

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Ciencias Químicas

DILUCION LIQUIDO AMONIO COMO METODO DE PURIFICACION DE SODIO EN LA INDUSTRIA NUCLEAR

443

T E S I S

Que para obtener el título de

INGENIERO QUIMICO

p r e s e n t a

RUBEN

TORRES

HERNANDEZ

México, D. F.

1976



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas

Tesis Digitales

Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©

PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

418

~~LAB~~ Tesi
~~ISS~~ 1976
~~FECHA~~
~~PROC~~
- 417



PRESIDENTE LUIS GALVEZ CRUZ

V O C A L MANUEL NAVARRETE TEJERO

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SECRETARIO ROBERTO RICALDE VELASCO

1er. SUPLENTE JUAN LARTIGUE GORDILLO

2o. SUPLENTE RUBEN ORTEGA CARMONA

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA: LABORATORIO DE METALES LIQUIDOS

I.N.E.N., SALAZAR, EDO. DE MEX.

NOMBRE DEL SUSTENTANTE : RUBEN TORRES HERNANDEZ

NOMBRE DEL ASESOR DEL TEMA: ROBERTO RICALDE VELASCO

.....

Quiero expresar mi gratitud al Ing. Roberto Ricalde, quien inició y fijó el curso de la tesis; al Ing. Mario Vázquez Reyna, por su inestimable ayuda en la clarificación del tema que desarrollé, por medio de sus críticas y análisis global del mismo. A mi - maestro, Ing. Luis Gálvez, por sus valiosos consejos y sugerencias.

Agradezco al I.N.E.N. su colaboración en el desarrollo del Tema de Tesis, así como la ayuda económica en la - impresión del mismo.

I N D I C E

	PAGINA
I.- Introducción	1
II.- Aplicaciones del Sodio	3
2.1 Aplicaciones del Sodio en general y Obtención	3
2.2 Aplicación en la Industria Nuclear	18
2.3 Justificación del uso del Sodio como refrigerante	21
III.- Importancia de la Pureza del Sodio en la Industria Nuclear.	22
3.1 Especificaciones de impurezas presentes en Sodio Comercial.	22
3.2 Especificaciones de Pureza en Sodio. Calidad Nuclear.	23
3.3 Efectos de las impurezas del Sodio en los materiales que lo contienen	25
3.4 Efectos de las impurezas desde el punto de vista nuclear.	28
3.5 Impurezas y reacciones con sodio.	35
IV.- Purificación de Sodio. Métodos de Separación. Análisis y Aplicabilidad.	41
4.1 Métodos de Separación	41

	PAGINA
4.2 Análisis y Aplicabilidad	44
4.3 Tabla comparativa	47
V.- Purificación de Sodio en Amoníaco líquido	57
5.1 Consideraciones teóricas	57
5.2 Descripción del Proceso y Condiciones de Operación.	58
5.3 Dilución de Sodio en Amoníaco líquido	61
5.3.1 Preparación de soluciones sodio-Amoníaco líquido.	63
5.3.2 Índice Crítico	66
5.4 Licuefacción de Amoníaco. Sistema de enfriamiento.	69
5.5 Intercambiador Iónico	76
VI.- Desarrollo Experimental	82
6.1 Análisis de Sodio Comercial	82
6.2 Purificación y Colección de Impurezas	83
6.3 Análisis de Impurezas	84
6.4 Resultados	89
VII.- Conclusiones y Recomendaciones	93
APENDICES	
A) Propiedades Químicas y Físicas del Sodio	A-1
B) Propiedades del Sodio como refrigerante	A-9
C) Efectos de Impurezas	A-15

D)	Métodos de Purificación usados en línea	A-22
E)	Accidentes con sodio líquido. Medidas de Protección y Seguridad	A-28
F)	Generalidades.	A-37

I.- INTRODUCCION

Es bien conocido que la energía es la clave del progreso humano; el deseo de progreso ha acentuado inevitablemente la demanda de energía lo que a su vez ha obligado al hombre a explorar y tratar de explotar todos los recursos disponibles.

Los programas nacionales de varios países, tanto de regiones desarrolladas como en vías de desarrollo, han iniciado programas de generación de energía nucleoelectrica; estos programas preveen un desarrollo tal que logre la incorporación, a nivel comercial, de Reactores rápidos de cría a las redes eléctricas aproximadamente en el año de 1985.

La energía generada en un reactor nuclear por la fisión del U-235, ó del Pu-239, aparece fundamentalmente en forma de calor en los propios elementos combustibles en que dichos Isótopos están contenidos. La consiguiente elevación de temperatura que éstos elementos y los materiales vecinos experimenten, debe venir limitada en último término por las características del propio combustible y de su sistema de envainado. Así por ejemplo, el uranio metálico experimenta un cambio de fase a 665 °C acompañado de un notable incremento relativo de volumen capaz de provocar la ruptura de la vaina y el consiguiente escape de los productos de fisión.

Para extraer una considerable cantidad de energía del volumen relativamente reducido del núcleo de un reactor, sin que se alcance en ningún punto y en ningún caso la corres

pondiente temperatura límite, se precisa disponer de un medio de refrigeración adecuado.

Para cumplir con este propósito, actualmente se investigan problemas asociados con la Química del Sodio y específicamente, el desarrollar un método que permita separar e identificar las impurezas del Sodio que como se podrá observar en un capítulo posterior, pueden ocasionar grandes problemas en el sistema.

Se plantean primeramente usos y obtención del Sodio, la utilidad que tiene en la Industria Nuclear, la justificación como refrigerante en Reactores Rápidos de Cría, y como consecuencia, es necesario hacer un análisis breve de las condiciones de operación en que se trabaja el Sodio en estos reactores.

Se especifica el contenido de impurezas de Sodio comercial por medio de Análisis Químicos efectuados en el Laboratorio; el contenido de impurezas máximas permisibles en el reactor, los efectos de estas sobre los materiales, y obviamente la importancia que tiene mantener estos niveles de impurezas tan bajos como sea posible. El método de Purificación consiste en disolver Sodio en Amoníaco líquido a bajas temperaturas ya que a determinadas temperaturas las impurezas no son solubles en la solución que se forma y tienden a depositarse, por diferencia de densidades, para un posterior análisis cuantitativo y cualitativo.

C A P I T U L O I I

APLICACIONES DEL SODIO

2.1. APLICACIONES DEL SODIO EN GENERAL.- A la fecha existe - gran demanda por el Sodio metálico para la producción de la aleación Sodio-Plomo que a su vez se utiliza en la manufactura del Antidetonante tetraetilo de Plomo $Pb(C_2H_5)_4$.

En la industria Química el sodio se usa como un agente reductor enérgico y en forma de diferentes compuestos que - se usan para la obtención del mismo metal, como a continuación se describe:

FABRICACION DE SODIO METALICO

El sodio metálico puede ser preparado de numerosos compuestos de sodio y por numerosos caminos. Los compuestos más comunmente empleados en los procesos primitivos era Hidróxido de Sodio, pero los métodos de fabricación modernos, se basan la mayor parte de ellos en el uso del Cloruro de Sodio.

Las técnicas más importantes para la reducción de éstas sales de sodio usan el método termoquímico (usando Carbón ó compuestos de Carbón como agentes reductores), y por reducción electrolítica.

Procesos de Reducción Termoquímica.

El sodio se puede obtener de un gran número de com-

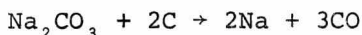
puestos de sodio por medio de una reducci3n a altas temperaturas:

- El carbonato de sodio (Na_2CO_3), puede ser reducido por carb3n en forma de carb3n 6 coke, con fierro finamente dividido, azufre, aluminio 6 magnesio como agentes reductores.

- El aluminio, magnesio, calcio, silicato de calcio y carburo de calcio, reducen al Cloruro de Sodio a sodio met3lico, a temperaturas elevadas.

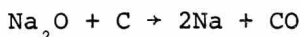
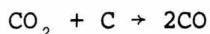
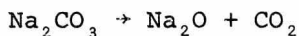
- El fierro finamente dividido, ferrosilic3n, carburo de calcio 6 coke producen sodio de fundir Hidr3xido de Sodio.

- El proceso de reducci3n termoquímica comercial importante para obtener sodio a partir de Carbonato de Sodio puede ser usando carb3n como agente reductor. La reacci3n total:



$$(\text{H}_{298} = 231 \text{ Kcal/gr. mol})$$

y se presume que la reducci3n ocurre en tres etapas:



Dentro de este m3todo de obtenci3n se tienen:

a.- Proceso Deville. Una mezcla de carbonato de sodio,

carbón y óxido de calcio se calienta a alta temperatura y el sodio se condensa en el equipo de fierro. La eficiencia del proceso es baja y la vida del equipo es corta, debido a la - tan alta temperatura de operación. Sin embargo, este proceso ha sido usado durante 40 años, con una producción promedio - anual de 5000 a 6000 Kgr. de sodio.

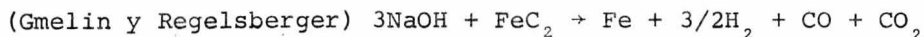
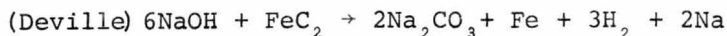
b.- Proceso Dow. Es un proceso para producir sodio por destilación de una mezcla de carbón y carbonato de sodio, - fundida en un horno de arco. El horno es operado a 1200 °C y el vapor de sodio se condensa por un enfriamiento rápido en una aleación de plomo, que contiene del 5 al 15% de sodio a una temperatura de 375 a 400°C.

Una porción de esta condensación permanece líquida y arrastra una temperatura de operación de 600°C, y aquí el sodio es removido. Los aparatos y técnicas usadas en la destilación y condensación, así como el proceso total, son descritos detalladamente por Griswold y Mc. Conica^(1,2).

- Procesos usando Hidróxido de sodio. La fabricación de sodio por la reducción térmica del hidróxido de sodio con - agentes químicos ha sido descrita por varios investigadores.^(3,4,5)

-
1. Griswold, T., Jr., and McConica, T.H. (to Dow Chemical Co.) Patente U.S.A. 2, 416, 255 (Febrero 18, 1947).
 2. Griswold, T., Jr., and Mc Conica, T.H. (to Dow Chemical Co.) Patente U.S.A. 2, 416, 992 (Marzo 4, 1947).
 3. Netto, C., Patente U.S.A. 460, 985 (Octubre 13, 1891).
 4. Netto, C., Patente Alemana 52, 555 (Junio 30, 1889).
 5. Thowkss, O.M., Patente U.S.A. 380, 775 (Abril 10, 1888).

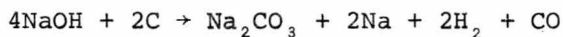
Proceso Castner (con carburo de fierro):



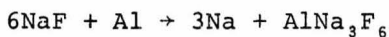
Procesos usando otros Agentes Reductores.- Se pueden usar un gran número de agentes reductores para producir sodio metálico a partir de Hidróxido de Sodio.

El carburo de calcio puede ser usado para reducir el hidróxido de sodio (NaOH) puro ó en mezclas con cloruro de sodio (NaCl). El cáustico debe encontrarse seco para evitar explosión del acetileno generado por la mezcla y el carburo.

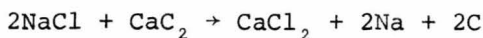
El carbón también se puede usar, de acuerdo con la reacción:



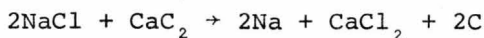
Procesos usando Cloruro de Sodio y otras Sales de Sodio. El cloruro de sodio puede ser reducido por un gran número de agentes mediante procesos termoquímicos. Por ejemplo, el aluminio puede reducir al NaCl con calentamiento, pero la producción es baja. El magnesio solo reduce al sodio en atmósfera de hidrógeno. El Fluoruro de Sodio (NaF), puede ser reducido a sodio metálico por el aluminio; la reacción ocurre con explosión violenta cuando se usa aluminio pulverizado. La reacción:



- Reducción por carburo de calcio.- El carburo de calcio (CaC), reduce al cloruro de sodio a sodio metálico con alta temperatura de acuerdo con la reacción:



Freeman⁽⁶⁾, cubre la producción del sodio por calentamiento y una mezcla finamente dividida de NaCl y CaC_2 a $1200 - 1300^\circ\text{C}$, obteniendo CaCl_2 , Na y C como productos de reacción. El sodio es volatilizado y condensado. La reacción:



Los datos de la energía libre y equilibrio de la reacción fueron publicados por Kawahara⁽⁷⁾.

- Reducción por Carbón.- El sodio se puede producir por reducción de cloruro de sodio con carbón en presencia de óxido de calcio (CaO), ó hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), de acuerdo con la reacción:

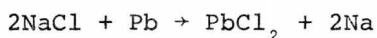


6.- Freeman, H., Patente U.S.A. 1, 319, 148 (Octubre 21, 1919).

7.- Kawahara, H., J. Soc. Chem. Ind. Japan, 47, 754-56 (1944).

El punto de ebullición de la mezcla de reacción, se puede bajar añadiendo cloruro de zinc, cloruro de calcio, fluoruro de sodio ó cloruro de bario.

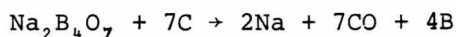
- Reducción por Plomo.- También se puede obtener sodio por la reducción de cloruro de sodio anhidro con plomo, de acuerdo con la reacción:



de acuerdo con Vournasos⁽⁸⁾, 100 partes de NaCl y 200 partes de Pb pulverizado finamente, son calentados homogéneamente a una temperatura inferior al "calor rojo".

- Reducción por Fierro⁽⁹⁾. El sodio se puede obtener con una buena eficiencia por la reducción del Fluoruro de Sodio con fierro. Calentando, y en vacío con fierro, se puede desplazar al sodio de un gran número de compuestos de sodio como son el hidróxido, carbonato, cianuro, nitrato ó sulfato.

- Proceso usando Tetraborato de Sodio ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$). El Borax se puede reducir usando coke ó carbón finamente dividido de acuerdo con la ecuación:

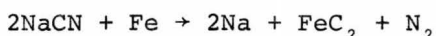


8.- Vournasos, A.C., Patente Británica 23, 689, Abs. J. Soc. Chem. In., 29, 151 (Noviembre 5, 1908).

9.- Soc. D'Electra-Chimic. Patente Francesa 63, 825 (Diciembre 27, 1924).

La mezcla se calienta primero a 600°C para remover el -
agua de cristalización del borax, y después a 1000°C para -
destilar el sodio⁽¹⁰⁾.

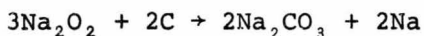
- Procesos usando cianuros de sodio (NaCN). El cianuro
de sodio, ferrocianuro de sodio y ferricianuro de sodio, pue-
den reducirse a sodio por calentamiento por arriba de los -
1200°C con fierro finamente dividido de acuerdo con Bucher^(11, 12).



El aluminio y el magnesio se pueden usar para reem-
plazar al fierro.

- Procesos usando peróxidos de sodio.- La producción -
de sodio a partir de los peróxidos de sodio, no es económica-
mente atractivo. Sin embargo, el sodio se puede producir -
por éstos peróxidos.

El peróxido de sodio es reducido a sodio por medio de -
calentamiento con carbón pulverizado y a una temperatura de
300 a 400°C de acuerdo con la reacción:



10.- Peacock, S., Patente U.S.A. 1, 493, 126 (mayo 6, 1924).

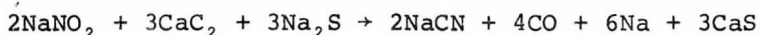
11.- Bucher, J. E. Patente U.S.A. 1079, 974 (Diciembre 2, 1913).

12.- Bucher, J. E. Patente Francesa 453, 086 (Enero 13, 1913).

Con una reacción similar, pero con un proceso con explosión violenta, se puede reducir al peróxido con carburo de calcio, éste proceso es completamente descrito por Gmelin⁽¹³⁾ y Friend⁽¹⁴⁾.

- Procesos usando mezclas de sales de sodio.

La reducción de nitrato de sodio con carburo de calcio y una segunda sal de sodio que no contenga oxígeno es descrita por Donckwardt⁽¹⁵⁾.



El silicato de sodio puede ser reducido con carbón a una temperatura de 900 a 1300°C⁽¹⁶⁾. La reducción de silicato de sodio o del ferrosilicato de sodio con fierro en un horno eléctrico, la describe Morrison⁽¹⁷⁾.

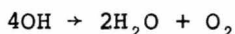
-
- 13.- Meyer, R.J., Ed. "Gmelin's Handbuch des Anorganischen - Chemie", System Nummer 21, Berlin, Verlag Chemie (1928).
- 14.- Friend, J.N., "A textbook of Inorganic Chemistry", II, - Philadelphia, J.B. Lippincott (1924).
- 15.- Danckwardt, P., Patente U.S.A. 746, 796 (Diciembre 15, - 1903).
- 16.- Peacock, S., Patente U.S.A. 1, 265, 360 (Mayo 7, 1918).
- 17.- Morrison, W.L., Patente U.S.A. 1, 265, 360 (Mayo 7, - 1918).

Obtención y Producción de Sodio por Electrólisis de algunas Sales de Sodio Fundidas.

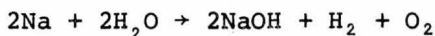
Un gran número de sales y mezclas de sales de sodio se pueden proponer para la obtención de sodio por los métodos - electrolíticos. Algunas de estas mezclas, simplemente se adiciona una segunda sal que baja el punto de fusión de la primera sal.

Una lista muy amplia de los tipos de celdas electrolíticas para la producción de sodio es dada por Ryska⁽¹⁸⁾.

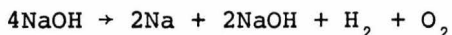
- Procesos usando Hidróxido de Sodio. El sodio es primero preparado por electrólisis del hidróxido de sodio; el sodio es depositado en el cátodo, y la reacción en el ánodo es:



La reacción secundaria ocurre en el cátodo cuando el agua se difunde a través de ambos lados de la bandeja y reacciona con el sodio:



y siendo la reacción total:



18.- Ryska, Z., Chem. Obsor, 18, 153-59 (1943).

Entonces, el agua reacciona con la mitad del sodio producido, por lo tanto, la producción no puede ser nunca más - de 50% de la teórica, y otras reacciones en la celda pueden bajar la producción aún más. De este modo el sodio se puede difundir en el ánodo y reaccionar con el oxígeno para formar peróxido de sodio (Na_2O_2), y esta reacción con más sodio - nos da óxido de sodio (Na_2O).

Si se usa NaOH comercial, el agua es primero electrolizada dando oxígeno en el ánodo e hidrógeno en el cátodo. Los datos y observaciones de los voltajes de descomposición de - NaOH, son dados por Billiter y por Baur^(19,20). La reacción en el electrodo en la electrólisis de hidróxido de sodio, es dada y discutida por Ashcroft y Carrier^(21,22).

- Proceso Castner.- Este proceso se encuentra detalladamente descrito por el inventor⁽²³⁾.

La celda Castner se muestra en la figura 1, consiste de un contenedor de fierro (acero), que está rodeado por un enladrillado que está en el exterior del cuerpo de la celda y puede ser calentado con flama de gas. El cátodo (fierro, níquel ó cobre) es descrito detalladamente por Wallace⁽²⁹⁾.

Un colector cilíndrico de sodio está ó es soportado directamente arriba del cátodo. Debajo de este colector hay un

19.- Billeter, J., "Technische Elektrochemie", 3, Halle, W. Knapp (1932).

20.- Baur, E., Z. Elektrochem., 27, 194 (1921).

21.- Ashcroft, E.A., Trans. Am. Electrochem. Soc. 9, 364 (1906).

22.- Carrier, C.F., Jr, Trans, Am. Electrochem. Soc. 9, 363 - (1906).

23.- Castner, H.Y., Patente U.S.A. 452, 030 (Mayo 12, 1891).

cilindro de fierro en forma de cedal que rodea la parte superior del cátodo y sirve como diafragma. Este cedal cilíndrico es encerrado en su alrededor por el ánodo de fierro ó níquel que debe consistir de un cilindro ó una serie de barras suspendidas de la tapa de la celda.

Algunas partículas de sodio pasan a través del cedal - del ánodo donde hay reacción con la atmósfera ó con el oxígeno del ánodo causando una pequeña explosión y alguna pérdida en la producción.

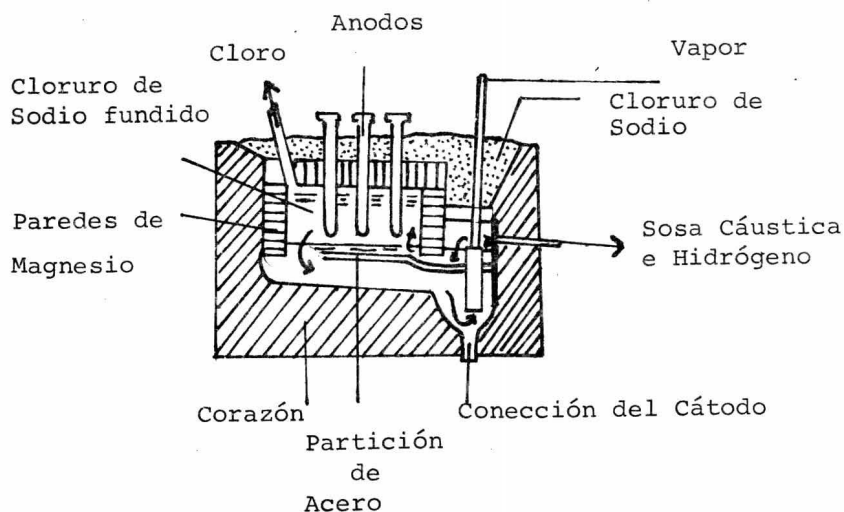


Figura 1. Sección transversal de la Celda
Electrolítica de Castner.

