

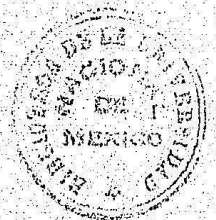
Universidad Nacional Autónoma de México,

Escuela Nacional de Ciencias Químicas.

A B S O R C I O N D E C L O R O
E N C A L

Tesis que, para obtener título de
Ingeniero Químico,
presenta:

JAVIER SANCHEZ MEJORADA N.



QUÍMICA

México, D. F., Octubre de 1945.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

C O N T E N I D O :

1- Introducción.

2- Estudio Termodinámico y Fisicoquímico:

Generalidades.

Aplicación de la regla de las fases.

Estudio del Equilibrio Químico.

Calor de reacción.

Cambio de entropía.

Cambio de energía libre.

Constante de equilibrio.

Efecto de la temperatura.

Resumen.

3- Planta piloto para la producción de hipoclorito de calcio de alta graduación:

Consumo del producto.

Esbozo del proceso.

Función de la planta piloto.

Estequiometría.

Celda.

Equipo de absorción.

Cálculo de la torre.

Eliminación del calor de reacción.

Efecto de la concentración inicial de la mezcla gaseosa.

Equipo auxiliar.

Separación del hipoclorito.

Control.

Estimación de costos.

Resultado de pruebas preliminares.

Resumen.

4- Conclusiones.

5- Bibliografía.

I

I N T R O D U C C I O N

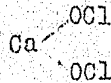
Es cosa perfectamente conocida y muy discutida el estado económico deplorable en que se encuentra nuestro país. Como camino único para llegar a su restablecimiento se ha señalado el incremento de la producción, la industrialización, siendo un aspecto -- principalísimo de la industrialización el desarrollo de la Industria Química Básica. Una piedra angular de la Industria Química es la de la electrolisis de la sal, pudiéndose decir que, en tanto que la producción de sosa cáustica es un índice de la estabilidad de la industria pesada de una nación, la producción y el consumo de cloro son medida de los refinamientos que ha alcanzado esa civilización (8). La posibilidad de desarrollar esta industria en México se ha estudiado desde un punto de vista económico general y, a pesar del número de opiniones en contra de dicha posibilidad, la del que suscribe es en el sentido de que no sólo es factible establecer esta actividad sino que representa una verdadera necesidad para el fomento y estímulo de una producción mejor. El estudio -- que favorece esta decisión lo han hecho personas capacitadas para ello y los argumentos que presentan son convincentes. Aquí no se discutirá el problema desde ese punto de vista sino que simplemente, como punto de partida del trabajo, se tomará el resultado de tales estudios: La industria de la electrolisis de la sal puede establecerse y debe desarrollarse grandemente en México.

Ahora bién, el éxito de la industria mencionada depende de muchos factores, pero principalísimamente del costo de la energía eléctrica y del aprovechamiento que se haga del cloro, ya que los usos y derivados de éste son de una multiplicidad asombrosa, así como es seguro el fracaso cuando, por falta de familiaridad con los problemas particulares que presenta, no se le puede controlar. Reconociendo los anteriores hechos debe pensarse en la electrolisis de la sal con la idea de aprovechar el cloro, considerando al hidróxido de sodio como subproducto. Por ello creemos que puede tener algún interés un estudio sobre una de las maneras más sencillas, cómodas y económicas de controlar el cloro y aprovecharlo: su absorción en cal.

La absorción del cloro en cal sólida finamente dividida constituye el proceso de fabricación del cloruro de cal común del comercio, producto que se ha creado una gran demanda por sus propiedades desinfectantes y de blanqueo. Pero el cloruro de cal comercial, a veces denominado cloro-hipoclorito de calcio, tiene un contenido en "cloro activo" bajo (nunca más de 35%), es inestable y deja un residuo insoluble, todo lo cual limita su uso. Estos inconvenientes provienen de la presencia de cal y de cloruro de calcio, desapareciendo naturalmente, si se eliminan éstos del producto final (6).

Conviene aquí hacer un paréntesis para aclarar el término "cloro activo". El porcentaje de cloro activo es el número de gramos de cloro que tendrían el mismo poder oxidante que 100 g. -

de la muestra que se discute. Teniendo en cuenta la constitución del hipoclorito de calcio:



se nota que puede poner en libertad dos átomos de oxígeno cuyo poder oxidante es equivalente al de cuatro átomos de cloro. Es decir, una mol de hipoclorito de calcio (143 g.) tiene el mismo poder oxidante que cuatro átomos gramo de cloro ($4 \times 35.5 = 142$ g.). Por lo tanto, si se expresa el poder oxidante del hipoclorito de calcio en términos de "cloro activo", éste toma el valor de - - -

$$\frac{142}{143} \times 100 = 99.3\%$$

Si se logra producir un hipoclorito de calcio puro, --- exento de grandes cantidades de cal y de cloruro de calcio, se -- tendrá un producto estable, hasta con 99% de cloro activo, total- mente soluble y con todas las ventajas que de estas propiedades - derivan.

Ahora bien, el proceso mediante el cual se pasa de una idea como la anterior a una empresa comercial afortunada puede di- vidirse, por conveniencia, en cierto número de escalones bien de- finidos, presentando el siguiente un programa lógico de trabajo:-

(3).

1- Investigación de laboratorio que permita un conoci- miento general de realidades del proceso.

2- Estudio preliminar del mercado y del costo de produc- ción que determine si el nuevo producto o proceso amerita desarro- llo.

3- Estudio experimental de los pasos individuales para obtener indicaciones cualitativas y determinar tipos de equipo.

4- Diseño provisional aproximado y estimación de costos de una planta comercial, basado en los conocimientos disponibles, que permita conocer qué utilidades pueden esperarse y si éstas garantizan seguir adelante.

5- Diseño, construcción y operación de una planta piloto para obtener los datos cuantitativos necesarios para construir la planta comercial vislumbrada en el paso anterior.

6- Construcción de la planta comercial y transformación del esfuerzo de desarrollo del proceso en pesos y centavos que p_ugan a los accionistas y permitan financiar nuevos proyectos.

Un programa como el anterior presenta muchas ventajas.- Cada paso es, en sí, relativamente sencillo y tiene objetivo perfectamente claro. Al terminar una fase se conoce la posibilidad comercial de pasar a la siguiente y al mismo tiempo se dispone de la información necesaria para continuar.

Podemos ahora concretar la meta del presente trabajo: - El diseño, construcción y operación de una planta piloto que produzca hipoclorito de calcio de alta graduación, planta piloto que permitirá recoger datos experimentales de aplicación inmediata y segura a la construcción de una planta comercial. Se procurará que la producción de la pequeña planta cubra los gastos ocasionados en la experimentación.

Antes de entrar en materia tengamos presente lo que si-

que: El equipo empleado en una industria química tiene la función de proporcionar un ambiente adecuado para que se realice el proceso que se desca con la mayor comodidad y economía posibles. Sucede generalmente que, de acuerdo con las leyes que rigen a la materia y a la energía, ese proceso puede llevarse a cabo de multitud de maneras y dentro de límites más o menos amplios. Pero de todas esas maneras habrá unas cuantas que sean las más deseables por su economía y sencillez. Así pues, el diseño de un equipo se puede hacer en los siguientes pasos:

1- Determinación de los límites físicos dentro de los cuales puede desarrollarse el proceso.

2- Selección de un proceso conveniente por su economía y comodidad, basado en un estudio teórico y en experimentación en escala mayor que la de laboratorio.

3- Determinación final de las características estructurales del equipo.

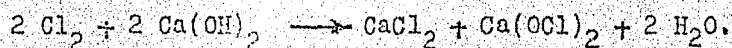
De acuerdo con todo lo anterior, se hará primero el estudio termodinámico y físico-químico del proceso. Después se aplicarán los datos disponibles al cálculo aproximado de una planta piloto en la cual, por experimentación directa, se podrán ratificar o rectificar, según el caso, la veracidad de condiciones supuestas. Por último conviene hacer un análisis general de las posibilidades económicas, ya que el fin de toda actividad de Ingeniería Química es un fin económico.

ESTUDIO TERMODINAMICO Y FISICO
QUIMICO

En este capítulo se trata de llegar a establecer las -- condiciones generales bajo las cuales puede producirse el hipoclorito de calcio, así como algunas de sus características que permitan purificarlo y mantenerlo estable.

Generalidades.

La reacción entre el cloro y la cal que se quiere realizar es la siguiente:



La primera decisión que hay que tomar es si conviene hacer la cloración de la cal en forma más ó menos seca ó si conviene absorber el cloro en una suspensión acuosa ó "lechada" de cal. Hay que tener presente que se trata de obtener un hipoclorito de calcio lo más puro posible y separado de cal y de cloruro de calcio. El método más sencillo que se ocurre para separar el Ca(OCl)_2 del CaCl_2 es el de aprovechar la diferencia de solubilidad de los dos compuestos en agua.

O'Connor (16) reporta una solubilidad de 21% a 20°C para el hipoclorito de calcio, solubilidad que disminuye grandemente con la presencia de cloruro de calcio, siendo la solubilidad de este último de 59.5 g. CaCl_2 en 100 g. de agua (18 p.323). Expresadas en moles por 1000 g. de agua estas solubilidades son:

$$\frac{21 \times 1000}{79 \times 143} = 1.86 \text{ (moles Ca(OCl)}_2 \text{ / 1000 g. de agua.)}$$

$$\frac{59.5 \times 1000}{1000 \times 111} = 5.36 \text{ moles CaCl}_2 \text{ / 1000 g. agua.}$$

Ya que en la reacción se produce una mol de hipoclorito por cada mol de cloruro, esta diferencia de solubilidades, acentuada por el efecto del ión común Calcio, induce a estudiar la posibilidad de separar el hipoclorito del cloruro por cristalización del primero.

Este solo hecho no basta para hacer una decisión en favor de la absorción en una suspensión acuosa de cal, ya que se podría absorber el cloro en la cal sólida y seca y el producto de la reacción podría agitarse con agua para extraer el más soluble CaCl_2 . Pero si el cloro se pone a reaccionar con cal seca (7), no se puede introducir más de un 35% de cloro activo debido a que se forma un compuesto básico, el $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ que es muy estable y cuyo contenido en cal ya no es clorable. Este mismo compuesto explica porqué en el cloruro de cal comercial se vé muy atenuada la propiedad higroscópica del cloruro de calcio. Cuando la cal se haya en medio acuoso las sales básicas que se forman se descomponen por elevación ligera de la temperatura ó por la presencia de mayores cantidades de cloro.

Además, la alimentación y la distribución de la cal en forma de suspensión acuosa es mucho más cómoda que en forma de polvo fino, siéndolo también el obtener una buena y renovada superficie de contacto.

En vista de los anteriores argumentos que resumidos son:

a- Posibilidad de separar hipoclorito de cloruro por --
cristalización.

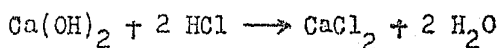
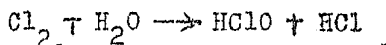
b- Posibilidad de llevar la cloración a mayor grado ---
cuando la cal está en medio acuoso.

c- Comodidad y mayor efectividad en el manejo y alimen-
tación de una lechada de cal que en el de polvo de cal.

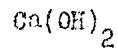
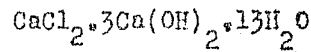
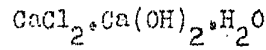
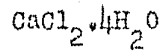
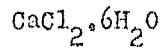
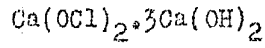
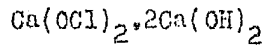
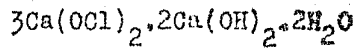
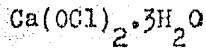
d- Ninguna objeción al uso de una suspensión acuosa, nos
decidimos por hacer la absorción en una lechada de cal de concen-
tración tal que al final de la cloración el licor madre quede sa-
turado en CaCl_2 , pero que éste no llegue a precipitar. Esa con-
centración es de 10.7 moles de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en 1000 g. de agua, ó sea
de 792 g. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ por litro de agua. Esta concentración puede su-
frir alguna modificación en la práctica por ser demasiado espesa.

Ahora estudiemos lo que puede suceder al poner cloro en
contacto directo con la suspensión acuosa de cal.

El hecho observado de que cloro perfectamente seco no re-
acciona con cal perfectamente seca indica que antes de la reac-
ción principal hay una hidrólisis del cloro con producción de ---
ácido clorhídrico y de ácido hipocloroso, siendo éstos ácidos los
que actúan sobre la cal, neutralizándola:



Al progresar la cloración y a concentraciones de cloro activo ---
perfectamente definidas se obtiene una serie de compuestos dobles,
hidratados. Ourisson (17) reporta que las siguientes fases pue-
den existir entre 10 y 40°C:



El curso de la formación de las sales básicas de hipoclorito se puede seguir en el siguiente diagrama (17):

TABLEAU 2

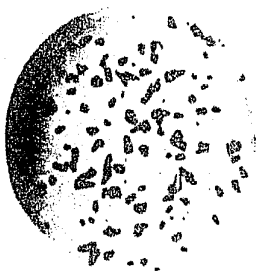
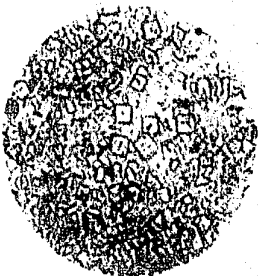
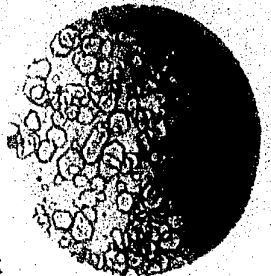
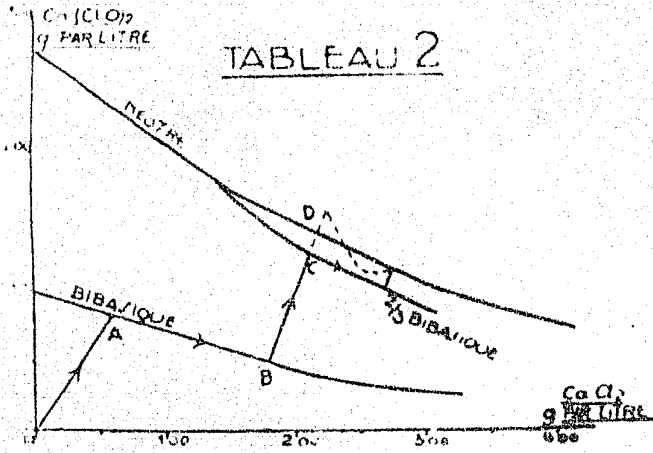


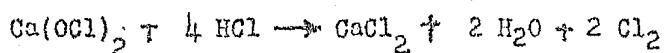
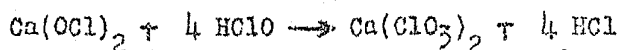
Fig. 1
 Ca(OH)₂ - CaCl₂ - H₂O
 Ca(OH)₂ 100g/l - CaCl₂ 100g/l
 Ca(OH)₂ 100g/l - CaCl₂ 200g/l
 Ca(OH)₂ 100g/l - CaCl₂ 300g/l
 Ca(OH)₂ 100g/l - CaCl₂ 400g/l

El hipoclorito neutro trihidratado se forma espontáneamente en -- el curso de la cloración de la sal básica. Se observa un fenómeno de sobresaturación, más marcado entre más baja sea la temperatura y entre más espesa la suspensión de sal bibásica. La cristalización que sigue a esta sobresaturación toma una forma desordenada y el hipoclorito resultante es extremadamente fino (retiene hasta 50% de aguas madres). Para evitar la sobresaturación y las malas consecuencias de la misma se recurre a la siembra con cristales de hipoclorito previamente formados. Los cristales así obtenidos no retienen más de 10% de aguas madres y acusan de 60 a 63% de cloro activo.

