

BALANCE DE MERCURIO EN CELDAS ELECTROLITICAS

CON TRAZADORES RADIOACTIVOS

07.69.07

Héctor Gómez Ruiz - Héctor C. Rocca - Edmundo García Agudo
(Comisión Nacional de Energía Atómica, Buenos Aires, Argentina)

2 196 000

RESUMEN

Este informe describe el método y resultado del balance de mercurio realizado en cuarenta celdas electrolíticas empleando trazadores radiactivos. Las celdas están destinadas a producir hidróxido de sodio y cloro; el mercurio metálico es el cátodo móvil de las celdas.

Como trazador se usó el ^{197}Hg y la masa de mercurio fué calculada con el método de dilución.

Antes de extraer las muestras definitivas, se realizó un control de la eficiencia del mezclado del mercurio marcado con las fases líquidas y sólidas del mercurio existente en las celdas. Han sido además incluidos detalles operativos, de medición, cálculo e instrumental empleado.

✓ MERCURY BALANCE IN ELECTROLYTIC CELLS WITH RADIOACTIVE TRACERS

ABSTRACT

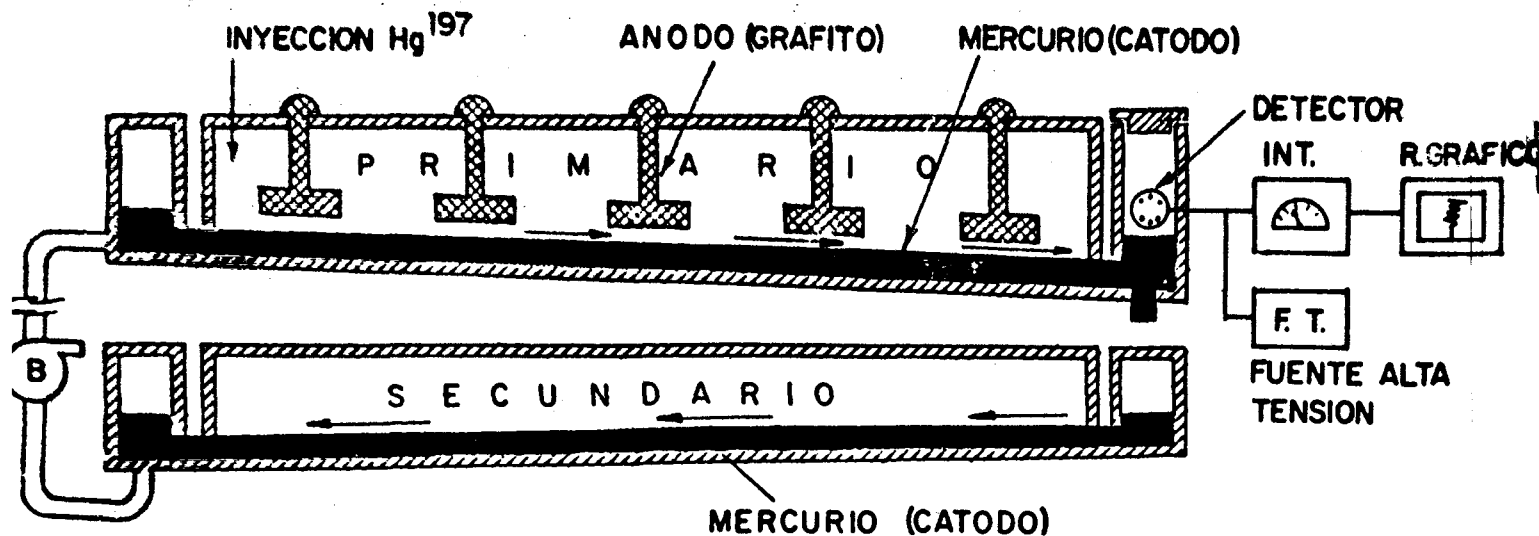
Describes the method and result of the mercury balance carried out in forty electrolytic cells using radioactive tracers. The cells are used to produce sodium hydroxide and chlorine; the metallic mercury is the mobile cathode of the cells. The tracer used was ^{197}Hg and the mercury mass was calculated by the dilution method. Before extracting definitive samples, an efficiency control of the labeled mercury mixture was carried out with the liquid and solid stages of the mercury in the cells. Details on operation, measuring, calculations, and instruments used are included.