- | | |
|-----------------------------------|------------------------------|
| A.- Cuerpo de fierro de la celda. | I.- Conección del ánodo. |
| B.- Tubo base. | J.- Cáustico fundido. |
| C.- Recipiente colector de sodio. | K.- Conección del cátodo. |
| D.- Sodio metálico. | L.- Grosor del cilindro de |
| E.- Cáustico fundido. | Fe. |
| F.- Anodo. | M.- Tapa. |
| G.- Gas del mechero. | N.- Puerta de escape de gas. |
| H.- Cátodo. | Ñ.- Enladrillado. |
| | O.- Asbestos aislantes. |

Las celdas Castner comerciales, tienen arriba de 18 pulgadas de diámetro y 24 pulgadas de altura; contienen arriba - de 250 libras de cáustico fundido. El cáustico usado debe ser puro y debe estar seco; el secado se efectúa por la adición - de sodio metálico cuando es necesario.

Estas celdas tienen una serie de conecciones. El voltaje de cada celda es de 4.5 a 5.0 volts. La densidad de corriente en el ánodo es de 150 amps. por decímetro cuadrado, y la densidad en el cátodo es de 200 amps. por centímetro cuadrado. De cada 1250 amps. con 150 libras de cáustico en la celda, - se obtienen por promedio 10 kgr. de sodio por día.

- Celda Acker.-^(24, 25, 26, 27, 28) Esta celda es históricamente interesante porque fué la primera celda que produjo so

24.- Acker, C.E., Trans. Am. Electrochem. Soc. (1906) 25, 165.

25.- Acker, C.E., Trans. Am. Electrochem. Soc. (1906) 9, 137.

26.- Acker, C.E., Patente U.S.A. 623, 691 (Abril 25, 1899).

27.- Acker, C.E., Patente U.S.A. 623, 692 (Abril 25, 1899).

28.- Acker, C.E., Patente Alemana 110, 548 (Marzo 29, 1898).

dio a partir de cloruro de sodio. El sodio se obtenfa como una aleación sodio-plomo, y el sodio es recuperado en la forma de hidróxido de sodio por la descomposición de la aleación de plomo por vapor. Una sección transversal de la celda Acker se muestra en la figura 2.

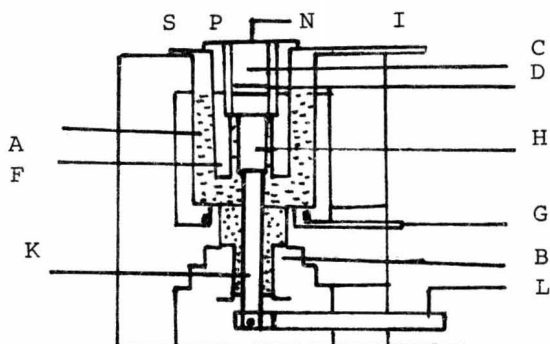


Figura 2.- Sección de la Celda Electrolítica de Acker. El sodio se produce en la cámara del cátodo con aleación a una capa de plomo fundido en el fondo de la celda. El vapor descompone la aleación y circula la mezcla de plomo y cáustico alrededor de la celda. Durante la circulación de la mezcla, el cáustico y el hidrógeno son liberados y removidos, el plomo se regresa a la cámara del cátodo para formar nuevamente la aleación.

La celda Acker opera a 850°C (1562°F) y ésta temperatura se mantiene enteramente por la corriente. La celda requiere de 6 a 7 volts y tiene una eificiencia promedio de corriente arriba de 94%.

- Celda Ashcroft.- La celda Ashcroft, es descrita detalladamente por la literatura^(30,31,32), y tiene la ventaja - que puede ser operada para una producción a escala industrial o comercial.

Esta celda se muestra en la figura 3, la celda consiste de dos compartimentos: Un compartimento de descomposición en donde la electrólisis primaria se efectúa y un compartimento de producción en que la electrólisis secundaria es llevada fuera.

En el segundo compartimento, el hidróxido de sodio fundido es usado como el electrolito y el sodio metálico es depositado en el cátodo espiral de níquel.

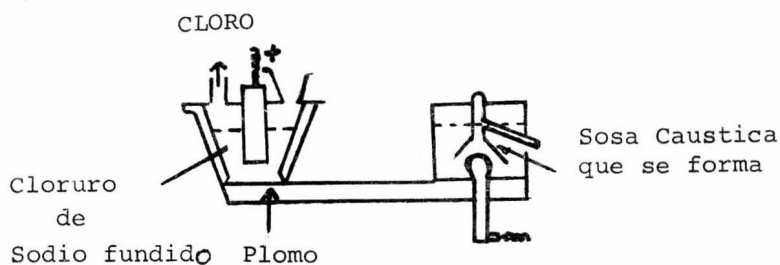


Figura 3. Sección de la Celda electrolítica de Ashcroft

La temperatura de operación en el compartimento de descomposición es arriba de 770°C (1418°F). La densidad de corriente en el cátodo es arriba de 200 amps por decímetro cuadrado. - La temperatura en el compartimento de producción es de 330°C (626°F).

30.- Ashcroft, E.A., Patente U.S.A. 801, 199 (Octubre 10, 1905).

31.- Ashcroft, E.A., Trans. Am. Electrochem. Soc., 9, 123-26 (1906).

32.- Ashcroft, E.A., Patente Británica 12, 377 (Mayo 30, 1903).

- Celda McNitt.- En la celda de McNitt^(33,34) que se muestra en la figura 4, el cátodo está en el centro de la celda rodeado por un ánodo anular. En la parte de arriba del cátodo se colecta el sodio metálico. La celda es bastante alta con el objeto de incrementar la presión hidrostática en la zona de electrólisis y así aumentar el punto de ebullición de la formación de sodio.

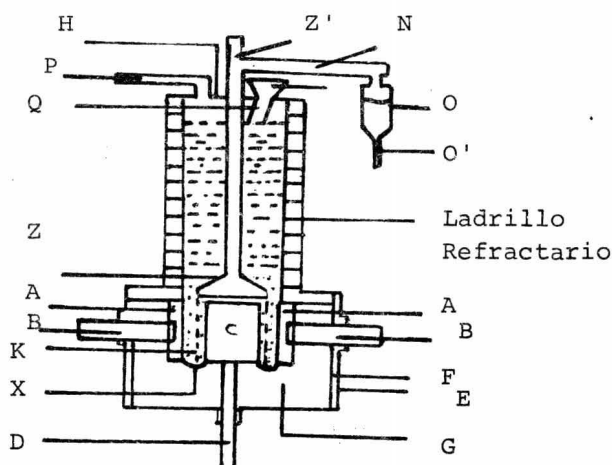


Figura 4. Sección de la Celda Electrolítica de McNitt.

- | | | |
|---------------|--------------------------|----------------------------------|
| A.- Anodo | E.- Recipiente de acero | K.- Diafragma metálico |
| B.- Conductor | F.- Asbestos aislantes | N.- Tubo colector de sodio |
| C.- Cátodo | G.- Ladrillo refractario | O.- Recibidor de sodio |
| D.- Conductor | H.- Tapa | O'.- Válvula de salida de sodio. |

33.- Mc Nitt, R.J., Chem. Met. Eng., 16, 401 (1917).

34.- Mc Nitt, R.J., Patente U.S.A. 1, 214, 808 (Febrero 6, 1917).

P.- Ducto de Carga de cáustico Z.- Colector invertido de campana
Q.- Puerta de carga de sal Z".- Tubo levantado.

Se recomienda para la obtención del Sodio cualquiera de los procesos electrolíticos, ya que éstos son posibles y económicamente atractivos en nuestro medio aparte de que se cuenta con una amplia información de todos.

2.2 Aplicación en la Industria Nuclear.

Países altamente industrializados y que han desarrollado grandemente la Industria Nuclear tienen gran experiencia en el desarrollo operacional de reactores refrigerados por Sodio. En un mensaje sobre política en materia de energía, dirigido al Congreso de los Estados Unidos en junio de 1971, el ex-presidente Nixon atribuyó máxima prioridad al programa de reactores reproductores (de cría). El congreso respondió consignando los fondos necesarios, y la Industria Eléctrica, se han comprometido a construir un reactor reproductor rápido refrigerado por Sodio líquido (LMFBR) en cooperación con la Comisión de Energía Atómica. El primer LMFBR, una planta de demostración de 400 MW entrará en servicio hacia 1980 en Tennessee.

De menor potencia: El (EBR-II) en IDAHO de 45 Mw (1964-1975)

El (FERMI) en Michigan de 100 Mw (1963-1966)

(SEFOR) en Arkansas de 24 Mw (1968-1975)

(HNPF) en Nebraska de 240 Mw (1963-1965)

etc;

En Francia la CEA (Comisariado de Energía Nuclear), como consecuencia del crecimiento de la demanda de energía nucleoelectrica, tiene como función realizar tipos de centrales que interesen a posibles compradores, sobre todo y en primer lugar a la Electricité de France. Sus esfuerzos en este campo se orientan por consiguiente hacia los modelos del futuro, en particular hacia los reactores rápidos de cría refrigerados con Sodio. Los excelentes resultados logrados con el Rap sodia, constituyen las bases para los experimentos hechos con el Phenix; de 24 Mw (1967-1975).

Escocia: El interés de este país en los reactores rápidos data ya desde hace varios años; el primer reactor fué el Harwell-Zephyr, con combustible de Plutonio con el que se de mostró que la reproducción era un hecho viable y quedaron pa tentes las posibilidades que brinda este sistema. Poco des__pués viene el Dunreay, reactor rápido experimental, que en__tró en servicio en 1959 y ha venido funcionando a su máxima potencia de proyecto de 60 Mw desde 1963.

Su función primordial ha consistido en el acopio de experiencia práctica sobre un reactor rápido refrigerado por Sodio líquido y ha constituido un medio de incalculable valor para el ensayo de materiales, habiendo generado a la fecha - 550 millones de KWh de electricidad. Se espera que para 1976, la Central Electricity Generating Board, pueda encargar su - primer reactor rápido comercial (CFR) de gran potencia, proba__blemente de 1300 MW eléctricos para que se termine después - de 1980.

La república Federal Alemana en el campo de los proyectos futuros de reactores, y la labor de investigación y desarrollo, se ha concentrado principalmente en dos sistemas avanzados que siguen la trayectoria comercial del reactor de agua ligera: los reactores de alta temperatura y los reactores reproductores rápidos refrigerados con Sodio, prevén que los reproductores rápidos solo puedan contribuir a la generación de electricidad después de 1990.

CARACTERISTICAS GENERALES DE LOS REFRIGERANTES

Las características deseables para un buen refrigerante de reactores nucleares de Potencia, son las que se especifican a continuación:

- A) Buenas propiedades de transmisión de calor.
- B) Pequeña sección eficaz de Captura neutrónica.
- C) Baja presión de vapor y un Punto de Fusión bajo.
- D) Estabilidad a temperaturas altas y frente a radiaciones.
- E) Reducida acción de corrosión de materiales en contacto.
- F) Bajo nivel de Radiactividad Inducida por Captura Neutrónica.
- G) Baja potencia de bombeo.

En forma general y para la adecuada extracción de calor del núcleo de un reactor nuclear, un buen refrigerante será aquel que posea un elevado coeficiente de transmisión de ca-

lor de una superficie razonable de elementos combustibles - sin tener que recurrir a caudales muy grandes y por lo tanto sin una gran potencia de bombeo.

2.3. EL SODIO COMO REFRIGERANTE

El Sodio en estado líquido, presenta en principio características superiores a otros elementos refrigerantes: posee un elevado coeficiente de conductividad térmica y pequeña presión de vapor, lo que evita el uso de presiones elevadas en el sistema. Con ellos, y con menos superficie de contacto entre combustibles y refrigerante pueden obtenerse velocidades de extracción de calor superiores a otros refrigerantes. Desde el punto de vista nuclear, las secciones eficaces de absorción de neutrones de los materiales presentes, en ó junto al núcleo del reactor, afectan notablemente a la economía de operación de la planta.

Aún cuando tal influencia es particularmente en los reactores térmicos, también en los reactores rápidos resulta indeseable cualquier absorción parásita de neutrones.

La sección eficaz de absorción de neutrones térmicos del Sodio es de 0.50 barns. Dicha sección disminuye notablemente al aumentar la energía de los neutrones, haciéndose más de mil veces menor para neutrones rápidos. Es ésta característica, unida a sus excelentes propiedades de transmisión de calor ya mencionadas, lo que hace del Sodio el refrigerante más aceptado actualmente para su empleo en reactores rápidos de cría.

C A P I T U L O I I I

IMPORTANCIA DE LA PUREZA DEL SODIO EN LA INDUSTRIA NUCLEAR

3.1 Especificaciones de Impurezas presentes en Sodio Comercial.

Comercialmente el Sodio presenta un grado de pureza del orden del 99.95%; el 0.5% reporta un total de 0.0130% de impurezas para los siguientes elementos:

I M P U R E Z A	CANTIDAD EN %
Cloro	no más de 0.006
Nitrógeno	Límite 0.003
Fosfatos	no más de 0.0005
Sulfatos	límite 0.002
Plomo	no más de 0.0005
Fierro	no más de 0.001

ESPECIFICACIONES DE IMPUREZAS DE SODIO EN EL PROCESO DE MANUFACTURA.

I M P U R E Z A	CANTIDAD EN %
Silicio	0.007
Calcio	0.012
Cloro	0.0067
Aluminio	0.0010
Azufre	0.009
Fierro	0.002

Boro	0.05
Nitrógeno	0.0004
Fósforo	0.005
Algunos metales pesados	0.028

3.2. Especificaciones de Pureza en Sodio. Calidad Nuclear.

Los requerimientos de pureza que se establecen para un sistema de Sodio están en función de niveles de temperatura, tiempo de servicio, velocidad del refrigerante, y todos los materiales de cubierta; en especial los que se encuentran en contacto con Sodio líquido.

Los valores que se controlan por especificaciones de pureza en un reactor nuclear son:

I M P U R E Z A	Concentración (ppm)
Aluminio	10
Bario	10
Boro	5
Cadmio	2
Calcio	20
Carbón	30
Cesio	5
Cromo	10
Cobalto	0.5
Cobre	5
Fierro	25
Plomo	10

Magnesio	10
Manganeso	10
Níquel	10
Nitrógeno	5
Oxígeno	100
Fósforo	20
Potasio	200
Silicio	50
Plata	10
Estroncio	5
Azufre	10
Estaño	30
Litio	10
Mercurio	35
halógenos	20

Las posibilidades de contaminación por impurezas más -
comunes (oxígeno, carbón, hidrógeno, Nitrógeno y Calcio) son:

Superficie de Impurezas	O	C	H	N	Ca
Impurezas en la producción de Sodio.	x	b	x	x	C
Las que se adhieren durante el proceso de almacenamiento, precarga y uso.	d	d,e	d,f,	x	-
En las Superficies de <u>Compo</u> nentes y tuberías.	b	x	b	-	-
En Gas Residual después de una purga de gas inerte.	x	-	f	x	-

	O	C	H	N	Ca
En Gas de cubierta	x	b	f	x	-
Aire a través de Sellos, en la utilización de <u>com</u> bustibles, Mantenimiento y Operaciones de repara- ción.	x	b	f	x	-
Descomposición de Elemen- tos Orgánicos.		x	x		

Nomenclatura:

- a = Incluye neutrones nocivos y elementos cuyos productos de activación originan grandes problemas.
- b = Derivados de electrodos de Grafito, usados en sales fundidas en un proceso de manufactura, electrolítica.
- c = El Calcio se presenta en la manufactura de Sodio como resultado de adiciones de Cloruro de Calcio, que se utiliza para reducir el punto de fusión del cloruro de Sodio, que se funde en la celda electrolítica.
- d = Contaminantes atmosféricos.
- e = derivados orgánicos.
- f = como vapor de agua.
- x = ausente.

3.3 Efectos de las Impurezas del Sodio en los Materiales que lo contienen.

Por sus efectos las impurezas en Sodio se clasifican en

dos grupos.

- I. Impurezas Químicas en Sodio.
- II. Impurezas que se presentan como resultado del proceso y operación del reactor nuclear.

En el primer grupo las principales impurezas son oxígeno, hidrógeno y carbón.

Los aumentos sustanciales de los diferentes tipos de impurezas en Sodio acelera el fenómeno de corrosión, el cual impide un desarrollo normal en la parte mecánica y térmica del equipo; asimismo, los productos de corrosión generan otros eventos como son la solubilidad del Cromo, Níquel, Cobre y Hierro en Sodio, la formación de soluciones complejas e interacciones orgánicas e inorgánicas.

Las impurezas en las que se tiene un especial interés son el carbón y oxígeno, ya que el carbón puede originar el fenómeno de carburización o transporte de masa en los materiales estructurales y en el envainado del sistema.

Puede presentarse como carbón elemental o en la forma de carbonatos y carburos metálicos.

Es de hacerse notar que el contenido de carbón como impureza es difícil de controlar, como puede observarse en las técnicas de separación y análisis, dado que el carbón puede encontrarse con una composición diferente o más precisamente como una actividad en los metales.

El Oxígeno es importante por los efectos de corrosión y transferencia de masa en los materiales que lo contienen. Generalmente se le considera en forma de óxidos (Na_2O) y superóxidos (Na_2O_2) y (NaO_2) dependiendo del radio de oxígeno en Sodio.

En exceso de sodio, el monóxido es más estable que el dióxido y solamente se forman los superóxidos por el calentamiento con oxígeno bajo presión.

En general, la contaminación con oxígeno en una concentración de 100 ppm conduce a la corrosión de componentes y obturación de pasajes pequeños a temperaturas bajas, y en sistemas mayores es posible disminuir este nivel a menos de 10 ppm.

Efectos en los Componentes Internos.

El equipo que se emplea en sistemas refrigerados por Sodio incluye componentes internos del reactor como son el combustible, moderador, elementos de control y elementos externos comprendidos entre el circuito primario y Secundario de transferencia de energía.

Los problemas que pueden presentarse son mecánicos, metalúrgicos y operacionales; los problemas mecánicos se refieren al choque térmico y a la fatiga. La corrosión por fatiga o tensión ocurre principalmente en intercambiadores de calor, y los efectos en la superficie pueden ser una dilución preferencial de impurezas ó una rápida difusión de átomos. Probablemente la razón más importante en el fenómeno de corrosión se debe a la facilidad que tiene el Sodio para combinarse con el oxígeno, esta reactividad se incrementa notoriamente en el intervalo de temperatura de 492° a 528°C .

El efecto de corrosión de mayor importancia es el de autsoldadura, debido al mal funcionamiento de algunas partes del sistema por la acción del oxígeno que se absorbe.

En el transporte por gradiente térmico los materiales son disueltos por el Sodio en regiones de alta temperatura y precipitan en partes frías, resultando el transporte de masa de los materiales por el Sodio líquido. Los problemas operacionales en parte incluyen la extrema reactividad química del Sodio con el agua y el oxígeno.

3.4 EFECTOS DE LAS IMPUREZAS DESDE EL PUNTO DE VISTA NUCLEAR.

En el segundo grupo, los productos de corrosión, las impurezas activadas y los productos de fisión son los más importantes.

TRANSFERENCIA DE RADIATIVIDAD:

Se presentan problemas en el análisis y muestreo de impurezas en el reactor debido a la existencia de circuitos - contaminados por productos de fisión, Cs-137, I-131 y principalmente Na-24. Para reducir este problema, sería necesario almacenar la muestra por varios días hasta el decaimiento - del Na-24. La vida media de este isótopo es de 15 horas.

Se considera que los productos de fisión no están presentes en el Sodio, pero se introducen como consecuencia de su paso a través del reactor. Su importancia reside en que - la actividad que realizan alteran los diseños por contaminación.

El yodo recibe una atención particular por su importancia debido al peligro potencial radiológico; los cálculos - termodinámicos indican que el yodo existe como yoduro en sodio líquido.

La formación del yoduro de Cesio (CsI) se ve favorecida por altas concentraciones de yodo y Cesio; los isótopos radiactivos del Cesio pueden estar presentes en el refrigerante como un resultado del descuido del combustible. La vida - media de los isótopos Cs-137 y Cs-134 es alta (30 y 2.1 años), y si se acumulan en el reactor pueden causar serios problemas.

Metales de transición y elementos del grupo B.

Se especula que los productos de fisión como Rutenio, -

Plata, Antimonio y Molibdeno, no forman óxidos con el óxido de sodio en el reactor; sin embargo la presión de vapor de estos elementos es muy baja y la solubilidad en sodio líquido no se conoce, excepto para el Antimonio el cual es apreciablemente soluble y se adsorbe en superficies de acero inoxidable en sodio líquido.

PRODUCTOS ACTIVADOS

En adición a los productos de fisión se encuentran los productos activados que se generan en el corazón del reactor por acción del flujo neutrónico sobre el acero de vainas y estructuras; se introducen por efectos de diversos mecanismos, y como los productos de fisión se depositan en los componentes del sistema (bombas, intercambiadores, etc.), complicando el mantenimiento.

- A. Isótopos radiactivos que se forman como resultado de reacciones nucleares con el refrigerante e impurezas del mismo.
- B. Productos de corrosión de materiales estructurales activados.

ISOTOPOS RADIATIVOS. NUCLIDOS.

El sodio tiene solamente un isótopo natural con número de masa 23, los demás isótopos se producen artificialmente; de éstos, solamente los núclidos de masa 22 y masa 24 con una vida media de 2.58 años y 15 hrs. respectivamente, son de importancia en la tecnología del reactor.

La actividad del Na-22 se acumula relativamente durante

la operación del reactor, pero asimismo irá decayendo lentamente, por lo que se precisan blindajes adecuados para conter masas notables de sodio activado dentro del reactor y el circuito primario de refrigeración.

