AgCl + KNO_3$

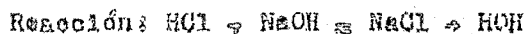
Cálculo: Lectura corregida en cc = L

Muestra de 1 c.c.

$L \times 7.45 = \text{gr/lit. de KCl}$

METODO ANALITICO M.A.2
ANALISIS DE SALMUERA O EFLUENTE.
ACIDEZ.

PRINCIPIO: Se trata la muestra por ensayar, con un exceso de solución valorada de sosa. Se titula el excedente de sosa y se aplica corrección por las sales de fierro que se encuentren en solución.

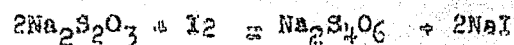
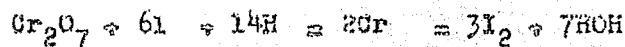
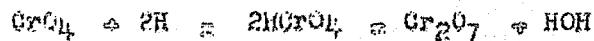
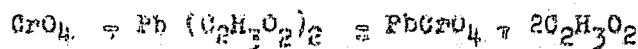


Cómputo: $L \times .73 \text{ gr/lit. de HCl}$ Muestra de 5 c.c.

METODO ANALITICO M.A.3
ANALISIS DE SALMUERA O EFLUENTE
CROMATO.

PRINCIPIO: Los cromatos se convierten en cromatos de plomo insolubles, en presencia de ácido acético. Se espera el cromato de plomo por filtración. Se disuelve el cromato con ácido clorhídrico 1:1, se le reduce después con yoduro de potasio y se titula el yodo desprendido con solución valorada de tiosulfato.

Reacciones:



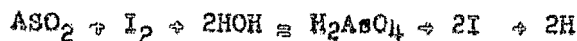
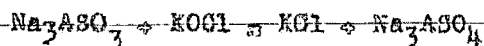
Cómputo:

$L \times .98 \rightleftharpoons \text{gr/lit. K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ Muestra 5 c.c.

METODO ANALITICO M.A.4
ANALISIS DE EFLUENTE.
HIPOCLORITOS.

PRINCIPIO: Se neutraliza la acidez de la muestra previamente diluida, con bicarbonato de sodio, se agrega un exceso de solución de arsenito de sodio y se titula el excedente con solución valorada de yodo, en presencia de solución de almidón.

Reacciones:



Cómputo = 1×9.08 Muestra de 5 c.c.

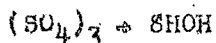
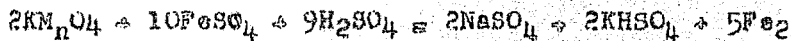
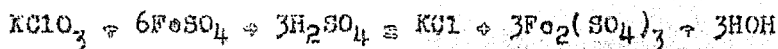
METODO ANALITICO M.A.5

ANALISIS DE EFLUENTE.

OXIDANTES TOTALES. (CLORATO DE POTASIO)

PRINCIPIO.- La muestra por ensayar se somete a una reducción con solución ferrosa en medio ácido en exceso, cuantando finalmente la solución ferrosa que permanece sin ser oxidada, por medio de una solución valorada de permanganato de potasio (I_2). Por otra parte se hace el análisis de un testigo. (I_2).

Reacciones:



Cómputo: $(L_2 - L_1) \quad 2.04 = \text{gr/lit de } KClO_3$

Muestra de 1 c.c.

De la cantidad de clorato así analizada y computada, se restan las cantidades de clorato correspondiente al cromato y al hipoclorito para tener la cantidad real de clorato de potasio en el efluente. (Ver transposiciones al final del capítulo).

METODO DE CONTROL M.A.6

VELOCIDAD DEL FLUJO.

La velocidad de escurrimiento del efluente se estima, midiendo los centímetros cúbicos que escurren por minuto, usando para esto probeta graduada.

TRANSPOSICIONES:

1.- Acido clorhídrico en términos de cloruro de potasio.



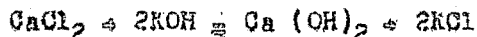
$$74.5/36.5 = 2$$

36.5

74.5

$$\text{gr. de } KCl = \text{gr. de } HCl \times 2$$

2.- Cloruro de calcio en términos de cloruro de potasio.



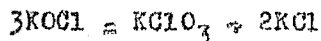
110.99

$$2 \times 74.5 = 149$$

de donde:

$149.0/110.99 = 1.24$ y gr. de KCl = gr. de $\text{CaCl}_2 \times 1.24$

3.- Hipoclorito de potasio en términos de clorato de potasio.

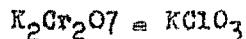


$$122.5/270 = 1 \times .45$$

270 122.5

gr. de KClO_3 gr. de KOC1 $\times .45$

4.- Bicromato de potasio en términos de clorato de potasio.



$$122.5/294.2 = 0.41$$

294.2 122.5

gr. de KClO_3 = gr. de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \times .41$

III.- EXPERIENCIAS .

1).- Recolección de datos.

Plan operatorio Núm. 1
ELECTROLITO ESTACIONARIO.

1.- Peso de los ánodos antes de iniciar la electrólisis.

1.- 3.250 Kg.
2.- 3.140 "
3.- 3.160 "
4.- 3.160 "

2.- Composición en porcentajes del cloruro de potasio usado.

KCl 98.6 %
NaCl 1.17%
 Na_2SO_4 0.03%

3.- Salmuera "preparada" inicial.

$D_{250} = 1.160$ (salmuera de cloruro de potasio de aproximadamente 24%)

Sulfatos como $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0.287$ gr/lt.

Calcio como $\text{CaCl}_2 = 0.076$ gr/lt.

Magnesio como $\text{MgCl}_2 = 0.09$ gr/lt igual aproximación 23.9%

4.- ELECTROLISIS DIARIAS.

ELECTROLISIS No. 1.

Composiciones del electrolito gr/lt.

Datos de operación.

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 2.35 - 2.10

Hrs. trabajadas 9.10

HCl 1.57 - 1.98 - 1.82

Temp. media 23.°C

KCl 276.12

Voltaje medio 3.76-3.38

KClO 0

Amperaje medio 44

KClO₃ 0

NOTAS:- Fuerte desprendimiento de gases de cloro. Las recomposiciones -- en cromato y ácido clorhídrico (murístico) se hacen durante la -- electrólisis. Toda esta experiencia se hará sin calentar el -- electrolito, con objeto de comparar este plan con el proceso -- que se llevará a cabo recirculando un electrolito calentado pre -- via y constantemente a las temperaturas consideradas como conve -- nientes. Esto significará necesariamente un consumo extra de -- energía para elevar la temperatura del electrolito. Significará además una mayor resistencia (voltaje) y seguramente una menor -- oportunidad de verificarse la reacción fundamental que produce -- el clorato de potasio.

Por lo que respecta a las lecturas del voltaje en la cel -- da se hacen tomando dos valores: el que da el tablero correspon -- diente y el que da un voltmetro portátil que se aplica directa -- mente a los electrodos de la celda.

ELECTROLISIS No. 2.

Composiciones del electrolito.

Datos de operación.

K ₂ Cr ₂ O ₇	1.71 - 1.57 gr/lt	Hs. trabajadas	4
HCl	1.73 - 1.25 gr/lt.	Temp. media	17.5°C
KCl	261.0	Voltaje medio	3.5/3.18
KClO	0.0	Amperaje medio	42
KClO ₃	8.16		

ELECTROLISIS No. 3.