INTRODUCCION

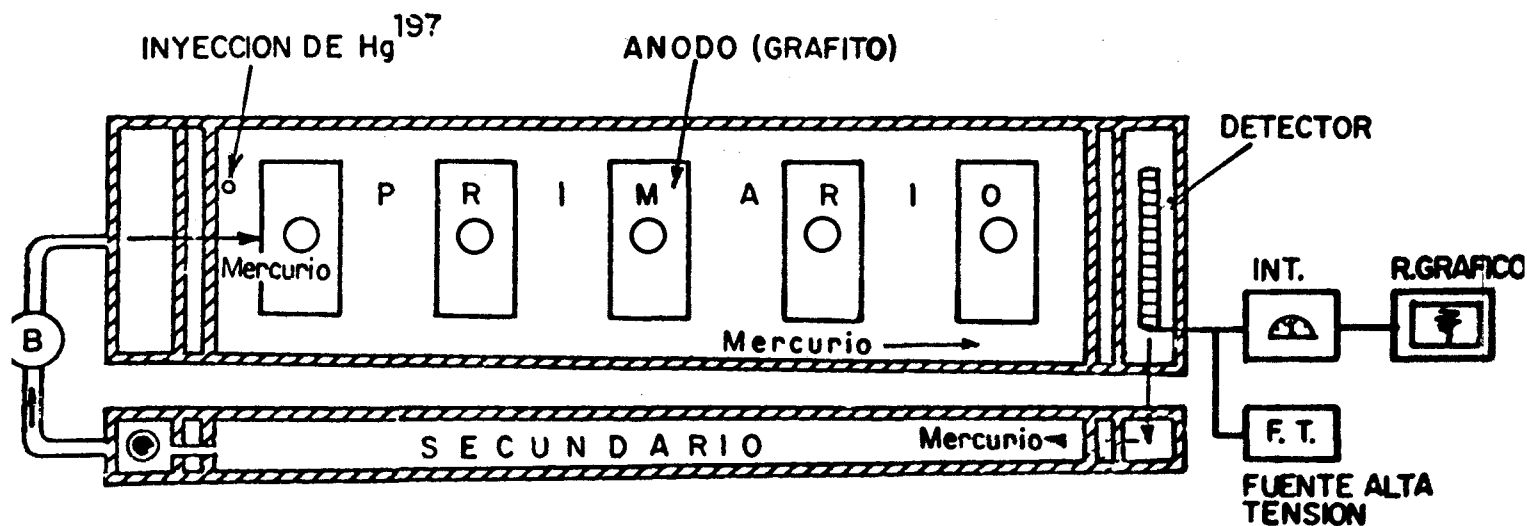
En las celdas electrolíticas destinadas a producir hidróxido de sodio es necesario realizar balances periódicos de la masa de mercurio existente en cada celda y/o del mercurio total que en determinado momento está siendo utilizado en la planta.

Estas determinaciones se realizan corrientemente por medio de pesadas, lo que implica suspender la operación de la celda e involucra algunos errores que veremos a continuación.

Cuando se utilizan celdas de hierro el mercurio contenido en las mismas se encuentra distribuido en una fase líquida formada por dicho elemento y amalgamas de sodio, calcio y magnesio y en una fase sólida compuesta principalmente por amalgama de hierro. Esta última representa un 2 a 6 % de la masa total y es estimada en función del lapso transcurrido desde la última limpieza y otras apreciaciones objetivas referentes al estado de la celda.



CORTE LONGITUDINAL



P L A N T A

Fig.1 - ESQUEMA REPRESENTATIVO DE UNA CELDA ELECTROLITICA TIPICA E INSTRUMENTAL DE MEDICION PARA CONTROL DE MEZCLADO (MERCURIO ESTABLE - MERCURIO MARCADO CON Hg¹⁹⁷)

Los errores instrumentales y personales al método de pesada es
algunos debidos a: error en la estimación de la fase sólida;
por el contenido de impurezas y amalgamas de la fase líquida y error de
mercurio no pesado por deficiente vaciado de las celdas.

Las desventajas que presenta el método gravimétrico pueden ser obviadas
utilizando la técnica de dilución isotópica con un trazador radiactivo que se
mezcla uniformemente con toda la masa de mercurio presente en la celda. Esto
ofrece además la importante ventaja de no interrumpir el funcionamiento de la
celda con la consecuente economía en horas de producción y trabajo de operarios.