La actividad del Na-24 es alta inmediatamente después - de pararse el reactor, pero con un periodo de enfriamiento - de aproximadamente 1 semana permite una accesibilidad razonable para el mantenimiento o reparación.

Las reacciones nucleares del Sodio se muestran en la tabla (3.1) Pag. 32, sus productos de decaimiento tabla - (3.2) y los productos de activación de impurezas en el reactor, tabla (3.3). Pags. 33 y 34.

B. Productos de Corrosión de Materiales estructurales - Activados.

Los productos de corrosión de materiales estructurales activados se generan en el circuito del reactor por activación de materiales estructurales en la vecindad del corazón del reactor y se introducen en el refrigerante por corrosión; y también por materiales estructurales a través del circuito primario, introduciéndose en el refrigerante por corrosión y activándose subsecuentemente en el paso a través del reactor.

TABLA (3.1)

REACCIONES NEUTRONICAS DEL SODIO

Núclido	Abundancia Natural (1%)	Reacción	Producto formado	t 1/2	TIPO DE - RADIACION EMITIDA	ENERGIA DE RADIACION (Mev)
Na^{23}	100	n, γ	Na^{24}	15.0 hr	γ	1.37
		n, γ	Na^{24}	15.0 hr	γ	2.75
		n, p	Ne^{23}	38 seg	γ	0.44
		n, p	Ne^{23}	38 seg	γ	1.65
		n, 2n	Na^{22}	2.58 años	γ	1.28
		n, α	F^{20}	11 seg	γ	1.63
		n, α	F^{20}	11 seg	β	504

TABLA (3.2)

ISOTOPO DEL SODIO	VIDA MEDIA	PARTICULA EMITIDA	DECAIMIENTO PRODUCTO	ENERGIA (Mev)
20	~0.39 seg	β^+ , α	Ne ²⁰ , F ¹⁶	E _{TOTAL} ¹⁵
21	23 seg	β^+	Ne ²¹	2.5
22	2.58 años	β^+ , EC*	Ne ²²	0.54
		γ		1.30
24	~0.02 seg	β^-	Mg ²⁴	~6
		γ		0.472
24	15 hr	β^-	Mg ²⁴	1.39
		γ		1.37, 2.75
25	60 seg	β^-	Mg ²⁵	3,8,2.8,2.4
		γ	Mg ²⁵	0.98, 0.58, 0.40, 1.61 1.96
26	1.04 seg	β^-	Mg ²⁶	~5

* Captura del electrón orbital

A P E N D I C E

TABLA (3.3)

NIVELES DE IMPUREZAS EN REACTORES RAPIDOS

IMPUREZA	ppm	Emisión Gamma Prods.de Activación	VIDA MEDIA
Metales:			
Ag	.04	Ag - 110 m	253 días
Al	.6	Al - 28	2.27 meses
Bi	2	-	-
Ca	<.02	Ca - 47	4.7 días
Cd	.08	Cd - 115 m	43 días
Co	<.02	Co - 60	5.3 años
Cr	<.02	Cr - 51	27.8 días
Cu	<.02	Cu - 66	5.1 m
Fe	0.1-1.0	Fe - 59	45 días
In	<.06	In - 114 m	50 "
Mg	<.005	Mg - 27	9.5 m
Mn	<.005	Mn - 56	2.6 hr
Mo	<.07	Mo - 99	67 hr
Ni	<.04	Ni - 65	2.6 hr
Pb	10	-	-
Sn	20	Sn - 113	119 d
Zn	<.06	An - 65	245 d

No Metales

O	<2.0	-	-
H	< .1	-	-
C	< 2.0	-	-

3.5 Reacciones del Sodio.

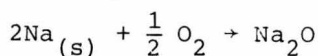
3.5.1 Reacciones Sodio-Gases

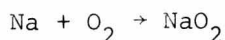
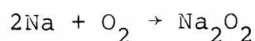
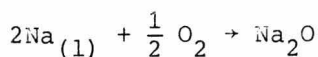
SODIO-AIRE. El sodio reacciona rápidamente en presencia de - aire a temperatura ambiente, formándose una capa de óxido, - que en presencia de humedad se convierte en hidróxido de sodio (NaOH); el óxido y el hidróxido se combinan con CO₂ en - la atmósfera para formar un carbonato ácido; en exceso de humedad este carbonato se licúa para formar un compuesto fuer- temente cáustico.

Estas reacciones vienen acompañadas por alto contenido calorífico, y a elevadas temperaturas el sodio reacciona vio- lentamente ocasionando una ignición espontánea a una tempera- tura aproximada a 115°C.

SODIO-OXIGENO

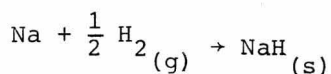
El Sodio no reacciona con oxígeno extremadamente seco, - más allá de una posible formación de una película superficial de óxido transparente, sin embargo el sodio arde rápidamente en atmósfera normal para formar humos densos de óxido de so- dio. La cinética de la reacción, del vapor de sodio con oxígeno a bajas presiones y una temperatura de aproximadamente - 250°C indica la formación inicial del superóxido (NaO₂), y - con exceso de Sodio se forma el peróxido (Na₂O₂).





SODIO-HIDROGENO, NITROGENO.

El Sodio en estado líquido se combina con el hidrógeno - a una temperatura aproximada de 200°C para formar el hidruro; la presión de disociación del hidruro puro es mayor de una - atmósfera a una temperatura⁽²⁰⁾ aproximada de 420 °C.



El Sodio y el hidrógeno no reaccionan a temperatura ambiente.

Aparentemente el Sodio no reacciona con nitrógeno, sin embargo, en presencia de nitrógeno activado por medio de una descarga eléctrica se forma el nitruro correspondiente. En presencia de carbón y óxidos metálicos, el nitrógeno reacciona con sodio formando el cianuro de sodio.

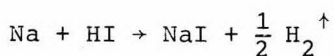
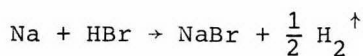
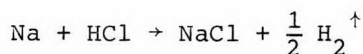
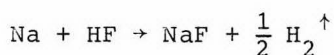
El oxígeno en sodio como Na_2O reacciona con varios elementos para formar el óxido metálico correspondiente; estos incluyen aluminio, Bario, Berilio, Calcio, Magnesio, Estroncio, Torio, Titanio, Uranio, Plutonio y Zirconio.

El Sodio es inerte con los gases nobles Helio, Neón, - Argón, Kryptón y Xenón; por tal motivo el Helio y el Argón - de elevada pureza se usan como gases circulantes y de cobertura y ocasionalmente como extinguidores.

SODIO - COMPUESTOS DE FLUOR, CLORO, BROMO, YODO.

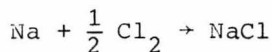
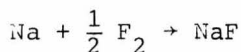
Estas sustancias generalmente reaccionan con desplazamiento de hidrógeno por el sodio y la formación de la sal correspondiente; raramente el ácido fluorhídrico ataca al sodio a temperaturas ordinarias, y con ácido clorhídrico el ataque es ligero alrededor del punto de fusión.

Las reacciones con ácido bromhídrico y ácido yodhídrico no se han estudiado; sin embargo todos los haluros de hidrógeno reaccionan fuertemente con sodio líquido a temperaturas elevadas.



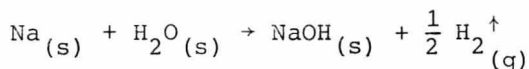
El Sodio arde en atmósfera de Flúor a temperatura ambiente; la reacción del Cloro es ligera, pero en condiciones fa-

vorables de temperatura (100 °C), el Cloro tiende a inflamarse.



SODIO - VAPOR DE AGUA.

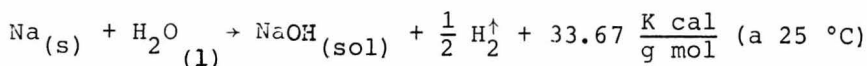
El vapor seco reacciona con sodio produciendo hidróxido de sodio e hidrógeno.



Esta reacción se usa frecuentemente en operaciones de limpieza de aparatos delicados, el vapor de agua se mezcla usualmente con gases inertes como el nitrógeno ó Argón; este gas ayuda a establecer límites de reacción, así como para la dilución del hidrógeno resultante.

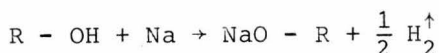
3.5.2 REACCIONES SODIO - LIQUIDOS.

SODIO - AGUA. El sodio reacciona violentamente con agua, incluso a una temperatura menor de 0 °C. La reacción es instantánea y altamente exotérmica, además se libera hidrógeno naciente que al combinarse con el aire forma una mezcla altamente explosiva



SODIO - ALCOHOLES

Con alcoholes el sodio reacciona más lentamente que con agua, para formar el alcóxido correspondiente e hidrógeno.



El punto de ebullición se controla tomando en cuenta el calor latente de vaporización; la reacción se controla usando una relación alta de sodio-alcohol; en general, el intervalo de la reacción disminuye en la medida en que el peso molecular del alcohol aumenta.

Con algunos líquidos orgánicos se producen detonaciones como son el tetracloruro de carbono y el tricloroetileno.

3.5.3 REACCIONES SODIO - SOLIDOS

El sodio líquido reacciona con la mayoría de los carbonatos reduciéndolos a óxidos de Sodio y carbonos libres. (Véase Medidas de Seguridad en el Apéndice).

Debido a que las impurezas del Sodio pueden crear grandes problemas en el reactor, es indispensable controlar su pureza en un nivel mayor al 99.95%; el 0.05% restante corresponde a un total de 500 ppm, de estas partes, aproximadamente 200 ppm corresponden al Potasio; este elemento se comporta químicamente similar al sodio, por lo que no viene a representar mayor problema en el sistema. La concentración de ciertos

elementos se limita cuando estos poseen una alta sección de absorción de neutrones; lo anterior trae como consecuencia que los elementos absorbedores de neutrones térmicos causen un decrecimiento en la población de neutrones dentro del reactor, por tal motivo los límites de concentración se reducen a niveles específicos.

Es de importancia, desde el punto de vista de Seguridad Radiológica el control de las impurezas con una larga vida de activación, las cuales al estar expuestas a un flujo de neutrones térmicos aumentan su intensidad de radiación. El límite se da en tal forma que en un gramo de sodio la intensidad de radiación no debe ser mayor a 10 R/hora; deben tomarse en cuenta algunos aspectos ya mencionados, como por ejemplo, los elementos activados causan problemas como son los fenómenos de absorción y penetración sobre las superficies de construcción, la reacción con las partículas de los materiales (productos de corrosión), así como los problemas de mantenimiento y daños posteriores en la vida del reactor.

CAPITULO IV

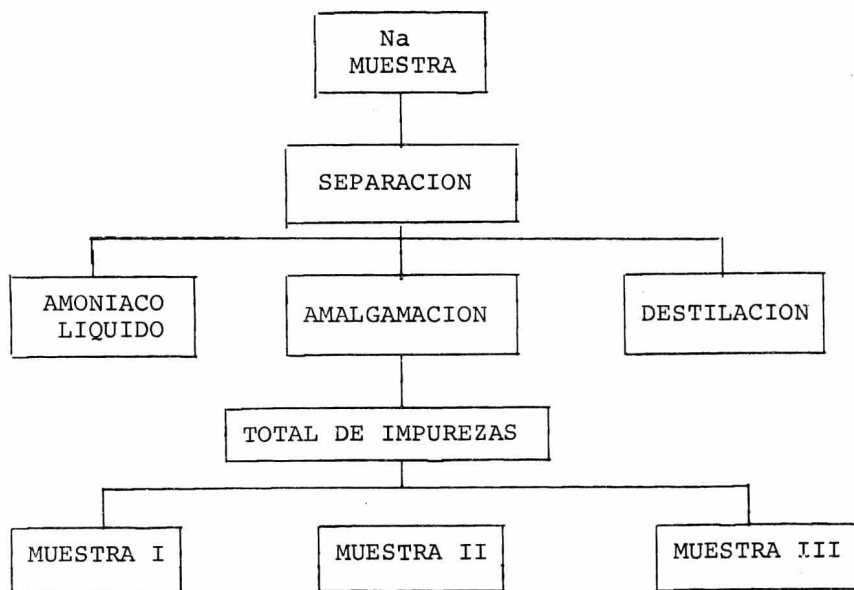
PURIFICACION DE SODIO

METODOS DE SEPARACION, ANALISIS Y APLICABILIDAD.

El control de calidad en un sistema de sodio constituye un requisito básico para un óptimo desarrollo y operación - del mismo, por lo que es necesario controlar y mantener la - concentración de impurezas en niveles máximos aceptables ba sados en la expectación de la vida de las componentes del - sistema. Es necesario además desarrollar métodos analíticos específicos con objeto de verificar y comprobar la efectivi- dad de los procedimientos de purificación.

Por ejemplo los procedimientos en línea para la determi- nación de la concentración de oxígeno de que se dispone a la fecha (sonda electroquímica e indicador de taponamiento) ne- cesitan una calibración previa que se realiza frente a un mé todo absoluto, basado en el análisis de muestras de sodio to madas del circuito.

4.1 En la práctica se dispone de tres métodos para separar impurezas: el de amalgamación, destilación, y el de dilución en amoníaco líquido como lo describe el siguiente cuadro:



Los métodos analíticos que se especifican para los siguientes elementos son buenos en su nivel de sensibilidad.

METODO ANALITICO	ELEMENTO
COLORIMETRIA ^(40, 41, 42)	Fe, Cr, Ni, K, Cl
TITULACION ⁽⁴³⁾	Ca
FOTOMETRIA DE FLAMA ^(44, 45, 46)	K
TURBIDIMETRIA	Cl
ESPECTROMETRIA ⁽⁴⁷⁾ POR ABSORCION ATOMICA	Fe, Cr, Ni, K, Mg, Mn, Ca, Co, Ba, Na.

En orden de recuperación se identifican y se analizan - diferentes elementos y compuestos en la proporción de ppm en concentración.

Los métodos en el análisis del contenido de oxígeno en sodio incluyen el de amalgamación con mercurio, destilación al vacío, separación con amoníaco líquido, espectroscopía, - activación de neutrones térmicos y rápidos.

AMALGAMACION CON MERCURIO.

El método de amalgamación con mercurio depende de la - reacción selectiva del mercurio con sodio para formar una - amalgama que se separa del óxido de sodio; la densidad del - mercurio es básica en su determinación y los compuestos en - los cuales el oxígeno interviene como impureza incluyen prin cipalmente al monóxido de sodio (Na_2O), dióxido de sodio - (Na_2O_2), hidróxido de sodio (NaOH), y carbonato de sodio - (Na_2CO_3).

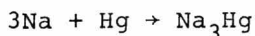
Se tienen tres etapas básicas en este método de análi- sis:

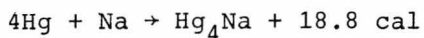
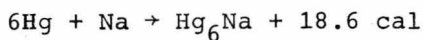
Separación de sodio de sus óxidos

Análisis químico de residuos

Análisis químico del sodio que se separa.

La relación estequiométrica procede de acuerdo a las si guientes reacciones (4)

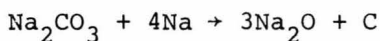
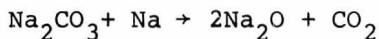
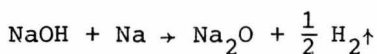
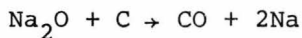




Los procedimientos y perfeccionamientos en los análisis por el método de amalgamación los reportan los investigadores Boltz, Kermoushchuk y Meacham⁽¹⁴⁾, Hobart⁽⁵⁾, Bingham⁽¹⁵⁾, De Vries y Scarborough⁽¹⁶⁾, y Claxton⁽⁸⁾.

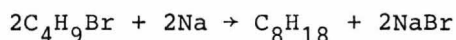
DESTILACION AL VACIO.

La destilación al vacío descrita por White⁽¹⁷⁾ es un método para separar óxidos de sodio por destilación a una temperatura de 400 °C y una presión de 5 micras de mercurio en sistemas estáticos o dinámicos; los óxidos se disuelven en agua para formar hidróxidos que se titulan con ácido clorhídrico y anaranjado de metilo como indicador; el método no es específico para óxidos y se presume que las reacciones que se llevan a cabo son:



También se forman óxidos con los siguientes elementos - Al, Ba, Be, Ca, Mg, Th, Ti, V, Zr.

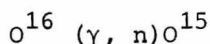
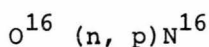
La separación de óxidos de sodio se complementa por la reacción del sodio con exceso de bromuro de butilo^(18,19,20) en hexano de acuerdo a la siguiente reacción en la que el -



sodio no reacciona con el reactivo bromuro de butilo. Estos residuos incluyen Na_2CO_3 , NaOH y Na_2O que se disuelven en - agua y se determinan por titulación y Gravimetría.

Un buen método para el análisis de oxígeno y otras impu rezas es el de espectrometría de masas⁽²¹⁾, siendo sus prin- cipales ventajas la sensibilidad para detectar subpartes por millón, requerimientos de pequeñas muestras y una clara iden tificación de algunos compuestos que se forman.

El método de activación con neutrones^(8,22,23,24) tiene aplicación como método patrón de laboratorio, no así para - aplicaciones en el reactor, donde la actividad del sodio es elevada; se basa en las siguientes reacciones

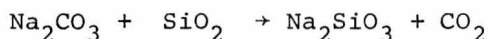


La energía de activación para la reacción $O^{16} (n,p) N^{16}$ -

es de 10 MeV y los flujos son del orden de 10^8 a 10^{11} n/cm²-seg. En los problemas operacionales influye la posibilidad de - usar contenedores contaminados por oxígeno, la vida media del N^{16} que es corta, y la no identificación selectiva de compuestos.

Para carbón son varios los métodos de precisión moderada y generalmente se basan en el principio de combustión en un - medio húmedo o seco y dilución isotópica.

El medio de combustión en medio húmedo depende de la combustión del carbón en sodio con oxígeno diluido en gas inerte, formando el CO₂ que se determina por análisis cromatográfico ó conductimétrico. En el proceso, la muestra se oxidiza a una temperatura de 1100 °C en atmósfera de oxígeno y Helio; los - compuestos intermedios Na₂O y CO₂, forman el Na₂CO₃ que se disocia a una temperatura de 700 °C; el carbonato de sodio reacciona con óxido de silicio en función de la siguiente reacción



Las variantes que se hacen en esta determinación se refieren básicamente al cambio de temperatura para oxidizar la muestra, reactivos diferentes en la acidificación y el material - que contiene la muestra también varía (22,25, 26,27,28,29,30, 31,32).

Los métodos para la determinación de hidrógeno en sodio (33, 34,35) incluyen el de amalgamación con mercurio, extracción al vacío, dilución isotópica y el de combustión gravimétrico.

El método de extracción al vacío depende de la permeabilidad

dad que se efectúa en paredes finas de níquel ó fierro por - la acción del hidrógeno a elevadas temperaturas; la muestra se sella en cápsulas de estos materiales en vacío y a una temperatura de 700 °C desprendiendo hidrógeno que se determina por cromatografía de gases.

El principio que rige el método de dilución isotópica, - es el equilibrio termodinámico a través del proceso de calentamiento de la muestra con deuterio o tritio a una temperatura de 420 °C en tubos de material de borosilicato, y en la - determinación del radioisótopo se usa un contador Geiger.

En el análisis por amalgamación^(36,37,38) es indispensable un control de temperatura a 270 °C para la formación del hidruro de sodio, y una temperatura de 370 °C para la forma - ción del hidróxido de sodio; el hidrógeno que se libera se hace circular a través de un agente desecante y se determina - por cromatografía de gases.

Combustión gravimétrica⁽³⁹⁾.

El sodio contenido en cápsulas de aluminio, se hace reaccionar con silica gel en flujo de argón a una temperatura de 1000 °C; la muestra se oxida y forma agua que se absorbe - en perclorato de magnesio y se pesa. Los resultados se obtienen por medio de cálculos estequiométricos.

4.3 Actualmente el método de separación por amalgamación se considera como intermediario en la separación y determinación de impurezas, requiriendo grandes cantidades de mercurio, aspecto que no es costeable comercialmente en la purificación

de sodio, y en el aspecto analítico dada la superficie potencial de impurezas que se requiere, presenta cierta dificultad la separación de residuos del vaso de reacción.

Para concentraciones bajas está afectado por errores tales que la práctica aconseja no emplearlo para la determinación de niveles de oxígeno inferiores a una concentración de 10 a 15 ppm.

El método de destilación se recomienda para separar y determinar impurezas en línea en circuitos de sodio; y aunque es un medio excelente para separar impurezas, ciertos compuestos a temperaturas elevadas se descomponen, refiriéndonos al carbón en que el grado de recuperación está en función de la forma física en que está presente.

Los análisis para F y Ca muestran que estos elementos no son destilable. La efectividad de este método se ha comprobado en un intervalo de sensibilidad de 1 a 10 ppm $\pm$ 0.5 ppm.

Dilución de Sodio en Amoníaco Líquido.

El método de separación por dilución en Amoníaco líquido es bueno en la separación y acumulación de diversas impurezas, así como para los óxidos de sodio.

Recuperación del metal del solvente.

Los productos pueden ser fácilmente acumulados y encapsulados para un análisis posterior.

A bajas temperaturas preserva la composición de residuos, y la construcción del equipo con materiales de vidrio reduce las posibilidades de contaminación.