Composiciones del electrolito gr/lt.

Datos de operación.

K ₂ Cr ₂ O ₇	2.26 - 2.15	Hs. trabajadas	12
HCl	1.84 - 1.72 - 2.28 - 1.58	Temp. media	16°C
KCl	253.0	Voltaje medio	3.5 - 3.18
KClO	1.79	Amperaje medio	36
KClO ₃	11.22		

ELECTROLISIS No. 4.

Composiciones de electrolito gr/lt.

Datos de operación.

25.

$K_2Cr_2O_7$	2.64	Hs. trabajadas	12.45
HCl	2.48 - 2.55 - 2.41-1.75	Temp. media	18.5
KCl	237.1	Voltaje medio	3.4 -3.25
KClO	8.01	Amperaje medio	34
$KClO_3$	15.40		

NOTAS:- Se destapó la celda con objeto de observarla interiormente no -
tándose un fuerte ataque en las paredes interiores de la misma -
y en la cara inferior de la tapa de madera.

ELECTROLISIS No. 5.

Composiciones del electrolito gr/lt.	Datos de operaci6n.
K ₂ Cr ₂ O ₇2.55 = 2.70	Hs. trabajadas 12
HCl2.77 = 2.41 = 1.75	Temp. media17°C
KCl 2.42.1	Voltaje medio 3.5 -3.18
KClO 7.76	Amperaje medio 36
KClO ₃ 15.95	

ELECTROLISIS No. 6

Composiciones del electrolito gr/lt.	Datos de operación.
$K_2Cr_2O_7$ 2.50 = 2.30	Hs. trabajadas 11
HCl 1.78 = 1.68	Temp. media 17°C
KCl 236.2	Voltaje medio 3.4 - 3.25
KClO 8.05	Amperaje medio 37.9
$KClO_3$ 17.14	

ELECTROLISIS No. 7

ELECTROLISIS No. 7	Datos de operación.	
Composiciones del electrolito gr/lt.	Hs. trabajadas	12
K ₂ Cr ₂ O ₇2.50 ~ 2.22	Temp. media	18.8°C.
HCl 1.85 ~ 1.72	Voltaje medio	3.5 ~3.18
KCl 227.4	Amperaje medio	38

KClO 8.62

KClO₃ 18.97

ELECTROLISIS No. 8.

Composiciones del electrolito gr/lt.

Datos de operación.

K₂Cr₂O₇ 2.75 ± 2.50

Hs. trabajadas..... 8

HCl 1.98 - 1.76

Temp. media...20.8

KCl 273.0

Voltaje medio 3.56 - 3.20

KClO 8.76

Amperaje medio 37.6

KClO₃ 17.34

NOTAS:- Se agregó a la celda sal de cloruro de potasio en pequeñas porciones hasta la saturación.

ELECTROLISIS No. 9.-

Composiciones del electrolito gr/lt.

Datos de operación.

K₂Cr₂O₇ 1.98 - 1.86

Hs. trabajadas 5

HCl 1.69 - 2.01 - 1.89

Temp. media 16.4

KCl 276.70

Voltaje medio 3.6 - 3.3

KClO 9.07

Amperaje medio 39

KClO₃ 17.95

NOTAS:- Se agregó a la celda sal de cloruro de potasio en pequeñas porciones hasta la saturación.

ELECTROLISIS No. 9.-

Composiciones del electrolito gr/lt.

Datos de operación.

K₂Cr₂O₇ 1.98 - 1.86

Hs. trabajadas..... 5

HCl 1.69 - 2.01 - 1.89

Temp. media 16.4

KCl 276.70

Voltaje medio 3.6 - 3.3

KClO 9.07

Amperaje medio 39

KClO₃ 17.95

ELECTROLISIS No. 10.

Composición del electrolito gr/lt.

$K_2Cr_2O_7$	2.20 - 1.75
HCl	1.89 - 1.68
KCl	277.3
KClO	8.69
$KClO_3$	19.48

ELECTROLISIS No. 11

Composiciones del electrolito gr/lt.

$K_2Cr_2O_7$	2.81 - 1.91
HCl	2.2 - 1.73
KCl	277.16
KClO	8.08
$KClO_3$	19.76

ELECTROLISIS No. 12.

Composiciones del electrolito gr/lt.

$K_2Cr_2O_7$	1.95 - 1.72
HCl	1.63 - 1.54
KCl	276.5
KClO	3.30
$KClO_3$	18.74

ELECTROLISIS No. 13

Composiciones del electrolito gr/lt.

$K_2Cr_2O_7$	2.35 - 1.98
HCl	1.95 - 1.72
KCl	276.0
KClO	3.07
$KClO_3$	14.74

ELECTROLISIS No. 14.

Datos de Operación.

Hs. trabajadas	11
Temp. media	18.6°C
Voltaje medio	3.5 - 3.18
Amperaje medio	39.8

Datos de operación.

Hs. trabajadas	11
Temp. media	20.1
Voltaje medio	3.6 - 3.3
Amperaje medio	38

Datos de operación.

Hs. trabajadas	11:15
Temp. media	19°C
Voltaje medio	3.7 - 3.33
Amperaje medio	38

Datos de operación.

Hs. trabajadas	9.30
Temp. media	19.30°C
Voltaje medio	3.7 - 3.33
Amperaje medio	36.8

Composiciones del electrolito gr/lt.

Datos de operación.

 $K_2Cr_2O_7$ 2.35 - 2.10

Hs. trabajadas 11.20

HCl 1.98 - 1.73

Temp. media 19.1°C.

KCl 275.2

Voltaje medio 3.8-3.27

KClO 10.03

Amperaje medio 39.5

ELECTROLISIS No. 15.

Composiciones del electrolito gr/lt.

Datos de operación.

 $K_2Cr_2O_7$ 1.97 - 1.82

Hs. trabajadas 12

HCl 1.90 - 1.72

Temp. media 15.6°C

KCl 275.38

Voltaje medio 3.67 - 3.30

KClO 11.62

Amperaje medio 39.8

 $KClO_3$ 15.89

ELECTROLISIS No. 16.

Composiciones del electrolito gr/lt.

Datos de operación.

 $K_2Cr_2O_7$ 2.0 1.76

Hs. trabajadas 10.30

HCl 1.95 - 1.80 - 1.62

Temp. media 19°C

KCl 274.13

Voltaje medio 3.6 - 3.3

KClO 12.76

Amperaje medio 36.7

 $KClO_3$ 15.58

5.- Con esta operación se terminó el primer plan de experiencias. Se vació la celda por su parte inferior, guardándose la solución en un porrón de vidrio. Al quitar la tapa de la celda se observó nuevamente el ataque profundo que sobre ella ejercen los vapores ácidos que dentro de la celda se generan, además de los líquidos ácidos allí guardados. La misma destrucción se observa en las paredes interiores de la celda.

En estas paredes y desde el fondo de la celda al nivel de la parte inferior de las soleras que forman los cátodos pudo apreciarse una cantidad considerable de cristales en forma de agujas delgadas, algunos de ellos hasta de 2.5 cm. de longitud. En las demás partes de la celda y en las superficies de los ánodos de grafito sumergidas en el electrolito se observaron también, aunque en menor número y de menor tamaño, cristales como los anteriormente mencionados. Cabe hacer notar aquí, que la deposición de los cristales en los carbonos se efectuó con mayor intensidad en la zona que se corresponde con las soleras-cátodos de fie-

rro, dejando casi limpias las zonas anódicas que no tenían enfrente cátodo alguno.

