

C.N.E.A. Biblioteca

ARCHIVO PUBLICACIONES

Nº

AÑO

1

1981

# DETERMINACION DE CONDUCTIVIDADES DE ELECTROLITOS A ALTA PRESION Y TEMPERATURA: Diseño del autoclave y ensayo a alta presión

R. Crovetto<sup>1</sup>, N. Gutierrez<sup>2</sup> e I. Petragalli<sup>2</sup>.

El estudio de las propiedades fisicoquímicas de soluciones a presión y temperatura es de interés en los circuitos primarios de los reactores de agua presurizada. El interés por el estudio de los efectos de temperatura y/o de presión sobre las propiedades de soluciones es común a otros campos como la geoquímica, la oceanografía y a muchos procesos modernos de la tecnología química.

Una de las propiedades que puede ser medida con precisión y relativa facilidad y que además se relaciona con las propiedades termodinámicas y de transporte de soluciones de electrolitos, es la conductividad eléctrica<sup>1</sup>.

Por ello, se encara el diseño de un sistema experimental que permita realizar mediciones de conductividades a presiones de hasta 100 MPa y 350° C de temperatura en soluciones de electrolitos.

Las mediciones de prueba y de las que se informa en el presente trabajo, se han realizado a 25° C y a presiones de hasta 60 MPa en soluciones de cloruro de potasio.

## Experimental

Los diseños experimentales utilizados para la medición de conductividades a presión y temperatura superiores a las ambientes, se pueden dividir en dos tipos: (a) celdas metálicas en las que se coloca el electrolito y en las que uno de los electrodos es la misma celda<sup>2,3</sup>; (b) un recipiente presurizado que soporta temperatura y presión y que contiene varias celdas de conductividad en su interior las que no soportan gradientes de presión<sup>4</sup>. Por su versatilidad se elige un diseño del segundo tipo.

Se ha construido un autoclave en acero inoxidable (AISI 316) cuyas características se ilustran en la Figura 1.

El cierre de la tapa del autoclave se asegura con un pequeño desnivel en la misma que sirve para aprisionar una junta de aluminio (0,2 mm de espesor). Los contactos eléctricos se logran con pasantes de acero para cuerda de piano (0,2 mm de diámetro) a través de teflón que los aísla entre sí y del autoclave y además asegura el cierre mecánico.

<sup>1</sup> Departamento Química de Reactores, Gerencia de Investigaciones. C.N.E.A.

<sup>2</sup> Departamento de Física, Gerencia de Investigaciones. C.N.E.A.