SUMARIO DE QUIMICA ANALITICA

METODOS COMPARATIVOS PARA HIDROGENO, OXIGENO Y CARBON

METODO ANALITICO	R E S U M E N	IMPUREZA	COMPUESTO	SENSIBILIDAD (ppm)
DIFUSION	Separación por difusión a través de membranas de Fe ó Ni.	HIDROGENO	H ₂ en sol.	0.2
DILUCION ISOTOPICA	Intercambio isotópico de H ₂ en la membrana con D ₂ ó T ₂ ; separación por disociación térmica; determinación de radioisótopos.	HIDROGENO	NaH NaOH	2
EXTRACCION CON BROMURO DE ETILO	Reacción del sodio con el halo de Al Kilo; titulación del mismo.	OXIGENO	Na ₂ O Na ₂ CO ₃ NaH NaOH	10
AMALGAMACION	Reacción de sodio con mercurio: separación del Na ₂ O de la amalgama.	OXIGENO	Na ₂ O Na ₂ CO ₃ NaH NaOH	10
DESTILACION AL VACIO	Determinación de los residuos de sodio (Na ₂ O), por titulación o fotometría de flama	OXIGENO	Na ₂ O Na ₂ CO ₃ NaOH	1
DILUCION EN AMONIACO LIQUIDO	Determinación de los residuos de sodio Na ₂ O, por titulación, espectroscopia.	OXIGENO	Na ₂ O Na ₂ CO ₃ NaOH	10
ALTA TEMPERATURA DE COMBUSTION	Reacción de Sodio con oxígeno a una temperatura aproximada de 1000°C; producción de CO ₂ y determinación.	CARBON	C TOT	25

METODO ANALITICO	R E S U M E N	IMPUREZA	COMPUESTO	SENSIBILIDAD (ppm)
BAJA TEMPERATURA DE COMBUSTION	Reacción de sodio con - oxígeno a 500°C; produc- ción de CO ₂ y determina- ción.	CARBON	C TOT	5
DESTILACION AL VACIO	Depósitos de residuos de carbón del sodio destila- do; se determina manomé- tricamente por combustión en exceso de oxígeno.	CARBON	C TOT C LIBRE	1
OXIDACION EN MEDIO HUMEDO	Reacción de sodio con - agua en atmósfera de Ar- gon; acidificación; oxi- dación en medio húmedo - de carbón; determinación de CO ₂ manométricamente.	CARBON	C LIBRE	5

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

- 1.- W. W. Sabal, R. W. Lockhart, "Sodium Mass Transfer; VII
GEAP-4178.
- 2.- Sodium Tech. Course.
- 3.- Liquid Metals Handbook Vol. I; Vol II (1974).
- 4.- Alkali Metals Coolants (1967) Petrek J.P. and Kovacic
E.C.
- 5.- J. Sannier, A. Vasseur. Rapport C.E.A. No. 2370.
- 6.- L. Champeix, R. Darras et J. Duflo. Rapport C.E.A. No.
835.
- 7.- J. Sannier, R. Vingot. Rapport C.E.A. No. 2369.

R E F E R E N C I A S

- 1.- I. M. Kolthoff, P. J. Elving, E.B. Sandell, Treatise on
Analytical Chemistry, Part II Analytical Chemistry of -
the Elements, I (Interscience Publishers, New York, -
1961).
- 2.- R. E. Robinson, I. L. Mador, Alkali-Metals and Deriva_
tives, Encyclopedia of Polymer Science and Technology I,
(1964), pp 639-658.
- 3.- L. P. Pepkowitz, W. C. Judd, "Determination of Sodium -
Monoxide in Sodium," Analytical Chemistry 22, (October
1950), p 1285.
- 4.- E. M. Simons et al., "Determination of Contaminants in

- Sodium" BMI-X-10129, FY 1965 Sodium Technology Support Program for Pacific Northwest Laboratories," Battelle Memorial Institute, FFTF Studies *Jul6 9, 1965).
- 5.- E. W. Hobart, "Status of Methods for Determining Carbon, Oxygen, and Nitrogen in Alkali-Metals, "TIM-900 (March 25, 1965).
 - 6.- C. R. F. Smith, "The Determination of Oxygen in Sodium - A Critical Review of Analytical Methods," NAA-SR-MEMO-2061 (1960).
 - 7.- D. R. Grieser, G. G. Cod, E. H. Hall, W. M. Henry, J. - McCallum, "Determination of Oxygen in Sodium at Concentrations Below 10 ppm," BMI-1538 (August 23, 1961).
 - 8.- K. T. Claxton, "Review of Solubility Data for the Liquid Sodium-Oxygen System," Journal of Nuclear Energy 19, 849 (1965).
 - 9.- R. H. Herald, "Study of the Feasibility of a Technique for determining the Impurity Content of Liquid Alkali-Metals," APL-TDR-64-101 (September, 1964).
 - 10.- R. L. McKisson, "Analysis of Freezing Point Depression Technique of Determining Impurity Content of Alkali-Metal," AI-TDR-9404 (March 25, 1964).
 - 11.- G. Goldberg, "The Effects of Trace Impurities of Moisture, Oxygen, Hydrogen, Nitrogen, and Carbon Dioxide in - Glove Box Atmospheres on the Analysis of Alkali-Metals," ORNL-TM- 1357 (December 10, 1965).
 - 12.- D.D. Adams, "Vacuum/Atmospheres Corporation Recircula_

- tion Inert Atmospheres Purification Systems," (10th -
Conf. on Analytical Chemistry, Gatlinburg, Tenn., Sep-
tember 27-29, 1966).
- 13.- M. E. Smith, J. M. Hansel, G. R. Waterbury, "An Inert -
Atmosphere Enclosure for the Preparation of Samples -
Prior to the Determination of Oxygen," LA-3344 (May 20,
1965).
- 14.- D. F. Boltz, J. O. Kermoshchuck, S.A. Meacham, "The De-
termination of Oxygen in Sodium Metal," APDA-168 (July
2, 1965).
- 15.- C. D. Bingham, "Sampling and Analysis for Oxygen in So-
dium and Potassium," (Letter No. 65AT-4843 to Mr. G. -
Feller, NASA-Lewis Research Center, July 20, 1965).
- 16.- P. F. DeVries, J. M. Scarborough, "Modified Pepkowitz -
Analysis for Oxygen in Sodium," Atomics International -
Engineering Document, DTP-661-35-004 (July 17, 1966).
- 17.- J. C. White, "Procedure for the Determination of Oxygen
in Sodium and KaK by the Distillation Method," CF-56-4-
31 (April 5, 1956).
- 18.- J. C. White, W. J. Ross, R. Rowan, Jr., "Determination
of Oxygen in Sodium," Anal. Chem. 26, 210 (1954).
- 19.- H. J. De Bruin, L. E. Smythe, "Determination of Traces
of Oxygen in Sodium by Infrared Spectrophotometry," Na-
ture 182, 387 (1958).
- 20.- H. J. de Bruin, "Determination of Traces of Oxygen in -
Sodium by Infrared Spectrophotometry," Anal. Chem. 32,-

360 (1960).

- 21.- Henry Farrar IV, "A description of the Mass Spectrograph," MSC-11176-F (November 17, 1966).
- 22.- R. L. Vogel, M. Levenson, F. R. Masten, "Chemical Engineering Division Research Highlights," ANL-7020 (May - 1964-April 1965).
- 23.- E. L. Steele and H. R. Lukens, Jr., "Development of Neutron Activation Analysis Procedures for the Determination of Oxygen in Potassium," First and Second Quarterly Report (Period Ending December 26, 1963) GA-4855, January 10, 1964.
- 24.- D. M. Holm and W. M. Sanders, "Interference Reduction - and Sensitivity Improvement in Activation Analysis," LA DC-7931 (September 1966).
- 25.- K. C. Stoffer, J. H. Phillips, "Determination of Carbon in Sodium-Potassium Alloy," Analytical Chemistry 27, 773 (May 1955).
- 26.- S. Kallman, R. Liu, "The Determination of Total Carbon - and Sodium Carbonate Alloy in Sodium Metal," Analytical Chemistry 36, 590 (March 1964).
- 27.- H. Bradley, S. A. Meacham, "Determination of Carbon in - Sodium by a High Temperature Combustion Method Utilizing Gas Chromatography, APDA-164 (November 25, 1964).
- 28.- R. D. Gardner, W. H. Ashley, "The Gravimetric Determination of Trace Amounts of Carbon in Sodium Metal," LA-3035 (March 5, 1964).

- 29.- J. A. J. Walker, E. D. France, J. L. Drummond, A. W. -
Smith, "Methods for the Analysis of Oxygen, Hydrogen, -
and Carbon in Sodium," TRG-Report 1271 (c) (July 15, -
1966).
- 30.- L. F. Epstein, "Effects of Impurities - C. "Carbon", -
"Proceedings of the NASA-AEC- Liquid Metals Corrosion -
Meeting, Lewis Research Center, (Cleveland, OHIO) 1 (Oc-
tober 2-3, 1963).
- 31.- L. P. Pepkowitz, J. T. Porter, "The Determination of -
Carbon in Sodium" KAPL-1444 (November 28, 1955).
- 32.- D. F. Boltz, S.A. Meacham, "Determination of Carbonate
Carbon in Sodium Metal," APDA-166 (January 15, 1965).
- 33.- L. P. Pepkowitz, E. R. Proud, "Determination of Hydrogen,"
Analytical Chemistry 21 (1949) p 1000.
- 34.- J. A. Walker, H. Seed, "The Determination of Hydrogen -
in Sodium," Analyst 90, 19 (January 1965).
- 35.- D. Dutina, J. L. Simpson, "Sodium Mass Transfer: XVII -
The Determination of Hydrogen in Loop Sodium and Cover
Gases," GEAP-4833 (June 1965).
- 36.- S. A. Meacham, E. F. Hill, "The Determination of Hydro-
gen in Sodium Metal," APDA-183 (June 1966).
- 37.- G. Naud, J. Sannier, "Analysis of Hydrogen in the Free
State or as an Hydride in Sodium" AEC-TR-6438 (1964).
- 38.- G. Goldberg, "The Rapid Determination of Low Concentra-
tions of Oxygen and Hydrogen in Alkali-Metals by a Mo_-
dified Amalgamation Technique," ORNL-P-539 (October 6-8,
1964).

- 39.- R. D. Gardner, W. H. Ashley, "The Gravimetric Determination of Trace Amounts of Hydrogen in Sodium Metals," LA 3049 (March 31, 1964).
- 40.- W. W. Sabol, R. W. Lockhart, "Sodium Mass Transfer; VII; Methods for determining Impurities in Sodium Samples," - GEAP-4178 (September 1968).
- 41.- E. B. Sandell, Colorimetric Determination of hraces of Metals, (Interscience Publishers, New York, 1959).
- 42.- T. M. Florence, "Estimation of Traces of Nickel in Sodium Metal," AAEC/E 23 (February 1958).
- 43.- J. Rynasiewicz, M. E. Polley, "Calcium in High-Purity - Sodium Salts," Analytical Chemistry, 21, 1398 (November 1949).
- 44.- J. Krugers, A. I. M. Keulemans, Practical Instrumented Analysis, (Elsevier Publishing Co., New York 1965).
- 45.- H. E. Perrine, "Collected Methods for Analysis of Sodium Metal," GEAP -3273 (October 15, 1959).
- 46.- Pratt and Whitney Aircraft Div., "SNAP-50/SPUR Final - Summary Report on Coolants and Working Fluids," PWAC-491 (November 1965).
- 47.- D. F. Boltz, editor, Colorimetric Determination of Non-metals, Chemical Analysis (Interscience Publishers, New York 1958) Vol. 8, 166-168.

C A P I T U L O V

PURIFICACION DE SODIO POR DISOLUCION EN AMONIACO LIQUIDO.

5.1 CONSIDERACIONES TEORICAS.

Algunos estudios referentes al sodio (Na) realizados por diferentes investigadores, muestran que pocos solventes tienen la capacidad de disolver a los elementos que forman la familia de los metales alcalinos. Como resultado, se tiene un conocimiento fragmentario de la Química de estos elementos en solventes diferentes al agua.

Por el momento, solamente el amoniaco líquido (NH_3) y el dióxido de azufre (SO_2) líquido cumplen con los requerimientos adecuados como solventes de estos elementos. El amoniaco es un solvente sin una acción química definida en el sodio; éste se disuelve en amoniaco líquido para dar soluciones con diferente coloración, normalmente azulosas ó cobrizas, que están en función de la concentración de sus componentes.

El sodio es altamente soluble en amoniaco líquido a bajas temperaturas, y el mecanismo indica la formación de iones solvatados de sodio y electrones. La reacción que se lleva a cabo es endotérmica y se produce sin evolución de gas.

Por otra parte, el amoniaco líquido se puede usar como agente en la lixiviación del Sodio y tiene la ventaja que pre

serva la forma física de una gran variedad de impurezas que se depositan en los circuitos.

5.2 DESCRIPCION DEL PROCESO Y CONDICIONES DE OPERACION

DESCRIPCION DEL PROCESO.

PROCESO DE SEPARACION.- El proceso de separación consiste en hacer circular el Amoniacó líquido sobre una muestra de So_ dio hasta que se solubilice completamente; como resultado - del proceso anterior, las impurezas que son más densas que - la solución Na-Amoniacó líquido precipitan en un filtro en - la parte inferior del recipiente.

El sodio se reduce a bajas concentraciones por adición - del amoniacó fresco mientras se remueve la solución, las im- purezas precipitan en forma de residuo y las últimas trazas - de Sodio y amoniacó son evacuadas por succión a través del - filtro en la parte inferior del recipiente.

Factores que pueden afectar el sistema.- Se forman soluciones Sodio-Amoniacó líquido fuertemente reductoras, que en un mo_ mento dado pueden atacar a los productos separados; esto nos lleva a controlar la temperatura tan baja como sea posible, - preferiblemente cerca del punto de congelación del amoniacó - que es de -78°C .

Las soluciones de Sodio-Amoniacó líquido son estables - por varias horas; pero la descomposición a amidas puede ser - catalizada por diversos metales no alcalinos; como consecuen- cia, el equipo se construye de vidrio.

El solvente, Amonio líquido en este caso, contiene impurezas como humedad y Fe, por lo que debe preverse un sistema de purificación del gas (véase inc. 5.5)

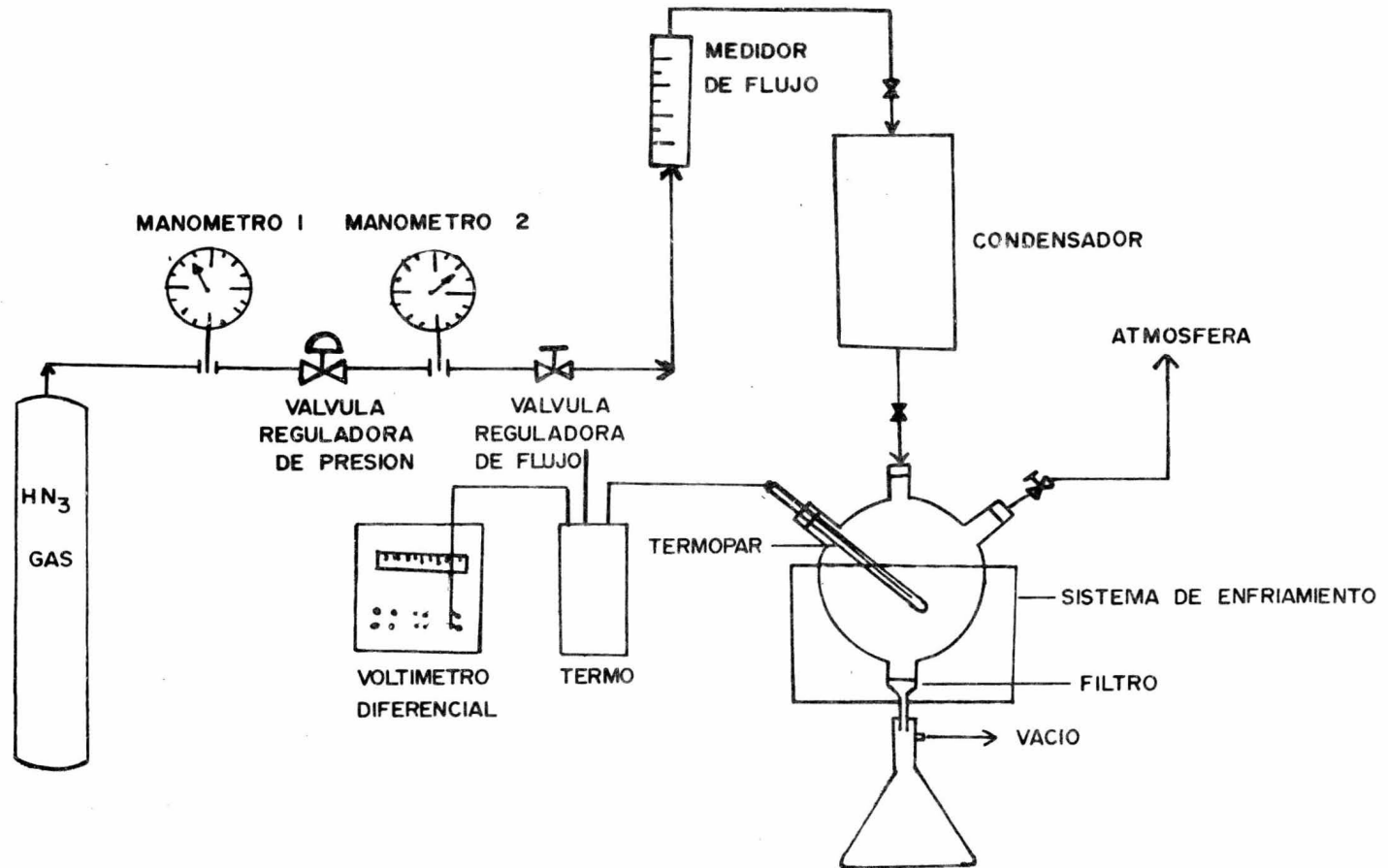
5.2.2 DESCRIPCION DEL PROCESO

A) El amoniaco se introduce desde un cilindro de gas comprimido y se hace circular a través de un recipiente que contiene algún agente desecante para purificarlo.

La siguiente etapa del proceso se refiere a la condensación del Amoniacó. El producto se recibe en el recipiente de reacción ó intercambiador iónico propiamente dicho. Una vez que se tiene una disolución completa en el corazón del aparato, se hace pasar la solución Na-Amoniacó a un recipiente colector del cual el Amoniacó puede recircularse nuevamente al condensador por evaporación del mismo.

Diagrama de flujo.

DIAGRAMA DE FLUJO



B) Es necesario instalar dos burbujeadores de Mercurio, que actúan como válvulas de relevo para evitar la excesiva presión del amoniaco.

C) El sistema de enfriamiento consiste en un tanque que contiene Aire líquido (para el condensador) y para el intercambiador iónico se usa un recipiente con acetona y hielo seco.

D) El sistema de vacío está compuesto por una bomba de aspersión con una capacidad de 141.60 lts/min, una bomba difusional de aceite de 5.08 cm, una válvula metálica para alto vacío y una trampa fría de aire líquido de 500 ml.

El sistema completo de Amoniaco líquido puede ser evacuado hasta un valor de vacío de 1×10^{-3} Torr.

BREVE DESCRIPCION DEL EQUIPO.- El intercambiador iónico consiste en una estructura de dos piezas, selladas por una junta y una abrazadera; este tipo de construcción permite abrir el vaso en la caja de guantes e introducir las muestras de Sodio.

En la cámara interna, se coloca el Sodio sobre una placa perforada y la exterior contiene los componentes refrigerantes; el arreglo anterior permite observar el proceso que se lleva a cabo. Este recipiente consta de un orificio que da al colector de la solución, que se localiza en la parte inferior y a pocos cm. de distancia.

Zona de Asentamiento.- Las impurezas producen una zona de asentamiento.

tamiento, eventualmente colectadas sobre un filtro metálico;- esta unidad se cierra por medio de una llave macho para alto vacío y está unida al recipiente por una junta de acero inoxidable.

FILTROS.- Los filtros son elementos de eliminación de impurezas; estos elementos son sencillos en su fabricación de media no costo y que operan de acuerdo con los requerimientos del sistema a temperaturas bajas.

El primer requerimiento que deben cumplir estos dispositivos es: que los elementos filtrantes sean compatibles al me tal.

Un buen número de metales, así como el vidrio son compatibles con el Sodio a temperaturas alrededor del punto de fusión del mismo; fibras de vidrio con 10 a 20 micras de diámetro son comercialmente útiles, aunque pueden entrar contamina dos al sistema y reaccionar eventualmente con el Sodio líquido a temperaturas elevadas.

Los filtros metálicos en forma de disco (Sintered glass filter) se usan más que los de fibra de vidrio, los más comunes son los de Acero inoxidable en los tipos 304, 310, 316, - en monel, nickel.

El paso de filtrado será útil para remover impurezas de óxidos, fierro, nickel y cromo, así como otro tipo de impurezas en niveles menores de 5 ppm.

5.3 Dilución de Sodio en Amoniaco Líquido.

PROCEDIMIENTOS DE OPERACION.- Una vez que se revisa cuidadosamente cada uno de los componentes del sistema, accesorios, medidas de seguridad y todo lo que se refiere al proceso, se ensambla el equipo sin introducir la muestra de Sodio. Asimismo, se evacúa en un valor de 1×10^{-3} Torr.

Se inicia el flujo de enfriamiento del Amoniacó para eliminar trazas de humedad en el sistema; se cierra el intercambiador por medio de una válvula y el sistema es evacuado. Este recipiente se transfiere a la caja de guantes (en atmósfera de argón) en donde se introduce el Sodio; se cierra el vaso, se lleva al aparato y se reanuda el flujo de amoniaco.