Los compuestos básicos que forma el hipoclorito de calcio tienen interés en el sentido de que la sal bibásica contiene ya más de 30% de cloro activo y, según reportan un gran número de patentes, es fácilmente centrifugable y muy estable; tiene el inconveniente serio de su gran contenido en cal, que queda como residuo insoluble en su empleo. Además, es conveniente tener presente que estas sales básicas cristalizan con un gran contenido en agua de cristalización, lo cual puede ocasionar que la masa se "cuaje" y se haga de difícil manejo; esto se puede evitar, según reporta O'Connor y según el que escribe ha podido confirmar experimentalmente, manteniendo la temperatura cerca de 40°C durante el período en que puede haber precipitación de estas sales.

El mismo O'Connor (16) recomienda que, cuando se ha absorbido el 70% del cloro teórico y que es cuando comienza la precipitación del hipoclorito neutro, se continúe la cloración con -- una rapidéz menor y a más baja temperatura, suspendiendo la opera

ción cuando se haya absorbido el 90 ó el 95% del cloro teórica---
mente absorbible. Esto se debe a que el HClO y el HCl libres pro-
venientes de la hidrólisis del cloro pueden actuar sobre el hipoclo-
rorito, descomponiéndolo de la siguiente manera:



Estudiamos ahora con un poco más de detalle el sistema -
cuando ya se ha absorbido suficiente cloro para que haya hipoclo-
rito neutro precipitado.

Aplicación de la regla de las fases.

Según la definición de número de componentes (10, p.11)
que dice "Número de componentes es el número mínimo de substan---
cias químicas independientemente variables a partir de las cuales
se puede obtener el sistema en todas sus formas", el número de ---
componentes en nuestro caso es $N = 3$ (cloro, cal y agua). Como
se quiere que cerca del final de la cloración haya hipoclorito de
calcio cristalizado, que haya un ligero exceso de cal en suspen---
sión y que el cloruro de calcio quede totalmente en solución, el
número de fases es $F = 4$ (gas, solución, hipoclorito sólido, cal -
sólida).

Aplicando ahora la regla de las fases para conocer el -
número de grados de libertad:

$$L = N - F + 2 = 3 - 4 + 2 = 1$$

Es decir, fijando la temperatura quedan automáticamente fijadas -
presión total y composición de cada fase. Si se desea controlar-
presión total y temperatura a guato entonces hay necesidad de, ó-
aumentar el número de componentes ó reducir el número de fases. -

Como no se quiere reducir el número de fases, se puede aumentar el número de componentes permitiendo la entrada de aire.

Entonces: $N = 5$, $F = 4$ y:

$$L = 5 - 4 + 2 = 3.$$

Los tres grados de libertad permiten fijar temperatura, presión total y presión parcial de cloro.

Lo anterior se aplica cuando hay una fase sólida además de la cal. Pero al principio de la cloración, cuando no hay más fase sólida que la de la cal, entonces el número de fases es tan solo de tres y, si se admite aire:

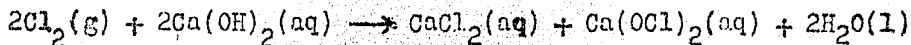
$$L = 5 - 3 + 2 = 4.$$

Es decir, mientras no haya precipitación de hipoclorito ó de alguna sal básica, se puede fijar arbitrariamente la presión total, la temperatura, la presión parcial de cloro y el porciento de aire que se admite.

Estas consideraciones tendrán aplicación más tarde para conocer la posibilidad de fijar determinadas condiciones de trabajo.

Estudio del equilibrio químico

Aunque es bien sabido que el hidróxido de calcio húmedo tiene gran afinidad por el cloro, es conveniente tener una medida de esa afinidad, para lo cual es necesario conocer la constante de equilibrio de la reacción:



Calcularemos la constante de equilibrio valiéndonos de la ecuación:

$$\Delta F_0 = R T \ln K.$$

Para conocer ΔF_0 es preciso conocer las energías libres de formación de cada uno de los compuestos que intervienen en la reacción. Por lo pronto el cálculo se hará para 25°C ó 298.1°K. Los datos-termoquímicos están tomados de (18, p. 547 y s.) y de (4) .

Compuesto	$\Delta H_{298.1^\circ K}$	$\Delta F_{298.1^\circ K}$
$\text{CaCl}_2(\text{aq})$	-208690	-195360
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-68372	-56693
$\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{aq})$	-238700	-207900
$\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$	-236000	-214800
$\text{Cl}_2(\text{g})$	0	0
$\text{Ca}(\text{OCl})_2(\text{aq})$	-180200	?

No fué posible encontrar el valor de la energía libre de formación del hipoclorito de calcio ni sólido ni en solución acuosa -- por lo cual el único camino que queda es estimarlo como sigue:

Cambio de energía libre en la reacción .

La ecuación que define a la energía libre es:

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S.$$

Para poder calcular el valor de la energía libre de formación --- del hipoclorito de calcio según esta ecuación es necesario conocer su calor de formación y su entropía de formación. Ninguno de los dos se encuentra en las tablas disponibles, pero el valor del primero se puede determinar suponiendo que el calor de formación del CaOCl_2 es aproximadamente la media entre el calor de formación del $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ y el del CaCl_2 (21). Tomando los datos necesarios del Bichowsky and Rossini (4):

$$\Delta^H_{CaOCl_2} = \frac{\Delta^H_{Ca(OCl)_2} + \Delta^H_{CaCl_2}}{2}$$

$$\Delta^H_{CaOCl_2} = -177900 \times 2 + 190600 = -165200$$

Según Latimer (21, p. 176) la entropía de un compuesto inorgánico se puede conocer en función de su estructura de acuerdo con la siguiente ecuación semiempírica:

$$S = s_1 + s_2 + s_3 \dots\dots$$

en donde S es la entropía del compuesto y $s_1, s_2, s_3, \dots\dots\dots$ son las contribuciones que a la entropía total dan los átomos 1, 2, 3, $\dots\dots$, estando dados $s_1, s_2, s_3, \dots\dots$ por ecuaciones del tipo:

$s_1 = \frac{3}{2} R \ln A_1 - 0.94$, en donde A_1 es el peso atómico del elemento 1. Es decir,

$$S = \frac{3}{2} R \ln A_1 A_2 A_3 \dots\dots - (0.94)n.$$

n es el número de átomos en la molécula del compuesto.

Para tener una idea aproximada de la exactitud que puede dar esta regla semiempírica y poder usarla razonablemente se puede aplicar al cálculo de compuestos semejantes en estructura al hipoclorito de calcio, cuyas entropías sean conocidas. Según reporta Wenner (21, p. 185) el $AgClO_2$ y el $AgCl$ tienen las siguientes entropías a 25°C:

$AgClO_2$,	$S_{298.1^\circ K} =$	32.2
$AgCl$,	$S_{298.1^\circ K} =$	22.97

Aplicando la ecuación de Latimer al AgCl:

$$S = \frac{3}{2} \times 1.92 \times 2.3 \log(108 \times 35.6) - 2 \times 0.94$$

$$S = 22.5$$

$$\text{Error: } \frac{22.5 - 22.97}{22.97} = -0.02, \text{ ó } -2\%$$

al AgClO₂:

$$S = \frac{3}{2} \times 1.99 \times 2.3 \log(108 \times 35.5 \times 16 \times 16) - 4 \times 0.94$$

$$S = 37.2$$

$$\text{Error: } \frac{37.2 - 32.2}{32.2} = \frac{5}{32.2} \approx 0.15, \text{ ó } 15\%$$

De los resultados anteriores se ve que, al aumentar la complejidad del anión unido al catión del Cl⁻ a ClO₂⁻, el error varía de -2% a -15%, es decir, 17 unidades de por ciento. Para obtener una mejor aproximación se puede suponer que el error que da la ecuación de Latimer en el caso del radical ClO⁻ es intermedio entre estos dos, ó sea un error de $\frac{-2 + 15}{2} = 6.5\%$.

Aplicando la ecuación de Latimer al Ca(ClO)₂:

$$S = \frac{3}{2} \times 1.99 \times 2.3 \log(40 \times 16 \times 16 \times 35.5 \times 35.5) - 5 \times 0.94$$

$$S = 44, \text{ a } 298.1^\circ\text{K.}$$

Restándole el 6% que es el error estimado como aproximado:

$$44 - 0.06(44) = 41.5.$$

La exactitud del camino seguido no garantiza la cifra decimal, por lo que queda S = 42 (a 25°C) como el valor más aproximado disponible.

A este valor hay que restarle los de las entropías de los elementos que constituyen al hipoclorito de calcio para obte-

ner la entropía de formación. En Wenner (21, p. 179 y 187) encuentran los siguientes valores para la entropía de los elementos:

Elemento	$S_{298.1^\circ K}$
Ca	9.9
O ₂	49.03
Cl ₂	53.32

La entropía de formación del Ca(OCl)₂ vale:

$$\Delta S = 42 - 9.9 - 49 - 53.3 = -70.2$$

Ahora se puede calcular ya la energía libre de formación del Ca(OCl)₂ sólido:

$$\Delta F = -165200 + 298.1(70.2) = -144340$$

La entropía de formación del Ca(OCl)₂ en solución acuosa se puede estimar a partir del calor de formación y de la entropía de formación de sus iones, suponiendo que se encuentra totalmente ionizado. Wenner (21, p. 350) da los siguientes valores a 298.1°K:

$$S_{ClO^-}(aq) = 10$$

$$S_{Ca^{++}}(aq) = -11.4$$

Biehowsky reporta lo siguiente:

$$\Delta H_{ClO^-}(aq) = -25900$$

$$\Delta H_{Ca^{++}}(aq) = -129740$$

Por lo tanto:

$$\Delta F_{Ca(ClO)_2}(aq) = -129740 - 2 \times 25900 - 298.1(-11.4 - 2 \times 10 - 9.9 - 44 - 53.3)$$

$$\Delta F_{Ca(ClO)_2}(aq) = -150660$$

Entonces el cambio de energía libre en la reacción es:

$$\Delta F^{\circ}_{298.1} = -195360 - 150 - 2 \times 56693 + 2 \times 207900$$

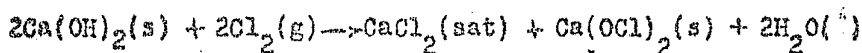
$$\Delta F^{\circ}_{298.1} = -43600$$

y la constante de equilibrio:

$$K = \text{antilog} \frac{-\Delta F}{2.3 R T} = \frac{\text{antilog } 43600}{2.3 \times 1.99 \times 298.1}$$

$$K = \text{antilog} \frac{43600}{1370} = \text{antilog } 31.82 = 6.6 \times 10^{31}$$

La anterior constante es válida para el caso en que -- la reacción se efectúe entre soluciones muy diluidas. Pero en el caso real el cambio tiene lugar de cal en fase sólida a hipoclorito en fase sólida también, ya que se quiere que la solución siempre esté saturada en cal y que se produzca la mayor precipitación posible de hipoclorito. Entonces la reacción se debe escribir en la forma siguiente:



$$\Delta F^{\circ}_{298.1} = -195360 - 144340 - 2 \times 56693 + 2 \times 214800$$

$$\Delta F^{\circ}_{298.1} = -23490$$

$$K = \text{antilog} \frac{23490}{1370} = \text{antilog } 17.14 = 1.4 \times 10^{17}$$

El calor de reacción es:

$$\Delta H_{298.1} = -206150 - 165200 - 2 \times 68372 + 2 \times 236000$$

$$\Delta H_{298.1} = -36090$$

El significado de la constante de equilibrio es el si-

guiente:

$$K = \frac{(a_{\text{CaCl}_2}) (a_{\text{Ca(OCl)}_2}) (a_{\text{H}_2\text{O}})^2}{(a_{\text{Ca(OH)}_2})^2 (a_{\text{Cl}_2})^2} = 1.4 \times 10^{17}$$

Como resultaría prácticamente imposible conocer las actividades del CaCl_2 , del $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ y del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con cierta exactitud si no se recurre a la experimentación, hay que admitir un error al suponer que la actividad de estas sustancias es igual a su molalidad; sin embargo, el error así introducido no debe llegar a alterar el orden de la constante de equilibrio. Cerca del final de la reacción, cuando ya hay hipoclorito cristalizado y la solución se encuentra saturada con respecto al CaCl_2 y conserva cierta cantidad de cal en suspensión, las actividades de los tres compuestos de calcio permanecen constantes. Supondremos esas actividades iguales a las solubilidades:

$$\begin{aligned} a_{\text{CaCl}_2} &= 59.5 \\ a_{\text{Ca}(\text{OCl})_2} &= 21 \\ a_{\text{Ca}(\text{OH})_2} &= 0.185 \end{aligned}$$

Entonces:

$$\frac{(a_{\text{Ca}(\text{OH})_2})^2}{(a_{\text{CaCl}_2})(a_{\text{Ca}(\text{OCl})_2})} = \frac{0.185 \times 0.185}{59.5 \times 21} = 3 \times 10^{-5}$$

El orden de la constante de equilibrio simplificada es:

$$\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{Cl}_2}} = 10^6$$

A 25°C , $P_{\text{H}_2\text{O}} = 23.8$ mms. Hg. (18, p. 391)

Entonces la presión parcial del cloro en equilibrio con una lechada de cal es del orden de:

$$p_{\text{Cl}_2} = 23.8 \times 10^{-6} = 10^{-5} \text{ mms. Hg.}$$

Es decir, cuando se alcanza el equilibrio, habiendo un ligero ex-
ceso de Ca(OH)_2 , la presión de cloro es prácticamente nula.

Efecto de la temperatura sobre el equilibrio.

Por otra parte, el cálculo del calor de reacción ha in-
dicado que la reacción es fuertemente exotérmica por lo que con-
viene investigar los efectos que puede ocasionar el calor libera-
do en caso en que no se tomen provisiones para enfriar. Si los
efectos son perjudiciales habrá que buscar la manera más indica-
da para eliminar el calor de reacción.