El método radioisotópico consiste en el agregado a la celda de una pequeña
cantidad de mercurio, de masa y actividad específica perfectamente conocidas.
Como isótopo activo pueden utilizarse el ^{197}Hg ($T_{1/2} = 65\text{h}$) ó el ^{203}Hg ($T_{1/2} = 47\text{d}$).
Una vez transcurrido el tiempo necesario para asegurar un uniforme mezclado con
la masa de mercurio existente en la celda, se toma una muestra en la que se de-
termina la actividad específica, pudiéndose obtener luego, por un simple cálculo,
la masa total deseada.

El presente trabajo es parte del asesoramiento que presta la Comisión
Nacional de Energía Atómica a la industria y fue realizado en una planta pertene-
ciente a una firma de Buenos Aires, sobre un total de cuarenta celdas.

PARTE EXPERIMENTAL

Para este trabajo se decidió utilizar el ^{197}Hg cuyo período de semidesinte-
gración es compatible con el tiempo empleado para realizar la experiencia pu-
diéndose además, de ser necesario, repetir el balance con mayor frecuencia que
la que permite el uso del ^{203}Hg .

Otra ventaja al utilizar el ^{197}Hg es que, debido a su baja energía y corto
período de semidesintegración, se minimizan los problemas radiosanitarios.

El ^{197}Hg fue obtenido por irradiación de mercurio metálico en un reactor
nuclear. La pequeña actividad de ^{203}Hg que simultáneamente se forma no intro-
duce ninguna complicación ya que su contribución a la medición de la actividad
se puede conocer previamente a la inyección del trazador en las celdas o bien
utilizar métodos de medición con los cuales es posible calcular la actividad del
 ^{203}Hg en cualquier momento.

El mercurio metálico irradiado fue diluido convenientemente con portador
inactivo hasta obtener una actividad específica de aproximadamente 1 mCi/gr.

De esta solución fueron separadas varias fracciones que, luego de una nue-
va dilución del orden de la que ocurriría en las celdas, se utilizaron como
patrones de medición. El hecho de emplear más de un patrón permitió verificar
la homogeneidad de la dilución del mercurio activo.

La actividad inyectada en cada celda fue aproximadamente de 10 mCi.

En una de las celdas se realizaron simultáneamente algunas pruebas para
controlar el tiempo de mezclado y homogeneización del trazador con el mercurio
estable. Para este fin se colocó una sonda detectora de radiación en el depósito
situado entre el primario y secundario, interponiendo una delgada tela plástica
entre ésta y la superficie de mercurio libre. (fig.1).

Dado que las paredes del depósito donde se colocó la sonda detectora consti-
tuyen un blindaje adecuado para la radiación del ^{197}Hg , no fue necesario utilizar

El contador ya que, en estas condiciones, el detector recibió solamente la radiación proveniente del depósito.

En la figura 2 puede apreciarse la curva obtenida para una celda tipo a partir de la cual puede calcularse el tiempo de reciclado y el tiempo en el cual el trazador radiactivo se ha mezclado uniformemente con la masa de mercurio de la celda. Puede además determinarse el tiempo de permanencia en el primario y el caudal medio por hora, si se conoce el volumen total de mercurio. Los valores correspondientes son:

Tiempo de reciclado:	5 min 40 seg
Tiempo de permanencia en el primario:	2 min 60 seg
Masa de mercurio:	800 kg
Caudal medio:	623 l/hr

El tiempo que demora el mercurio en completar un ciclo ha sido obtenido en base a la distancia entre los baricentros de las dos primeras curvas de la figura 2.

Se ha comprobado además que después de tres horas se ha alcanzado un equilibrio completo entre el trazador incorporado y la masa de mercurio de la celda, pudiéndose, por lo tanto, extraer después de ese lapso las muestras necesarias.

No obstante, en una experiencia previa realizada para comprobar la exactitud del método y que abarcó tres celdas (A, B y C), Tabla I, se han extraído muestras por duplicado a las 3 y 24 horas después de la inyección del trazador, no encontrándose diferencias apreciables en la masa de mercurio determinada, lo cual confirma que después de tres horas la homogeneización es total.

INSTRUMENTOS DE MEDICION

Todas las muestras, una vez lavadas y acondicionadas, como así también los patrones de medición fueron medidos en idénticas condiciones en un cristal de Ina(Tl) tipo pozo de 3" x 3" con orificio de 3/4" de diámetro, blindado con 10 cm de plomo a fin de reducir el fondo natural. Este detector se utilizó adosado a un espectrómetro multicanal con impresión automática de datos en forma digital y analógica, integrándose instrumentalmente la zona del espectro correspondiente al pico de 77 keV.