Control del Flujo de Amoniaco.- Un control preciso del flujo de amoniaco presenta diversas dificultades y el refinamiento del control se lleva a cabo en la práctica. El amoniaco se introduce lentamente hasta que el Sodio, en la trampa de purificación, se disuelve; se incrementa la presión hasta que el gas burbujea a través de la solución y pasa a través del condensador y a las paredes del intercambiador en donde se licúa. Se incrementa el flujo de amoniaco líquido hasta que el Sodio queda completamente disuelto; como evidencia de este hecho, se presenta una intensidad luminosa; únicamente una porción de amoniaco permanece en el colector, en este punto, la solución Na-Amoniaco liq. se aspira a través del filtro en la parte inferior del recipiente en lugar de drenar dentro del colector.

El recipiente se enjuaga con el amoniaco que se adiciona

el cual también es aspirado a través del filtro, lavándolo - de esta manera. El proceso es continuo y se sigue hasta que la última traza de coloración azul en la solución desaparece.

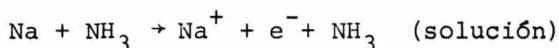
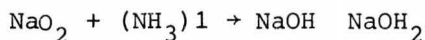
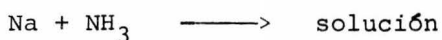
Finalmente el recipiente es evacuado y retornado a la - caja de guantes, el filtro se separa para el posterior análisis de las impurezas detenidas en él.

RESUMEN DEL PROCESO.- Cuando el amoníaco líquido entra en contacto con el Sodio, este elemento tiende a perder gradualmente su brillo, característico en él, y su volúmen se va incrementando, el sólido aparece como una pasta, y finalmente se encuentra como un líquido móvil homogéneo.

Durante el proceso de licuefacción del amoníaco, y un poco después, la solución pasa de una coloración rojo cobrizo - a una coloración casi transparente con matices azules; por evaporación del amoníaco, el sodio permanece en su estado original (metálico).

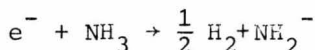
5.3.1 PREPARACION DE SOLUCIONES SODIO-AMONÍACO.

Las reacciones de Sodio y amoníaco están contenidas en las sig. relaciones:



El principal problema que se presenta en la preparación

de la solución es: La descomposición que se da en la reacción



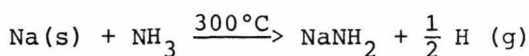
Se presume que este efecto de descomposición se debe a tres factores:

- . Aumento de presión en la fase gaseosa
- . Disminución en la concentración de electrones
- . Introducción de una sal para formar una amida

Cualquier incremento de presión, se atribuye a la evolución del gas hidrógeno con el que se deben tomar medidas para bombearlo en recipientes de mercurio.

Reacción Na-Amónico gaseoso.

La reacción procede rápidamente a 300 °C para formar la Amida de Sodio de acuerdo a la siguiente reacción:



A temperaturas altas, aproximadamente 400 °C, esta amida se descompone para formar mezclas de Sodio, hidruro de Sodio, Nitrógeno e Hidrógeno.

Reduciendo la presión de la reacción, el hidrógeno generado puede ser usado como reactivo en la limpieza del equipo, previa eliminación de aire para evitar explosiones.

Si la separación de fase es primeramente un fenómeno electrónico, el nivel de descomposición se mide por NH_2^-/e^- donde NH_2^- se fija por la cantidad de hidrógeno envuelto y e^- por análisis del Sodio.

Se observa que una vez disuelto el Sodio en Amoníaco el soluto y el solvente pueden separarse sin cambios químicos en ellos.

Estas soluciones son termodinámicamente inestables con respecto a su reacción, sin embargo, atendiendo a la pureza requerida pueden guardarse por semanas sin descomposición química significativa.

5.3.2 Dos tipos de soluciones integran las soluciones Na-NH_3 líquido.

Las soluciones diluidas con una concentración inferior a 1 M.P.M., y las soluciones concentradas de más de 1 M.P.M., después de este valor aparecen las primeras características metálicas, que se atribuyen a la deslocalización electrónica que existe; se puede decir que en un intervalo de 1 a 8 M.P. M. estas soluciones presentan un estado de transición metal-no metal este estado se conoce como "Transición de Mott"

(M.P.M. = mol por ciento de metal).

Las soluciones Na-NH_3 liq. se saturan en un valor de 16 M.P.M.

5.3.1 Equilibrio Sólido Líquido (4)

Las soluciones Na-NH_3 liq. presentan un punto eutécnico

dentro de la región más concentrada a temperaturas inferiores al de la congelación del amoníaco.

Eutécticos de Metales Alcalinos en Amoníaco líquido.

Li	- 185 °C
Na	- 110 °C
K	- 157 °C

Equilibrio Líquido - Líquido

Una propiedad remarcable de las soluciones Na - NH₃ líquido es la coexistencia de dos fases líquidas; una fase de coloración azul, característica de las soluciones diluidas, y una fase de coloración cobriza con una densidad ligeramente mayor.⁽¹¹⁾

5.3.2 INDICE CRITICO:

Refiriéndonos al índice crítico para la coexistencia - liq-liq en el sistema Na - NH₃, de acuerdo con la teoría del campo molecular de Landau, se deduce una interacción estrecha o agrupada de un mínimo de 140 centros amoniados. El índice crítico determinado por la fracción mol contra temperatura dependiente es:

$$x_1 - x_2 / 2x_c = B (|T - T_c| / T_c)^\beta$$

cuyo valor va de 0.502 ± 0.010 a 0.34 ± 0.02 cuando (T) se aproxima a un valor de 1.8°C .

Las soluciones $\text{Na} - \text{NH}_3$ presentan una separación de fase a una temperatura aproximada de -41.6°C en la que coexisten dos capas; los puntos que definen las concentraciones de coexistencia de estas capas en función de la temperatura representa un enigma pues la aparente dependencia parabólica que en la Literatura se refiere, se encuentra en contradicción con las teorías clásicas de Vander Walls.

Krauss² determinó primeramente, la temperatura de separación de fase de las soluciones $\text{Na}-\text{NH}_3$ en función de una relación Temperatura-Resistencia a -50°C con una composición del 10% en mol de Sodio.

Ruff y Zednner³ establecieron esta temperatura a -45°C con una composición crítica de 2% en mol de Sodio.

Krauss-Lucase la establecen a -41.6°C con una composición de 4.15% mol de Sodio. Sienko⁷ establece únicamente un carácter parabólico a la coexistencia de fases en las soluciones $\text{Na} - \text{NH}_3$, y lo atribuye a las fuerzas de ataque en el estado de transición metal - no metal.

DISCUSION.- La gráfica muestra una tendencia francamente cúbica en la vecindad de la temperatura crítica, y una tendencia francamente parabólica en la medida en que se aleja de ella, la coexistencia de la curva, se representa por medio de la ecuación:

$$|X_1 - X_2| \cdot 2X_C = B(|T - T_C|/T_C)^\beta$$

en donde

$$\beta = \frac{X_1 - X_2/2X_c}{(|T - T_c|/T_c)^{0.502 \pm 0.010}}$$

X_1 y X_2 son las fracciones mol de Rodio en la coexistencia - de fases X_c es la fracción mol del Sodio en el punto correspondiente a la temperatura crítica.

B es una constante a determinar que adquiere un valor de $\frac{1}{2}$ - cuando la temperatura va más allá de 1.8 °C de la temperatura crítica; para tomar este valor es necesario extrapolar el dato al infinito; es decir, los intervalos se van haciendo - más pequeños en el punto crítico, en nuestro caso, los átomos de sodio amoniados exceden la concentración crítica en el estado de transición no metal - metal, por el exceso de - moléculas de amoniaco que existe en la periferia, creando - una barrera potencial, dentro de la cual los electrones se - encuentran deslocalizados; el orden del grupo de átomos es -- de 10^2 .

La siguiente figura muestra una forma logarítmica de com posición-temperatura, fijando el índice crítico a un valor de 0.34 ± 0.02 para $T - T_c/T_c$ corriendo un valor de 10^{-4} a - 7×10^{-3} y para un valor de 0.502 ± 0.010 de 7×10^{-3} a 10^{-1} ; el cambio ocurre a $1.8 \text{ °C} \pm 0.4 \text{ °C}$ de la T_c .

5.4 LICUEFACCION DE AMONIACO.

Equipo de Vidrio.-

El creciente desarrollo industrial que desde hace veinte años estamos viviendo, ha tenido como consecuencia el estudio minucioso de las operaciones unitarias y de los factores que influyen a cada una de ellas por medio de métodos prácticos, fotográficos o aparatos muy especializados. El manejo de materiales específicos y con propiedades químicas corrosivas a los materiales de construcción, o bien grados de pureza que no permiten ninguna contaminación, han causado que se desarrollen los procesos en equipos que llenen estos requisitos. Se puede decir que los estudios que han mejorado la calidad y características químicas y mecánicas del vidrio han permitido la construcción o recubrimiento de equipos industriales con este material. Además de estas características otros factores que han influido en el desarrollo de los equipos de vidrio, es la facilidad de ver qué es lo que acontece en su interior y sus propiedades químicas (que es atacado difícilmente) a excepción de su comportamiento con el ácido fluorhídrico y las soluciones cáusticas concentradas.

La construcción de este equipo está en tal forma diseñada, que los materiales corrosivos no están en contacto nada más que con el vidrio, y su costo de mantenimiento es reducido.

Son ligeros, de fácil manejo e instalación, sus piezas son fácilmente reemplazables.

Se puede pensar que el coeficiente total de transmisión de calor, presente un pequeño problema debido a la baja conductividad térmica del vidrio, pero tomando en cuenta que, el coeficiente total está afectado también por la resistencia al paso del calor que presentan las películas estacionarias de los --- fluídos y el depósito de materiales precipitados que se van -- adhiriendo al tubo, el valor total resulta ser económico y --- aceptable.

Licuefacción de Amoníaco. Sistema de Enfriamiento.

Para licuificar amonio se modificó un esquema tomado de una referencia bibliográfica⁽¹⁾ y se diseñó un serpentín con capacidad de licuefacción máxima de 200 g/min, una presión - de operación ligeramente superior a la presión atmosférica - y una temperatura de -33.5 °C.

El serpentín (originalmente de vidrio pyrex) de acero - inoxidable provisto de un recipiente del mismo material para el sistema de enfriamiento, en este caso aire líquido.

Características de Operación.

$f_1 = 30 \text{ g/min}$ donde $f =$ gasto de amoniaco gas.

$f_2 = 100 \text{ g/min}$

$f_3 = 200 \text{ g/min}$

$\rho = 0.618 \text{ g/c.c.}$

$\mu = 0.15 \text{ Cp}$

Gasto Volumétrico

Si $f_1 = 50 \text{ g/min}$

$$G_v = \frac{50 \text{ g/min}}{0.618 \text{ g/c.c.}} = 8.1 \text{ c.c./min}$$

para $f_2 = 100 \text{ g/min}$; $G_v = 161.812 \text{ c.c./min.}$

$f_3 = 200 \text{ g/min}$; $G_v = 323.62 \text{ c.c./min}$

Balance de Calor.

Se toma como base $f_2 = 100 \text{ g/min.}$

Calor Transferido Sobrecalentado (q_{dl})

$$q_{dl} = f_2 \cdot C_p \text{ NH}_3 \text{ (g)} (T_1 - T_2)$$

$$q_{dl} = 100 \frac{\text{g}}{\text{min}} \times 0.5 \frac{\text{cal}}{\text{g } ^\circ\text{C}} (20^\circ\text{C} + 33.5^\circ\text{C})$$

$$q_{dl} = 2665 \frac{\text{cal}}{\text{min}}$$

Calor Transferido Condensado (q_{cl})

$$q_{cl} = f_2 \times \lambda_{\text{NH}_3}$$

$$q_{cl} = 100 \frac{\text{g}}{\text{min}} \times 328.72 \frac{\text{cal}}{\text{g}}$$

$$q_{cl} = 32,829$$

Calor Transferido Subenfriado (q_{sl})

$$q_{sl} = f_2 \times C_p \text{ NH}_3 (T_2 - T_3)$$

$$q_{sl} = 100 \frac{\text{g}}{\text{min}} \times 1.05 \frac{\text{cal}}{\text{g } ^\circ\text{C}} (-33.5 + 78)^\circ\text{C}$$

$$q_{sl} = 4675 \text{ cal/min}$$

Calor total transferido

$$Q = q_{dl} + q_{cl} + q_{sl}$$

$$Q = 2665 + 32,828 + 4675$$

$$Q = 40,176 \text{ cal/min}$$

Características de equipo para regular el flujo de amonio gas.

EQUIPO	MATERIAL DE CONSTRUCCION	INTERVALO DE OPERACION
Manómetro (1)	Cuerpo interno - de Acero Inoxidable, Carátula de baquel <u>i</u> ta.	0 - 21 kg/cm ²
Válvula - Regulador- a de Presión	Cuerpo externo de - fierro y cuerpo - interno de Acero - Inoxidable	entrada 17.5 kg/cm ² salida 0.9 a 2 kg/cm ²
Manómetro (2)	Cuerpo interno de - Acero Inoxidable y carátula de fenol.	0 - 2 kg/cm ²
Válvula - reguladora de flujo.	Totalmente de acero Inoxidable. Tipo Agu <u>j</u> a.	1/2 in.
Medidor de flujo	Acero Inoxidable - con carátula de lu- cita	0 - 227 $\frac{g}{min}$

NOTA: El material cumple con las especificaciones de propiedades de corrosión, intervalos de operación, precisión de flujos y especificidad para amoniaco.

Sistema de Enfriamiento.

El sistema de enfriamiento global se lleva a cabo enfriando y licuificando el amonio gas, por medio de aire líquido, y para llevar un control más preciso en la temperatura de la solución sodio amoniaco líquido, usamos una mezcla frigorífica de acetona-hielo seco en una proporción de aproximadamente 1 a 3 ; cabe mencionar que el hielo seco se obtiene en el propio laboratorio por medio de un tanque de CO_2 gaseoso y una trampa de expansión convenientemente instalada.

Balance total del sistema de enfriamiento.

Gasto en masa de aire líquido

$$G_{m_1} = Q/\lambda_{\text{aire}(l)}$$

$$\text{si } f_2 = 100 \text{ g/min}$$

$$G_{m_{1-1}} = \frac{40176 \text{ cal/min}}{49 \text{ cal/g}}$$

$$\therefore G_{m_{1-1}} = 8199/\text{min} \quad \therefore V = \frac{819 \text{ g/min}}{0.8782 \text{ g/cc.}} = 932.58 \text{ c.c.}$$

Cantidad total de aire líquido.

$$G_{m_T} = (G_{m_{1-1}}) (T_t)$$

donde T_t = tiempo total

$$G_{m_T} = 819 \frac{\text{g}}{\text{min}} \times 30 \text{ min} = 24,640 \text{ g}$$

$$G_{mT} = 24,640 \text{ g.}$$

5 Intercambiador Iónico.

Este recipiente con capacidad para 2000 c.c. de solución Na-NH₃ liq. es un matraz de bola de vidrio pyrex que consiste de tres bocas, y su selección se hizo en función de circular el amoniaco a través de la boca central, determinar la temperatura y ventear a la atmósfera por los ramales laterales.

Características de Operación.

Datos de Solubilidad

Soluto	Temperatura (°C)	Solubilidad
Na	22	6.14 moles NH ₃ /23 g. Na
	0	5.87 moles NH ₃ /23 g. Na
	- 33.5	5.37 moles NH ₃ /23 g. Na
	- 50	19.2 g Na/100 c.c. sol.

Base de cálculo: 400 g. de Na.

Volumen que ocupa el sodio

$$V_{Na} = \frac{400 \text{ g}}{0.9725 \text{ g/c.c.}} = 411.31 \text{ c.c.}$$

Volumen del Intercambiador Iónico

$$V_i = 2000 \text{ c.c.}$$

Balance en masa del soluto

$$\frac{d M_{Na}}{dt} = - f_x \quad (1)$$

donde x = porcentaje de sodio en la corriente de salida.
 f = flujo másico del amonio en g/min.

Lo anterior bajo la suposición de que la dilución proce
 de con la suficiente rapidez como para saturar el amoniaco -
 en el recipiente.

Integrando la ec. (1)

$$M_{Na} = M_{Na}^0 - f x t \quad (2)$$

donde M_{Na}^0 = cantidad de sodio en el tiempo $t = 0$

La ecuación anterior es válida únicamente mientras exis
 te sodio sólido; y en el momento en el que todo el sodio se
 disuelve

$$V \frac{dC}{dt} = - \frac{f C}{\rho_{NH_3}} \quad (3)$$

donde V = volumen del recipiente intercambiador

ρ_{NH_3} = densidad del amoniaco líquido

C = concentración de sodio en masa de la ec. (3)

se obtiene que

$$C = C_0 \exp \frac{- f t}{\rho_{NH_3} V} \quad (4)$$

donde C_0 = concentración inicial.

multiplicando ambos miembros de la ecuación por el volumen - del recipiente se obtiene la ecuación en términos de masa.

$$M_{Na} = M_{Na}^f \exp - \frac{ft}{NH_3 V} \quad (5)$$

siendo $M_{Na}^f = V C_0$

Que es la masa límite entre las ecuaciones para sodio sólido y sodio líquido.

$$\text{masa de Na} = 2000 \text{ c.c.} \times 0.618 \frac{\text{g}}{\text{c.c.}} = 1236 \text{ g}$$

Sabemos que la máxima solubilidad del Sodio en amoníaco es el 20% en peso; por lo tanto la máxima cantidad de sodio disuelto en amoníaco es 247.20 g. que corresponde a la masa final M_{Na}^f .

De la ecuación (2) se obtiene que

$$ft_1 = M_{Na}^0 - \frac{M_{Na}^f}{x} \quad (2')$$

De la ecuación (5)

$$ft_2 = - V \rho_{NH_3} \ln M_{Na} / M_{Na}^f \quad (5')$$

Sustituyendo valores en (2') se obtiene

$$ft_1 = \frac{400 - 247.20}{0.2} = 76.40 \text{ g}$$

para un tiempo t de dilución.

D A T O S

- $\rho_{Na} = 0.9725$ densidad del Sodio a 20 °C
 $\rho_{NH_3} = 0.618 \text{ g/c.c.}$ densidad del amoniaco a 20 °C
 $V_r = 2000 \text{ c.c}$ volumen del recipiente Intercambiador
 Gasto de Amoniaco.
 $f_1 = 100 \text{ g/min}$
 $f_2 = 50 \text{ g/min}$
 $f_3 = 200 \text{ g/min}$
 $\lambda_{NH_3} = 328.92 \text{ cal/g}$
 $\lambda_{\text{aire}}(l) = 49 \text{ cal/g}$
 $C_p \text{ NH}_3(g) = 0.5 \frac{\text{cal}}{\text{g}^\circ\text{C}}$ (rango de 20 a - 33.5 °C)
 $C_p \text{ NH}_3(l) = 1.05 \frac{\text{cal}}{\text{g}^\circ\text{C}}$ (rango de - 33.5 a - 78 °C)
 $T_1 = 20^\circ\text{C}$ temp. inicial del $\text{NH}_3(g)$
 $T_2 = -33.5^\circ\text{C}$ temp. condensación $\text{NH}_3(l)$
 $T_3 = -78^\circ\text{C}$ temp. subenfriado del NH_3

NOMENCLATURA

- $\lambda \left(\frac{\text{cal}}{\text{g}} \right) =$ calor latente de Vaporización.
 $q_d \left(\frac{\text{cal}}{\text{min}} \right) =$ calor transferido de sobrecalentamiento.
 $q_c \left(\frac{\text{cal}}{\text{min}} \right) =$ calor transferido de condensación.
 $q_s \left(\frac{\text{cal}}{\text{min}} \right) =$ calor transferido subenfriado
 $Q \left(\frac{\text{cal}}{\text{min}} \right) =$ calor total transferido
 $C_p \text{ (cal/g } ^\circ\text{C)} =$ calor específico



QUIMICA

f (g/min) = gasto en masa de amoniaco

G_m (g/min) = gasto en masa de aire liq.

T ($^{\circ}C$) = temperatura

t (min) = tiempo de dilución.

V_r (c.c.) = volumen recipiente intercambiador.

R E F E R E N C I A S :

- 1.- Reviews on Metal - NH_3 Solutions.
G. Lepoutre and M. J. Sienko
- 2.- T.P. Das, Advan. Chem. Phys. 4. 303 (1962)
W. L. Jolly, Progr. Inorg Chem. 1, 235 (1959)
- 3.- C. A. Kraus, J. Am. Chem. Soc. 29, 1557 (1967)
- 3.- O. Ruffond J. Zedner, Chem. Ber. 4' 1948 (1908).
- 4.- C. A. Kraus; J. Am. Chem. Soc. 30, 1197 (1908).
- 5.- Kraus and Lucasse, J. Am. Chem. Soc. 44, 1941 (1922)
- 7.- M. J. Sienko "Metal- NH_3 Solutions" pg. 23-40
- 8.- Schettler and Patterson J. Phys. Chem. 68, 2865, 2870
(1964). *ibid.* 71, 3535, 3540 (1968)
ibid. 71, 3797 (1967).
- 9.- S. R. Gunn, Anal. Chem. 34, 1292 (1962)
- 10.- M. H. Cohen and Thompson, Advan. Phys. 17, 857 (1968).
- 11.- The Journal of Chemical Physics. Vol. 53, No. 2 Julio -
1970 Am. Institute of Physics.

CAPITULO VI

DESARROLLO EXPERIMENTAL

6.1 Análisis de Sodio Comercial.

El análisis de sodio comercial tiene por objeto comprobar las especificaciones de impurezas que reporta el proveedor de Sodio. El procedimiento de análisis consiste esencialmente en la preparación de testigos y compararlos cuantitativa y cualitativamente con las especificaciones que reporta el Comité de reactivos analíticos de la American Chemical Society.

Preparación de Muestra.