Vaciada la celda y con el mayor cuidado, se recogieron los cristales utilizando una cuchara. Estos cristales se guardaron en vasos grandes de vidrio. Tenían al sacarse un color amarillo y claramente impurificados con óxido de hierro.

Se agregó a la celda un poco de agua bañando sus paredes interiores y acto seguido se les raspó con una espátula de porcelana para limpiarlas completamente de los cristales adheridos a ellas. Esta última porción de sales cristalizadas llevaban consigo una gran cantidad de lodos de fierro. Todo este material se depositó en un nuevo porrón junto con el agua que se utilizó para este lavado.

Los carbones fueron a su vez sacados de la tapa de madera y después de lavados, cuidadosamente secados al sol, (no se tenía otro medio para secarlos). Después de dos días y considerando lo mejor secos posible se los pesó. Estos carbones presentaron mientras se los secaba y otros -- días después, un fenómeno curioso: de sus poros que habían estado en contacto con el electrolito, brotaba una especie de capa formada por una infinidad de cristales de consistencia sedosa al tacto, los cuales analizados se revelaron de una pureza muy alta.

El análisis de los cristales primeramente recogidos en la celda una vez disueltos y recristalizados, se da a continuación:

$KClO_3$ 99.9 %

KCl 0.06 %

Humedad (por diferencia) 0.04 %

6.- Peso de los carbones después de la electrólisis.

1.- 3.420 Kg.

2.- 3.360 "

3.- 3.350 "

4.- 3.320 "

Diferencias con los pesos originales.

1.- 170 gr. en más.

2.- 220 " " "

3.- 190 " " "

4.- 160 " " "

El resultado de esta parte de las experiencias fué negativo. Contra dictoriamente a lo esperado, el peso de los ánodos de grafito aumentó en vez de disminuir. La única explicación posible es la que supone la porosidad de estos ánodos grande, dando lugar a que una cantidad apreciable de electrolito penetrara en su interior durante la experiencia aumentando los de peso. Careciendo como ya se dijo, de equipo necesario para hacer un secado eficiente de los carbones no fué posible eliminar este aumento.

y los datos buscados sobre la pérdida de material anódico en la experiencia, no fué posible obtenerlos. La explicación dada se apoya además en la observación ya mencionada de la constantemente renovada aparición de cristales en la superficie de los carbones días después de la experiencia.

7.- Composición en gramos por litro de la solución de la celda.

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	0.36	Volumen	54.0 lt.
HCl	0.98	Clorato total en	
KCl	276.50	la solución.....	812.70 gr.
KClO	0.0		
KClO_3	15.05		

8.- Los cristales recogidos al destapar la celda fueron disueltos y analizados. El resultado del análisis se da a continuación:

KClO_3	44.68 gr/lt.	Volumen	3.640 lt.
		Clorato total	162.63 gr.

9.- Los cristales y los lodos del segundo porrón fueron tratados con agua, agitándolos para disolverlos. Esta operación se llevó a cabo en 6 operaciones comprendidas en 2 series hasta agotar el clorato existente.

Primera serie:

KClO_3	22.73 gr/lt.	Volumen	23.26 lt.
		Clorato total	528.69 gr/lt.

Segunda serie:

KClO_3	29.58 gr/lt.	Volumen	23.500 lt.
		Clorato total	695.13 gr.

Esta segunda serie de disoluciones de los cristales se hizo con agua caliente a 30°C aproximadamente y agitando violentamente el porrón que contenía a los lodos.

PLAN OPERATORIO No. 2 ELECTROLITO MOVIL.

1.- Pesado de los ánodos antes de iniciar la electrólisis.

- 1.- 3.420 kg.
- 2.- 3.360 "
- 3.- 3.350 "
- 4.- 3.320 "

2.- Salmuera inicial.

D₂₅₀ = 1.1708 (salmuera de KCl de 25% aprox.

Sulfato como Na₂SO₄ 0.303 gr/lt.

Calcio como CaCl₂ 0.076 gr/lt.

Magnesio como MgCl₂ 0.002 gr/lt.

Cloruros como KCl 292.00 gr/lt (salmuera de KCl de 24.90 apr

3.- EXPERIENCIAS DIARIAS. - Primera parte. Con el electrolito estacionar -
rio. - (E.I. significa electrolito inicial E.F
electrolito final, E.M: electrolito medio).

Compuestos.	E.I. gr/lt.	E.F. gr/lt.	Datos de operación.	
CaCl ₂	3.0	1.56	Ha. trabajadas	7
K ₂ Cr ₂ O ₇	2.35	0.75	Temp. media:	33.5°C
HCl	1.82	1.50	Voltaje medio:	2.9
KCl	283.28	283.76	Amperaje medio:	37.8
KClO	0.0	0.0		
KClO ₃	0.0	0.66		

NOTAS.- Fuerte desprendimiento de gases de cloro (cloro libre e hipocloritos). El ataque del electrolito ácido sobre el fierro del interior de la celda es muy grande. Se identificó abundante cloruro férrico en las muestras tomadas durante esta operación. Esto modifica en parte los métodos analíticos, referentes a las determinaciones de acidez, bi - cromatos, hipocloritos y cloratos, pues al neutralizar las muestras se precipitaba abundante cantidad de hidróxido férrico. Las recomposiciones arriba anotadas se hicieron antes de iniciar la electrólisis.

Por lo que se refiere a los valores que se reportan en los datos de operación, debe considerarse que estas cantidades representan los valores medios de una serie de valores tomados cada media hora.

El análisis final se hace tomando la muestra una media hora antes de terminar la electrólisis del día, el electrolito en agitación y la corriente pasando a través de la celda.

Compuestos.	E.I. gr/lt.	E.F. gr/lt.	Datos de operación.	
CaCl ₂	3.06	3.13	Ha. trabajadas	4
K ₂ Cr ₂ O ₇	2.38	1.86	Temp. media	33.8
HCl	2.10	2.83	Voltaje medio	3.16
KCl	283.76	261.62	Amperaje medio:	43.4

KClO	0.0	0.0
KClO ₃	0.66	2.37

NOTAS:- Continúa presentándose el cloruro férrico en gran cantidad.
Las recomposiciones se hicieron antes y durante la electrólisis.

Compuestos.	E.I. gr/lt.	E.F. gr/lt.	Datos de operación.
CaCl ₂	3.13	3.35	Hs. trabajadas..... 6.0
K ₂ Cr ₂ O ₇	2.83	1.90	Voltaje medio 3.33
KCl	261.18	247.80	
KClO	0.0	0.0	
KClO ₃	2.37	2.55	

NOTAS:- Ha desaparecido casi por completo el fierro soluble en las muestras tomadas del electrolito. El análisis final se hizo al día siguiente en la mañana antes de pasar corriente, el electrolito quieto y los lodos asentados.

La recomposición se hizo antes de iniciar la electrólisis.

Compuestos.	E.I.	E.F. gr/lt.	Datos de operación.
CaCl ₂	3.35	1.88	Hs. trabajadas 6.00
K ₂ Cr ₂ O ₇	2.97	2.84	Temp. media 33.7
HCl	1.90	0.95	Voltaje medio 3.30
KCl	247.80	261.28	Amperaje medio 40.6
KClO	0.0	0.0	
KClO ₃	2.55	2.90	

NOTAS:- El análisis final se hizo al día siguiente antes de pasar la corriente, el electrolito quieto y los lodos asentados.
La contradicción que se observa en el aumento de los cloruros en la solución, puede tener varias explicaciones, pero cualquiera que entre de ellas fuera la cierta, seguramente que el resultado obtenido no representa el régimen normal de la electrólisis. Los valores de los días subsecuentes así lo demuestran.