En el caso eventual de no conocerse la actividad correspondiente al ^{203}Hg previamente a la inyección o en los patrones, puede recurrirse al análisis de las curvas de decaimiento o descontar la contribución al pico de 77 keV del ^{203}Hg por comparación con una muestra pura de éste último nucleído y relacionando la eficiencias del detector para los fotopicos de 77 y 279 keV. La sustracción correspondiente a este último método puede hacerse gráfica o instrumentalmente.

El instrumental utilizado para controlar el tiempo de mezclado y reciclado consistió en una sonda detectora compuesta de un cristal de Ina(Tl) de 1" por 1" con fotomultiplicador transistorizado asociada a un equipo portátil que consta de fuente de alta tensión, integrador y registrador gráfico.

Ctas/minuto

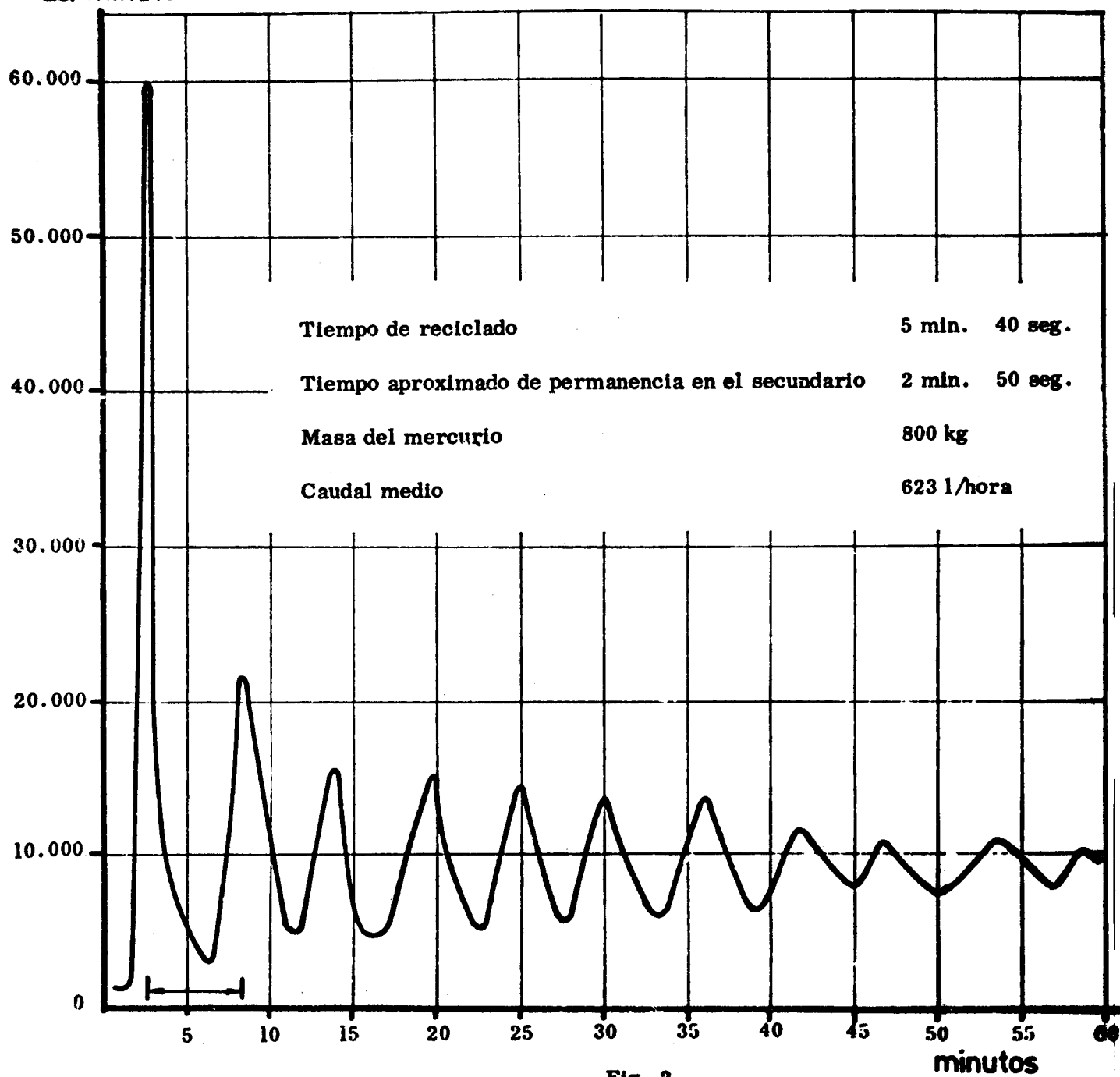


Fig. 2

CURVA DE RECICLADO DEL MERCURIO MARCADO

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Todos los resultados han sido calculados a partir de la conocida fórmula de análisis por dilución