Se disuelven pequeñas cantidades conocidas en peso de sodio en agua, adicionando hielo paulatinamente, usando un agitador magnético hasta obtener una completa dilución; la solución se afora a un volumen conocido; el procedimiento se lleva a cabo en una caja de guantes y en atmósfera de Argón; se toman diferentes alícuotas de esta solución y se comparan por colorimetría y turbidimetría con los testigos para cada elemento.

Se concluyen los resultados del análisis experimental en el siguiente cuadro:

MUESTRA (g)	IMPUREZA	TESTIGO (ppm)	ESPECIFICACIONES (ppm)	OBSERVACIONES
1	Fe	Alambre de Fe 10	no más de 10	no se excede la coloración roja
0.5	Cl	Cloruro de So_ dio 20	no más de 20	no excede la turbidez nor mal en la so_ lución
1	N	cloruro de Amo- nio 20	límite 30	no se forma coloración alguna ni - turbidez.
4	PO ₄	bifosfato de Pota_ sio 20	no más de 5	no se excede la colora_ ción azul.
5	SO ₄	sulfato - de Bario	límite 20	no ocurre - ninguna pre- cipitación

Los resultados anteriores indican que las especifica-
ciones que se reportan de sodio comercial son correctas.

6.2 Purificación y Colección de Impurezas.

En el capítulo 5 inciso 2 se describe detalladamente el
proceso que se sigue hasta la separación de impurezas.

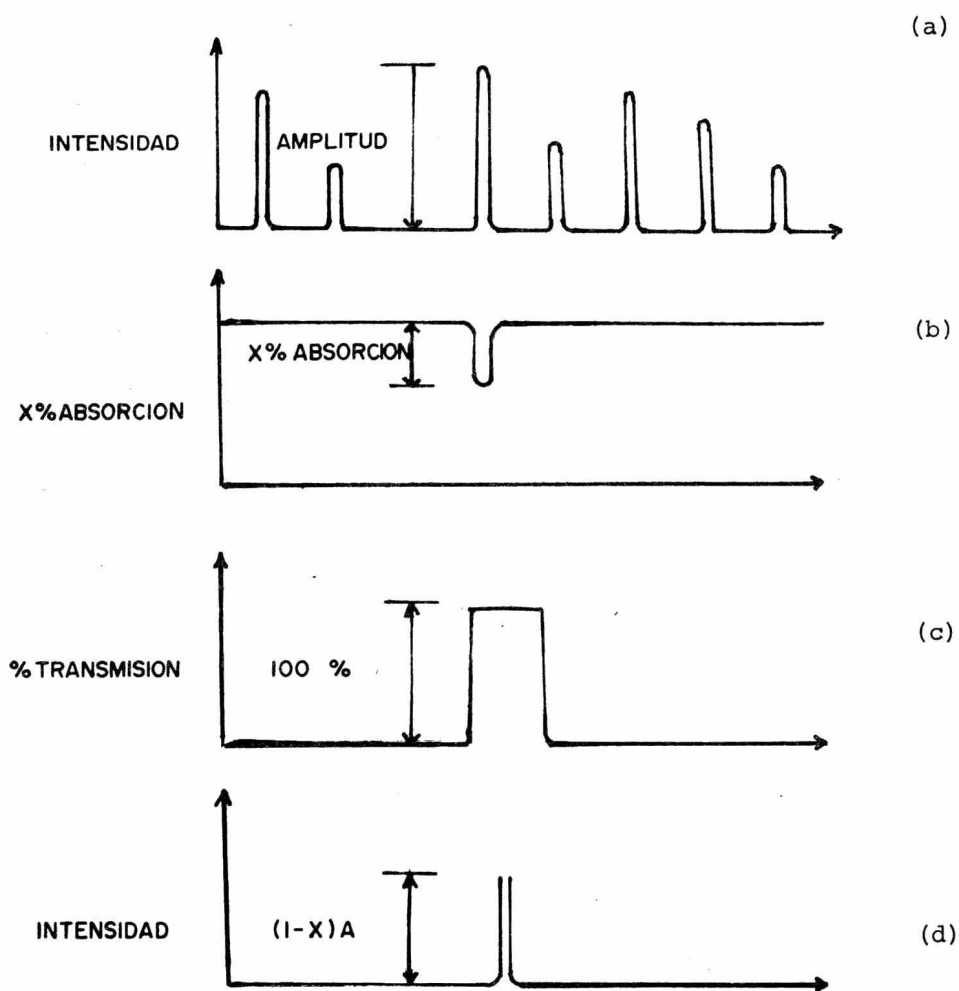
En el cuadro 6.1 se especifican las variables de
operación del sistema en repetidas extracciones de estas im-
purezas; pruebas que se realizaron en el laboratorio.

6.5 ANALISIS DE IMPUREZAS

Sin duda alguna la espectrometría por absorción atómica es una de las técnicas de análisis más desarrolladas en los últimos años debido a una serie de ventajas que presenta entre ellas están: su facilidad de manejo, su exactitud y su notable sensibilidad.

Por medio de esta técnica se puede cuantificar la concentración de elementos metálicos en cualquier material que pueda ser disuelto. En el análisis por absorción atómica, la muestra ya disuelta se calienta a una temperatura muy alta, comúnmente con el auxilio de una flama; ésta rompe las ligaduras químicas entre las moléculas, logrando que los átomos "floten" libres en el área de muestreo, y puedan absorber radiación visible o ultravioleta. El ancho de la banda en el cual cada elemento se puede absorber es muy angosto y diferente para cada elemento.

Para tener una idea más intuitiva del proceso que tiene lugar en la absorción atómica consideremos la figura 1. En el inciso (A) aparece el espectro de emisión de una lámpara de cátodo hueco; en el inciso (B) se ve que la muestra absorbe una cantidad X, que corresponde a la concentración del elemento que interesa, de tal forma que la línea característica del elemento se reduce después de haber atravesado la flama, mientras que las otras líneas no se afectan. Con el objeto de eliminar la radiación que no se desee, se pasa el



(Fig. 1)

haz a través de un monocromador para que solo pase la línea de interés, y no las otras, como se muestra en el inciso (C). En el inciso (D) se muestra la línea característica disminuida, cuya intensidad será medida con un fotodetector.

Las tres principales componentes de un equipo de absorción atómica son las siguientes:

Flama o dispositivo para producir vapor atómico.

La lámpara espectral o fuente de radiación que emite el espectro del elemento.

Equipo para aislar y detectar la línea característica - elegida.

Para la producción de vapor atómico se han de utilizar mecheros y atomizadores que cumplan los siguientes requisitos:

A) Estabilidad.- Para una concentración dada la absorción debe permanecer constante.

B) Sensibilidad.- Debe proporcionar una absorción considerable para una concentración dada.

C) Silencioso.- El mechero debe permanecer inmóvil y carecer de exceso de ruido para evitar variaciones de registro.

D) Libre de Memoria.- El contenido de una muestra no debe afectar el resultado del siguiente.

E) Libre de Fondo.- Debe existir muy poca o ninguna absorción procedente de la propia flama o de las soluciones en blanco que estén exentas del elemento a analizar.

F) Versatilidad.- Con un mismo mechero deben poder manejar

jarse gran número de elementos y tipos de muestras.

G) Rapidez de Respuesta.- Existen otras condiciones secundarias como son: facilidad de limpieza, de ajuste y resistencia a la corrosión.

Por lo que respecta a la lámpara espectral, ésta deberá emitir una radiación característica del elemento a analizar, estable y suficientemente intensa que haga posible la medida con gran precisión, así como una anchura de línea pequeña. -- En principio, se pueden eliminar varias de las fuentes de radiación comunes que nos satisfacen estos requisitos, como el arco, la chispa y la flama normales en espectrografia.

Las normas más útiles que se apegan a las condiciones mencionadas anteriormente son las lámparas de cátodo hueco, - que consisten en un cilindro hueco hecho del material del - elemento a determinar, lleno de un gas noble a baja presión, que se excita a un potencial superior a los 400 volts con - una intensidad de 5 a 100 Miliamperes.

El espectro de la descarga es característico del material del cátodo y del gas portador. Al paso de la corriente los átomos del metal se evaporan del cátodo pasando al área del cilindro hueco, y al sufrir colisiones con los iones del gas noble (normalmente Argón o Neón) se excitan y emiten sus radiaciones características.

En la tercera componente principal de un equipo de ab-sorción atómica, se deberá aislar y medir la línea caracte-rística elegida del espectro del elemento que se está anali-

zando. Para seleccionar sus longitudes de Onda requeridas es necesario disponer de un buen monocromador. La condición que se le exige es que sea capaz de separar la línea característica elegida de todas las demás que emite la fuente.

Cuanto mayor sea la dispersión del monocromador, mayor será la anchura de la rendija utilizada, pasando más luz al monocromador, lo que se traduce en una mejoría de la precisión y del límite de detección.

Por último, se deberá medir la intensidad de la radiación absorbida, para este objeto lo más conveniente es utilizar tubos fotomultiplicadores, la gran sensibilidad de estos tubos permite trabajar con intensidades de corrientes bajas en cátodos huecos, factor que mejora esta vía de análisis.

Para el análisis experimental se preparan soluciones estándar que contengan una concentración conocida del metal a determinar, en el mismo solvente utilizado para las muestras. Las soluciones patrón deberán comprender el intervalo donde se espera encontrar la concentración de las muestras.

Ya introducidas las muestras al aparato, las lecturas en % de absorbencia deberán promediarse y convertirse a absorbencia, usando las tablas correspondientes.

Bibliografía: Manual para determinación de elementos por Absorción Atómica.

Tesis: Difusión y Segregación de Impurezas Divalentes en Monocristales de Cloruro de Sodio.

(H. Domínguez Alvarez)

Información verbal (Análisis Químicos INEN)

Se presenta un método analítico por absorción atómica - en la determinación de las impurezas Fe, Ni, Mg y Mn en una muestra de 1 gr. de sodio con un nivel de precisión del orden de $95 \pm 10 \%$.

Con este objeto se preparan soluciones estándar para cada elemento, en un intervalo de concentración de 0 a 10 ppm en HCl 0.2N y se grafican las curvas de calibración (concentración en ppm vs. % de absorción). Las impurezas que se separan de la solución sodio-amoniaco líquido, se tratan con una solución de agua regia, se secan y se transfieren a una solución de HCl 0.2N y se determina la concentración de cada elemento por medio del espectrofotómetro de absorción atómica de acuerdo con las siguientes condiciones de operación de este aparato.

ELEMENTO	LONGITUD DE ONDA (mμ)	COMBUSTIBLE AIRE	ESCALA	ABERTURA ESPECTRAL (mm)	CORRIENTE DE LAMPARA - (mA)
Fe	248.3	10/9	10	2	40
Ni	232.0	9/9	10	2	20
Mg	257.9	9/9	10	2	20
Mn	279.8	9/9	5	2	15

Cuadro 6.1

Experimento No	MANOMETRO 1 (kg/cm ²)	MANOMETRO 2 (atm)	gasto en masa de Amonio gas (g/min)	Volumen de Solución Na-NH ₃ - liq. (c.c)	Tiempo de Prueba (min)
1	65	0.91	42	100	45
2	55	0.9	42	200	37
3	70	0.9	45	500	25
4	70	0.9	42	700	29
5	55	0.5	45	40	30
6	60	0.5	90	50	37
7	78	0.5	55	100	35
8	75	0.5	60	110	30
9	76	0.5	55	100	24
10	55	0.5	58	90	16

6.4 RESULTADOS.

DETERMINACION DE FIERRO

CONC. SOLUCION ST (ppm)	INTERVALO DE CONFIDENCIA % A (10)	IMPUREZA % A (10)				
		P. I	P. II	P. III	P. IV	P. V
0.20	16 ± 1.6	16.1	17.1	17.0	16.4	-
0.40	27.1 ± 1.6	29.0	-	28.0	27.5	-
0.60	28.2 ± 1.6	38.6	37.2	-	39.0	37.5
0.80	49.3 ± 1.7	51.2	-	51.5	50.0	-
1.0	60.5 ± 1.8	61.2	59.8	59.7	60.1	59.8

NOTA: % A = por ciento de absorción.

P = Prueba.

DETERMINACION DE NIQUEL

CONC. SOLUCION ST (ppm)	INTERVALO DE CONFIDENCIA % A (10)	IMPUREZA % A (10)			
		P. I	P. II	P. III	P. IV
0.20	19.8 $\pm$ 1.2	19.7	19.7	19.7	19.7
0.40	34.4 $\pm$ 1.2	24.2	24.2	-	-
0.60	47.0 $\pm$ 1.3	46.5	46.5	46.5	46.5
0.80	60.0 $\pm$ 1.4	60.4	-	60.4	-
1.0	74.2 $\pm$ 1.5	74.3	74.3	74.3	74.3

DETERMINACION DE MAGNESIO

CONC. SOLUCION ST. (ppm)	INTERVALO DE CONFIDENCIA % A (10)	IMPUREZA % a (10)			
		P. I	P. II	P. III	P. IV
0.20	19.9 $\pm$ 2.0	20.4	20.2	20.3	20.4
0.40	39.3 $\pm$ 2.0	40.0	-	39.5	-
0.60	58.6 $\pm$ 2.1	60.1	59.0	60.1	60.6
0.80	18.0 $\pm$ 2.2	-	-	80.6	-
1.0	97.3 $\pm$ 2.5	95.4	100.0	100.0	100.0

DETERMINACION DE MANGANESO

CONC. SOLUCION ST. (ppm)	INTERVALO DE CONFIDENCIA % A (5)	IMPUREZA % A (5)			
		P. I	P. II	P. III	P. IV
0.20	12.5 $\pm$ 1.1	12.8	12.9	13.1	-
0.40	24.4 $\pm$ 1.1	24.4	25.1	-	-
0.60	36.2 $\pm$ 1.1	36.3	38.3	38.0	38.8
0.80	48.1 $\pm$ 1.2	50.2	48.3	48.7	-
1.0	59.9 $\pm$ 1.2	62.7	62.7	62.8	62.7

DETERMINACION DE OXIGENO EN SODIO

Soluciones y Reactivos necesarios:

Solución de H_2SO_4 0.002N

Solución de NaOH 0.002N

Rojo de metilo

fenolftaleína

Estearato de Potasio.

Determinación del blanco por titulación

Antes de titular los residuos se determina el blanco de la siguiente manera: a 100 ml de agua deionizada se le agregan 1 ml de NaOH 0.002N y dos gotas del indicador rojo de metilo hasta el punto de vire de una coloración roja a una amarilla, y se titula con H_2SO_4 0.002N.

Para determinar los residuos en forma de óxidos de sodio se sigue el proceso inverso del método anterior y se usa fenolftaleína como indicador.

$$N_{\text{NaOH}} = \frac{\text{g de KHC}_4\text{H}_4\text{O}_4 \text{ en alícuota de 25 ml.}}{(\text{ml de NaOH} - \text{blanco}) \times 0.2042}$$

$$= \frac{0.0100}{(24.40 - 0.04) 0.2042} = 0.002027\text{N}$$

$$N_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{(\text{ml. NaOH}) (N \text{ NaOH})}{\text{ml. H}_2\text{SO}_4}$$

$$= \frac{25.10 \text{ ml} \times 0.002027\text{N}}{25 \text{ ml}} = 0.002035 \text{ N}$$

N = normalidad

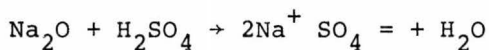
$$\text{Oxígeno(ppm)} = \frac{(\text{ml}_T - \text{ml}_B) (\text{N H}_2\text{SO}_4) \quad 0.008 \times 10^6}{\text{g de Sodio}}$$

donde:

ml_T = volumen requerido del titulante para residuos -
(8.1, 6.9, 5.6) ml

ml_B = volumen requerido del titulante para el blanco -
(0.04 ml).

Los residuos se consideran como monóxido de sodio, por lo tanto la concentración de oxígeno se calcula usando un peso miliequivalente de 0.0080 g. de acuerdo a la siguiente reacción:



Resultados

Prueba I - ppm Oxígeno = 130

Prueba II - ppm Oxígeno = 110

Prueba III - ppm oxígeno = 89

C A P I T U L O VII

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Los resultados de la aplicación de las técnicas de análisis en el método de dilución de Sodio en Amoníaco líquido , indican que aproximadamente el 90% de la materia que se utiliza se puede recuperar sin perder sus propiedades Físicas y -- Químicas.

Este método constituye un proceso criogénico y es relativamente menos complicado y más accesible que los métodos de análisis por destilación al vacío y por amalgamación con Mercurio.

Las desventajas más relevantes que presenta el método - en el aspecto analítico son : El potencial químico de reducción de las especies de óxidos y la imposibilidad de examinar los gases que se desprenden en el proceso

El método de dilución de Sodio en amoniaco líquido no es realmente un proceso de purificación del metal, por no ser continuo; pero sí constituye un buen método de análisis en la determinación cualitativa y cuantitativa de impurezas de Sodio.

El método de separación de impurezas por dilución de Sodio en amoniaco líquido no es específico para Oxígeno, que es la impureza más importante en circuitos de Sodio experimentales y de Reactores, y esta impureza se detecta en niveles hasta de 10 ppm como se puede observar en los resultados.

A P E N D I C E S

PROPIEDADES QUIMICAS Y FISICAS DEL SODIO.

Generalidades.

La química de los elementos que integran el grupo (I) de la tabla periódica es relativamente sencilla, se basa en su muy baja electronegatividad; de aquí se deduce que su actividad química aumenta conforme se incrementa su número atómico.

Los elementos de este grupo son:

Litio	$z = 3$	$z = \text{No. atómico.}$
Sodio	$z = 11$	
Potasio	$z = 19$	
Rubidio	$z = 37$	
Cesio	$z = 55$	
Francio	$z = 87$	

Propiedades Metálicas.- El término metal se aplica a toda sustancia con brillo de plata que conduce bien el calor y la electricidad; algunos metales entre ellos los alcalinos, -son relativamente blandos, maleables y dúctiles.

Conductividad.- Los elementos alcalinos cristalizan en un retículo cúbico centrado interiormente, cuyos n dos están ocupados por cationes de carga +1. Los electrones de valen-cia (uno por átomo) forman un océano de cargas negativas que penetran todo el retículo. Puesto que no ocupan posiciones -fijas es claro que pueden vagar a través del metal, determinando así su elevada conductividad eléctrica, que como se ha puesto de manifiesto anteriormente, va acompañada por una -gran conductividad térmica.

Brillo.- El intenso brillo se explica por la gran movilidad de los electrones en el seno del retículo metálico; cuando un haz luminoso incide sobre la superficie de un metal, los campos eléctricos asociados a las ondas luminosas provocan fuertes oscilaciones en los electrones superficiales, hecho que se produce fácilmente por no estar los electrones de valencia ligados a átomos determinados. Lo excepcional es que los metales muestran una elevada reflectividad para la luz bajo cualquier ángulo.

Propiedades Mecánicas.- La escasa dureza, así como la maleabilidad y ductilidad, se explican por la naturaleza de las fuerzas que mantienen unido el retículo. En el Sodio la principal fuerza que realiza esta labor es la atracción entre los cationes (Na^+) y la nube formada por los electrones de valencia. Dado que esta atracción es uniforme en todos los sentidos, no existirán posiciones preferentemente marcadas para los cationes (Na^+), con el resultado que es posible desplazarlos de un punto a otro del retículo.

En la tabla 1 figuran algunas propiedades de los metales alcalinos; se indica las poblaciones de electrones distribuidos, según el número cuántico principal en el átomo no perturbado; se observa que el átomo de cualquier metal alcalino posee un electrón en el nivel de mayor energía (el más externo); la energía necesaria para arrancar este electrón de valencia se le llama potencial de ionización primario y como puede verse, sus valores son relativamente bajos; esto indica cierta facilidad para separar un primer electrón,

el de valencia, de un átomo alcalino neutro. El potencial de ionización secundario, es decir, la energía precisa necesaria para arrancar un segundo electrón es superior al primario. Esto significa que si bien, es relativamente fácil formar cationes M^+ , en condiciones ordinarias, es prácticamente imposible que los metales alcalinos originen cationes M^{+2} , resultado de todo ello es que cuando los átomos de los elementos alcalinos se reúnen para dar origen a un líquido ó a un sólido se forman cationes M^+ . Los electrones de valencia están tan débilmente ligados a los átomos que nada les impide vagar por todo el retículo.

Las diferencias de las propiedades químicas de los metales alcalinos, depende grandemente de la facilidad con que ellos comparten los electrones externos; la afinidad electrónica o el potencial de ionización decrecen cuando aumenta el peso atómico.

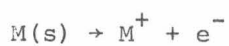
Al aumentar el tamaño del átomo disminuye la atracción del núcleo sobre el electrón de valencia.

El Litio (Li) es el menos reactivo y el Cesio (Cs) el más reactivo de los 5 metales alcalinos.

Propiedades Reductoras.- Los elementos alcalinos son los más activos de todos los metales. Cualquier agente oxidante, no importa cuán débil sea, puede ser reducido por ellos. Desde un punto de vista cuantitativo, el poder reductor se mide (al menos en disoluciones acuosas) por el potencial de oxidación.

NOTA: El potencial de oxidación mide la tendencia de una sus

tancia a actuar como agente reductor (comparada con la del hidrógeno). En los metales alcalinos el potencial de oxidación caracteriza la reacción



Símbolo Na - A5 -

P. Atómico 22.99

No. atómico II

Edo. Físico sólido

color plata

P. ebullición 880 °C

P. fusión 97.5°C

Densidad:

sólido a 0°C - 0.9721

a 20°C - 0.9710

líquido al P.f - 0.9287

a 880°C - 0.7414

Temperatura autoignición - Generalmente ocurre en el intervalo de temperaturas entre 500 y - 700 °F.

Reactividad - Altamente reactivo.