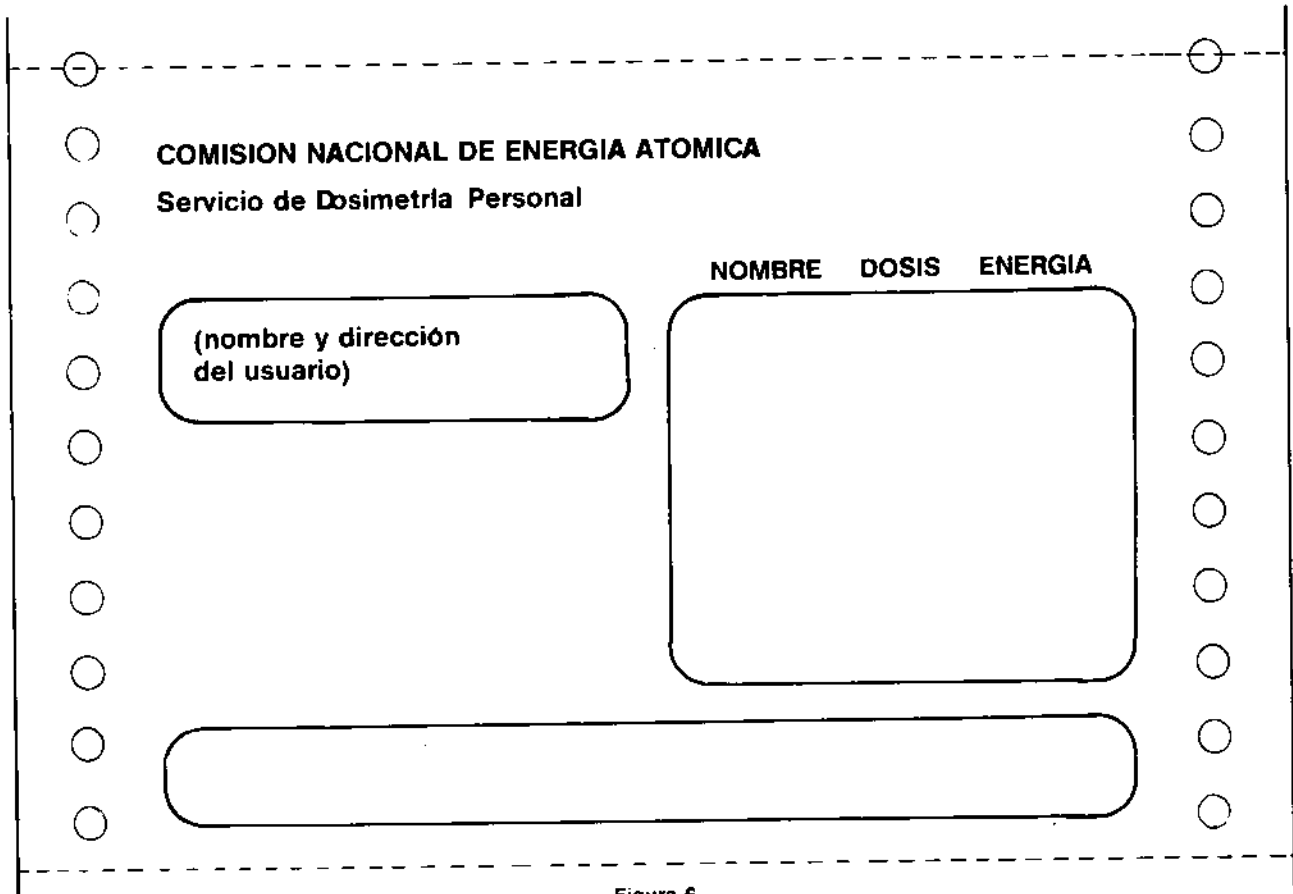


Figura 6

el disco bajo comando del CCP. Durante la edición de programas por ejemplo el TPA contiene al programa editor de textos y el área de datos. Similarmente los programas creados por CP/M pueden probarse cargando y ejecutándolos en el área de TPA. Finalmente para la ejecución de programas del usuario se dispone de un compilador de lenguaje BASIC especialmente implementado para sistemas basados en el microprocesador 8080/85.

**Presentación de la información**

La lectura de los valores de densidad óptica de las distintas áreas del film dosímetro son ordenadas en la pantalla según el formato de la figura 3.

El sistema operativo inserta automáticamente los títulos necesarios, asignando lugares para las variables de lectura, relacionándolas con el código identificador del usuario del dosímetro.

Esta información después de ser procesada y convertida en valores de dosis y energías, es mostrada en pantalla con el formato de la figura 4.

Un proceso de consulta de archivos relaciona el número del usuario con los datos personales de este,

preparando la información que será volcada en los formularios postales preimpresos, según el diseño de la figura 5.

Otras informaciones relacionadas con el servicio tales como reclamos de pagos, etc. pueden incorporarse en esta etapa.

**CONCLUSIONES:**

Dada la potencia que para el manejo de la información posee este sistema creado bajo un concepto de modularidad tanto en hardware como en soft, como también su capacidad de adquisición de datos en línea y la flexibilidad inherente para el cambio o la incorporación de funciones de control, medición, y proceso, lo hacen muy adecuado para diferentes aplicaciones en el campo de la instrumentación nuclear.

**BIBLIOGRAFIA**

- Estructura y funcionamiento de los Computadores Digitales Jean Pierre Meinadier
- Sistemas Operativos. D.W. Barrom
- MCS-85 User's Manual. INTEL
- Data Acquisition Products Catalog "Analog Devices"

SERVICIO I.A. 61

co. Cada pasante se atornilla en un distribuidor de fibra sintética que los sujeta y los conecta a los electrodos de la celda.

Las celdas de conductividad son de vidrio Pyrex con electrodos de platino platinizado de 2 mm de diámetro (ver Figura 2).

El llenado de las celdas se realiza en atmósfera de nitrógeno y las soluciones se preparan con cloruro de potasio seco y agua de conductividad. Las celdas se calibran con las soluciones de cloruro de potasio a 25° C y la atmósfera de presión antes de cada corrida en presión del autoclave. La termostatación del recipiente completo se realiza en un termostato de aceite y el control es de  $\pm 0,02^\circ$  C.

La presurización del autoclave se logra con una prensa hidráulica. La presión se mide con un manómetro verificador calibrado contra una balanza de presión en la que se aprecian  $\pm 2 \text{ kg/cm}^{-2}$ . La presión es transmitida por aceite de silicona purificada. El diagrama de conexiones se da en la Figura 3. Luego de realizar una presurización debe esperarse hasta que se alcance nuevamente el equilibrio térmico; la diferencia de temperaturas inducida por aumentos de presión de 10 MP puede llegar a 1,5° C.