$$M = m \left(\frac{c}{c'} - 1 \right)$$

donde M = masa de mercurio de la celda

m = masa de mercurio agregada

c = actividad específica del mercurio agregado

c' = actividad específica de la muestra

que en este caso, por ser m despreciable frente a M, se reduce a

$$M = m \frac{c}{c'}$$

En la experiencia previa antes mencionada se realizó simultáneamente un balance gravimétrico, obteniéndose los resultados presentados en la Tabla I.

Debe hacerse la salvedad, sin embargo, que en la celda C la masa de mercurio correspondiente a la fase sólida fue estimada y no calculada, en base a comparación con otra celda idéntica cargada en la misma época. La imprecisión que esto implica podría explicar la discrepancia entre ambos métodos.

En la Tabla II se han sintetizado los resultados obtenidos para las cuarenta celdas.

Considerando la actividad obtenida para cada muestra y la debida al fondo natural, el error estadístico de la medición ha sido inferior en todos los casos a 0,5 %. No fue necesario efectuar correcciones por autoabsorción ya que las muestras y patrones fueron medidos en iguales condiciones de geometría y los valores obtenidos se corrigieron por decaimiento.

Una estimación de la medida en que el trazador radiactivo se ha difundido en la fase sólida del mercurio podría realizarse en futuras determinaciones, extrayendo muestras sucesivas y adecuadamente programadas de ambas fases del mercurio.

En conclusión, puede asegurarse que dentro de un error del 1 % el método de dilución isotópica aventaja en rapidez y sencillez a otros métodos de determinación de masas de mercurio en celdas electrolíticas y ofrece la facilidad de no interrumpir la operación de las mismas.

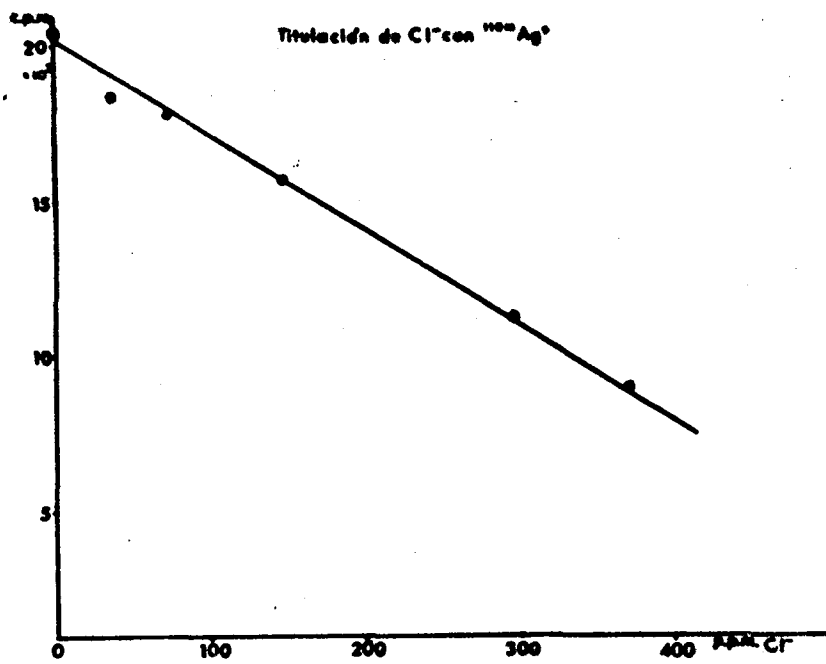
Tabla I

Celda	Método gravimétrico	Mét. dilución isotópica	Diferencia	Diferencia
	kg	kg	kg	%
A	798	795	- 3	- 0,4
B	899	903	+ 4	+ 0,4
C	701 *	715	+ 14	+ 2,0
Promedio				+ 0,6