Reacciona violentamente en agua,

- hidrocarburos halogenados, CO₂ - sólido y varias sustancias químicas.

Presión de Vapor - 1 mm Hg a 432°C

Solubilidad - Reacciona violentamente con la mayoría de solventes comunes. Soluble en amoníaco líquido.

Capacidad calorífica ($\frac{\text{cal}}{^\circ\text{C at. g}}$) . C_p

en estado líquido

$$C_p = 8.95811 - 0.45788 \times 10^{-2} T + 0.2540 \times 10^{-5} T^2$$

Entalpia en estado sólido ($\frac{\text{cal}}{\text{at. g}}$)

$$\Delta H = - 9226.86 + 9.93555 T - 140265$$

$$\times 10^{-2} T^2 + 1.92943 \times 10^{-5} T^3$$

Entalpia en estado líquido $\bar{A}_6$ -

$$\Delta H = - 1915.13 + 8.95811 T - 2.284 \times 10^{-3} T^2 \\ + 8.46967 \times 10^{-7} T^3$$

Viscosidad líquida μ

de 103 °C a 686 °C

$$\log \mu = - 1.09127 + \frac{382}{t + 313}$$

Presión de Vapor 1155 a 1735 °K atm.

$$\log_{10} P = 6.67176 - \frac{5344.97}{T} - 0.613144 \log_{10} T$$

T | °K |

t | °C |

Densidad del sólido ($\frac{g}{c.c}$) de 0°C a 97.8°C

$$d = 0.9725 - 0.2011 \times 10^{-3} t - 0.15 \times 10^{-4} t^2$$

Peso específico a 20 °C

0.971

Volumen atómico

23.68 cm³/at.g

Calor de fusión

27.05 cal/g

Calor específico

0.293 cal/g

Calor de Vaporización

1.127 Kcal/.kg

Densidad de vapor a las temperaturas de:

900 °C - 0.003

1460 °C - 0.008

1800 °C - 0.040

Densidad Crítica - 0.206 $\pm$ 0.041 g/c.c.

Volumen Crítico - 0.116 $\pm$ 0.023 lt/at g

Estado sólido de 0 a 97.8°C

Estado líquido de 97.8 °C a 512 °C

TABLA I PROPIEDADES DE METALES ALCALINOS

ELEMENTO	No. Atómico	Config. electrónica	Pot. de ionización en e.V.		Radio iónico en Å (del M^+)
			1°	2°	
Litio	3	2, 1	5.39	75.6	0.68
Sodio	11	2, 8, 1	5.14	47.3	0.98
Potasio	19	2, 8, 8, 1	4.34	31.8	1.33
Rubidio	37	2, 8, 18, 8, 1	4.18	27.4	1.48
Cesio	55	2, 8, 18, 18, 8, 1	3.89	23.4	1.67
Francio	87	2, 8, 18, 32, 18, 8 1,	-	-	(1.75)

PROPIEDADES DE METALES ALCALINOS

ELEMENTO	POT. DE OXIDACION en V.	DENSIDAD g/cm ³	PUNTO FUSION °C	P. EBULLICION °C
Litio	+ 3.05	0.53	186	1336
Sodio	+ 2.71	0.97	97.5	880
Potasio	+ 2.93	0.86	62.3	760
Rubidio	+ 2.93	1.53	38.5	700
Cesio	+ 2.92	1.87	28.5	670

APENDICE

B) PROPIEDADES DEL Na COMO REFRIGERANTE.

El Sodio líquido es un agente que tiene un prometedor futuro como refrigerante para los reactores nucleares rápidos de cría. Las restricciones en el diseño de circuitos de Sodio líquido para sistemas experimentales y de refrigeración de reactores, son consecuencia de las propiedades inherentes del metal alcalino.

El Sodio líquido se ha utilizado eficazmente como refrigerante en los reactores nucleares desde las primeras etapas del desarrollo de reactores nucleares de potencia. Este ha sido el mundialmente aceptado para la refrigeración de, al menos, la próxima primera generación de reactores rápidos de cría.

El primer reactor rápido de cría enfriado por Sodio fue el EBR-I en U.S.A. en 1951, y fue el primer reactor nuclear cuyo calor generado fue convertido en energía eléctrica. Al EBR-I le siguió en 1959 el BR-5 en la URSS. Y el Reactor Dounreay en el Reino Unido. En 1963 entraron en operación en U.S.A. el EBR-II y el reactor Enrico Fermi. El siguiente reactor rápido de cría fue el Rapsodia en Francia en 1967. En 1969 el Sefor en U.S.A. y el BR60 en la URSS.

Para extraer una considerable cantidad de energía del volumen, relativamente reducido, del núcleo de un reactor de

potencia sin que se alcance en ningún punto y en ningún caso la correspondiente temperatura límite, se precisa disponer de un medio de refrigeración adecuado.

La utilización del Sodio líquido como refrigerante para los reactores rápidos se justifica por dos propiedades del Sodio, las cuales son de vital importancia para este tipo de reactores. El Sodio no causa problemas en el proceso de cría en el corazón del reactor a la vez que posee un alto coeficiente de transferencia de calor a velocidades de flujo comparativamente bajas. Su alta densidad de flujo calorífico es un prerrequisito de los reactores rápidos por razones económicas.

Además de estas propiedades ventajosas del Sodio líquido hay que enfrentar una importante desventaja del mismo, que es su fuerte reactividad con el oxígeno, por lo que hay necesidad de mantenerlo separado permanentemente del aire, agua ó vapor. Ello hace que el conocimiento de la tecnología del Sodio líquido sea condición indispensable para el desarrollo y explotación de las futuras centrales nucleares con reactores rápidos de cría, en las cuales la energía útil es generada con la ayuda de circuitos de vapor-agua similares a las usadas en las estaciones de potencia convencionales.

En general, su alto coeficiente de transferencia de calor, su baja presión de vapor, su amplio rango líquido y su estabilidad térmica son algunas de las propiedades que hacen atractivo al sodio para utilizarlo como agente en la trans

ferencia de calor.

La característica predominante del Sodio líquido con respecto a su nueva aplicación, es decir, como refrigerante nuclear, es su muy alta conductividad térmica, la cual es más grande en aproximadamente dos órdenes de magnitud que la del agua.

Con el Sodio se puede obtener un alto coeficiente de transferencia de calor a velocidades de flujo comparativamente bajas; inclusive con pequeñas diferencias de temperatura se logran muy altos flujos de calor. Este alto coeficiente de transferencia de calor que se logra con el Sodio líquido representa una ventaja con respecto a las dimensiones de las superficies de transferencia requeridas para un flujo de calor dado.

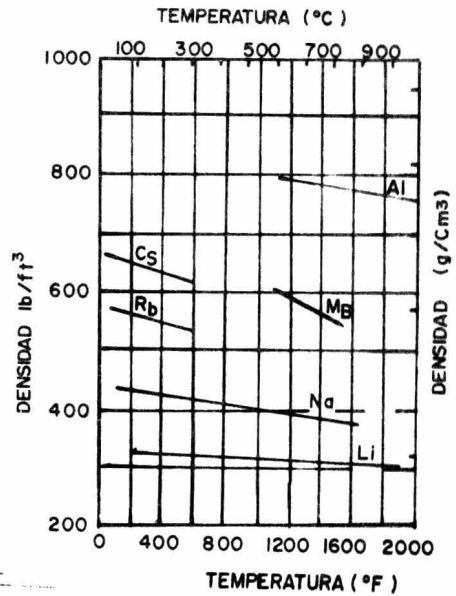
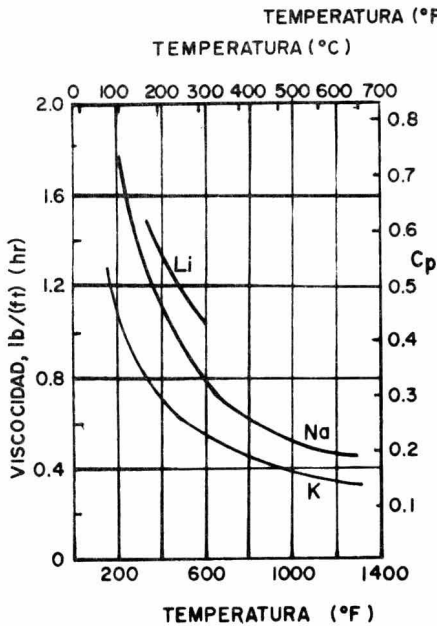
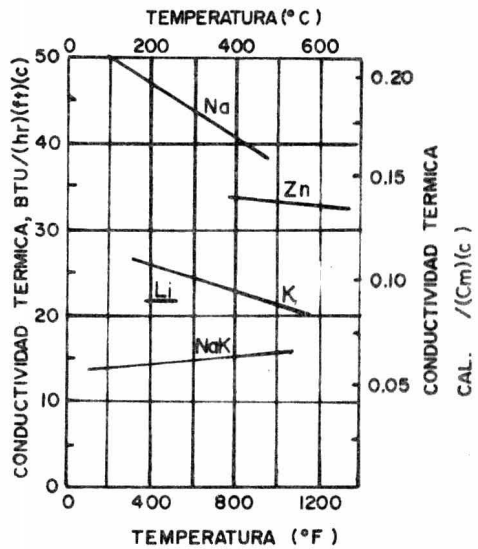
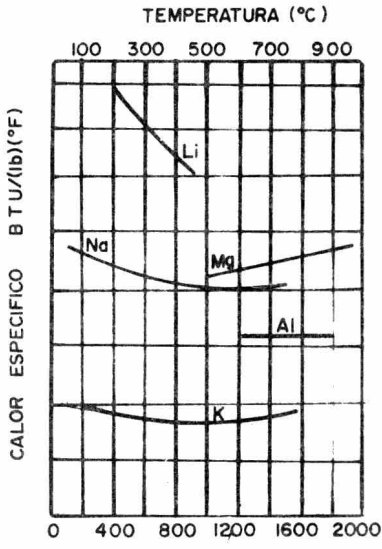
El Sodio líquido tiene bajos valores de calor y viscosidad específicos y alta conductividad térmica que dan como resultado bajos números de Prandtl (de 0.004 a 0.03). Esto indica que la difusividad normal de calor del Sodio líquido es tan alta que eclipsa la difusividad turbulenta y que las correlaciones de transferencia de calor son diferentes de aquellas de fluidos con número de Prandtl mayor.

La diferencia básica entre las relaciones para la transferencia de calor con Sodio líquido y con otros medios es que si el número de Reynolds se aproxima a cero, todavía existe una considerable transferencia de calor debido a la alta conductividad térmica del Sodio.

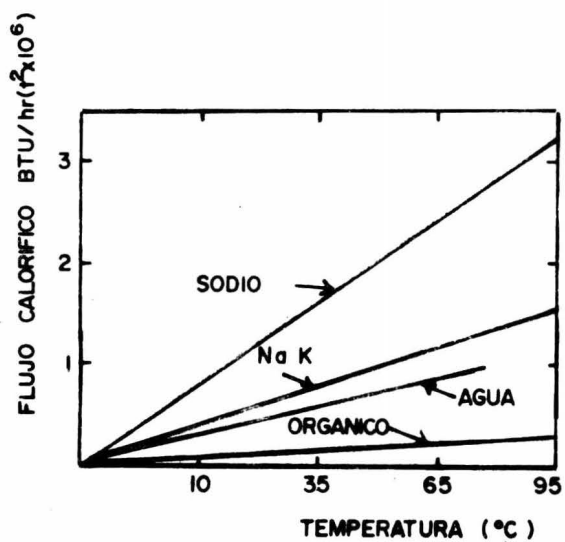
PROPIEDADES DE METALES LIQUIDOS

	PUNTO DE FUSION °C	PUNTO DE - EBULLICION °C	a 600 °C		
			RESISTIVIDAD ELECTRICA - Ohm-cm	CONDUCTIVIDAD TERMICA J/cm/s/°C	CALOR ESPECIFICO Cal/gr °C
Sodio	98	892	30	0.6	0.3
Potasio	64	775	44	0.36	0.18
Mercurio	-40	357	127.5 (300°C)	0.11 (300°C)	0.033 (300°C)
Aluminio	660	2450	20	1.0	0.26
Zinc	420	907	36.3	0.6	0.12
Plomo	327	1740	107.6	0.2	0.036
Estaño	232	2450	57.6	0.33 (300°C)	0.062
Acero	1475	2500	150 a 1200°C	0.3	0.11

Figs. 5.2 Propiedades diversas de Refrigerantes en función de la temperatura requerida.



Se observan las propiedades de algunos refrigerantes.



APENDICE

C) EFECTOS DE IMPUREZAS.

La presencia de oxígeno en cantidades apreciables, aproximadamente 100 ppm, incrementa el fenómeno de corrosión, - acelerando la penetración intergranular, que es la responsable del exceso de transferencia de masa.

Dentro de niveles bajos de oxígeno (menos de 30 ppm) no se forman superficies de óxidos en los materiales. En un intervalo de 1000 ppm, los óxidos atacan los aceros, formándose una capa de óxidos en la superficie de contacto, a una - temperatura de aproximadamente 680 C en los aceros inoxidables tipo 304 y tipo 347.

En general, es poca la diferencia de propiedades en función de la resistencia de estos materiales a la corrosión por Sodio. Estos materiales dan un servicio satisfactorio hasta una temperatura de 650 C y después de esta temperatura desarrollan una composición perturbada. Los intervalos de corrosión de aceros austeníticos, van de 0.001 a 0.7 mm/cm²/mes.- En el Sodio que contiene oxígeno sobre 150 ppm y a temperaturas de 705°C este intervalo de corrosión es equivalente a un máximo de 0.002 in/año.

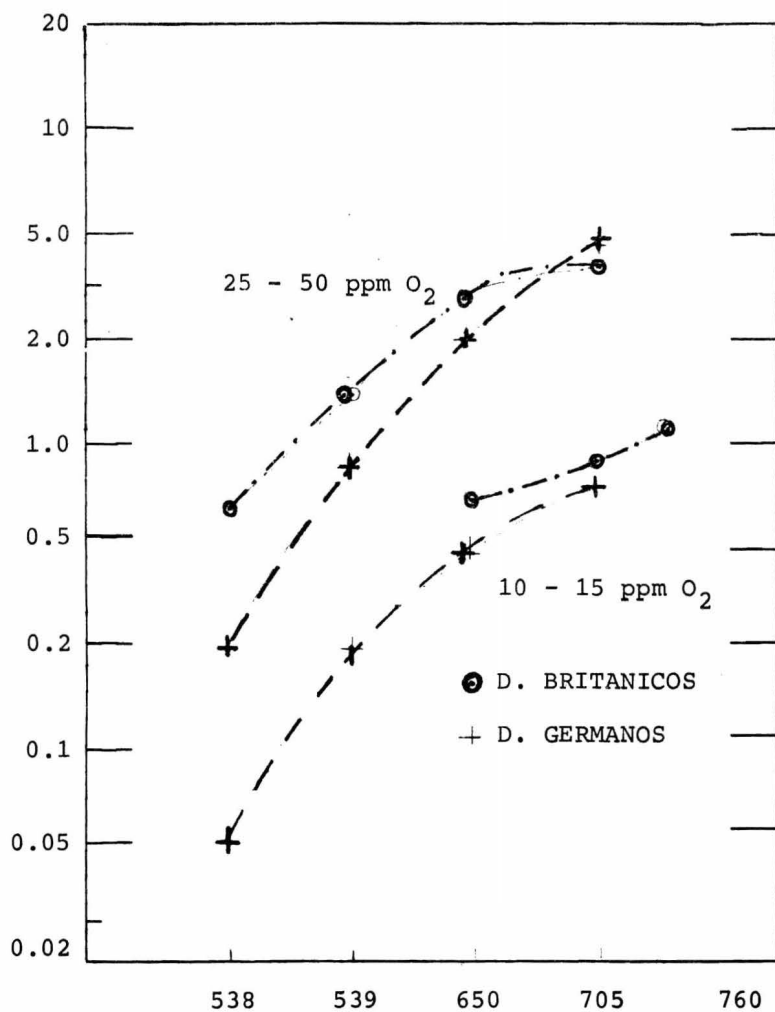
En general los aceros absorben carbón, en presencia de un alto contenido de oxígeno, en donde la superficie se encuentra expuesta a la atmósfera.

Con una concentración de 500 a 600 ppm y 4000 horas de

exposición en niveles relativamente bajos de absorción de -
carbón, el acero Inoxidable tipo 304 exhibe un desarrollo fe
rromagnético; los materiales austeníticos muestran usualmen-
te un aumento en peso, que se atribuye a la acción del oxíge
no, y a la formación de una escala, parte de la cual está -
compuesta por un complejo Sodio-Óxido metálico (Sodio ferrítii
co ó sodio Cromático).

Los aceros de composición 2 1/4 Cr - I Mo muestran el -
fenómeno de descarburización en todos los casos. Las aleacione
s Cr - Mo exhiben una pérdida en peso y absorción de oxíge
no. (En este caso la suma del oxígeno ganado y el carbón que
se pierde es insuficiente en el balance global de la pérdida
total en peso).

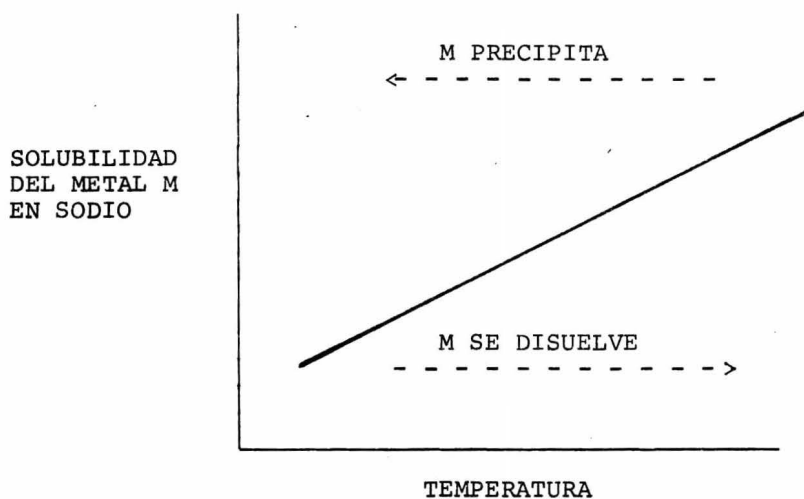
A UNA TEMPERATURA SUPERIOR A 650 °C 6 700 °C SE REFIERE A UN INTERVALO DE CORROSION DE mils/año EN UN INTERVALO DE 10 a - 15 PPM DE OXIGENO. COMPOSICION DEL ACERO 21/4 Cr - 1 Mo y - 5 Cr - 1/2 Mo.



TEMPERATURA DEL SODIO °C

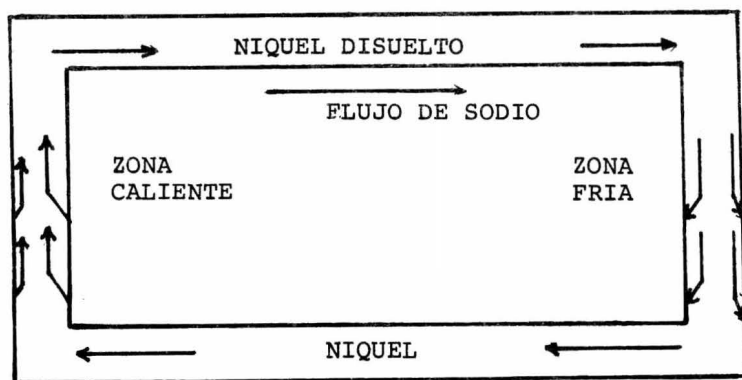
CUANDO EL SODIO SE CALIENTA, UN METAL M SE DISUELVE. ESTA SO-
LUBILIDAD AUMENTA CUANDO LA TEMPERATURA SE INCREMENTA. CUANDO
EL SODIO SE ENFRIA EL METAL DISUELTO PRECIPITA FUERA DE LA -
SOLUCION.

EFFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA SOLUBILIDAD



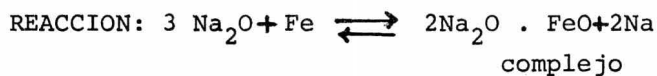
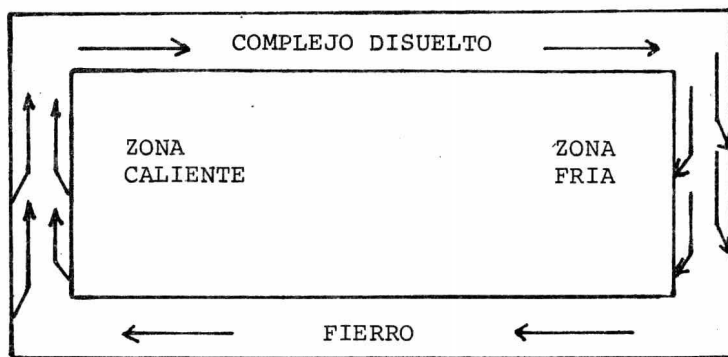
En un caso particular de corrosión de Níquel en un circuito, el Níquel se disuelve en la superficie y se disuelve en aleaciones de Fe-Cr-Ni.

El Níquel se difunde a través del Fierro y del Cromo en una zona caliente, en la parte fría se excede el límite de solubilidad y precipita, adhiriéndose el material a la pared o recirculándose. Esta puede ser una razón del porqué el intervalo de corrosión predicho, basado en límites de solubilidad sea diferente del intervalo real de corrosión que se absorbe (gradiente de solubilidad por transferencia de masa).



El fierro forma un complejo que se disuelve en la zona caliente, y corre a través de la parte fría en donde se descompone liberando fierro, el oxígeno actúa como catalizador.