Calculemos primero la temperatura que se alcanzaría si
la reacción se llevara a cabo adiabáticamente y suponiendo que -
el único cambio que ocasiona el calor es en la temperatura. La
capacidad calorífica de la lechada al final de la cloración es -
la suma de las capacidades caloríficas de la salmuera de cloruro
de calcio, y del hipoclorito de calcio sólido. En el manual de -
Lange (12-A, p. 1161) se encuentra que la capacidad calorífica -
de una salmuera saturada de CaCl_2 es de 6.97 (B.T.U.) ó sea de:

$$\frac{6.97 \text{ (B.T.U.)} \cdot 1 \text{ (gal)}}{\text{(gal)} \text{ } (^{\circ}\text{F})} \times \frac{2.2 \text{ (lb.)} \cdot 0.252 \text{ (Cal)}}{10.84 \text{ (lb.)} \cdot \text{(kg.)}} \times \frac{1.8 \text{ } (^{\circ}\text{F})}{1 \text{ (B.T.U.)} \cdot 1 \text{ } (^{\circ}\text{C})} = \frac{0.64 \text{ (Cal)}}{\text{(kg.)} \text{ } (^{\circ}\text{C})}$$

Se puede estimar la capacidad calorífica del hipoclorito de cal-
cio por medio de la regla de Kopp:

$$C_p = 6.2 + 4.0 + 2 \times 6.2 = \frac{26.6 \text{ (Cal)}}{\text{(kg. mol)} \text{ } (^{\circ}\text{C})}$$

A cada mol kg. de CaCl_2 acompañan:

$$\frac{100}{59.5} \times 111 = 186 \text{ kg. de agua.}$$

La elevación de temperatura Δt está dada por:

$$36090 = 0.64 (186 + 111) \Delta t + 26.6 t.$$

$$\Delta t = \frac{36090}{0.64(297) + 26.6} = \frac{36090}{224} = 156^{\circ}\text{C.}$$

Es decir, alcanzaría una temperatura de $156 + 25 = 181^{\circ}\text{C.}$

Es evidente que antes de alcanzar esta temperatura se llegaría al punto de ebullición de la solución. Además, se puede predecir que esta alta temperatura tendrá un efecto perjudicial sobre la constante de equilibrio, ya que la reacción es exotérmica. Considerando como constante el calor de reacción entre los límites de 25 a 90°C se puede calcular la presión de cloro en equilibrio con la lechada a 90°C y suponiendo que no hay reacciones secundarias:

$$\log \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H}{4.575} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right) \quad (21, \text{ p. } 12)$$

$$\log K_2 = \frac{-36090 (363 - 298)}{4.575 \times 363 \times 298} + \log 10^6$$

$$\log K_2 = -4.75 + 6 = 1.25$$

$$K_2 = 17.8$$

Pero como la exactitud de los datos sólo garantiza el orden:

$$K_2 = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{Cl}_2}} = 10.$$

A 90°C , $P_{\text{H}_2\text{O}} = 525 \text{ mms. Hg.}$

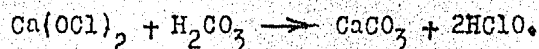
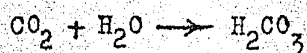
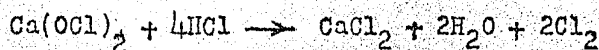
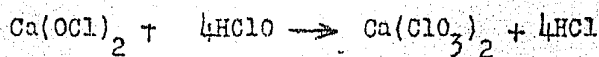
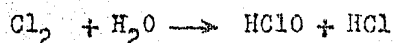
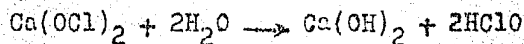
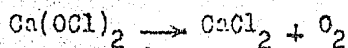
Por lo tanto, $P_{\text{Cl}_2} = 53 \text{ mms. Hg.}$

Esta presión de cloro y la alta temperatura favorecen

grandemente la presencia de HClO libre (la hidrólisis del clorato es endotérmica) el cual descompone el hipoclorito ya formado a clorato. Este hecho está plenamente demostrado en la práctica, tanto que un método industrial para la obtención de $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ está basado en la cloración en caliente de una lechada de cal.

Insistimos en que estos resultados no tienen una exactitud mayor que la del orden, pero aún ésta es suficiente para demostrar la grandísima inconveniencia de permitir que se eleve la temperatura.

Mayor efecto desfavorable que el que sufre el equilibrio es el que ocasiona el aumento en las velocidades de descomposición según las reacciones siguientes:



Un estudio termodinámico completo de estas descomposiciones presenta una complejidad enorme y daría resultados de poca utilidad, ya que sería necesario considerar, además, la cinética de ellas.

Pero si se pueden hacer algunas deducciones cualitati-

vas para comprobarse después en la planta piloto. En primer lugar se puede notar que lo que causa la descomposición del hipoclorito es la presencia de ácido hipocloroso libre. Este puede provenir de la hidrólisis de un exceso de cloro, de hidrólisis del mismo hipoclorito y de la acción del CO_2 atmosférico, ya que el ácido carbónico es un ácido ^{fuerte} que el hipocloroso. Si se tiene en cuenta que las dos hidrólisis son endotérmicas y que las velocidades de reacción aumentan grandemente con la temperatura (aproximadamente se duplica ó se triplica la velocidad de reacción por la elevación de 10°C en las cercanías de la temperatura ambiente), se pueden deducir las siguientes condiciones cualitativas para evitar que el magnífico rendimiento de la reacción principal se vea mermado por las anteriores reacciones de descomposición:

1- Deben evitarse concentraciones grandes de cloro cuando no haya cal que lo pueda absorber. Las concentraciones altas de cloro no son necesarias cuando se trabaja a baja temperatura como lo indica el valor de la constante de equilibrio.

2- Deben mantenerse las temperaturas más bajas practicable.

3- Una vez formado el hipoclorito debe secarse rápida y lo más completamente posible, de preferencia a baja temperatura.

4- El hipoclorito debe conservarse tapado, en un lugar seco, fresco, fuera del contacto del aire y con un ligero exceso de cal que neutralice cualquier ácido hipocloroso que pue

da formarse.

5- Es sumamente deseable la eliminación del CaCl_2 cuyas propiedades higroscópicas causan la absorción de agua y la hidrólisis posterior del hipoclorito.

La temperatura máxima admisible no se puede determinar por cálculo por falta de datos precisos, así es que, para tener un margen de seguridad y teniendo presente que entre más baja sea la temperatura mejores rendimientos se lograrán, fijaremos las temperaturas que O'Connor (16) ha determinado experimentalmente como convenientes: 40°C en la primera fase de la cloración y 25°C cuando comienza la precipitación de hipoclorito. El mismo O'Connor reporta que a 40°C no hay precipitación de sales básicas. En el desarrollo de este trabajo se ha podido comprobar experimentalmente tanto la descomposición a clorato a temperaturas superiores a 40°C y con exceso de cloro, como la desaparición de las sales básicas cerca de dicha temperatura.

Resumen.

Al principiar este capítulo se hizo la proposición de llegar a conocer las condiciones generales bajo las cuales es posible la producción de hipoclorito de calcio, así como algunas de sus características que permitan purificarlo y mantenerlo estable. Se pueden resumir los resultados obtenidos de la manera siguiente:

1- El cloro puede absorberse en cal en polvo ligeramente húmeda (3-5% H_2O , dato experimental) ó bien en una suspensión acuosa ó lechada de cal.

2- La diferencia de solubilidad del hipoclorito y del cloruro de calcio en agua indica una posibilidad de separación por cristalización del primero.

3- Para la producción de un hipoclorito de calcio de la mayor pureza practicable es más conveniente hacer la absorción en una suspensión acuosa de cal ya que:

a) La cloración se lleva a mayor término en medio acuoso, pues así no se forman compuestos básicos no clorables.

b) Al final de la cloración, si se parte de una concentración conveniente de cal (unos 700 g. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ por litro de agua) el hipoclorito queda cristalizado y el cloruro en solución.

c) Comodidad, mayor efectividad al renovar superficies de contacto, control más fácil, homogeneidad del producto cuando se usa una lechada.

d) Ninguna objeción al uso de una suspensión acuosa.

4- A 25°C la afinidad del cloro por la cal es muy grande siendo prácticamente nula la presión de equilibrio del cloro.

5- La reacción es fuertemente exotérmica, lo cual causaría una elevación de temperatura hasta unos 180°C si no hubiera otros cambios térmicos antes de alcanzarla.

6- Desde un punto de vista exclusivamente termodinámico y suponiendo que no hubiere reacciones secundarias ese aumento de temperatura reduce la constante de equilibrio de un orden de 10^6 a un orden de 10^4 , lo cual equivale a aumentar la presión

de equilibrio del cloro de unos 10^{-5} mms. de mercurio a unos 10^5 mms. de mercurio.

7- El hipoclorito de calcio es un producto termodinámicamente inestable cuyos productos finales de descomposición son CaCl_2 y O_2 , pero los mecanismos por los cuales puede llevarse a cabo tal descomposición se pueden impedir si:

a) El hipoclorito se mantiene fuera del contacto de un exceso de cloro.

b) Se seca lo más rápidamente posible.

c) Se protege de temperaturas altas.

d) Se mantiene fuera del contacto del aire cuyo contenido en anhídrido carbónico libera HClO .

e) Se conserva fuera de la exposición de la luz, la cual cataliza las descomposiciones.

f) Se permite que contenga un ligero exceso de Ca(OH)_2 . Todas las anteriores precauciones tienen por objeto impedir la presencia de HClO y de HCl libres, los cuales pueden llegar a causar la descomposición total, aún encontrándose en proporciones muy pequeñas.

8- La aplicación de la regla de las fases revela que:

a) Al principio de la cloración, mientras no haya hipoclorito cristalizado y en ausencia de aire, el número de grados de libertad es de 2.

b) Cuando ya hay cristalización de hipoclorito, $L = 1$.

c) Si se permite la entrada de aire, entonces el-

número de grados de libertad en los dos casos anteriores se aumenta en 2.

9- Datos prácticos de laboratorio reportados por O'Connor y por Ourisson, algunos de ellos comprobados personalmente, indican que:

a) El hipoclorito cristaliza en forma de $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ de una manera muy fina cuando no se evita la sobresaturación, pero en cristales bien formados, fácilmente separables de las aguas madres cuando se toma la precaución de hacer una siembra adecuada,

b) La solubilidad del $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ cristalizado es de 21%, aproximadamente. No varía mucho la solubilidad con la temperatura, pero sí se reduce grandemente en presencia de CaCl_2 debido al efecto del ión común calcio.

c) Durante la cloración y a concentraciones de cloro perfectamente definidas hay formación de sales básicas, cristalinas, algunas de ellas centrifugables y aprovechables.

d) Estas sales básicas no presentan problema serio cuando se quiere obtener hipoclorito de calcio neutro, ya que al seguir pasando cloro se halogena la parte básica y, si se opera a unos 40°C , ni siquiera aparecen.

e) Al principio de la halogenación se puede permitir que la temperatura suba a 40°C , pero cuando comienza la precipitación de hipoclorito, conviene reducirla a unos 25°C .

f) En la primera fase mencionada se puede pasar el cloro a razón de 105 g. por hora cuando se van a clorar unas cuatro mils gramo de cal. En la segunda fase la rapidez se debe reducir a un tercio de la anterior.

g) Hay que suspender la cloración cuando se ha --
llegado a absorber el 90 ó 95% del cloro teóricamente absorbible, pues de otra manera hay peligro de echar a perder todo el producto por cloración.

III

PLANTA PILOTO PARA PRODUCIR
HIPOCLORITO DE CALCIO DE
ALTA GRADUACION

En el capítulo anterior se dió ya el primer paso en --
el diseño de un equipo: la determinación de los límites físicos--
dentro de los cuales es posible efectuar el proceso deseado. --
Ahora es necesario buscar una manera práctica, cómoda y económi--
ca de realizarlo dentro de esos límites.

Consumo

Pero antes de entrar en esta nueva fase del trabajo, --
es conveniente hacer un exámen, aunque sea muy breve, de las po--
sibilidades que tiene el producto de abrirse un mercado. La úni--
ca fuente de información en este respecto es la Dirección Gene--
ral de Estadística, de donde se han recogido los siguientes da--
tos:

IMPORTACION.

<u>Año.</u>	<u>Kgs. hipoclorito.</u>	<u>Valor, pesos.</u>
1934	285257	131783
1935	408676	193064
1936	496863	184894
1937	438018	160839
1938	289365	118054
1939	347556	194356
1940	206791	106079
1941	118195	110090
1942	39988	47067
1943	184178	111416
1944	64016	34229

PRODUCCION NACIONAL.

<u>Año.</u>	<u>Kgs. hipoclorito.</u>	<u>Valor, pesos.</u>
1940	62526 (30% cloro activo)	18758

Cuota arancelaria en 1941: 0.25 pesos/ Kg.

Desgraciadamente las anteriores cifras no tienen sino escasa utilidad, ya que en ellas se han agrupado hipoclorito de calcio e hipoclorito de sodio, y no se hace distinción alguna en cuanto a calidad, la cual puede variar desde 30% hasta 70% cloro activo.

Sin embargo, hemos podido comprobar que la producción nacional en los primeros meses de este año ha oscilado entre 80- y 100 toneladas mensuales de cloruro de cal con 30% cloro activo, y que esta producción no ha llegado a satisfacer el mercado. Un consumo como el que se acaba de mencionar bien justifica la investigación de un producto con ventajas tales sobre el cloruro de cal que lo desplazaría totalmente.

Esbozo del proceso

Podemos dedicarnos ahora al estudio de los pasos individuales en los cuales se puede dividir el proceso de la absorción en cal para producir hipoclorito de calcio de alta graduación. Se hará uso de operaciones unitarias encaminadas a realizar los siguientes tres pasos: Producción del cloro, absorción del cloro, separación del hipoclorito. Para determinar las operaciones necesarias y poder ligarlas en un diagrama de flujo con

veniente hay que analizar con algo de detalle cada uno de los tres pasos.

a) Producción de cloro: Este paso sólo se tratará brevemente, pues en sí constituye un problema completo. Implica las siguientes operaciones: Almacenamiento de sal, disolución, purificación y almacenamiento de salmuera, electrolisis, transporte del cloro al lugar donde se efectúe la absorción. El equipo necesario para efectuar estas operaciones es el siguiente: bodega, tanque de disolución y purificación, filtro de arena, tanque para almacenar salmuera purificada, generador de corriente continua con accesorios para control, celda electrolítica, tubería, ventilador.

b) Absorción del cloro: El equipo que realice este paso debe:

1- Proporcionar un espacio en el que se pongan en contacto superficies renovables de cloro y cal.

2- Poner en contacto la máxima concentración de cloro con la mínima de hipoclorito.

3- Tener medios de eliminar el calor de reacción.

4- Permitir que el hipoclorito, una vez formado, salga de la presencia del cloro lo más rápidamente posible.

5- No taparse con las esposas lechadas de cal que se han de usar.

6- Producir hipoclorito de calcio de condiciones tales que pueda hacerse con éxito la operación siguiente;

es decir, producir cristales de hipoclorito que sean centrifugables.

7- Ser de un material no atacable por una mezcla de cloro, cal, cloruro de calcio, hipoclorito de calcio y agua.

Hay dos tipos de equipo que pueden realizar esta operación de absorción: el turbomezclador y la torre de absorción. Ambos presentan sus ventajas y desventajas, pero parecen ser adaptables al caso particular que se trata. Una discusión sobre cuál de los dos equipos es el más apropiado sería puramente especulativa, ya que la elección depende de características de operación no analizables por la teoría, como son: posibilidad de que los cristales se adhieran a la torre, posibilidad de que sea necesario introducir el cloro a presión al turbomezclador (en cuyo caso se tendría que secar primero para no destruir rápidamente el equipo de compresión), destrucción de los cristales por el rotor del turbomezclador ó por el de la bomba necesaria para la recirculación en el caso de la torre, facilidad de enfriar y de evitar claratación en ambos casos, etc. La decisión se dificulta si se tiene en cuenta que además de la absorción va a ocurrir una cristalización dentro del aparato y que ésta debe dar un producto centrifugable. Dado que la teoría de la cristalización no ha alcanzado un desarrollo que permita el análisis cuantitativo de estos problemas, habrá que conformarse con aplicar reglas cualitativas y proceder a la experimentación. Se experimentará primero con una torre de absorción y, si los resultados en ésta no

son favorables, se continuará con otro tipo de aparato.