Las mediciones de conductividad se realizan con un puente tipo Wheatstone activado con un oscilador de radio frecuencia y con un osciloscopio como detector final. Las resistencias de las soluciones estudiadas con este diseño de celda, dependen linealmente de la inversa de la raíz cuadrada de la frecuencia. Las mediciones se efectuaron en el ámbito de 2000 a 7000 Hz y se extrapolan a frecuencia infinita. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla I.

Las concentraciones, determinadas experimentalmente como molalidades, se convirtieron a molaridad considerando la variación de la densidad de la solución, la densidad del agua<sup>5</sup> y la compresibilidad isotérmica de las soluciones de cloruro de potasio.

Los valores que en la Tabla I figuran entre paréntesis corresponden a los resultados obtenidos en el proceso de despresurización, y sirven para evaluar la reproducibilidad de las medidas, la que en todos los casos es mejor que 0,1%.

Los datos de conductividad fueron analizados y procesados por computadora con la ecuación expandida para expresar la variación de la conductividad de las soluciones con la concentración<sup>6</sup>.

Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla II donde A° es la conductividad a dilución infinita,  $d$  la distancia de máxima aproximación de dos iones libres. La concordancia con datos anteriores se señala entre paréntesis.<sup>4,7</sup>

#### REFERENCIAS

1. H. Corti, R. Crovetto y R. Fernández Prini, *J. Solution Chemistry*, en prensa.
2. E. U. Franck, J. Sovolaine, W. Marshall, *Rev. Sci. Instruments*, 33, 115 (1962).
3. J. M. Wright, W. T. Lindsay, and I. R. Druga,

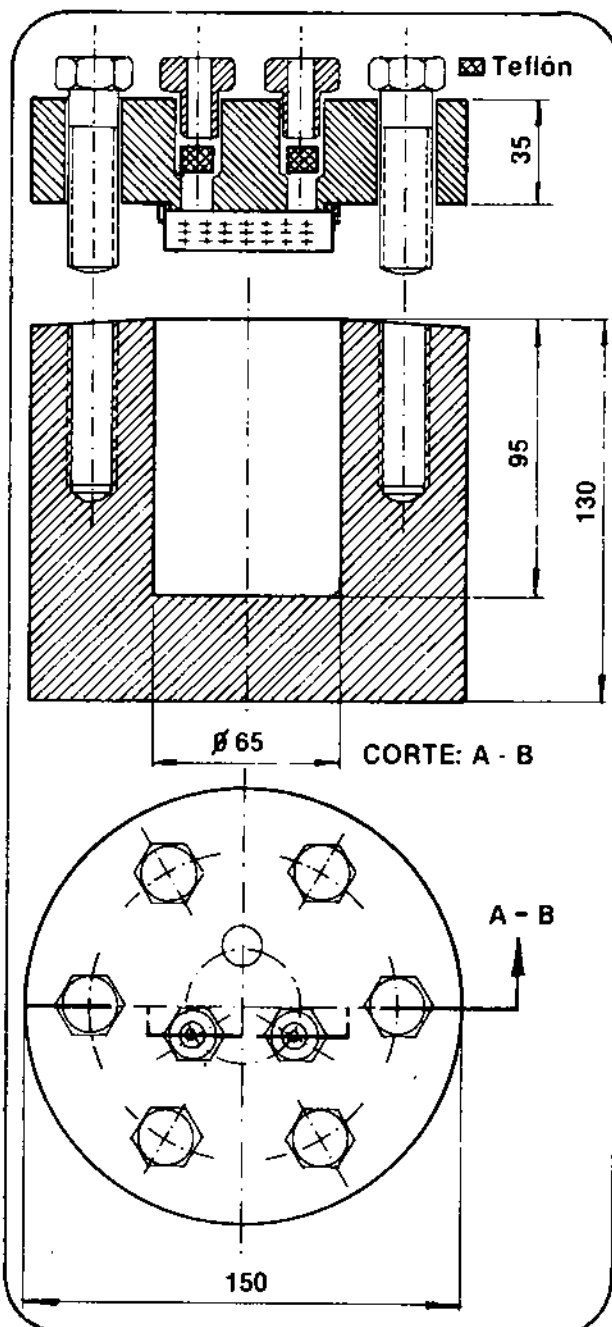
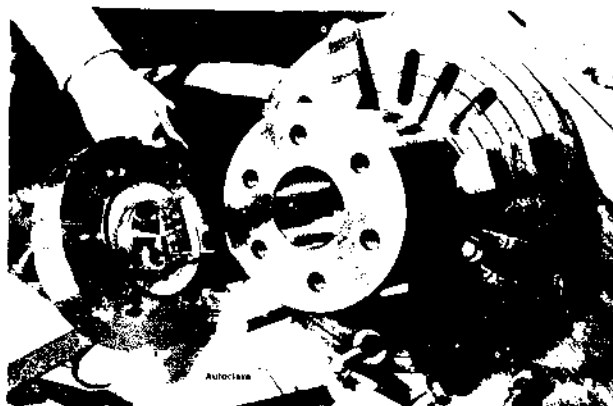