Las recomposiciones se efectuaron después de la electrólisis.

Compuestos.	E.I. gr/lt.	E.F. gr/lt.	Datos de operación.
CaCl ₂	1.88	2.10	Hs. trabajadas 7.0

33.

$K_2Cr_2O_7$	2.84	3.52	Temp. media	35.4
HCl	2.03	1.09	Voltaje medio	3.33
KCl	261.28	255.97	Amperaje medio	40.5
KClO	0.0	1.81		
$KClO_3$	2.90	4.85		

NOTAS:- El análisis final se hizo al otro día con el electrolito quieto, - los lodos asentados y sin pasar corriente. Reconposiciones antes - de pasar la corriente.

El significativo aumento del clorato formado parece tener como única explicación la elevación de la temperatura en esta electrolisis.

COMPUESTOS.	E.I gr/lit.	E.M. gr/lit.	E.F. gr/lit.	Datos de operación.
$CaCl_2$	2.10	1.56	2.76	Hs. trabajadas 6.00
$K_2Cr_2O_7$	3.52	3.50	3.08	Temp. media: 38.15
HCl	1.09	1.12	1.02	Voltaje medio: 30.5
KCl	255.97		255.02	Amperaje medio: 30.5
KClO	1.81	0.0	0.0	
$KClO_3$	4.85	7.39	9.34	

NOTAS:- Por descuido se dejó subir la temperatura hasta un máximo de $51^{\circ}C$ - Parece que esta elevación permitió una mayor producción de clorato. Las reconposiciones se hicieron ya empezada la electrolisis, pero - antes de hacer el análisis medio.

SEGUNDA PARTE. CON EL ELECTROLITO EN MOVIMIENTO.

Reducida la cantidad de clorato reportada anteriormente se dieron - los pasos necesarios para recircular la solución. Para ello fue necesario - analizar el electrolito en la celda y la salmuera "preparada" del tanque - alimentador y llevar sus composiciones a las cantidades deseadas.

Composición en gramos por litro del electrolito en la celda.

Compuestos.	(original)	(recompuesto)
$CaCl_2$	3.35	3.35
$K_2Cr_2O_7$	3.08	3.08
HCl	1.54	1.92
KCl	255.02	255.02

KClO	0.0	0.0
KClO ₃	9.34	9.34

Composición en gramos por litro de la salmuera "preparada" en el -
tanque alimentador.

Compuestos.	(original)	(recompuestos)
CaCl ₂	1.90	3.35
K ₂ Cr ₂ O ₇	2.52	2.52
HCl	2.00	2.00
KCl	282.99	282.99
KClO	0.0	0.0
KClO ₃	0.0	0.0

Compuestos.	Interior.	Electrolito. Derrame.	Datos de operación.
CaCl ₂	3.35	3.35	Hs. trabajadas 7.40
K ₂ Cr ₂ O ₇	3.08	2.62	Temp. media 33.8°
HCl	1.92	1.39	Voltaje medio 3.59-3.30
KCl	255.02	262.45	Amperaje medio 36.3
KClO	0.0	14.93	Vel. escurrimiento media 16.7 cc./min.
KClO ₃	9.34		

NOTAS:— Las recomposiciones de los líquidos en la celda y en el tanque A con ácido clorhídrico (muriático) bicromato de potasio, y cloruro de calcio comercial se hicieron antes y durante la electrólisis.

Hubo cierta dificultad para lograr la constancia en la velocidad de escurrimiento del líquido de la celda. Fue necesario construir y colocar unas pinzas especiales para graduar la presión sobre el tubo de caucho alimentador de la celda.

Se observará que el clorato ha disminuido en concentración. Esto es razonable ya que se ha introducido durante la operación salmuera rica en cloruro y carente por completo de clorato de potasio. Simultáneamente se ha derramado de la celda parte del clorato formado anteriormente. Esta disminución tendrá su término — cuando haya entrado a la celda toda la salmuera preparada y se re circule más tarde el efluente que ahora se derrama.

Compuestos.	Interior.	Electrolito. Derrame.	Datos de operación.
CaCl ₂	3.26	-----	Hs. trabajadas 25.10

$K_2Cr_2O_7$	2.35	2.0	Temp. media	35.67°C
HCl	1.17	1.48	Voltaje medio	3.54-3.31
KCl	274.08	-----	Amperaje medio:	31.6
KClO	0.0	1.36	Vel. esc. media	18.95 cc./min
KClO ₃	4.69	7.65		

NOTAS.- Las recomposiciones se efectuaron en la celda antes de la electrólisis.

Con esta operación se termina la salmuera preparada que alimentaba a la celda. El electrolito derramado (efluente) se recogió en el tanque receptor y de este se vació al tanque alimentador -- que estaba ya vacío. Se analizaron los líquidos en el interior de la celda y en el tanque alimentador, haciendo las recomposiciones respectivas necesarias.

COMPOSICION EN GRANOS POR LITRO DEL ELECTROLITO EN LA CELDA.

Compuestos.	(original)	(recompuestos)
$CaCl_2$	3.35	3.35
$K_2Cr_2O_7$	1.76	2.86
HCl	0.87	1.89
KCl	286.38	286.38
KClO	0.0	0.0
KClO ₃	7.77	7.77

COMPOSICION EN GRANOS POR LITRO DEL EFLUENTE EN EL TANQUE A.

Compuestos.	(original)	(recompuestos).
$CaCl_2$	3.13	3.13
$K_2Cr_2O_7$	2.38	2.65
HCl	0.95	2.0
KClO	0.0	0.0
KClO ₃	6.78	6.78

Electrolito.		Datos de operación.
Compuestos.	Interior.	
$CaCl_2$	3.35	Hs. trabajadas
	2.61	8.55

$K_2Cr_2O_7$	2.86	2.13	Temp. media	33.23°C
HCl	1.89	0.73	Voltaje medio	3.53 - 3.16
KCl	286.38	286.0	Amperaje medio	30.77
KClO	0.0	17.19	Vel. esc. medio	20.4 cc/min
KClO ₃	7.77	19.36		

NOTAS:- En los datos anteriores dos de ellos requieren especial atención. El primero se refiere al hipoclorito que nos revela su ausencia en el líquido interior de la celda y su presencia abundante en el derrame de la misma.

El segundo dato se refiere al significativo incremento del clorato en el derrame. Este valor alto, puede ser un resultado normal del trabajo desarrollado durante esta electrólisis, pero puede también deberse a que antes de efectuarse esta electrólisis habían pasado 48 horas con las soluciones en la celda y en el tanque A en reposo y enfriándose; si se cree en una cristalización del clorato formado se puede suponer que al calentar el electrolito y pasar la corriente gran parte del clorato en cristales se disolvió enriqueciendo la concentración en cloratos en el efluente.

Electrolito.