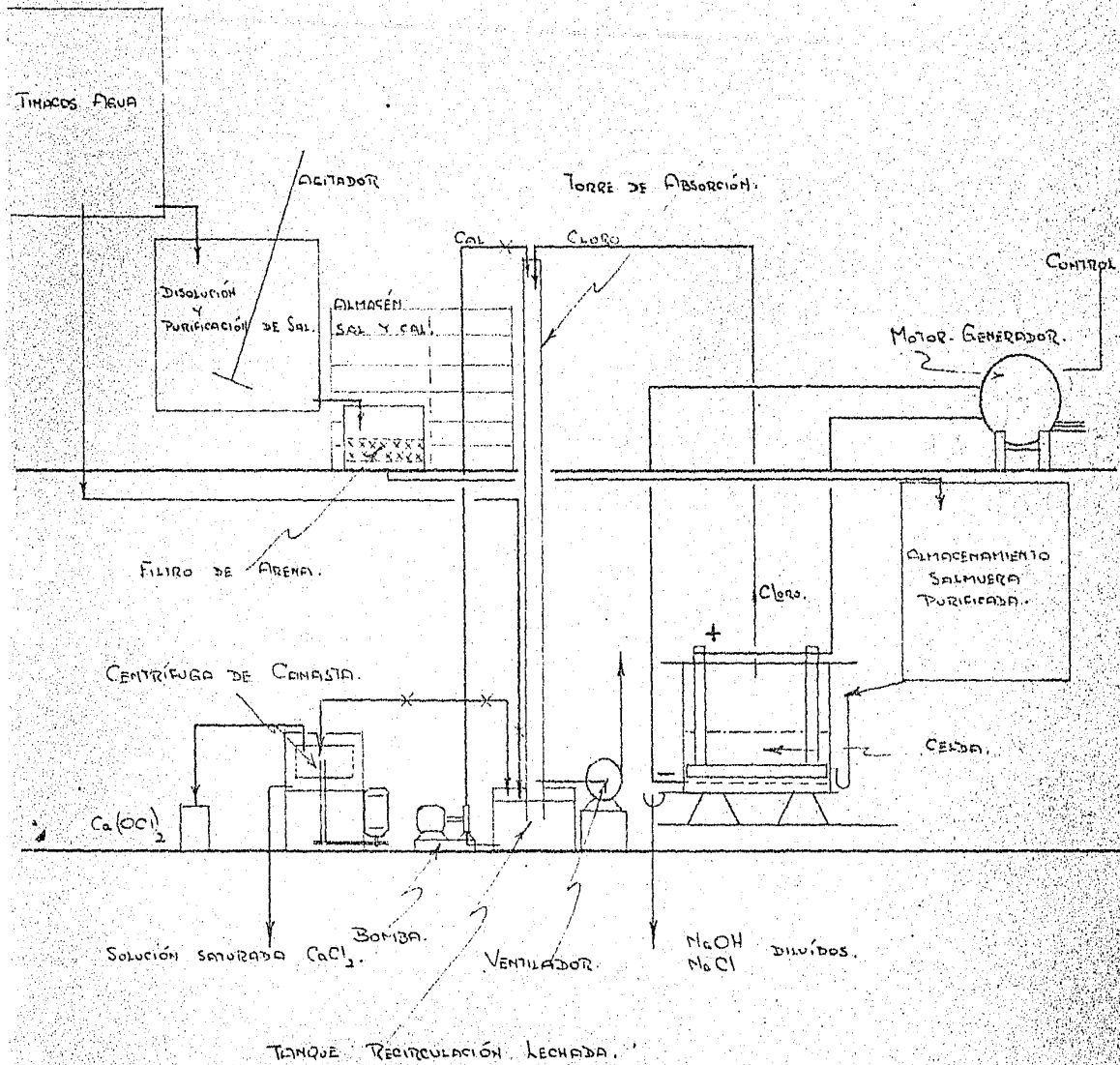
Un equipo que puede satisfacer las anteriores condiciones consiste en un tanque donde preparar y almacenar la lechada, una torre de asbesto-cemento sin empaque, por las paredes de la cual escurra la lechada ó bien que la cal caiga en forma de lluvia gruesa, una bomba que circule y recircule la lechada del tanque a la torre, un ventilador que introduzca el cloro mezclado con aire. El enfriamiento se puede lograr recirculando un exceso de la misma lechada, pasando aire con el cloro, por enfriamiento exterior, ó por una combinación de estos métodos.

c) Separación del hipoclorito: Si la absorción del cloro se hace en condiciones favorables se obtendrá una buena cristalización del hipoclorito, siendo la manera más cómoda de separar éste, la centrifugación. El éxito de este paso depende de las condiciones de cristalización y éstas, como ya se ha dicho, sólo se pueden determinar por experimentación.

En la planta piloto se tienen como subproductos cloruro de calcio por una parte e hidróxido de sodio y cloruro de sodio como efluente de la celda, por otra. Hay varias posibilidades para la utilización de ellos siendo la más sencilla de realizar la de mezclarlos en proporción conveniente para obtener cloruro de sodio y precipitar cal, ya que los iones Ca^{++} y OH^- sólo se pueden encontrar en proporción tal que satisfagan el producto de solubilidad del $\text{Ca}(\text{OH})_2$, que es bajo (la solubilidad

del hidróxido de calcio es de 0.17 g. en 100 g. de agua a 20°C). Por una simple decantación se pueden separar y emplear el primero en la preparación de salmuera y la segunda en la de lechada.- Esto trae una buena economía en el consumo de cloruro de sodio - y es aplicable en el caso en que no se pueda dar salida a la sosa diluida que sale de la calda.

Un diagrama de flujo que liga a las anteriores operaciones es el siguiente:



HIPOCLORITO DE CALCIO DE
ALTA GRADUACION.

DIAGRAMA DE FLUJO PARA PLANTA
PILOTO.

8/VIII/1945
J.S.M.

Función de la planta piloto

De todo lo que hasta ahora se ha discutido se desprende la necesidad de diseñar, construir y operar una pequeña planta piloto cuya función será la de juzgar la veracidad de las condiciones sugeridas y proporcionar los datos necesarios para construir una planta comercial. La planta piloto nos debe dar conocimientos sobre lo siguiente:

- 1- Materia prima:
 - a) Posibilidad de adquisición.
 - b) Calidad.
 - c) Costos.
- 2- Equipo:
 - a) Determinación del más indicado.
 - b) Materiales de construcción.
 - c) Posibilidad de adquisición.
 - d) Costo.
- 3- Operación:
 - a) Condiciones óptimas de trabajo.
 - b) Determinación de coeficientes.
 - c) Problemas de almacenamiento y manejo de materiales.
- 4- Higiene.
- 5- Mano de obra:
 - a) Cantidad.
 - b) Calidad.
 - c) Costo.

Hay que tener presente que en el diseño y construcción de la planta piloto se presentarán ocasiones en las cuales, dada la situación anormal que existe en el país, no será posible proceder exactamente de acuerdo con lo que el cálculo indica y ha-

brá que aceptar algunas soluciones que no sean las más convenientes.

Lo primero que hay que decidir es la capacidad de la planta piloto. Esto presenta algunas dificultades, ya que no hay reglas fijas que sirvan de guía. Habrá que atenerse al siguiente criterio: La capacidad de la planta será la mínima que logre reproducir con aproximación las condiciones de una planta comercial. En el caso de una industria basada en la electrolisis de la sal, la unidad mínima que se puede considerar es una celda de tamaño comercial que consume unos 4 kilowatts (1000 amp. a 3,5 volts). Por otra parte, la única fuente de corriente continua que pudiera servir y que está disponible en este tiempo es una máquina para soldar de 8kw., la cual es suficiente para dos celdas. Así pues, la capacidad de la planta piloto será la que permita un consumo de corriente continua de 8kw., 24 horas al día.

Estequiometría

$$\text{Base: } 2 \times 3,5 \text{ kw.} \times 24 \text{ h.} = 168 \text{ kwh. (9)}$$

$$\text{Cloro producido: } \frac{0,74 \text{ (lb. cloro)}}{1 \text{ (kwh.)}} \times \frac{1 \text{ (kg.)}}{2,2 \text{ (lb.)}} \times 168 \text{ (kwh.)} = 56,6 \text{ (kg. Cl}_2\text{)}$$

Hidróxido de sodio producido:

$$\frac{0,835 \text{ (lb. NaOH)}}{0,74 \text{ (lb. cloro)}} \times 56,6 \text{ (kg. cloro)} = 63,8 \text{ (kg. NaOH)}$$

Sal consumida:

$$\frac{58,5 \text{ (kg. NaCl)}}{40 \text{ (kg. NaOH)}} \times 63,8 \text{ (kg. NaOH)} + \frac{1,5 \text{ (kg. NaCl)}}{1 \text{ (kg. NaOH)}} \times 63,8 \text{ (kg. NaOH)} =$$

$$191,4 \text{ (kg. NaCl).}$$

Agua para disolver la sal:

$$\frac{100 \text{ (lts. agua)}}{36 \text{ (kg. NaCl)}} \times 191.4 \text{ (kg. NaCl)} = 532 \text{ (lts. agua)}$$

Cal para absorber el cloro:

$$\frac{148 \text{ (kg. cal)}}{143 \text{ (kg. cloro)}} \times \frac{56.6 \text{ (kg. cloro)}}{0.90} = 65 \text{ (kg. cal)}$$

Agua para suspender la cal:

$$\frac{1 \text{ (lt. agua)}}{0.790 \text{ (kg. cal)}} \times 65 \text{ (kg. cal)} = 84 \text{ (lts. agua).}$$

(Esta cantidad de agua seguramente se modificará en la práctica para obtener lechadas manejables).

Consumo de energía eléctrica (corriente trifásica, 220 volts):

336 kwh., suponiendo una eficiencia de 50% en el motor-generador.

Celda

La elección del tipo de celda más conveniente en una planta industrial depende de multitud de factores cuya discusión está fuera del objetivo de este trabajo. Para proporcionar el cloro en la planta piloto se ha escogido una celda de diafragma horizontal con cátodo no sumergido por presentar este tipo la mayor sencillez de construcción y de adaptación a las condiciones particulares de esa planta. Como la corriente continua disponible es de 200 amp. a 40 volts se ha dividido cada celda en cinco compartimentos conectados en serie en cuanto a corriente y en paralelo en cuanto a alimentación de salmuera y desprendimiento de cloro; una celda equivale así a cinco celdas pequeñas que trabajan a 200 amp. y 3,5 volts. La superficie anódica está fijada por la densidad de corriente admisible, que es de 0.4 amp. --

por pulgada cuadrada. Superficie anódica de cada celda:

$\frac{1000}{0.4} \times 6.452 = 16130 \text{ cms.}^2$. La distancia entre electrodos debe ser la mínima que no cause un corto circuito y que impida la llegada de los iones Cl^- al cátodo. En la práctica se ha encontrado que esta distancia es de unos 11 cms. El cable que conduzca la corriente debe ser de $200 \sqrt{\frac{2}{800}}$ (in), ó de 10 cms. de diám.

No se mencionarán mayores detalles sobre la producción del cloro, ya que el problema que aquí se quiere estudiar no es ese, sino su aprovechamiento por absorción en cal.

Equipo de absorción

Como quedó explicado antes, la absorción del cloro se puede hacer en un turbomezclador ó bien en una torre de absorción, habiéndose hecho la decisión de hacer pruebas primero con esta última y, en caso de resultar éstas desfavorables, ensayar el turbomezclador.

Antes de proceder al cálculo de la altura y del diámetro es necesario conocer en qué condiciones va a operar y en qué forma se va a eliminar el calor de reacción. Se presentan las siguientes posibilidades:

1- Operación continua:

a) Alimentando la cantidad de lechada fresca teóricamente necesaria para absorber el cloro y extrayéndola en un solo paso por la torre.

b) Alimentando la cantidad de lechada fresca teóricamente necesaria, pero recirculando una cantidad mayor por la torre.

2- Operación discontinua, con recirculación.

Además el cloro se puede introducir en corriente paralela ó en contracorriente con la lechada.

El enfriamiento se puede hacer exteriormente, por medio de aire que entre con el cloro ó por recirculación de un exceso de lechada cuya capacidad calorífica le permita absorber el calor sin elevar demasiado la temperatura. En este último caso será necesario, de todos modos, proporcionar la superficie necesaria para que la lechada elimine el calor que ha absorbido.

Si se trabaja en una forma continua es conveniente que el cloro y la cal entren en corrientes paralelas, pues de otra manera el hipoclorito formado estaría en contacto con las mayores concentraciones de cloro y ésto podría causar su cloratación. Cuando se trabaja intermitentemente este peligro sólo existe después de que se ha absorbido el 70% del cloro, pues al principio habrá un exceso fuerte de hidróxido que se está recirculando.

Por otra parte, si empleamos aire para enfriar, el porcentaje de éste que entre con el cloro tiene un límite, ya que a concentraciones muy bajas de cloro la altura de la torre tendría que ser excesivamente grande, lo mismo que el diámetro.

Como en la planta piloto se necesita elasticidad para poder trabajar dentro de límites amplios, conviene diseñar la torre para que opere en las condiciones más desfavorables. Así las dimensiones de la torre que resulte estarán sobradas para otras condiciones de trabajo que se quieran ensayar. Además,

hay que tener en cuenta que el cálculo que se haga ahora sólo dará una idea aproximada, ya que no hay seguridad en los coeficientes. Precisamente son éstos los que se buscan al construir la pequeña planta.

Como se dijo antes, se empleará una torre de asbesto-cemento, sin empaque, de manera que el líquido escurra por las paredes y el gas ocupe el espacio central. En esta forma se evita la obstrucción del empaque y, cosa muy importante, se conoce perfectamente la superficie de contacto. En caso en que los coeficientes supuestos estén muy alejados de la realidad será fácil introducir compuertas ó platos que aumenten la superficie de contacto, siendo ésta siempre conocida.

Recordemos brevemente los puntos sobresalientes de la teoría de la absorción:

Al poner dos fluidos en contacto en una torre como la que se ha descrito, la masa principal de uno de ellos tiene movimiento con relación a la masa principal del otro, ya que tienen velocidades diferentes, y con relación a la interfase. Esto implica la existencia de un gradiente de velocidades de la masa principal de cada fluido a la interfase. Experimentalmente se ha comprobado que ese gradiente existe y que es más pronunciado en la inmediata cercanía de la interfase, lo cual se interpreta en el sentido de la existencia de una película de fluido más ó menos estacionaria a cada lado de la interfase. Ahora bien, para que el gas pase al líquido necesita hacerlo por difusión a través de dichas películas, venciendo la resistencia que le pre-

sentan las dos. La resistencia de las dos películas es mucho mayor que la que ofrece la masa principal de flujos, ya que ahí -- hay gran turbulencia. La resistencia de las películas la tiene -- que vencer el gas en virtud de una diferencia de presiones parciales ó de concentraciones. Cuando el gas es muy soluble en el líquido la resistencia de la película de líquido es sumamente pequeña y despreciable frente a la que presenta la película gaseosa. -- Esto es el caso de la absorción del cloro en la cal, pues en el -- momento en que llega una molécula de cloro a la interfase y se pone en contacto con la cal húmeda, ésta la absorbe con gran avidéz.

Cálculo de la torre

Para hacer el cálculo de la torre considérese una altura diferencial de ella a lo largo de la cual se pueda considerar que la presión parcial del cloro permanece constante. La cantidad de cloro que se absorbe en la cal en la unidad de tiempo es -- directamente proporcional a la superficie de contacto y a la diferencia entre la presión parcial del cloro en la sección considerada y la presión de equilibrio del cloro sobre la cal. Es decir:

$$d Cl_2 = k_g a \Delta p, \quad \text{en donde:}$$

Cl_2 = kg. cloro absorbidos en 1 h.

a = superficie de contacto, cm^2 .

$$a = \pi D dh$$

D = diámetro de la torre, cm .

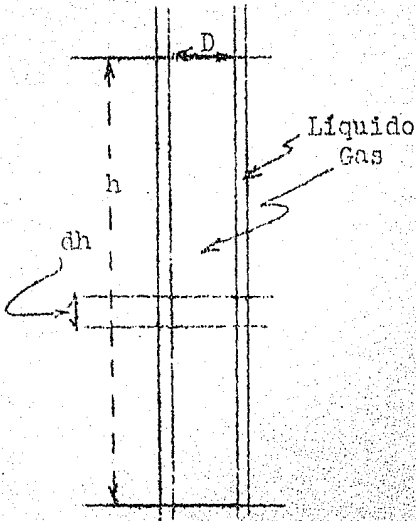
h = altura de la torre, cm .

$$\Delta p = p_{Cl_2} - p_e, \quad \text{atm.}$$

p_{Cl_2} = presión parcial del cloro, atm.

p_e = presión de equilibrio del cloro sobre la cal, atm.

$$k_g = \text{coeficiente, } \frac{(\text{kg. cloro})}{(\text{cm.})^2 (\text{h.}) (\text{atm. dif.})}$$



Pero en el primer capítulo se vió que a las temperaturas bajas a que se debe operar y habiendo un exceso de cal, p_e es despreciable frente a p_{Cl_2} , por lo cual se puede escribir:

$$\frac{dCl_2}{p_{Cl_2}} = k_g \pi D dh$$

ó, integrando:

$$h = \frac{1}{k_g \pi D} \int_{(1)}^{(2)} \frac{dCl_2}{p_{Cl_2}}$$

Para conocer el valor de h es necesario fijar primero el valor del diámetro, el valor del coeficiente y la concentración inicial de cloro. Los dos primeros son función del último por lo cual se estudiará éste ahora.