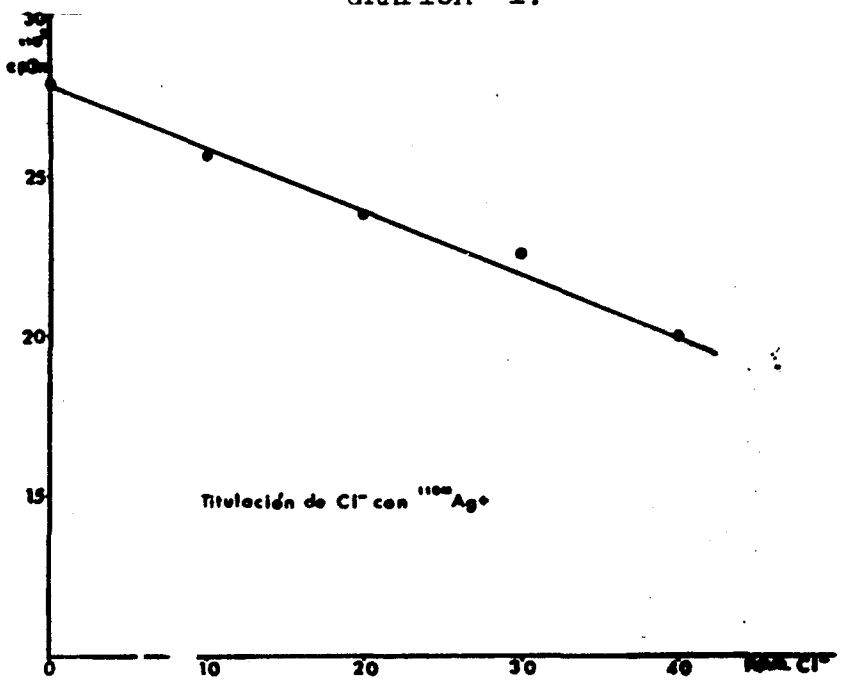
* La fase sólida no fue pesada sino estimada

Tabla II

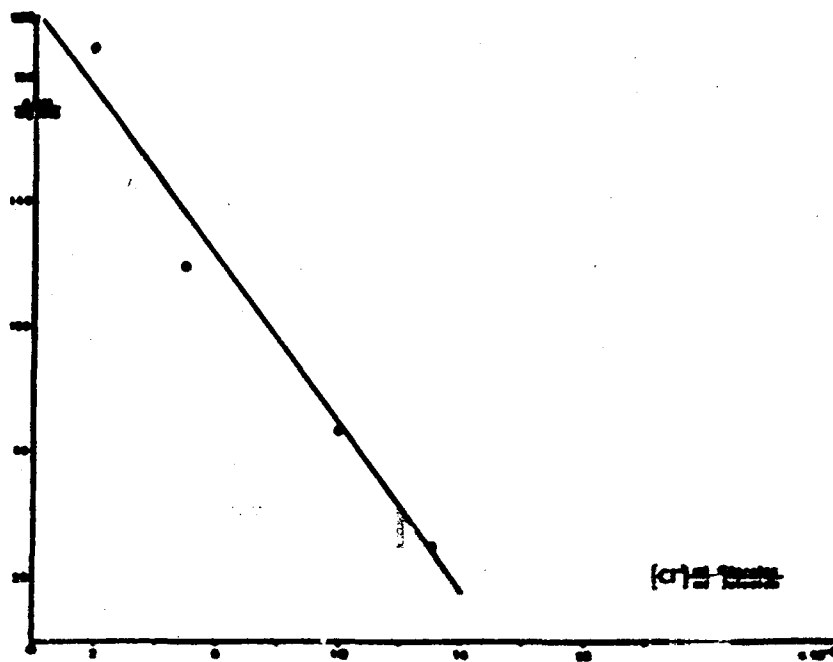
Celda	Masa de mercurio	Celda	Masa de mercurio	Celda	Masa de mercurio	Celda	Masa de mercurio
No.	kg	No.	kg	No.	kg	No.	kg
1	845	2	902	3	670	4	823
5	815	6	789	7	833	8	841
9	903	10	741	11	819	12	800
13	806	14	820	15	884	16	853
17	870	18	811	19	915	20	820
21	829	22	999	23	928	24	730
25	783	26	862	27	913	28	706
29	927	30	898	31	776	32	684
33	854	34	833	35	891	36	769
37	806	38	849	39	893	40	820



GRAFICA 1.



GRAFICA 2.



GRAFICA 3.