Compuestos.	Interior.	Derrame.	Datos de operación.
CaCl ₂	3.13	2.93	Hs. trabajadas7.25
K ₂ Cr ₂ O ₇	2.50	1.96	Temp. media 36.2°C
HCl	2.0	1.71	Voltaje medio.... 3.55 -3.28
KCl	277.10	277.10	Amperaje medio 32.9
KClO	0.0	11.76	Vel. esc. medio 24 cc/min
KClO ₃	8.50	2.36	

NOTAS:- El valor del clorato de potasio en el derrame ha disminuido notablemente. Esperamos los próximos datos para emitir una opinión al respecto. Sin embargo, parece que la situación es normal ya que el clorato en el interior de la celda ha crecido y el valor del hipoclorito en el derrame no ha disminuido de una manera apreciable.

Compuestos.	Interior.	Derrame.	Datos de operación.	
CaCl ₂	2.93	2.90	Hs. trabajadas	8.50
K ₂ Cr ₂ O ₇	1.96	1.90	Temp. media	37.4°C
HCl	1.46	1.93	Voltaje medio	3.56 - 3.20
KCl	281.09	270.51	Amperaje medio	32.1

KClO	0.0	20.81	Vel. esc. medio	17.5 cc/min
KClO ₃	12.73	2.57		

NOTAS:- Con el nuevo valor obtenido para el clorato en el derrame parece que este dato y el anterior representan como habíamos supuesto la marcha normal del proceso. Como confirmación a lo anterior está además los valores crecientes del clorato de potasio en el interior de la celda y del hipoclorito en el derrame de la misma.

Las recomposiciones se hicieron durante la electrólisis y en la celda.

Compuestos.	Electrolito.		Datos de operación.
	Interior.	Derrame.	
CaCl ₂	3.35	3.13	Hs. trabajadas 7.0
K ₂ Cr ₂ O ₇	1.88	2.16	Temp. media 35.2°C
HCl	1.17	1.89	Voltaje medio 3.76 - 3.38
KCl	271.30	276.61	Amperaje medio: 37.2
KClO	0.0	14.93	Vel. esc. media: 21 cc/min
KClO ₃	10.32	2.96	

NOTAS:- Las recomposiciones se hicieron antes y durante la electrólisis. Al término de la operación de este día se olvidó de cerrar la llave de alimentación de la celda, vaciándose todo el líquido del tanque A a través de la celda en el tanque Receptor. Para proseguir con la experiencia fue necesario pasar el líquido del tanque R al tanque A, analizar este líquido y el que había en el interior de la celda y recomponerlos.

COMPOSICION EN GRAMOS POR LITRO EN EL INTERIOR DE LA CELDA.

Compuestos.	(original)	(recompuestos).
CaCl ₂	3.35	3.35
K ₂ Cr ₂ O ₇	1.47	1.66
HCl	0.78	1.98
KCl	290.08	290.08
KClO	0.0	0.0
KClO ₃	12.15	12.15

COMPOSICION EN GRAMOS POR LITRO DEL LIQUIDO EN EL TANQUE ALIMENTADOR.

Compuestos.	(original)	(recompuestos).
-------------	------------	-----------------

CaCl_2	3.35	3.35
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	1.47	1.62
HCl	0.25	2.75
KCl	289.13	289.13
KClO	0.0	0.0
KClO_3	11.02	11.02

Se observará claramente que hemos elevado casi hasta 3 gr/lit. la concentración del ácido clorhídrico en el líquido para alimentar la Celda. Esta se ha creído conveniente hacerlo, por la dificultad material de agregar las sustancias protectoras y el propio ácido directamente a la Celda.

Compuestos.	Interior.	Derrame.	Datos de operación.
CaCl_2	3.35	2.35	Hs. trabajadas 10.30'
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	1.66	1.76	Temp. media 33.2°C
HCl	1.68	0.99	Voltaje medio 3.6 - 3.28
KCl	290.08	268.09	Amperaje medio 33.8
KClO	0.0	17.79	Vel. esc. media 20.66. c.c.
KClO_3	12.14	6.98	

NOTAS:- Las recomposiciones se hacen al líquido del tanque Alimentador.

Compuestos.	Interior.	Derrame.	Datos de operación.
CaCl_2	3.35	3.13	Hs. trabajadas 5.20
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	2.27	2.23	Temp. media 38.9°C
HCl	1.84	1.20	Voltaje medio 3.59 - 3.23
KCl	282.70	277.19	Amperaje medio ... 32.4
KClO	0.0	13.89	Vel. esc. medio 23.9 c.c.
KClO_3	11.02	8.09	

NOTAS:- Las recomposiciones se hacen al líquido del Tanque Alimentador.

Compuestos.	Interior.	Derrame.	Datos de operación.
CaCl_2	3.35	3.13	Hs. trabajadas 6.40
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	1.47	1.87	Temp. media 34.2°C

HCl	0.73	1.89	Voltaje medio	3.8-3.27
KCl	282.62	277.60	Amperaje medio	34.5
KClO	0.0	11.76	Vel. esc. media....	25.5 c.c./m.
KClO ₃	9.99	6.04		
Compuestos.	Interior.	Derrame.	Datos de operación.	
CaCl ₂	3.13	3.02	Hs. trabajadas	11.50
K ₂ Cr ₂ O ₇	1.93	2.17	Temp. media	32.2°C
HCl	1.22	1.75	Voltaje medio	3.72 -3.33
KCl	277.90	276.80	Amperaje medio	31.8
KClO	0.0	0.0	Vel. esc. media...	24.0 cc./mín.
KClO ₃	14.55	8.22		

Con esta última electrólisis se da por terminada la experiencia propuesta. Se vació la celda por su parte inferior a un tanque de lámina de fierro vacío. El interior de la celda, paredes, cátodos, etc. presentó un aspecto análogo al que presentó al terminar la primera experiencia. Sin embargo el ataque de la solución y de los vapores ácidos disminuyó considerablemente. Esta vez no hubo la presencia abundante y clara de cristales de clorato en las paredes y ánodos de la Celda. Tampoco se presentó la eflorescencia de finos cristales en los carbones después de sacarlos, limpiarlos y secarlos.

5.- Los carbones ánodos de grafito usados dieron los siguientes pesos.

- 1.- 3.680 kg.
- 2.- 3.560 "
- 3.- 3.570 "
- 4.- 3.660 "

Las diferencias en peso con respecto al inicial fueron:

- 1.- 0.260 gr. en más.
- 2.- 0.200 gr. en más.
- 3.- 0.320 gr. en más.
- 4.- 0.340 gr. en más.

Los datos recogidos vienen a confirmar lo sucedido en la primera experiencia. Se esperaba calcular las pérdidas de carbón que necesariamente ocurren durante la electrólisis y desgradadamente no fué posible hacerlo por la carencia de equipo necesario para secar completamente los ánodos de grafito húmedos después de la electrólisis.

6.- Las soluciones en el Tanque Recibidor, en el tanque donde se recogió la solución de la Celda y en el tanque Alimentador que aún contenía un po

co, fueron analizadas. Dichas soluciones asentadas en sus respectivos tanques dejaban observar un fondo con lodos de fierro y una cantidad considerable de cristales, las soluciones se separaron de sus lodos y cristales, estos fueron disueltos y analizados. Los resultados del análisis de las soluciones se dan a continuación.

Composición en gr. por litro.	Tanque Receptor.	Tanque A.	Celda.
Vol. del líquido	42,88 lts.	2,800 lts.	54.00 lts.
CaCl_2	3.13	3.13	3.98
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	1.15	0.49	0.67
HCl	0.40	0.72	0.88
KCl	289.80	289.90	287.00
KClO	0.0	0.0	0.0
KClO_3	12.22	10.39	13.75
KClO_3 total	523.99 gramos	29.09 gramos	742.50 gramos.