Eliminación del calor de reacción

El efecto de introducir el cloro mezclado con aire es doble: la velocidad de absorción del cloro en un punto dado de la torre se reduce lo cual equivale a decir que el calor desprendido por unidad de altura de la torre es menor y, además, el aire absorbe calor. Los dos efectos impiden que la temperatura se eleve demasiado, por lo cual conviene analizar si este medio sería apropiado para enfriar. La concentración de cloro debe ser tal que la rapidez de desprendimiento de calor sea igual ó menor que la rapidez con que el aire puede absorberlo para que la temperatura no pase de la máxima admisible, si es que se supone que el único medio de eliminar el calor es por enfriamiento con aire. Veamos qué proporción de aire sería necesario introducir. Haciendo un balance de calor desde la entrada hasta un punto cualquiera de la torre:

$$\frac{36090 \text{ (Cal)}}{2 \text{ (mol kg. cloro abs.)}} \times \frac{1 \text{ (mol kg. cloro)}}{71 \text{ (kg. cloro)}} \times \frac{\text{Cl}_2 \text{ (kg. cloro)}}{\text{(h.)}} =$$

$$= \frac{G \text{ (kg. aire seco)} \times s \text{ (Cal)}}{\text{(h.)} \times \text{(kg. aire seco)} \text{ (}^\circ\text{C)}} \Delta t \text{ (}^\circ\text{C)}$$

$$6 \quad Gs(t-20) = 255 \text{ Cl}_2 \quad (a).$$

Por otra parte, en un punto dado de la torre la rapidez con la cual se está liberando calor es:

$$d Q_1 = \frac{36090 \text{ (Cal)}}{2 \text{ (mol kg. cloro abs.)}} \times \frac{1 \text{ (mol kg. cloro)}}{71 \text{ (kg. cloro)}} \times$$

$$\times \frac{k \text{ (kg. cloro)}}{\text{(cm.)}^2 \text{ (h.)} \text{ (atm.)}} \times a \text{ (cm.)}^2 \times p_{\text{Cl}_2} \text{ (atm.)}$$

y la rapidez con la cual el aire introducido puede absorber el calor es:

$$dQ_2 = \frac{k_a \text{ (Cal)}}{(\text{°C dif.}) \text{ (cm.)}^2} (T-t)(\text{°C}) a(\text{cm.})^2$$

Para que no se eleva la temperatura deben ser iguales estas dos rapidices:

$$254 k_g p_{Cl_2} = k_a (T-t)$$

Los valores de los coeficientes disponibles más aproximados para las condiciones de trabajo supuestas son los siguientes:

$$k_g = \frac{0.43 \text{ (lbs. mol)}}{(\text{h.})(\text{ft.})^3(\text{atm.})} \quad (20, \text{ p. } 170)$$

(Este coeficiente se determinó en una torre por la cual pasa cloro y a la cual se deja caer lechada de cal en lluvia gruesa).

$$k_a = \frac{4.17 u \text{ (B.T.U.)}}{(\text{h.})(\text{ft.})^3(\text{°F})} \quad (2, \text{ p. } 276)$$

(para una torre de enfriamiento con tiro forzado y lluvia gruesa de agua, u es la velocidad del aire en ft./seg.).

Reduciendo estos coeficientes a las unidades del sistema métrico:

$$\frac{k}{k_a} = \frac{78.1 \times 10^4}{u} \frac{(\text{kg. cloro})(\text{°C})}{(\text{atm.})(\text{Cal})}, \text{ estando}$$

u dado en cms./h.

Llevando este valor a la ecuación que iguala la rapidez de desprendimiento de calor con la de absorción del mismo --

por el aire:

$$T-t = \frac{2 \times 10^8}{u} p_{Cl_2} \quad (b)$$

Esta ecuación indica la diferencia de temperatura que debe haber entre líquido y gas a una concentración dada de cloro para que la rapidéz de desprendimiento de calor sea igual a la rapidéz de absorción del mismo por el aire de manera que no haya elevación de temperatura. Por otra parte, mediante el balance de calor dado por la ecuación (a) se puede calcular la temperatura que alcanza el aire cuando ha reaccionado una cantidad dada de cloro. Esta temperatura deberá ser siempre menor que la que da la ecuación (b).

El sistema de cálculo consiste entonces en suponer una concentración inicial de cloro, determinar la velocidad que esa concentración requiere en un tubo de diámetro dado, calcular la temperatura máxima que puede tener el aire para lograr la rapidéz de transmisión de calor deseada mediante (b), calcular la temperatura que corresponde el aire según el balance de calor (a), y fijarnos en la concentración máxima de cloro que da una temperatura (a) menor que (b).

No habiendo por lo pronto una condición que fije el diámetro de la torre se supondrá éste de tamaño tal que dé la misma masa velocidad de cloro que una torre que opera con éxito según Sherwood (20, p. 170). Dicha velocidad es de $\frac{58 \text{ (lbs. cloro)}}{(\text{h.})(\text{ft.})^2}$ diámetro que le corresponde para el caso en que se quiera absorber la producción de una celda es de:

$$\frac{58 \text{ (lbs)}}{(\text{ft.})^2 (\text{h.})} \times \frac{1 \text{ (kg.)}}{2.2 \text{ (lbs.)}} \times \frac{1 \text{ (ft.)}^2}{929 \text{ (cm.)}^2} \times \frac{24 \text{ (h.)}}{30 \text{ (kg.)}} = \frac{4}{\pi D^2}$$

$$d = 7.5 \text{ cms.}$$

Cuando se haya fijado la concentración de cloro con la cual se va a trabajar hay que comprobar que este diámetro no sea demasiado pequeño como para dar una velocidad mayor de la crítica (que cause el ensolvamiento de la torre), ni demasiado pequeño que permita velocidades mucho mayores.

El cálculo a que nos hemos referido es el siguiente:

Volúmen de cloro a 25°C:

$$\frac{30 \text{ (kg.)}}{24 \text{ (h.)}} \times \frac{1 \text{ (kg. mol)}}{71 \text{ (kg.)}} \times \frac{22.4 \text{ (m.)}^3}{(\text{kg. mol})} \times \frac{760 \times 398}{585 \times 273} = 0.75 \frac{(\text{m.})^3}{(\text{h.})}$$

Sección de la torre:

$$\frac{3.1416 \times (7.5)^2}{4} = 44 \text{ (cms.)}^2$$

Tanto la rapidéz de absorción de cloro como la de eliminación de calor varían a lo largo de la torre, por lo que hay que hacer el cálculo a varias alturas:

Cuando se ha absorbido la mitad del cloro que entra:

Concentración cloro, % en volúmen	p_{Cl_2} (atm.)	n^3 G/h.	u cm./h	t (b) °C	t (a) °C
10	0.04	6.75	160000	-10	99
5	0.02	14.3	332000	28	56
3	0.015	24.3	560000	35	40
2	0.01	36.7	840000	38	34

Cuando se ha absorbido la cuarta parte del cloro que entra:

2	0.015	36.7	848000	36	28
5	0.038	14.3	375000	20	36

Del anterior cálculo se puede ver que cuando se introduce la mezcla gaseosa con 2% de cloro el aire basta para mantenerla temperatura abajo de 40°C sólo hasta el punto en el cual se ha ya absorbido la mitad del cloro introducido; de ahí en adelante la dilución debería ser aún mayor, lo cual no es práctico. Es -- decir, se necesita enfriar por otros medios, ó por combinación de dilución con aire y recirculación de lechada cuya capacidad calorífica absorba parte del calor. Aún en el caso en que se valga -- de la lechada para hacer el enfriamiento habrá que proporcionar -- medios para el enfriamiento de la lechada. Parte del calor de -- reacción se eliminará a través de las paredes de la torre y a través de la tubería. Se puede estimar el calor perdido al aire y al medio ambiente de la manera siguiente:

$$Q = ka \Delta t.$$

donde Q es el calor de reacción, Cal/h.

k es el coeficiente de transmisión de calor, (Cal)/(h.)(cm.)²

Δt es la diferencia de temperaturas entre la pared de la torre y el ambiente, °C.

El coeficiente total de transmisión de calor varía entre 1 y 4 (B.T.U.)/(h.)(ft.)²(°F), según datos de Brown and Marco y de Marks (5, p. 114) y (14, p. 402). Ya que la temperatura -- mas alta dentro de la torre (40°C) no es mayor que la del ambiente (supuesta constante a 20°C) basta tomar la media aritmética de

Las diferencias de temperaturas en los dos extremos de la torre.-
 Esa media es $\frac{(40 - 20) + (25 - 20)}{2} = 12^{\circ}\text{C}$, (si la lechada se ali-
 mente a 25°C). La superficie a través de la cual se hace la ----
 transmisión de calor es la suma de la externa de la torre y la ex-
 terna de la tubería (ambas se pueden considerar de paredes dolga-
 das), es decir:

$$A = 3.14 \times 7.5 \times 300 + 3.14 \times 2 \times 600 = 10860 \text{ (cms.)}^2$$

El coeficiente, reducido a unidades del sistema métrico
 vale: $\frac{0.0005 \text{ (Cal)}}{(\text{h.})(^{\circ}\text{C})(\text{cm.})^2}$ a $\frac{0.002 \text{ (Cal)}}{(\text{h.})(^{\circ}\text{C})(\text{cm.})^2}$

El calor perdido a través de las paredes varía pues en-
 tre $0.0005 \times 10860 \times 12 = 65 \frac{\text{(Cal)}}{(\text{h.})}$ y $260 \frac{\text{(Cal)}}{(\text{h.})}$. La reacción li-
 bera $\frac{36090 \text{ (Cal)}}{2 \times 71 \text{ (kg. cloro)}} \times \frac{30 \text{ (kg. cloro)}}{24 \text{ (h.)}} = \frac{640 \text{ (Cal)}}{2 \text{ (h.)}} = 320$. Es de--
 cir, hay que proporcionar otros medios para eliminar el calor de-
 reacción. Una manera muy sencilla de hacerlo es haciendo pasar -
 el tubo que recircula la lechada de cal por el tanque de almaceña-
 miento de salmuera. La longitud del tubo que debe estar sumergi-
 do se puede calcular como sigue:

Mac Adams (15, p. 249) reporta un coeficiente de - - - - -
 $100 \text{ (B.T.U.)}/(\text{h.})(^{\circ}\text{F})(\text{ft.})^2$ para este caso, ó sea de - - - - -
 $\frac{0.05 \text{ (Cal)}}{(\text{h.})(\text{cm.})^2 (^{\circ}\text{C})}$.

La superficie requerida es de:

$$A = \frac{320}{0.05 \times 10} = 640 \text{ cms.}^2$$

En tubo de media pulgada esta superficie equivale a $\frac{640}{3.14 \times 2} =$
 $= 100 \text{ (cms.) de largo.}$

Entonces, si la lechada entra a 25°C a la torre hay que recircular:

$$\frac{36090 \text{ (Cal)}}{2 \text{ (mols cloro)}} \frac{1 \text{ (mol cloro)}}{71 \text{ (kg. cloro)}} \frac{30 \text{ (kg. cloro)}}{24 \text{ (h.)}} \frac{1 \text{ (lt. agua)} (^\circ\text{C})}{1 \text{ (Cal)} (10^\circ\text{C})} =$$

$$= 31.7 \text{ (lt. agua).} \quad \text{Hay que recircular la cantidad de lechada co-}$$

$$\text{(h.)}$$

respondiente a 32 lbs. de agua.

Efecto de la concentración inicial de la mezcla gaseosa

Para ver claramente el efecto que tiene la concentra-
ción de la mezcla gaseosa que entra a la torre sobre la altura de
la misma conviene hacer el cálculo aproximado de varias torres a
las cuales se introduce una mezcla gaseosa con distintos porcien-
tos de cloro. En la pág. 41 se había llegado a la ecuación:

$$h = \frac{1}{k_g \pi D} \int_{\text{①}}^{\text{②}} \frac{dc_{Cl_2}}{p_{Cl_2}}$$

Primero veamos si el diámetro de 7.5 cms., supuesto en el estudio
de la cantidad de aire que sería necesario para enfriar, está de-
acuerdo con la velocidad crítica. Según Sherwood (20, p. 148),
la velocidad que permite el mayor empaque es de 12 ft./seg.,
(1320000 cms./h) con seguridad permitiéndola mayor una torre no
empacada como la que se considera. En la pág. 45 se vió que la
velocidad de los gases en la torre cuando se introducen con 3%
cloro es de 560000 cms./h., siendo el cloro el producido en una
sola celda. Es decir, el diámetro de 75 mm. permite el paso de
la producción de cloro de dos celdas diluido hasta 3%, valor muy
razonable que permite el trabajo en gran número de condiciones.

Ahora el problema consiste en estimar el coeficiente k_g . Como la rapidez de absorción del cloro en cal está controlada por la película gaseosa, se puede aplicar la ecuación que da Sherwood (20, p. 162) y que es una simplificación de un caso más general deducido por Gilliland. La ecuación es la siguiente:

$$k_g = \frac{0.00135 D^{0.56} G^{0.83}}{d^{0.17}}$$

en donde D es la difusividad y d es el diámetro de la torre, la primera dada en $\text{cms.}^2/\text{seg.}$ y el segundo en pies. G es la masa velocidad y está expresada en lb./h.ft.^2 . D está dada por:

$$D = 0.0043 \frac{T^{3/2}}{P(V_a^{1/3} + V_b^{1/3})^2} \sqrt{\frac{1}{M_a} + \frac{1}{M_b}}$$

en donde T es la temperatura absoluta, M_a y M_b son los pesos moleculares de los dos gases (cloro y aire), P es la presión total, y V_a , V_b son los volúmenes moleculares ($V_{\text{Cl}_2} = 49.2$, $V_{\text{aire}} = 29.9$). La difusividad vale entonces:

$$D = 0.0043 \frac{(298)^{3/2}}{\frac{585}{760} (29.9^{1/3} + 49.2^{1/3})^2} \sqrt{\frac{1}{71} + \frac{1}{29}} = \frac{0.134 (\text{cms.})^2}{(\text{seg.})}$$

La masa velocidad del cloro vale: $G = \frac{58(\text{lbs.})}{(\text{h.})(\text{ft.})^2}$

y el coeficiente:

$$k_g = 0.00135 \times \frac{(0.134)^{0.56}}{\left(\frac{7.5}{30.48}\right)^{0.17}} \times 58^{0.83} \frac{(\text{lbs. mol})}{(\text{h.})(\text{ft.})^2 (\text{atm.})}$$

$$k_g = 0.0005 \frac{(\text{kg.})}{(\text{h.})(\text{cm})^2 (\text{atm.})}$$

$$k_g = 0.0005 \frac{7.5 \times 4}{\pi d^2} = 0.00026 \frac{(\text{kg.})}{(\text{h.})(\text{cm.})^3 (\text{atm.})}$$

Comparando este resultado estimado con el único dato disponible -- en la literatura que es el que reporta Sherwood (20, p. 170)

$$\frac{0.43 \text{ (lbs. mol)}}{\text{(h.)}(\text{ft.})^3 \text{ (atm.)}} \delta \frac{0.00049 \text{ (kg.)}}{\text{(h.)}(\text{cm.})^3 \text{ (atm.)}}$$

para una torre en la cual la lechada cae en forma de lluvia gruesa se obtiene una comprobación aceptable. El que este coeficiente -- sea casi el doble del que se ha estimado está de acuerdo con la ma yor superficie de contacto que presenta una lluvia gruesa en relación con la que presenta la lechada al escurrir por las paredes.