Figura 1: Autoclave para realizar las medidas de conductividad a alta presión

**TABLA I**

**CONDUCTIVIDADES DE SOLUCIONES ACUOSAS DE KCl A 25° C Y A DISTINTAS PRESIONES**

P (MPa)	10 <sup>3</sup> .c (mol.dm <sup>3</sup> )	(Scm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup> )	P (MPa)	10 <sup>3</sup> .c (mol.dm <sup>3</sup> )	(Scm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup> )
10	3,2183	145,08 (144,87)	20	3,2327	145,64 (145,37)
	9,074	142,20		9,1137	142,57
	13,604	140,44		13,662	140,85
	21,745	138,40		21,836	138,93
30	3,2458	146,16 (146,17)	40	3,2587	146,46 (146,47)
	9,1517	142,73		9,1888	143,15
	13,719	141,28 (141,39)		13,775	141,66
	21,927	139,35		22,016	139,60
50	3,2718	146,79 (146,81)	60	3,2847	146,95 (146,96)
	9,2259	143,47 (143,19)		9,2621	143,65
	13,829	141,94 (142,04)		13,884	142,10
	22,105	139,85		22,191	140,06

**TABLA II**

**PARAMETROS DE CONDUCTIVIDAD DE SOLUCIONES ACUOSAS DE KCl A 25° C Y DISTINTAS PRESIONES**

P (MPa)	A° (Scm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup> )	z (A)
10	150,25	3,61
20	150,65	3,73
30	151,11	3,66
40	151,54	3,50
50	151,90 (151,89)	3,38 ——(7)
60	152,03	3,44
0,1	(149,93) (149,97)	3,32(6) 3,23(6)

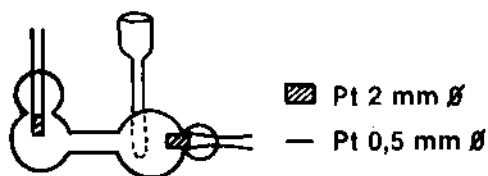


Figura 2: Detalle celdas de conductividad

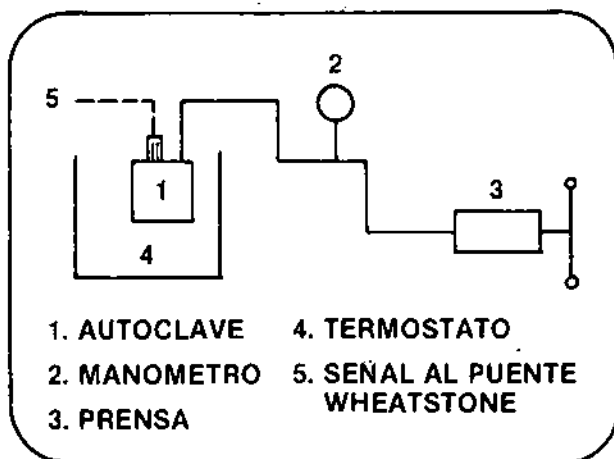


Figura 3: Diagrama de bloque del equipo montado

WAPD-TM 204, Bettis Atomic Lab., 1961.  
 4. A. Gancy, and B. Brumer, *J. Electrochem. Soc.*, 115 804 (1968); S. Brummer and G. Hills, *Trans. Faraday Soc.*, 57 1816, 1823 (1961).  
 5. G. S. Kell and E. Whalley, *Phil. Trans. Royal Soc.*, 258A, 565 (1965).  
 6. R. Fernández Prini, en *The Physikal Chemistry of Organic Solvents*, Ed. E. K. Covington y T. Dickinson, Plenum, 1973, Capítulo 5; R. Fernández Prini and J. E. Prue. *Z. Physik. Chem.*, (Leipzig), 228, 373 (1965).  
 7. R. L. Kay, en *Water, a comprehensive treatise*, Ed. F. Franck, Plenum, Vol. III, Capítulo 4, 1972.

SERVICIO I.A. 62