Para determinar el clorato producido en forma de cristales que estaban mezclados junto con abundante cantidad de lodo, se siguió un procedimiento que aunque inexacto, se puede considerar bastante aproximado.

El procedimiento seguido consistió en lo siguiente: se decantaron ambas tanques donde había soluciones y lodos asentados. La operación se hizo lo mejor posible, juntándose los lodos en un solo recipiente. Se separaron en seguida se tomó una muestra cuidadosamente de aproximadamente 50 gramos de material. Esta muestra se trató con porciones pequeñas de solución de H_2O_2 co. Se analizaron cloratos con el método usado en las experiencias y se hizo el cálculo necesario para conocer la cantidad total de ellos en todos los lodos. El resultado fue el siguiente:

Clorato en forma de cristales..... 1064.25 gramos.

k).- Tablas de condensación de datos y observaciones.

TABLA No. 1.- VARIACION EN LA COMPOSICION DEL ELECTROLITO DURANTE LA EXPERIENCIA # 1, CON LA SOLUCION EN REPOSO.

ELECTROLITO INICIAL: Da a $25^\circ\text{C} \approx 1.160$ (Salmuera de KCl de aprox. 24%). Sulfatos (Na_2SO_4) = 0.237 gr/lit. Calcio (CaCl_2) = 0.76 gr/lit. Magnesio (MgCl_2) = 0.090 gr/lit. Cloruros (KCl) = 276.12 gr/lit. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ = 2.35 gr/lit. HCl = 2.0 gr/lit.

Los valores que aparecen en la Tabla siguiente corresponden a las composiciones del electrolito en la celda después de cumplirse las horas de electrólisis indicadas en la columna correspondiente.

ELECTROLISIS No	COMPOSICION gr x lit					DATOS DE OPERACION			TEMP. °C
	KCl	KClO	KClO ₃	HCl	K ₂ CO ₃	H3. TRA BAJADAS	VOLTS	AMPS.	NOTAS
1	276.12	—	0.0	2.0	2.22	9.10'	3.38	44	23
2	261.0	—	8.16	1.49	1.64	4.0	3.18	42	17.5
3	253.0	—	11.22	1.95	2.21	12.0	3.18	36	16.0
4	237.1	8.01	15.40	2.29	2.64	12.45'	3.25	34	18.5 se destapo la celda.
5	242.1	7.76	15.95	2.31	2.62	12.00	3.18	36	17.0
6	236.2	8.05	17.14	1.70	2.40	11.00	3.25	37.9	17.0
7	227.4	8.62	18.97	1.78	2.41	12.0	3.18	38	18.8
8	273.0	8.76	17.34	1.87	2.62	8.0	3.20	37.6	20.8 se agrego KCl.
9	276.7	9.07	17.95	1.86	1.82	5.0 +	3.30	39.0	16.4
10	277.3	8.69	19.46	1.78	1.97	11.00	3.18	39.8	18.6
11	277.1	8.08	19.76	1.96	2.37	11.00	3.30	38.0	20.1
12	276.5	8.30	18.74	1.68	1.83	11.15'	3.33	38.0	19.0
13	276.0	9.07	14.74	1.83	2.16	9.30'	3.33	36.8	19.3
14	275.2	10.03	14.77	1.85	2.22	11.20'	3.27	3.95	19.1
15	275.1	11.62	15.89	1.81	1.89	12.0	3.30	39.8	15.6
16	274.1	12.76	15.58	1.79	1.88	10.35'	3.30	36.7	19.0

Observaciones a la Tabla No. 1.

De la Composición:-

Cloruro de Potasio (KCl). Los valores que representan a las concentraciones de este compuesto descienden como se ve, desde la primera electrólisis a la séptima en una cantidad de 48.7 gramos. Entre esos valores hay dos, correspondientes a las electrólisis Nos. 5 y 6 que son algo desconcertantes. La regeneración del cloruro después de la electrólisis No. 7 eleva el valor de la concentración de este compuesto hasta 277.3 gr/lt. (electrólisis No. 10). Los valores siguientes apenas varían descendiendo al terminar la experiencia hasta el valor de 274.13 gr/lt.

Hipoclorito de potasio ($KClO$). El hecho de que no aparezcan valores de este compuesto en los 3 primeros días de electrólisis se debe únicamente a la suposición errónea de que no era necesario analizarlos. El primer registro se hizo en la electrólisis No. 4 obteniéndose el valor de 8.01 gr/lt. para la concentración del hipoclorito. Este valor se mantiene sin variaciones apreciables durante casi toda la experiencia; y es desde la electrólisis No. 13 hasta el final cuando se observa un crecimiento significativo de sus valores.

Clorato de Potasio ($KClO_3$). La concentración de este compuesto crece rápidamente al principio hasta alcanzar un máximo de 19.76 gr/lt. en la electrólisis No. 11. A continuación este valor comienza a disminuir correspondientemente al incremento ya observado del hipoclorito. Esta correspondencia es claramente notable al final de la experiencia.

Agentes Adicionales (HCl y $K_2Cr_2O_7$). La falta de experiencia personal fué causa de que los valores de las concentraciones de estos compuestos no se mantuvieran constantemente en su estándar. Los valores correspondientes al ácido clorhídrico van desde 1.49 como mínimo hasta un máximo de 2.31 gr/lt. El bicromato de potasio tiene un valor mínimo de 1.64 y un máximo de 2.64 gr/lt. Los valores promedios para el ácido clorhídrico y el bicromato son respectivamente 1.90 gr/lt. y 2.01 gr/lt.

De los Datos de Operación.

La experiencia se llevó a cabo durante 16 días con un total de 162.5 horas de electrólisis real, (la operación se interrumpía diariamente, bajo un voltaje de 3.25 como valor medio y pasando una corriente a través del electrolito de 37.6 amperes promedio. Todo esto como ya se dijo anteriormente sin calentar el electrolito. La temperatura a que se trabajó naturalmente fué de 18.48°C. promedio.

TABLA No. 2.- Variaciones en la composición del electrolito durante la experiencia No. 2, con la solución recirculante.-SALMUERA INICIAL: Densidad a 25°C = 1.1708 (25%). Sulfatos (Na_2SO_4) = 0.303. Calcio ($CaCl_2$) = 0.076 Magnesio ($MgCl_2$) = 0.002. Cloruros como KCl = 292.0 (24.9%).