Expresando el valor más bajo del coeficiente por unidad de altura de torre se obtiene:

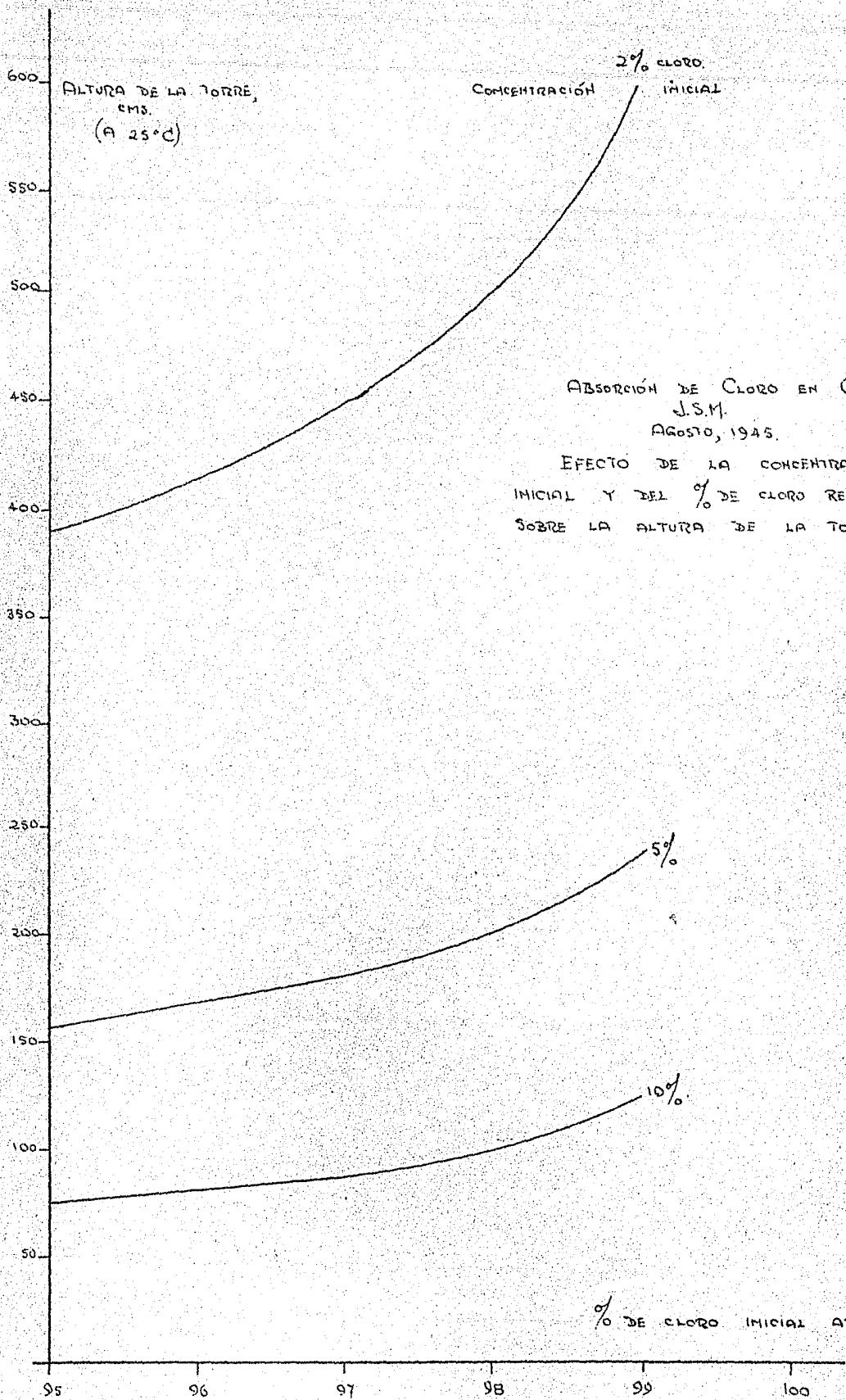
$$k \frac{a}{G} = 0.0114 \frac{\text{(kg. cloro)}}{\text{(h.)}(\text{cm.}) \text{ (atm.)}}$$

La ecuación para calcular la altura de la torre toma entonces la forma:

$$h = \frac{1}{0.0114 \times 3.1416 \times 7.5} \int_{c_1=0}^{c_2=a} \frac{d c_{Cl_2}}{p_{Cl_2}}$$

$$h = 3.7 \int_{c_1=0}^{c_2=a} \frac{d c_{Cl_2}}{p_{Cl_2}} \quad \delta, \text{ en lols: } h = 263 \int_0^{c_2} \frac{d c_{Cl_2}}{p_{Cl_2}}$$

Pero la presión de cloro en una sección dada de la torre es igual a la fracción mol de cloro en los gases, multiplicada por la presión total dentro de la torre. La fracción mol se puede determinar en función de la cantidad de cloro absorbida, Cl_2 , restando el número de mols absorbidas del número de mols iniciales y dividiendo el resultado entre la suma del número de mols de gases-



inertes y el número de mols de cloro que aún quedan sin absorber.

Entonces:

$$h = 263 \int_0^{c_{Cl_2}} \frac{d c_{Cl_2}}{p_{Cl_2}}$$

$$p_{Cl_2} = \frac{585}{760} \times \frac{\text{mols cloro aún no absorbidas}}{\text{mols cloro a. n. a. + mols gases inertes.}}$$

$$h = 263 \times \frac{760}{585} \int_0^{c_{Cl_2}} \left(1 + \frac{g.i.}{0.0176 - c_{Cl_2}} \right) d c_{Cl_2}$$

Integrando:

$$h = 342 \left[c_{Cl_2} - g.i. (\log(0.0176 - c_{Cl_2}) - \log 0.0176) \right]$$

La altura de la torre en función del porciento del cloro total absorbido y de la composición de la mezcla inicial se encuentra por los cálculos resumidos en la siguiente tabla:

% del cloro total absorbido.	Cl ₂ kg. mols/h.	Altura de la torre para distintos % cloro en mezcla gaseosa introducida, cms.		
		10, g _i =0.1584	5, g _i =0.3384	2, g _i =0.8624
95	0.016720	75	156	390
96	0.016896	82	170	418
97	0.017072	88	182	455
98	0.017248	98	203	506
99	0.017424	125	237	595
100	0.017600	∞	∞	∞

Los resultados se pueden comparar mejor en una gráfica como la adjunta:

De lo anterior se deduce que hay multitud de maneras de operar la torre de absorción. En el diseño de un equipo industrial se buscaría la máxima concentración de cloro admisible (dato que se debe conocer de la planta piloto) ya que la mayor dilución se traduce en mayor diámetro, mayor altura de la torre, mayor ventilador y costo para operarlo, aunque la cantidad de lechada recirculada sería menor. Como se ha dicho, para la planta piloto se adoptará una torre que pueda trabajar en las condiciones más adversas, dentro de lo razonable. Estas condiciones se obtienen cuando el enfriamiento se hace con aire que no diluya el cloro a menos de 5%, según indicación de la gráfica, trabajando en corrientes paralelas, y realizando el resto del enfriamiento con recirculación de lechada.

Equipo auxiliar de la torre de absorción

a- Bomba: Para bombear líquidos con mucha materia en suspensión lo más indicado es una bomba de diafragma, pero también se pueden emplear centrifugas con impulsor de disco especial ó bien bombas rotativas de engranes helicoidales (12, p.141). Como se vió en la pág. 48 en caso en que el enfriamiento dependa exclusivamente de la lechada, la cantidad de ésta que hay que recircular es de 32 lts./h. La altura a la cual hay que subir la lechada es de 5m., cuando mucho. El gasto, como se ve, es pequeñísimo y la bomba más pequeña adquirible (centrifuga, de impulsor abierto, descarga = $3/4$ ") no sólo es suficiente sino que requiere recirculación para que el gasto se pueda regular a lo que se ha fijado. El motor apropiado para esta bomba es un motor de $1/4$ HP. con 1425 r.p.m.

b- Ventilador: El ventilador debe ser capaz de succio--
nar el cloro producido en dos celdas y el aire que lo diluya has--
ta 5%. La diferencia de presiones que debe causar a lo largo de--
la torre se puede calcular, según Lichty, (13, p. 238) por medio--
de la siguiente ecuación:

$$P_1^2 - P_2^2 = \frac{311 f m M^2 L T}{d^5}$$

en la cual: P_1 es la presión a la entrada de la torre, lbs./ft.²

P_2 " " " " " salida " " " " "

f , coeficiente de fricción, adimensional.

m , peso molecular, lbs./mol.

M , mols de fluido que fluyen por segundo.

L , altura de la torre, ft.

T , temperatura del fluido, °R.

d , diámetro interior de la torre, ft.

Para conocer f hay que determinar primero el número de--
Reynolds.

$$Re = \frac{\sigma u d}{\mu} ; \sigma = \frac{1}{v} = \frac{P}{R T} = \frac{585}{760 \times 2116.8}$$

$$\sigma = \frac{0.00194 \text{ (mol lbs.)}}{(\text{ft.})^3} = \frac{0.0562 \text{ (lbs.)}}{(\text{ft.})^3}$$

$$\mu = 0.00019 \text{ poise (20-A, p. 687).}$$

$$u = \frac{10.5 \text{ (ft.)}}{(\text{seg.})}$$

$$d = \frac{7.5}{30.48} = 0.247 \text{ (ft.)}$$

$$Re = \frac{0.0562 \times 10.5 \times 0.247}{0.00019} = 770.$$

A este Reynolds corresponde un factor de fricción de $f = 0.009$.

Como el aire entra a la torre a la presión atmosférica y el cloro a una presión muy cercana a ella, se puede considerar la presión inicial como igual a $1630 \text{ (lbs.)}/(\text{ft.})^2$. La presión a la entrada del ventilador debe ser entonces de:

$$P_2 = 1630^2 - \frac{311 \times 0.009 \times 29 \times 0.000965^2 \times 9.9 \times 547}{0.247^5} = 2656455$$

$$P_2 = \frac{1629 \text{ (lbs.)}}{(\text{ft.})^2}$$

La diferencia de presiones debe ser de $1 \text{ (lb.)}/(\text{ft.})^2$ ó sea de unos 2 cms. de columna de agua.

El gasto que debe dar el ventilador es de $28.6 \text{ m.}^3/\text{h.}$ -- (para dos celdas) ó sean $17 \text{ (ft.)}^3/(\text{min.})$, cuando el cloro forma el 5% de la mezcla gaseosa. Para tener un amplio margen y poder trabajar a temperaturas un poco mayores se fijará el gasto del ventilador en $60 \text{ (ft.)}^3/(\text{min.})$. Dada la escasez y los precios inflados de la maquinaria nos hemos visto en la necesidad de diseñar y construir el pequeño ventilador siguiendo las especificaciones que cita Marks (14, p. 1948).

Llamando:

G, pies cúbicos de aire desalojados por minuto.

A, sección recta de la descarga.

e, ancho de las aspas.

n, número de aspas.

D, diámetro de la rueda que forman las aspas.

d, diámetro de la succión.

η , eficiencia del ventilador.

la referencia citada lleva a las siguientes dimensiones:

$$\frac{60(\text{ft.})^3}{(\text{min.})} \times \frac{1(\text{min.})}{2850(\text{rev.})} \times \frac{1}{0.6} = \frac{0.035(\text{ft.})^3}{(\text{rev.})}$$

$$\frac{\pi D^2}{4} - \frac{\pi d^2}{2 \times 4} = 0.035$$

Pero $D = 2d$ y $e = d$,

por lo que:

$$\frac{\pi \times 4d^2}{4} \times d - \frac{1}{2} \times \frac{\pi d^2}{4} \times d = 0.035$$

$$d = 0.18 (\text{ft.}) = 7 \text{ cms.}$$

$$D = 14 \text{ cms.}$$

$$e = 7 \text{ cms.}$$

$$A = 1.5 D^2 = 1.5 \times 196 = 300 \text{ cms.}^2$$

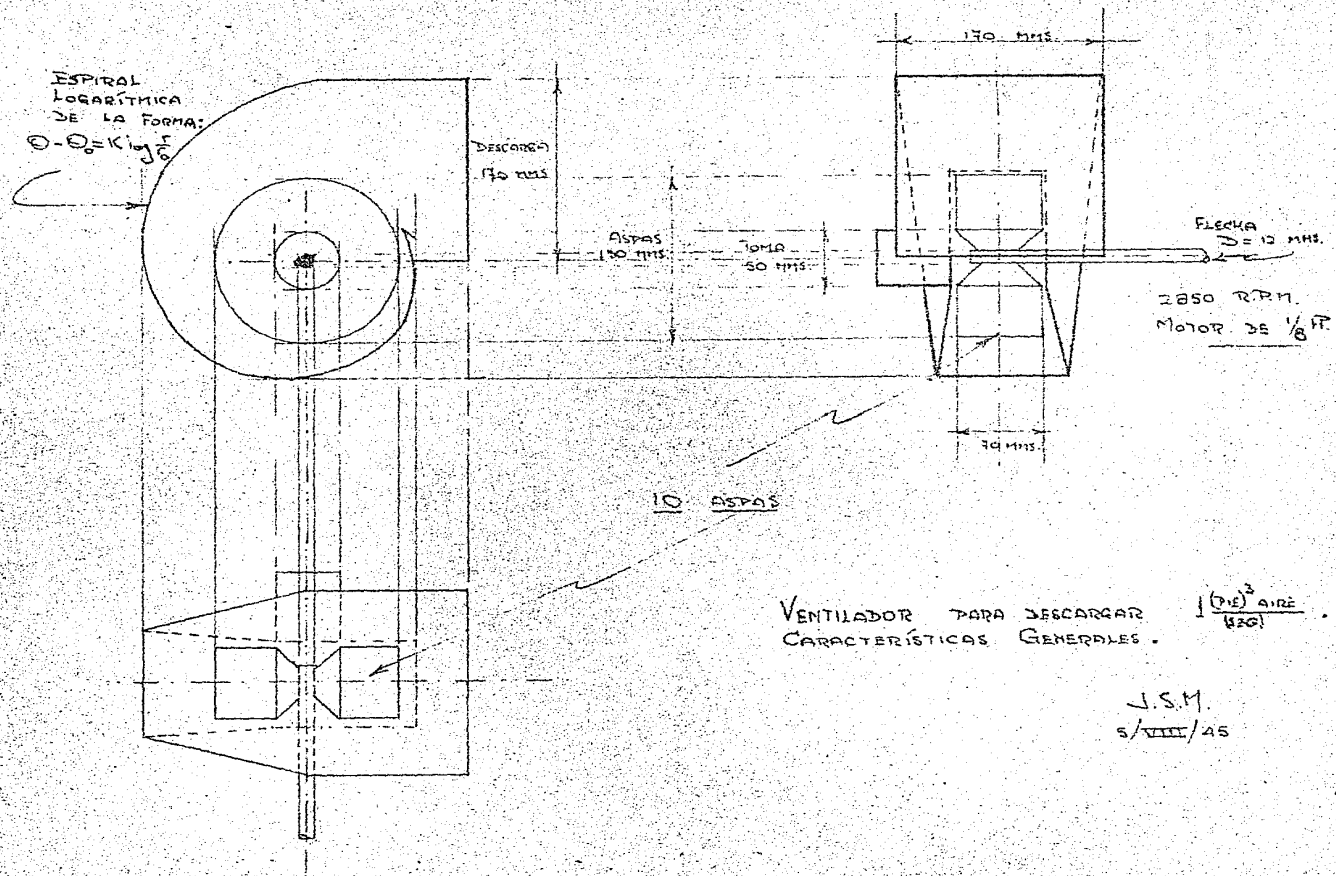
$$a = (300)^{1/2} = 17 \text{ cms.}$$

Las características generales del ventilador quedan resumidas en el esquema adjunto:

La potencia necesaria para moverlo es:

$$\text{BHP} = \frac{0.0001575 \times 60 \times 2}{0.4} = 0.0475 \approx \frac{1}{20} \text{ HP.}$$

Dado que la eficiencia mecánica del aparato depende de la calidad de la manufactura, se pondrá un motor de $1/8$ HP.



ESPIRAL LOGARÍTMICA DE LA FORMA:

$$\rho - \rho_0 = k \log \frac{r}{r_0}$$

DESCARGA 170 mm

ASPAS 170 mm

10 mm 50 mm

170 mm

FLECHA $\phi = 10$ mm

2850 R.P.M. MOTOR DE 1/8"

10 mm

10 ASPAS

VENTILADOR PARA DESCARGAR
CARACTERÍSTICAS GENERALES.

1 (PIÉ³ AIRE / SEG)

J.S.M.
5/VIII/45

Separación del hipoclorito

La idea básica que ha dado origen al presente trabajo y que conviene repetir en este momento es la de causar la precipitación de hipoclorito de calcio por la absorción de cloro en cal y separarlo de las aguas madres que contienen cloruro de calcio por centrifugación. La determinación de las condiciones óptimas bajo las cuales se pueden obtener cristales centrifugables es el objeto principal de la experimentación en la planta piloto y de ella depende el éxito del proceso. La operación de absorción debe realizarse de manera que haga posible este último paso.

Dado que la teoría de la cristalización no ha alcanzado un desarrollo que permita el análisis cuantitativo de estos problemas habrá que conformarse con aplicar reglas cualitativas y luego proceder a la experimentación.

De una manera general se puede decir que la cristalización presenta dos aspectos: la formación del núcleo y el crecimiento del núcleo ya formado. Los dos pasos se llevan a cabo en la región comprendida entre la curva de saturación y la de sobresaturación. El tamaño y número de los cristales depende de la relación entre la velocidad de formación de nuevos cristales y la velocidad de crecimiento de los cristales ya presentes, a su vez dependiendo esta relación de la sobresaturación de la solución; entre mayor sea la sobresaturación más aprisa aumenta la rapidez de formación de núcleo que la rapidez de crecimiento, aunque también ésta última aumenta. Los factores que hay que tomar en cuenta en la determinación de condiciones de cristalización com--

prenden los siguientes: Siembra, Rapidez de enfriamiento, Concentración, Tamaño y cantidad de semilla, Agitación.

De lo anterior se puede deducir que, para formar el núcleo al principio de la cristalización hay que causar una sobresaturación alta y que, una vez formado el núcleo, para hacer que éste crezca, hay que mantener baja la sobresaturación. La planta piloto tiene la función de ver en qué forma y en qué equipo se puede realizar esto con mayores ventajas.

Por las mismas razones por las que hubo necesidad de diseñar y construir el ventilador, hay que dar las características generales de la centrífuga y mandarla construir. Interesa conocer diámetro, altura, espesor y material de la canasta, tamaño y disposición de perforaciones, diámetro de la flecha, número de revoluciones, potencia del motor.

a- Material de construcción: El más indicado es acero inoxidable, pero puede usarse también lámina de fierro (13-A).

b- Diámetro de la canasta: De acuerdo con Perry (18, p. 1836) y con algunos folletos para una carga de unos 4 kg. la canasta debe tener unos 30 cms. de diámetro y 15 de altura.

c- Velocidad de la canasta: Esta se puede determinar a partir de la ecuación:

$$F = 0.000341WRN^2 \quad (2, p. 502)$$

y con el dato experimental de una centrífuga usada en la industria azucarera que deja un producto con menos de 5% de humedad cuando trabaja a 1800 r.p.m., teniendo un diámetro de 50 cms. Para lograr el mismo efecto en una centrífuga de 30 cms. se necesita darle una velocidad de:

$$N = \frac{50}{30} (1800)^2 = 2340 \text{ r.p.m.}$$

Para poder obtener un producto más seco y que quizá presente cierta tendencia a taponar las perforaciones, se dará a la canasta una velocidad de 2850 r.p.m.

d- Tamaño y disposición de perforaciones: Siguiendo los datos de Badger (2) las perforaciones serán de 3 mms. de diámetro con una distancia entre centros de 12 mms. (Sobre la canasta se pondrá un medio filtrante, por determinar experimentalmente).

e- Espesor de las paredes de la canasta: Este debe ser tal que soporte el esfuerzo que causa el material que se está centrifugando y el material de la pared misma. Según Perry (16, p. 1308) el esfuerzo total está dado por la ecuación:

$$T_b = T_r + T_l = \frac{r_2 w^2}{g} \left(r_2 d_r + \frac{d_l}{2s} (r_2^2 - r_1^2) \right)$$

en donde: T_b es el esfuerzo total, (g.)/(cm.)²

r_2 , radio interior de la canasta, cms.

r_1 , radio interior de la capa de sólido, cms.

w, velocidad angular, radianes/seg.

g, aceleración de la gravedad, 981 (cms.)/(seg.)²

d_r , densidad del material de la pared, (g.)/(cm.)³

d_l , densidad del líquido que se centrifuga, (g.)/(cm.)³

s, espesor radial de la canasta, cms.

$$\text{Entonces: } w = \frac{\text{R.P.M.}}{60} \times \frac{2 \times 3.1416}{r} = \frac{2850 \times 2 \times 3.1416}{60} = \frac{300 \text{ radianes}}{\text{seg.}}$$

Suponiendo $s = 0.7$ cms.:

$$T_b = \frac{30 \times 300 \times 300}{981} \left\{ 30 \times 7.83 \frac{1.5}{1.4} (30^2 - 28^2) \right\}$$

$$T_b = 940000 \text{ (g.)/(cm.)}^2$$

Si el esfuerzo permisible a la tensión es de $9000(\text{lbs.})/(\text{in.})^2$ -- (11, p.60) ó sea de $630000(\text{g.})/(\text{cm.})^2$ entonces el espesor de la pared debe ser de:

$$\frac{940000}{630000 \times 2} = 0.7 \text{ cms. } \text{ ó } 7 \text{ mm.}$$

f- Potencia del motor: De acuerdo con la discusión y las gráficas de datos prácticos que da Perry (18, p. 1833 y s.) la potencia requerida para la centrifuga que se considera es de $3/4$ H.P.

g- Diámetro de la flecha: Hess y Rushton (11, p. 465 y s.) dan la ecuación que sigue para conocer el esfuerzo que sufre la flecha:

$$s = \frac{16}{\pi D^3} \sqrt{(KT)^2 + (BM)^2}$$

en donde K y B son factores numéricos que varían de 1 a 3.

Esta ecuación puede transformarse en:

$$D = \sqrt[3]{\frac{5.09}{s} \sqrt{(KT)^2 + (BM)^2}}$$

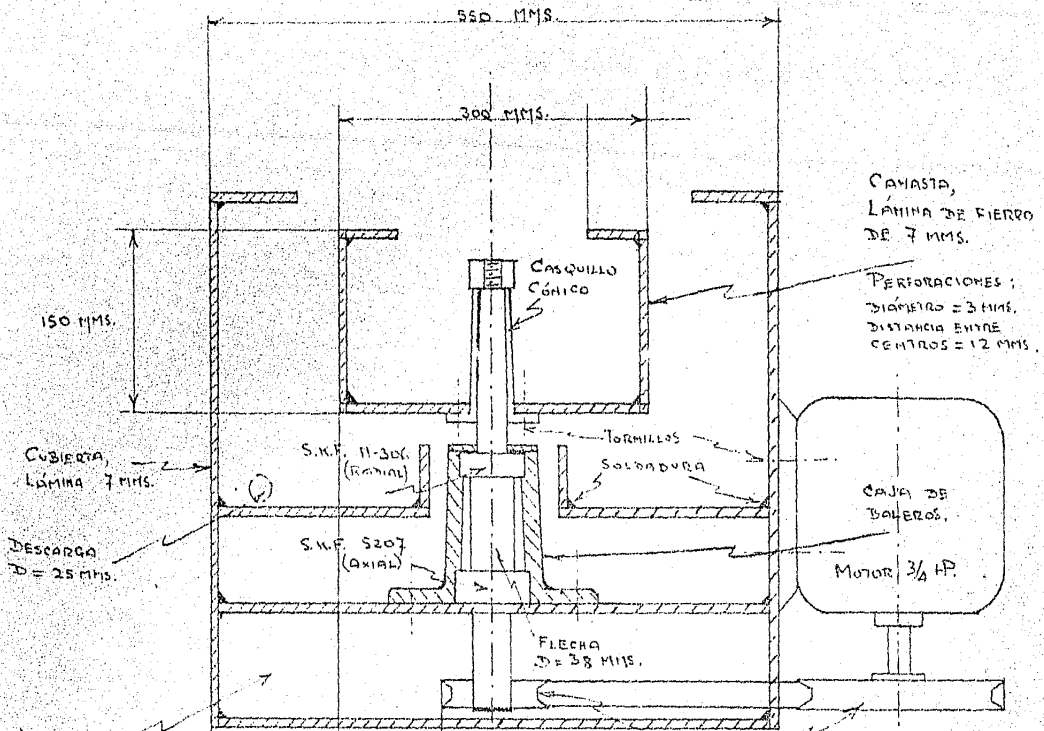
T es el momento de torsión y M el de flección.

$$T = \frac{63025 \times 0.75}{2050} = 16.6 \text{ (in.)(lb.)}$$

$$M = F \times L = \frac{16.6 \times 4}{2} \quad (\text{Suponiendo el diámetro de la polea pequeña igual a 10 cms. y la distancia de la misma polea al primer balero = 10 cms})$$

$$\text{Entonces: } KT = 3 \times 16.6 = 49.8$$

$$BM = 3 \times 33.2 = 99.6$$



CAJASTA,
LÁMINA DE FIERRO
DE 7 MMS.

PERFORACIONES:
DIÁMETRO = 3 MMS.
DISTANCIA ENTRE
CENTROS = 12 MMS.

150 MMS.

CUBIERTA,
LÁMINA 7 MMS.

DESCARGA
D = 25 MMS.

S.N.F. 11-306
(RADIAL)

S.N.F. 5207
(AXIAL)

TORNILLOS
SOLDADURA

CAJA DE
BOLEROS.

MOTOR 3/4 HP.

FLECHA
D = 38 MMS.

CANALES,
PERALTE = 101.6 MMS.
PATÍN, ANCHO = 40 MMS.

TRANSMISIÓN: POLEAS ACANALADAS,
BANDA EN V. VELOCIDAD DE
LA CAJASTA = 2850 r.p.m.

CORTAR CANALES
Y CUBIERTA
DE MANERA QUE
SE PUEDA CAMBIAR
BANDA FACILMENTE.

MOTOR 3/4 HP.

CARACTERÍSTICAS GENERALES
DE UNA CENTRÍFUGA DE
CAJASTA PARA CARGA DE 4 KGS.

3/VII/45
J.S.M.

Los mismos autores presentan un nomograma para resolver la ecuación antes citada y que da el siguiente resultado:

Diámetro de la flecha poco menor de 1 (in.)

La S.K.F. recomienda para este servicio un balero axial (No. 5207) y un radial (No. N-306) que requieren flecha de 1.5 (in.) (En este tiempo no hay en existencia los indicados para flecha de 1 (in.). Las características generales de la centrífuga se pueden ver en el esquema adjunto.

Control

En la operación de la planta piloto se necesitan controlar los siguientes factores:

Energía (voltage y amperage).

Materia prima (cloruros en sal e hidróxido en cal).

Salmuera (acidez y cloruros).

Efluente de la celda (alcalinidad y cloruros, hipoclorito).

Lechada clorada (g. cloro activo por litro).

Cristalización (exán en microscópico sencillo).

Hipoclorito de calcio (cloro activo y humedad).

Energía: Ya que la intensidad de corriente es alta conviene instalar el amperímetro más cerca del generador que el voltímetro. Para medir el amperage disponemos de un aparato que sólo puede medir hasta 50 amp., por lo que hay que conectarlo en paralelo con una resistencia que se puede calcular de la manera siguiente:

La resistencia interna del amperímetro (medida en un puente) es -

de 0,01 ohms. La resistencia conectada en paralelo ha de cumplir la condición de que:

$$I_1 R_1 = I_2 R_2 = 5 I_1 R_2 \quad \text{ó} \quad R_2 = \frac{R_1}{5} = \frac{0.01}{5} = 0.002 \text{ohms.}$$

Como una resistencia de 0,002ohms, que aguantara 200 amp. sería un alambre excesivamente largo, se puede hacer para un amperage menor, pero teniendo la precaución de hacer rápidamente la lectura, sin dejarla conectada sino unos cuantos segundos.

Para medir el voltage se dispone de un voltmetro que sólo alcanza 5 volts. Para poder medir hasta 40 con él, se le conecta una resistencia en serie de $\frac{40}{5} \times 300 = 300 = 2100$ ohms, (300 es la resistencia interna del voltmetro).

Los análisis químicos se harán por los métodos convencionales:

Titulación de cloruros con nitrato de plata en medio neutro, de hidróxido en cal por método iodométrico, acidez y alcalinidad con álcali y ácido conocidos, cloro activo e hipoclorito por método iodométrico usando arsenito de sodio como solución reductora, humedad por destilación, concentración de cloro en mezcla gaseosa por absorción en arsenito. Los detalles de métodos de análisis se encuentran en (1) y (19) y no tiene caso repetirlos aquí.

Estimación de costos

INSTALACION:

	Pesos
Local (aprovechando terreno antes totalmente inútil y construyendo techado y pisos semipermanentes).	700.00
Instalación eléctrica, incluyendo motor-generador	2760.00
2 Celdas electrolíticas	1200.00
2 tanques disolución de sal, purificación de salmuera, almacenamiento (300 lts. c/u); 2 tinacos para agua, de 200 lts., tubería, etc.	300.00
Bomba centrífuga con descarga de 3/4 de pulgada, motor de 1/4 H.P.	300.00
Ventilador con motor de 1/8 H.P.	100.00
Torre de absorción	20.00
Centrífuga de canasta de 30 cms. de diámetro	1500.00
Herramienta	150.00
Personal, todo el trabajo hecho por tres pasantes de Ing. Quím. en 3 meses, con un promedio de 4 h. diarias	2250.00

T o t a l --- 9280.00

OPERACION:

Base: 30 días, 2 celdas.

6000 kg. sal	780.00
2000 kg. cal	150.00
10000 kwh. (trifásica)	720.00
Personal, 3 pasantes de Ing. Quím.	1500.00
Gastos menores generales (laboratorio, envases, etc.)	570.00

T o t a l 3720.00

El capital necesario para instalar la planta piloto y operar un mes es de 13000.00 pesos. Al cabo de un mes de pruebas la pequeña planta piloto debe estar en condiciones de producir -- 100 kg. diarios de hipoclorito de calcio de alta graduación (60% cloro activo) y 600 lts. diarios de una lejía que contiene 10% de hidróxido de sodio y 15% de cloruro de sodio.

El cloruro de cal comercial con 30% cloro activo ha tenido, hasta donde ha sido posible averiguar, un precio de 75 centavos/kilo, de lo cual se puede deducir que el precio al cual se podría vender el hipoclorito de alta graduación sería de 1.50 pesos/kilo, por lo menos. Esto significa una venta mensual de ---- 4500 pesos, siempre y cuando no haya interrupciones. Es decir, -- sin tener en cuenta la posible venta de la lejía ó la recupera--- ción de la sal que en ella se pierde, la planta piloto puede de-- jar unos 1000 pesos mensuales para cubrir la inversión inicial, -- la cual quedaría amortizada en un año de trabajo.