ELECTROLITO EN LA CELDA GR. POR LT.												TEMP. °C Hs. TRABAJADAS Y NOTAS.	
INICIAL.						FINAL.							
Nº	KCl	KClO	KClO ₃	HCl	Ca	K ₂ C ₂ O ₄	KCl	KClO	KClO ₃	HCl	Ca	K ₂ C ₂ O ₄	
1	288.3	0.0	0.0	1.92	3.0	2.35	283.7	0.0	0.66	1.50	1.56	0.75	33.5° - 7.00
2	283.7	0.0	0.66	2.10	5.06	2.38	261.6	0.0	2.37	2.86	3.13	1.86	33.8° - 4.00
3	261.2	0.0	2.37	2.83	1.86	3.13	247.8	0.0	2.55	1.90	3.35	2.97	31.1° - 6.00
4	247.8	0.0	2.55	1.90	3.35	2.97	261.3	0.0	2.90	0.95	1.88	2.84	33.7° - 6.00
5	261.3	0.0	2.90	2.03	1.88	2.84	255.9	0.0	4.85	1.09	2.10	3.52	35.4° - 7.00
6	255.9	1.81	4.85	1.09	2.10	3.52	255.0	0.0	9.34	1.02	2.76	3.08	38.15° - 6.00
INTERIOR DE DERRAME												paro y recom- posiciones.	
7	255.0	0.0	9.34	1.92	3.35	3.08	262.4	14.93	6.70	1.39	3.35	2.62	35.8° - 7.40
8	274.1	0.0	4.69	1.17	3.26	2.35	—	1.36	7.63	1.48	—	2.0	paro y recomposiciones 35.67° - 25.10
9	286.4	0.0	7.77	1.89	3.35	2.86	286.0	17.19	19.36	0.73	2.61	2.13	33.23° - 8.55
10	277.0	0.0	8.50	2.0	3.13	2.50	277.1	11.76	2.36	1.71	2.93	1.96	36.2° - 7.25
11	281.0	0.0	12.73	1.46	2.93	1.96	270.5	20.81	2.57	1.93	2.90	1.90	37.4° - 8.50
12	271.3	0.0	10.30	1.17	3.35	1.88	277.6	14.93	2.96	1.89	3.13	2.16	recomposiciones 35.2° - 7.00
13	290.1	0.0	12.14	1.68	3.35	1.66	268.1	16.79	6.92	0.99	2.35	1.76	33.2° - 10.30
14	282.7	0.0	11.02	1.84	3.35	2.27	277.2	13.89	8.09	1.20	3.13	2.23	38.9° - 5.20
15	282.6	0.0	9.99	0.73	3.35	1.47	277.6	11.76	6.04	1.89	3.13	1.87	34.2° - 6.40
16	277.9	0.0	14.55	1.22	3.13	1.93	276.8	0.0	8.22	1.75	3.02	2.17	32.2° - 11.50

OBSERVACIONES A LA TABLA No. 2.

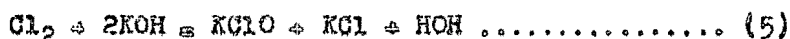
De la composición:

Cloruro de potasio (KCl).— Durante la primera parte de la experiencia, el desvío de los valores de las concentraciones correspondientes a este compuesto es normal, salvo el de dos valores pertenecientes a las electrólisis 4 y 5. Como en la experiencia No. 1, creemos que estos valores son verdaderamente ocasionales y no reflejan de ningún modo el curso normal del proceso. En la segunda parte de esta experiencia, los valores para el cloruro pueden parecer desconcertantes, pero si se observan las continuas recomposiciones efectuadas, se comprenderá por qué dichos valores no revelan un agotamiento progresivo, sino más bien permanecen casi constantes; lo cual, por otra parte, era lo que nos propusimos hacer desde un principio. (Ver plan operatorio de experiencias # 2).

Hipoclorito de potasio (KClO).— La ausencia de este compuesto durante toda la experiencia en el interior de la celda. (columnas: Inicial Final e Interior), nos confirma su inestabilidad en líquidos a temperaturas medias.

Contradictoriamente a lo que acabamos de decir se observará que en el efluente derramado durante la segunda parte de esta experiencia, las concentraciones de este compuesto adquieren valores máximos que permanecen apreciablemente constantes, alcanzando un valor máximo de 20.81 gr/lit. electrólisis 11) y un valor mínimo de 11.76 gr/lit. (electrólisis 10 y 11). Hay un valor que no puede tomarse sino accidental y es el correspondiente a la electrólisis No. 8.

Esta presencia de hipoclorito en el derrame de la celda al recircular el efluente se explica confirmando al mismo tiempo la teoría sobre que la producción de las reacciones:



se verifican o tienen lugar en los niveles superiores del electrolito, (Lo cual es lógico si se tiene en consideración que la liberación del cloro necesario para que se produzcan las reacciones anteriores, se lleva a cabo sobre la superficie anódica, que a su vez, coincide o está muy próxima a la salida practicada en la celda para el derrame del efluente).

De esta manera y gracias al flujo de las sustancias de arriba a abajo en el interior de la celda, es posible por arrastre la existencia de hipocloritos en el efluente a pesar de las temperaturas bajo las cuales se trabajó.

Clorato de potasio (KClO₃).— Recordemos que la primera experiencia y esta primera parte de la segunda, son comparables, ya que ambas tienen lugar con el electrolito estacionario, siendo su única diferencia la que la experiencia No. 1 se llevó a cabo a una temperatura promedio de 18.5°C (elevación debida exclusivamente a la corriente eléc-

trica suministrada), mientras que la experiencia No. 2 se hizo calentando previamente el electrolito obteniendo una temperatura promedio de -- operación de 35°C aproximadamente.

Pasemos ahora a la observación de la Tabla:

Los valores correspondientes a esta experiencia en su primera parte, sobre las concentraciones del clorato obtenido son desalentadores. -- Comparándolos con el clorato obtenido en la primera experiencia resultan inferiores. Unos simples cálculos matemáticos revelan que mientras en la primera experiencia se gastaron 3.05 KWH para producir 11.22 gr/lit de clorato dissueltos en el electrolito, en esta segunda experiencia -- fueron necesarios 4.14 KWH para obtener apenas 9.34 gr/lit. de este compuesto.

Además en la experiencia No. 1 y trabajando como ya se dijo a la temperatura media de 18.48°C se tuvo una cantidad casi constante de hipoclorito transformable en clorato; posibilidad que no se presenta en esta primera parte de la experiencia No. 2.

Por lo que respecta a la segunda parte de la experiencia o sea a la que se refiere la parte operatoria con el electrolito en movimiento, las observaciones sugeridas se dan a continuación:

La disminución sufrida al principio en la concentración del clorato, es lógica, si se tiene en cuenta que comienza a introducirse salmuera fresca carente de clorato, coincidiendo esto con la salida o derrame del electrolito que contenía el clorato. Después cuando se ha substituído totalmente el volumen del electrolito "original" ya electrolizada, en la celda, por salmuera fresca y ésta a su vez ha sufrido electrólisis, los valores vuelven a ascender razonablemente.

Al proseguir la electrólisis en esta forma, el electrolito en el interior de la celda se va enriqueciendo cada vez mas el clorato de potasio. La concentración de este compuesto en el derrame es inferior a la del interior, sin embargo, va aumentando también, aunque más lentamente.

Resumiendo: el régimen del trabajo de la celda en estas condiciones, parece ser el adecuado. Las concentraciones de la celda en estas condiciones parecen ser las adecuadas. Las concentraciones en el interior y en el derrame de la celda crecen constantemente.

.. Agentes adicionales: Acido clorhídrico, cloruro de calcio, bicromato de potasio.

En esta segunda experiencia se suministró al electrolito en la celda, calcio en forma de cloruro. Su acción, análogamente a la del bicromato es protectora. Se procuró mantener este compuesto a una concentración un poco superior de 3.0 gr/lit; lo que se logró casi siempre. -- Así mismo se mantuvieron los estándares fijados para las concentraciones de HCl y $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (2. gr/lit. y 2.5 gr/lit. respectivamente).

Datos de operación: Se trabajaron 16 días con un total de 133 horas de electrólisis. Un voltaje medio de 3.25 y un amperaje medio también de 35.4 A. La temperatura media durante las operaciones fué de 34.72°C .

TABLA No. 3.- Energía consumida y clorato producido en ambas experiencias.

Los valores correspondientes a la energía son promedios.

Exp.	DATOS DE OPERACION.					CLORATO		
	Núm.	Volts	Amps	Hs.	KWH	Temp °C	En solución	En cristales Total.
I		3.25	37.6	162.5	19.85	18.48	812.70 gr.	1368.45 gr. 2199.15 gr.
II		3.25	35.4	133.0	15.29	34.72	1295.58 gr.	1064.25 gr. 2359.83 gr.

El estudio de esta Tabla es concluyente. Nos indica claramente la superioridad técnica del plan operatorio No. 2 sobre el No. 1. Bastan unos cuantos cálculos para llegar a los resultados siguientes:

Con el plan operatorio No. 1 se necesitan: 9.05 KWH por un kilo de KClO_3

Con el plan operatorio No. 2 se necesitan: 6.50 KWH por un kilo de KClO_3

Además se observan ciertas características que eran de esperarse en ambos procesos: La existencia de menor cantidad de clorato en solución en la experiencia No. 1 con respecto a la 2 y contrariamente la existencia de mayor cantidad de cristales de clorato en la primera que en la segunda.

El voltaje como se observará no sufre ninguna modificación por la elevación de la temperatura. El amperaje medio si disminuyó un poco.

Independientemente de lo demás, es notable la cantidad de clorato en cristales dentro de la celda. Mezclados con una cantidad grande de los de fierro, son un problema difícil para su recuperación total.

RESUMEN DE DATOS.

Hs. de electrólisis.	Exp. No. 1.	Exp. No. 2.
Real	162.5	133.0
Salmuera de KCl	Saturada	Saturada
HCl gr/lit. (medio)	1.75	1.58
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ gr/lit. (medio)	2.18	2.37
CaCl_2 gr/lit. (medio)	0.0	3.25
Temp °C (medio)	18.48	34.72
Voltaje (medio)	3.25	3.25
Amperaje (medio)	37.60	35.40
Vol. esc. cc/min (media)	0.0	20.90
Clorato producido gr.	2199.15	2359.83
KWH por Kg de KClO_3	9.05	6.50

IV.- C O N C L U S I O N E S.

I.- De la Estructura de la Celda.

a). - la distribución, distancias, colocación de electrodos, circulación, - y en una palabra - construcción de la celda, parece ser ventajosa y apropiada para la fabricación del clorato de potasio.

b).- La gran cantidad de lodos producidos por el ataque de los vapores y soluciones ácidas sobre el fierro interior de la celda, nos obliga a protegerla lo mejor posible de ese ataque. Lo más aconsejable quizás, será usar una pintura anticorrosiva de alta protección.

e).- La destrucción de las dos tapas de madera usadas en ambas experiencias, nos indica la necesidad de protegerlas a esa destrucción, para lo que se cree sea efectivo el uso de un barniz anticorrosivo, además de un revestimiento en su cara inferior con una placa de asbesto.

d).— Es satisfactorio el voltaje propio de la celda. Esto nos revela lo necesario que es colocar cuidadosamente y a la distancia fijada los electrodos, de manera que su separación (entre ánodos y cátodos) no sea mayor de una pulgada.

e).- Respecto a los ánodos de grafito deberán protegerse, cubriéndolos con un baño de aceite de linaza.

II.- De los Datos de Operación.

a).- Es conveniente trabajar arriba de 30°C; según nos revelan estas experiencias. Se cree además que sería conveniente como aconsejan algunos investigadores, efectuar la electrólisis calentando la solución dentro de la celda entre 40 y 50°C, siempre que la destrucción de los ánodos no vaya a ser muy grande y tampoco se vaya a disminuir significativamente el sobre voltaje del ion OH y la solubilidad del gas cloro, inconvenientes que hay que tomar en cuenta.

b).- Por lo que respecta a la velocidad de escurrimiento del efluente creemos que debe mantenerse alrededor de 20 cc. por minuto, velocidad que en una celda de mayores proporciones permitirá un mayor efecto de la corriente en el electrolito, no obstante lo cual proporcionará un volumen de efluente conveniente para la producción.

c).- Desgraciadamente y debido a la baja cantidad de corriente proporcionada por el generador usado en la experiencia, no nos fué posible obtener las concentraciones y densidades de corriente fijadas previamente como convenientes. Los valores obtenidos para estas condiciones se trabajaron.

Densidad de corriente Anódica: 3.2 Amp/cm²
 Códica: 4.34 Amp/cm²

Concentración de corriente 00066 Amp/cm²

III.- Del procedimiento a seguir y condiciones de operación más convenientes.

De las observaciones recogidas en las experiencias, se ha formado un criterio con el cual, se puede proponer un procedimiento de trabajo, que desde luego no se supone definitivo, sino más bien apropiado para empezar la fabricación del clorato de potasio, sirviendo como base de una tecnología que pueda y deba modificarse progresivamente, hasta alcanzar el máximo rendimiento o eficiencia en la fabricación. El procedimiento que se propone es el siguiente:

1.- Preparación de una salmuera de cloruro de potasio, próxima a la saturación. (Es conveniente no trabajar con una solución saturada, para que sea posible fácilmente añadir los agentes adicionales, cloruro de calcio y bromato de potasio).

2.- Preparación de esta salmuera con ácido clorhídrico comercial y agentes adicionales en un tanque separado, provisto de serpentín para vapor. Las concentraciones del ácido y agentes adicionales en la salmuera (una vez dentro de la celda) deberán mantenerse lo más próximo a los valores siguientes:

HCl comercial 15 - 2.0 gr/lt.

$K_2Cr_2O_7$ comercial 2.0 - 3.0 gr/lt.

$CaCl_2$ comercial 2.5 - 3.0 gr/lt.

Es conveniente hacer notar aquí, que durante las experiencias como se ha observado, no fué posible controlar tal como se hubiera querido la acidez durante las operaciones. El control analítico que se llevó a cabo para determinar las concentraciones de ácido en las soluciones, fué correcto; pero hubiera sido preferible desde luego contar con un potenciómetro o cuando menos con una serie-tipo de pHa, para hacer este control más exacto y rápido.

3.- Introducción de la salmuera "preparada" en la celda hasta el nivel del derrame. Empezar la electrólisis sin calentar el electrolito y en estado estacionario, durante el tiempo necesario para alcanzar una temperatura de operación de aproximadamente 40°C. Mantener esta temperatura y el electrolito en reposo durante 110 horas aproximadamente. (Este tiempo corresponde al transcurrido para alcanzar la mayor concentración de clorato junto con la mayor concentración de hipoclorito en la experiencia No. 1 efectuada).

4.- Cumplido lo dicho en el núm. 3, empezar a recircular el electrolito alimentando la celda con salmuera "preparada" a una temperatura próxima a los 40°C y a la velocidad de 20 cc/min. Una vez derramado un volumen del electrolito suficiente para llenar otra vez la celda, deberá suspenderse la introducción de salmuera y recircular en su lugar el efluente obtenido y regenerado. ESTA REGENERACION DEBERA HACERSE DE PREFERENCIA EN EL TANQUE ALIMENTADOR, para lo cual conviene aumentar allí las concentraciones de los agentes adicionales y principalmente del ácido clorhídrico que se evapora en cantidades apreciables. Se recomiendan las concentraciones si -