Resultado de pruebas preliminares

Aunque en el plan original del presente trabajo sólo se pensaba exponer el proyecto de la planta piloto, en el momento en que ésto se escribe se ha terminado la instalación de la pequeña-planta con una sola celda y se han hecho pruebas preliminares, cuyos resultados, si bien aún cualitativos, tienen interés y aquí se reportan. Las observaciones que a continuación se anotan no deben tomarse como conclusiones de la parte experimental de este trabajo, pues tal experimentación apenas se empieza. Tienen por-objeto simplemente indicar que la planta piloto, estudiada primero de una manera teórica, se ha instalado y ha comenzado a operar y-que las pruebas preliminares son satisfactorias, de una manera --cualitativa por el momento, estimulando grandemente el estudio sis-temático y completo de la industria mexicana de la electrolisis -de la sal.

Se puede reportar lo siguiente:

1- Materia prima: La materia prima para esta industria es abundante y fácilmente adquirible;

La sal se ha obtenido de la región del Istmo a un precio de 170 pesos/ tonelada, puesta en México, con un 96% de NaCl aproximadamente. El pequeño consumo de cal se ha abastecido con-sacos de Piracal, 85% Ca(OH)_2 , a 1.90 pesos/ saco de 25 kg. To--davía no se tienen precios para un consumo mayor. Acerca de la -energía eléctrica no hay nada que añadir a lo ya conocido; el ---país está mal electrificado pero las autoridades están poniendo -gran interés en corregir tal situación.

Resultado de pruebas preliminares

Aunque en el plan original del presente trabajo sólo se pensaba exponer el proyecto de la planta piloto, en el momento en que ésto se escribe se ha terminado la instalación de la pequeña planta con una sola celda y se han hecho pruebas preliminares, cuyos resultados, si bien aún cualitativos, tienen interés y aquí se reportan. Las observaciones que a continuación se anotan no deben tomarse como conclusiones de la parte experimental de este trabajo, pues tal experimentación apenas se empieza. Tienen por objeto simplemente indicar que la planta piloto, estudiada primero de una manera teórica, se ha instalado y ha comenzado a operar y que las pruebas preliminares son satisfactorias, de una manera -- cualitativa por el momento, estimulando grandemente el estudio sistemático y completo de la industria mexicana de la electrolisis de la sal.

Se puede reportar lo siguiente:

1- Materia prima: La materia prima para esta industria es abundante y fácilmente adquirible:

La sal se ha obtenido de la región del Istmo a un precio de 170 pesos/ tonelada, puesta en México, con un 96% de NaCl aproximadamente. El pequeño consumo de cal se ha abastecido con sacos de Piracal, 85% Ca(OH)_2 , a 1.90 pesos/ saco de 25 kg. Todavía no se tienen precios para un consumo mayor. Acerca de la energía eléctrica no hay nada que añadir a lo ya conocido: el país está mal electrificado pero las autoridades están poniendo gran interés en corregir tal situación.

2- Equipo: La máquina soldadora ha trabajado con entera satisfacción como fuente de energía continua.

De la celda se puede hacer notar lo que sigue: Se ensayaron distintos gruesos de papel de asbesto para diafragma, lográndose el flujo deseado con cartón de 1/32 de pulgada, pudiendo afinarse con el nivel de salmuera dentro de la celda. La eficiencia de la celda es baja, por el momento, como puede verse en los datos de operación.

Una bomba de engranes utilizada inicialmente para recircular la lechada por la torre resultó inadecuada, pues estaba construida con las chumaceras en contacto con la lechada clorada de manera que sufrían una corrosión y abrasión rápidas. Una casa especialista recomendó el uso de una bomba centrífuga de impulsor abierto ó semiabierto, de material anticorrosivo (Worthite, -aleación fierro-cromo-níquel-molibdeno-silicio-cobre-manganeso-carbono). El precio prohibitivo de tal bomba y la observación hecha de que las partes de fierro expuestas no han sufrido una corrosión severa decidieron el ensayo de una bomba centrífuga de mismo tipo, pero construida de fierro, que está dando buen servicio.

El equipo empleado ha sido de fácil adquisición, con excepción de la centrífuga de canasta y del ventilador que hubo necesidad de diseñar y mandar construir. La primera solo se ha probado sin carga, trabajando perfectamente hasta 2500 r.p.m. El ventilador sí se ha probado con la celda trabajando y con entera-

satisfacción; la única modificación que se hizo fué la de cambiar una banda de una pulgada de ancho, que resultó demasiado pesada para el motor de 1/8 H.P., por otra de 1 cm. de ancho. Las dos unidades que se mandaron construir han representado un costo bastante inferior al estimado para la compra directa.

Dado el poco tiempo que ha estado en operación la pequeña planta no se puede aún asegurar el comportamiento de los materiales de construcción, pero parece que en ese sentido no habrá problemas demasiado serios.

El costo de instalación ha sido casi la mitad del estimado aunque, es preciso aclarar, ésto se ha debido en gran parte a facilidades especiales en el trabajo de taller.

3- Operación: De la celda se han tomado los siguientes datos: Concentración de salmuera: 300 g. / lt.

Voltage: 17.5 volts.

Amperage: 200 amp.

Efluente: 1 lt. en 5 min. 30 seg.

9% NaOH, 15% NaCl, pequeñas cantidades de ClO^- .

De estos datos se deduce que la celda produce:

$$\frac{0.09(\text{kg. NaOH})}{(\text{lt.})} \times \frac{1(\text{lt.})}{5.5(\text{min.})} \times \frac{60(\text{min.})}{(\text{h.})} \times \frac{1000}{200} = 17.5(\text{kwh.})$$

$= 0.28 \frac{(\text{kg. NaOH})}{(\text{kwh.})}$. Si ésto se compara con las celdas comerciales que producen alrededor de $0.35 \frac{(\text{kg. NaOH})}{(\text{kwh.})}$ se ve que tiene una eficiencia muy baja. Esto se debe seguramente a la no satu-

ración de la salmuera y a un flujo demasiado lento, ya que se encuentra hipoclorito en el afluente. Estos defectos son fácilmente corregibles. El poco tiempo de operación no permite dar datos sobre vida de cátodos y diafragmas.

En cuanto a la operación de la torre, no se han tenido dificultades en el manejo de lechadas espesas como se temía. Se ha encontrado que al principio se puede trabajar con lechadas menos espesas e ir añadiendo cal poco a poco y a medida que la cloración va causando la transformación de la cal en hipoclorito soluble. En esta forma sólo al final de la cloración hay necesidad de bombear una suspensión espesa.

Se ha hecho una prueba para determinar el coeficiente de absorción, haciendo el análisis de la mezcla gaseosa dentro de la torre en dos puntos: a la entrada tenía 35% Cl_2 y a 20 cms. - abajo de la entrada, 24% Cl_2 , (Media de tres análisis). En el momento en que se hizo la prueba se estaba clorando una lechada de cal que inicialmente contenía 500 g. de Ca(OH)_2 /lt. y que ya había absorbido cloro hasta alcanzar 200 g. Cl_2 /lt. Reemplazando estos datos en la ecuación de la pág. 45, de la cual se ha despejado el coeficiente y teniendo en cuenta que entran $0.0176 \times \frac{0.28}{0.35} =$
 $= 0.0142$ moles de cloro por hora, se obtiene el siguiente valor del coeficiente:

$$k_g = \frac{0.0025 \text{ (kg. cloro)}}{\text{(h.) (cm.) (atm.)}}, \text{ a } 40^\circ\text{C}$$

El valor calculado fué de:

$$k_g = \frac{0.0114 \text{ (kg. cloro)}}{\text{(h.) (cm.) (atm.)}}, \text{ a } 25^\circ\text{C}$$

La discrepancia se puede atribuir a que a 40°C, que es la temperatura de la lechada, medida al salir de la torre (no se ha empleado enfriamiento fuera del que causa el ambiente) no sea estrictamente válida suponer que la presión de equilibrio del cloro sea nula. Se había hecho esta simplificación en vista de que los datos disponibles para el cálculo no garantizaban el cálculo de tal presión, -- aunque sí indicaban que sería muy pequeña. Es posible, también, -- que la película de la fase líquida ejerza una resistencia que no -- sea despreciable frente a la resistencia de la película gaseosa; -- que la lechada no moje perfectamente las paredes; o que haya dis-- turbios por la cercanía con la entrada de cloro y cal.

Desde luego, tal diferencia exige la comprobación del da to experimental obtenido y una serie de experiencias (variando tem peratura, concentración, etc.) que permitan explicarla. Incisti-- mos que éstas pruebas han sido preliminares, que de ellas no se -- pueden deducir conclusiones cuantitativas y que la experimentación sistemática apenas se está empezando.

Por otra parte, a la descarga del ventilador se percibe el olor característico del cloro sin llegar a irritar la garganta, lo cual indica que la concentración del cloro en la descarga debe estar entre 3 y 15 partes por millón. Es decir, la torre tiene -- una longitud suficiente para una experimentación amplia.

Aún no se ha hecho ninguna prueba de centrifugación con el hipoclorito obtenido en la torre. Estas pruebas son las de mayor interés, pero no se podrán tener conclusiones seguras sino hasta dentro de algún tiempo.

Resumen del capítulo

De acuerdo con las conclusiones del capítulo anterior y después de un breve análisis del mercado que hizo ver la conveniencia de instalar una planta piloto, se ha diseñado y construido ésta con una capacidad de 100 kg. diarios de hipoclorito de calcio de alta graduación. Esta planta busca los datos seguros que exige la construcción de una planta comercial y requiere el siguiente -- equipo:

- 1 motor-generador de 8 kw.
- 2 celdas electrolíticas de diafragma horizontal concatódo no sumergido, de 3.5 kw. cada una.
- 1 Bomba de diafragma ó de engranes helicoidales de media pulgada de descarga con motor de 1/4 h.p.
- 1 Ventilador que descargue 1 (ft.)³/(seg.), con motor de 1/8 HP.
- 1 Torre de absorción de 75 mms. de diámetro y 3 m. de altura, de asbesto cemento.
- 1 Centrifuga de canasta de 30 cms. de diámetro y de 2850 r.p.m.
- 2 tinacos de agua.
- 1 tanque de disolución de sal y purificación de salmuera.

1 tanque almacenamiento salmuera purificada.

1 tanque de preparación y recirculación de lechadas.

1 tanque de almacenamiento del efluente de la celda.

Instalación eléctrica, cable, instrumentos de medición, alumbrado, etc.

Tubería, válvulas, etc.

Control (laboratorio muy sencillo).

El costo total de instalación es de 9200 pesos.

El capital necesario para trabajar un mes sin producción se estima en 3720 pesos.

La inversión en esta pequeña planta no estaría justificada si hiciera con un fin comercial inmediato, pues las utilidades son exiguas. Sí tiene gran interés si se establece con la mira de obtener familiaridad y datos seguros acerca de una manera sencilla de controlar y aprovechar el cloro producido en la electrolisis de la sal, industria cuyo desarrollo exige la economía del país.

La pequeña planta está diseñada de manera que se pueda trabajar en multitud de condiciones. Los datos que se buscan en su operación están enumerados en el capítulo, siendo los de mayor interés los que se refieren a las condiciones de absorción que permitan una buena centrifugación de los cristales formados.

Las pruebas preliminares dan resultados que, aunque solo cualitativos por el momento, son satisfactorios y estimulan al estudio sistemático y completo de la industria mexicana de la electrolisis de la sal.

IV

C O N C L U S I O N E S

Con la intención de obtener familiaridad con los problemas que presenta el cloro obtenido en la electrolisis de la sal -- (Industria que debe alcanzar un gran desarrollo en México) y buscando el control y el aprovechamiento del mismo, se ha hecho un estudio sobre la posibilidad de producir un hipoclorito de calcio de alta graduación. Tal producto desplazaría totalmente al cloruro de cal común, muy usado actualmente, ya que presenta las siguientes ventajas: Más del doble de contenido en cloro activo (60-70%), gran estabilidad, soluble sin dejar residuos indeseables, menor costo de transporte,

Las condiciones y límites físicos de trabajo se establecieron en el primer capítulo y se encuentran resumidos al final de él.

En el segundo capítulo se estudió la conveniencia de montar una pequeña planta piloto y se la diseñó con una capacidad de 100 kg. diarios de producto. Dado lo exiguo de las utilidades que se obtendrían de tal planta, la inversión no estaría justificada si se hiciera con un fin comercial inmediato. Si tiene gran interés si se establece con la mira de lograr familiaridad y datos seguros sobre una manera sencilla de controlar y aprovechar el cloro, pudiendo hacerse la amortización del capital invertido en un año de trabajo y obtenerse alguna utilidad con la venta de la lejía diluida que producen las celdas.

Después de ligeras modificaciones, las pruebas prelimina

res han sido muy satisfactorias y estimulan grandemente al estudio serio y completo de la Industria Mexicana de la Electrolisis de la Sal en la que se busque, fundamentalmente, el aprovechamiento del cloro.

México, D. F., Octubre de 1945.

J. Sánchez Mejía

B I B L I O G R A F I A

- (1) Association of Official Agricultural Chemists, Methods of Analysis, A.O.A.C., Washington, 1940.
- (2) Badger and McCabe, Elements of Chemical Engineering, McGraw Hill, Nueva York, 1936.
- (3) Barneby, Chemical Process Pilot Plants, Industrial and Engineering Chemistry, 37, 413, 1945.
- (4) Bichowsky and Rossini, Thermochemistry of the Chemical Substances, Reinhold, Nueva York, 1936.
- (5) Brown and Marco, Introduction to Heat Transfer, McGraw-Hill, Nueva York, 1937.
- (6) B.P. 17859, B.P. 321720, U.S.P. 1755677, B.P. 321250.
- (7) Bunn, Clark, Clifford, Constitution and Formation of Bleaching Powder, Procedures Royal Society (London), A-151, 141-67, 1935.
- (8) Chlorine Industry plans for Markets in Postwar Pentad, Chemical and Metallurgical Engineering, 51, 115, 1944.
- (9) Creighton and Koehler, Electrochemistry J. Wiley, Nueva York, 1944.
- (10) Dodge, Chemical Engineering Thermodynamics, McGraw-Hill, Nueva York, 1937.
- (11) Hess and Rushton, Process Equipment Design, D. Van Nostrand, Nueva York, 1945.
- (12) Krystal and Annett, Pumps, McGraw-Hill, Nueva York, 1940.
- (12-A) Lange, Handbook of Chemistry, Handbook Publishers, Sandusky, Ohio, 1939.

- (13) Lichty, Thermodynamics, McGraw-Hill, Nueva York, 1936.
- (13-A) Materials of Construction for Chemical Engineering Equipment, Chemical and Metallurgical Engineering, 51, 96, 1944.
- (14) Marks, Mechanical Engineers' Handbook, McGraw-Hill, Nueva York, 1941.
- (15) McAdams, Heat Transmission, McGraw-Hill, Nueva York, 1942.
- (16) O'Connor, The Composition of Bleaching Powder, Journal of the Chemical Society, , 2700, 1927.
- (17) Ourisson, Bulletin de la Societé Industrielle de Mulhouse, 103, , 1937.
- (18) Perry, Chemical Engineers' Handbook, McGraw-Hill, Nueva York, 1943.
- (19) Scott, Standard Methods of Chemical Analysis, D. Van Nostrand, Nueva York, 1939.
- (20) Sherwood, Absorption and Extraction, McGraw-Hill, Nueva York, 1937.
- (20-A) Walker, Lewis, McAdams, Gilliland, Principles of Chemical Engineering McGraw-Hill, Nueva York, 1939.
- (21) Wenner, Thermochemical Calculations, McGraw-Hill, Nueva York, 1941.