TRANSFERENCIA DEL COMPLEJO $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{FeO}$



Bibliografía: P.C.S. Wu (Westinghouse ARD) and P. Chiotti
Laboratorios Ames.
Technology Course of Sodium. (Gráficas)
Symposium of Tech. Course. (Viena 1969).

RESISTENCIA DE DIFERENTES MATERIALES A LA CORROSION DEL SODIO.

MATERIAL	TEMPERATURA (C)	TIEMPO	RESISTENCIA
Al (99% en peso)	427	1 mes	pobre
Al (9.99% puro)	500	1	"
Al-bronce	427	1	"
Hierro (armaco)	500	1	excelente
Be-Cr	500	1	"
Fernicio	"	"	"
Inconel X	"	"	"
Monel	"	"	"
Níquel L	"	"	"
Ac. Inox 303	"	"	"
Ac. Inox 304	"	"	"
" " 321	"	"	"
" " 347	"	"	"
Zirconio	"	"	"
Ni 80 - Cr 20	"	"	"
Cr I Mo acero 0.5	"	"	"
carbón-Mo acero 0.5	"	"	"
AISI acero 1019	"	"	"

A P E N D I C E " D "

METODOS DE PURIFICACION USADOS EN LINEA.

En el Capítulo III se mencionan las impurezas del Sodio comercial, así como el nivel máximo permisible de cada una - de ellas en un sistema de Sodio.

Para la eliminación de estas impurezas en un circuito - de sodio se usan diferentes métodos de purificación en linea; estos métodos incluyen:

Filtración

Trampas frías

Trampas calientes

Getters solubles

Centrifugación

Se presenta un cuadro que contiene una descripción breve de cada uno de estos mecanismos.

Método de Filtrado.- Este método consiste en atrapar las impurezas como partículas que provienen del Sodio comercial, - cuando éste no cumpla con las especificaciones de pureza o - debido a un deficiente manejo del Sodio antes de entrar al - circuito.

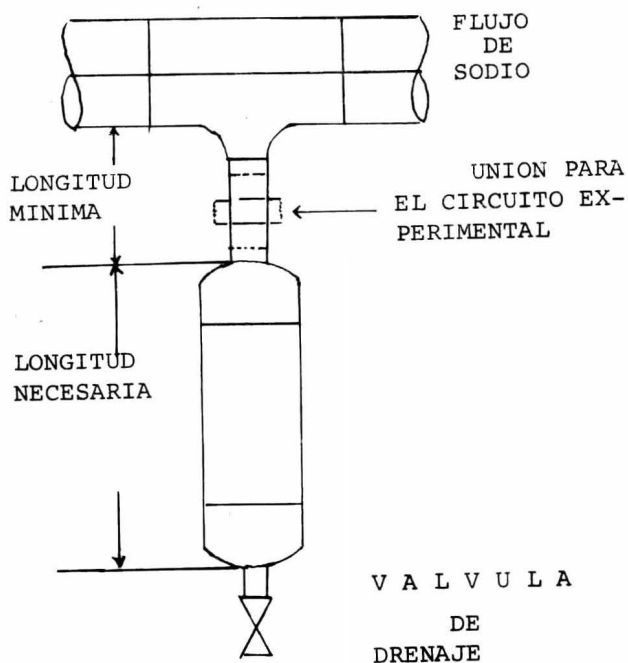
Retiene impurezas con porosidad de 5 - 10 micras.

Trampas frías.- Se considera el método de purificación más - importante; básicamente son cristalizadores o cámaras de pre
cipitación provistas de mallas de acero inoxidable en donde

las impurezas se precipitan.

El principio bajo el cual funcionan, depende de las diferencias de densidad causadas por los cambios de temperatura del Sodio que circula a través de la trampa.

Estas trampas retienen principalmente Óxidos de Sodio - y los reducen a un nivel de aproximadamente 5 ppm y operan a una temperatura cercana al punto de fusión (menos de 250 °F)



TRAMPA FRIA

Fig. 1.

Trampas Calientes.- El método de reducción de impurezas por medio de trampas calientes se aplica principalmente para la eliminación del carbón.

Se limita a los aceros inoxidables como materiales es-
tructurales y en la sección de empaque hojas metálicas delga-
das enrolladas y un getter (zirconio).

El grado de reducción de carbón por el cual se llega a
través de ellas es del orden de 30 a 5 ppm. y el oxígeno a -
un nivel de ± 1 ppm.

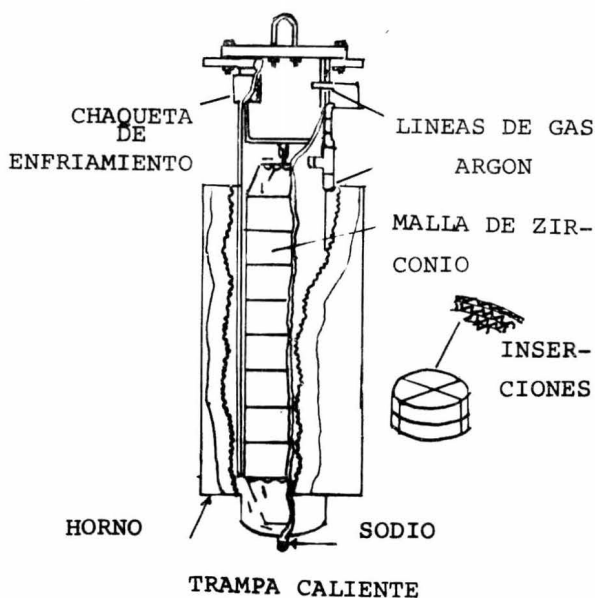


Fig. 2.

Getters Solubles.- Teóricamente, un metal activo, soluble en Sodio reacciona con el oxígeno y se colecta como óxido metálico en la trampa.

Los aditivos potenciales son: Litio, Calcio, Bario, Estroncio y algunas veces Magnesio.

Centrifugación: Por este método se separan partículas que se encuentran en suspensión. Después de un periodo de 100 hrs.- de operación del aparato, se incrementa la concentración de algunas impurezas.

Breve descripción de un circuito Purificador de Sodio.

La figura I muestra el diagrama de flujo de un circuito, con el objeto de hacer notar las cuatro secciones de interés.

- I. Recipiente principal de Sodio.
- II. Sistema de Purificación de Sodio.
- III. Sistema de gas de cubierta.
- IV. Muestreo de impurezas del Sodio.

Ya que el circuito está capacitado para trabajar en forma continua se requiere de muestreos auxiliares en el sistema; muestreo a la entrada (I) del purificador de Sodio II, colección de Impurezas (2) producto de la separación muestreo (3) a la salida del purificador, muestreo en la línea adicional (para detección de impurezas en línea) (IV), con objeto de controlar periódicamente la pureza del Sodio que se encuentra en el recipiente (I).

Muestreo (4) del gas a la salida del recipiente (I).

2.- SISTEMA DE GAS DE CUBIERTA

El mencionar este inciso, se debe a que es necesario controlar la pureza del gas inerte que se encuentra en el recipiente principal (I) de sodio.

Por otra parte se analizan las posibilidades de purificación y de análisis del gas inerte, cuando el anterior es -

usado en cajas de guantes con atmósfera controlada.

1.- Sistema de gas en el circuito de sodio (ver fig. 1).

En esencia el sistema consiste en hacer circular el gas proveniente del recipiente (I) a través de una trampa de vapor y filtros (línea A), estos aditamentos tienen por objeto separar las partículas y vapor de Na que traiga consigo el gas) y que a su vez por muestreo continuo se evalúa la pureza del mencionado gas por cromatografía de gases, de aquí el gas, que previamente ha pasado por sus filtros y por la trampa de vapor (línea B), se retorna al recipiente (I).

El límite de detección en el proceso de análisis cromatográfico es: 0.16 ppm de hidrógeno, 2.5 ppm de oxígeno, 4.0 ppm de nitrógeno, 2.0 ppm de metano y 5.5 ppm de monóxido de carbono.

2.1.- Sistemas de gas en cajas de guantes.

a) El método más usual de purificación consiste en burbujear el gas a través de una solución de Sodio+ Potasio, para obtener un producto con un grado de pureza de 0.5 ppm de oxígeno y 0.5 ppm de vapor de agua.

b) Adsorción de Gases. El método consiste en hacer circular el gas en un recipiente que contenga adsorbedores que reaccionen con el oxígeno, vapor de agua, etc., tales como zirconio ó Titanio.

c) Purificación a través de trampas que contengan Sosa.

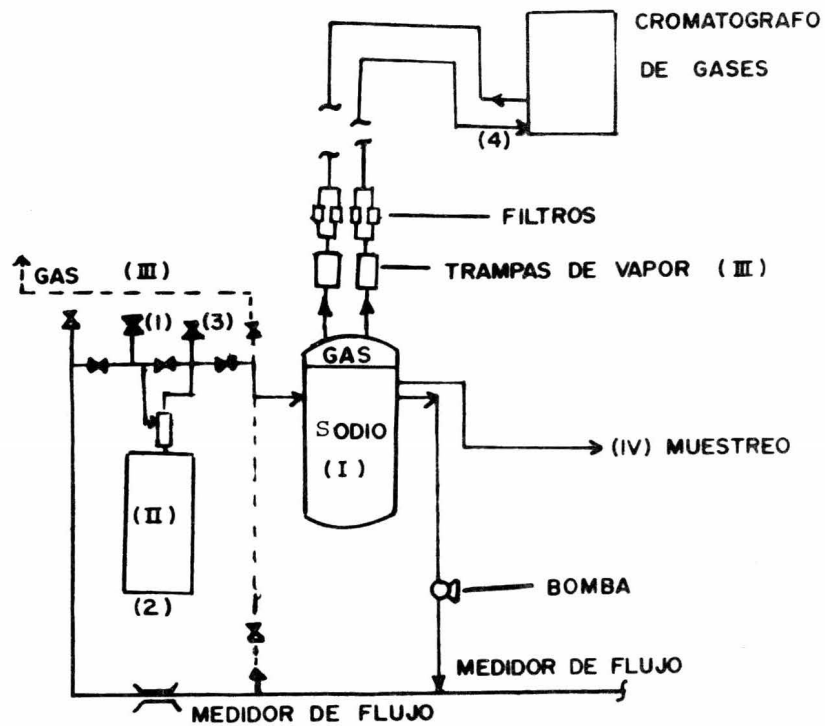


DIAGRAMA DE FLUJO DE UN CIRCUITO CERRADO DE SODIO

A P E N D I C E " E "

ACCIDENTES CON SODIO LIQUIDO MEDIDAS DE SEGURIDAD Y PROTECCION

Se menciona un breve estudio del sodio en su manejo, - tanto a nivel de laboratorio, como a nivel industrial.

Peligros de fuego.

Puede originarse fuego cuando el agua u otros productos orgánicos se ponen en contacto con el sodio. Puede originarse fuego si el sodio líquido se expone a la atmósfera a ciertos gases.

El fuego se caracteriza por unas llamas cortas y rojas, en forma de brazas y con fuerte producción de humos densos y blancos.

Los principales productos de combustión son:

Na_2O y Na_2O_2 en forma de residuos sólidos, Na_2O y NaOH en forma de aerosoles. Para cálculos de seguridad en el reactor se aceptó un valor de 25 Kg/m hr, ó 35 Kg/m hr como velocidad de combustión.

Comportamiento de una fuga de Sodio.

Puede ocasionarse una fuga por: Las propiedades mecánicas en el proceso de fabricación de los materiales constituyentes del sistema. También por fallas en las condiciones de operación, o bien por técnicas mal fundamentadas en la utilización del Sodio.

En fallasmecánicas se hace notar que deben cumplirse - las normas de diseño, e identificar las fugas por diferen- tes métodos en zonas de fatiga, tensión o compresión.

Comportamiento de una fuga de sodio en aire.

Temperatura del Sodio 300 °C

Temperatura del aire 160 °C

Caudal de fuga

Comentario

mayor de 2 g/min.	Se produce incendio
Aproximadamente 0.5 g/min.	El sodio arde a veces, for- mándose una pasta de produc- tos de oxidación que se des- prenden de la zona de fuga.
menos de 0.1 g/min;	El sodio no arde; los óxidos se adhieren a veces en la su- perficie.

Detección de fugas de Sodio.

En los sistemas y circuitos de Sodio, se recomienda el empleo de detectores, capaces de indicar en el menor tiempo posible la existencia de una fuga; la velocidad de crecimien- to de la fuga está en función de diferentes parámetros como son: Tamaño original de la fuga, material y espesor de las - paredes que lo contienen, presión y temperatura de operación,

condiciones atmosféricas, etc.

Métodos de detección:

Por conducción eléctrica, cortocircuito de conductores o electrodos. Por cambio en volumen. Aplicable solo a sistemas de pequeña capacidad, Por medio de detectores de impurezas, debidas a la penetración de aire ó agua.

Por control de presión en los gases de cubierta.

Detectores de fuegos de Sodio.

Detección visual y por olfato.

Monitores de televisión.

Fotómetros de llama.

Espectros de absorción.

Detectores de emisión y absorción.

Detectores de conductividad y Ph.

Los detectores electrónicos se clasifican en:

Detectores de ionización y Detectores de celda fotoeléctrica:

Detectores de ionización.- Estos dispositivos emplean una fuente de emisión, combinada con un circuito electrónico para medir cambios en la corriente de ionización y un circuito de alarma; sin embargo, el inconveniente que presentan, es que requieren mantenimiento y calibración, además que no distinguen los humos de los óxidos de sodio con otro tipo de humos.

Detectores de celda fotoeléctrica.- Estos detectores extraen aire de la zona a vigilar a través de una cámara iluminada y en caso de detectar los óxidos de Sodio, la luz reflejada en ellas alcanza la celda fotoeléctrica, produciendo alarma.

Situaciones y posibles accidentes de fuego.

La primer medida que se adopta es alejar el sistema de sodio del agua, ó cuando se requiera la presencia de ella, - como en el caso de generadores de vapor Sodio-Agua, se establece una atmósfera de gas inerte, ó se reduce la concentración de oxígeno a un valor de 5% en volumen máximo.

Recintos con atmósfera inerte.

Como ejemplos típicos de estas situaciones se tienen: Recintos que contienen los circuitos primarios de reactores refrigerados por Sodio.

Recintos en sistemas generadores de vapor sodio-agua.

Recintos en donde se realicen experiencias en donde las probabilidades de ruptura son elevadas.

Recinto relativamente hermético.- En ellos, puede establecerse una atmósfera normal de aire; el nivel de oxígeno máximo necesario para impedir la combustión del Sodio, depende del tipo de fuga; 4% en volumen de oxígeno si el Sodio sale pulverizado; 10% en volumen de oxígeno, si el Sodio se encuentra suspendido en la superficie.

Recinto semihermético.- Se establece en zonas en donde las necesidades de acceso y las de ventilación impiden que estos sean herméticos.

Recinto normal provisto de bandejas de recolección, en donde los fuegos pueden concentrarse, permitiendo facilidad de su extinción.

Fuegos de Sodio en puntos elevados.

En estas circunstancias, es normal que se originen, dando que la mayoría de las instalaciones y circuitos de Sodio presentan elevaciones.

Cuando se produce una fuga, se recomienda: vaciar el sistema ó intentar taponarlo mediante envueltos metálicos (prefabricados); ó taponar con polvos extintores.

Simultaneidad de incendios:

Debe restringirse al máximo la existencia de materiales combustibles en zonas ocupadas por sistemas que manejen metales líquidos.

Recinto con nivel de radiactividad elevado.- En ellos debe crearse atmósfera inerte y disponer de instalaciones automáticas de extinción.

Daños originados por fuegos de Sodio.

Se trata de evitar al máximo, daños que afecten la integridad del edificio.

Comportamiento del Sodio.

A la temperatura de 400 °C en diferentes materiales estructurales:

Hormigón.- Aparecen grandes grietas, debido a su elevado contenido de agua.

Uralita.- En uralitas, con capacidad de absorción, la reacción con Sodio es violenta; con uralitas secas, la reacción apenas es visible, pero las zonas tienden a volverse quebradizas.

Uralita de Fibra de Vidrio.- El material plástico desaparece prácticamente, quedando solo la fibra de vidrio.

Aereosoles liberados.- Para su eliminación, podemos utilizar lavadores de humos, ciclones, e incluso filtros, siempre que se eviten prematuras solvataciones.

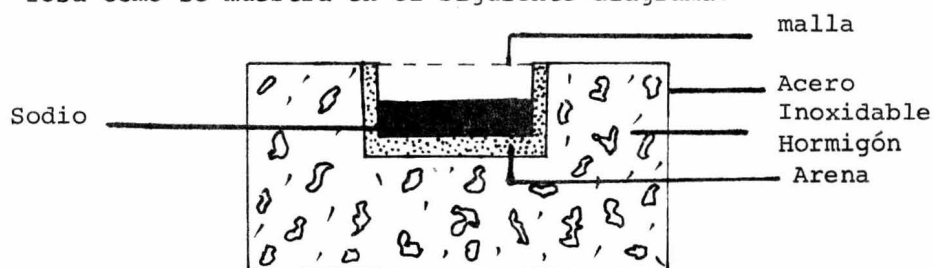
Medidas de Protección.- Pueden ser Activas ó Pasivas.

Activas son aquellas que se utilizan en la acción directa de prevención y extinción.

Pasivas son aquellas que limitan la extinción de fuego (personal, instalaciones y edificios).

Medidas de protección para el laboratorio.- El objetivo primordial es minimizar los daños en los muros, pisos y pilares.

Una medida que se toma es forrarlos con chapas de acero ó placas de fibra de vidrio; para el piso se construye una fosa como se muestra en el siguiente diagrama:



Reducción de Intensidad de fuego.- La energía por unidad de tiempo liberada en un fuego de Sodio, es proporcional a la superficie libre; por lo tanto, debe reducirse la superficie de contacto de la atmósfera con el Sodio.

La reducción de la superficie libre del foso, se encuentra limitada por la profundidad del mismo.

La instalación de mallas metálicas tiene por objeto reducir la superficie de partículas de óxidos arrastradas por el Sodio, así como base de sustentación de polvos extintores.

Malla óptima de 2x0.9 (mm)

Superficie libre (47.5%)

Reducción de intensidad de fuego (80%)

Recomendaciones

Medidas de Protección Personal:

Los efectos tóxicos que se producen en el organismo por inhalación o contacto directo en la piel, pueden causar profundos daños, debido a la interacción entre el sodio y la humedad presente, con la subsecuente acción corrosiva por la sosa cáustica que se forma, e hidrógeno con evolución de calor.

Si una persona se salpica de sodio, debe cepillarse inmediatamente su vestimenta y lavar con grandes cantidades de agua por un periodo mínimo de 10 minutos.

Si la afección se produce en los ojos, debe pedirse el auxilio del médico en turno, ya que aún no se conoce un tratamiento adecuado de emergencia para ello.

Recomendaciones específicas:

Cuando se maneje Sodio, deben laborar mínimo dos personas.

El personal debe conocer detalladamente las propiedades del Sodio.

Se recomienda tener a la mano extinguidores.

El equipo debe encontrarse completamente seco.

El sodio en estado sólido debe tratarse en la caja de guantes.

El sodio debe permanecer en atmósfera inerte.

Cada persona requiere del siguiente material:

Casco.- El material es de fibra de vidrio prensado.

Careta.- El material es de lámina de celón de 1 mm. de espesor.

Lentes.- Son cristales de vidrio (Hartglass) DIN-52301

Guantes.- Tejidos a base de amianto y cuero.

Trajes.- Tejidos a base de vidrio y amianto metalizado y cuero.

Los materiales enumerados permiten retirar los restos de Sodio que se adhieren al traje, ó bien para alejarse del fuego y desprenderse de él.

Extintores de fuego.

Los productos inorgánicos, son casi los únicos medios apropiados de extinción y las propiedades de estos productos requieren son:

Deben ser químicamente compatibles con el Sodio.

No favorecer la combustión del Sodio.

Una capacidad elevada de transmisión de calor.

Deben ser compatibles con los productos de extinción convencionales.

No deben ser materiales higroscópicos y deben permanecer inalterables en condiciones de almacenaje.

No deben ser corrosivos al equipo de extinción.

No den subproductos tóxicos.

Deben poseer una densidad menor que la del Sodio.

Precios accesibles.

Características de polvos extintores.

MET-L-X. Es un polvo hecho en base del Cloruro sódico; - su capacidad de extinción es buena y puede proyectarse a distancia. (Ansul Chemical Co. Marinette Wisconsin).

WALTHER. Polvo hecho a base de fosfatos; el consumo - guarda una relación de 1 a 5 del Sodio involucrado

El inconveniente que presenta es que desprende humos tóxicos. (W and Cia. Colonia Delbruk Alemania).

TOTAL-M. Polvo elaborado a base de Cloruros de Sodio, - Potasio, y Bario, con un producto orgánico. El consumo guarda una relación de 2 a 1 de Sodio. (Total. Landenburg. Alemania).

Carbonato Cálcico. Buen agente de extinción, enfría rápidamente el Sodio y el inconveniente que presenta es que se necesitan grandes cantidades.

Vermiculita.- Son partículas de gran tamaño en forma de polvos, se usa en una proporción de 1 a 1; como también es - un aislante, la velocidad de enfriamiento del fuego es lenta.

A P E N D I C E " F "

GENERALIDADES DE AMONIACO.

FORMULA: NH_3

P.M. 17.03

N 82.25 %

H 17.75 %

Características.- Gas incoloro, olor desagradable, bastante tóxico.

densidad (0.5967)

P. ebullición -33.5°C

P. fusión -77.7°C

Densidades de amonio líquido:

densidad	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Presión (atm)
0.6818	- 33.5	1
0.6585	- 15	2.332
0.6453	- 5	3.502
0.6386	0	4.238
0.6317	5	5.090
0.6175	15	7.188
0.5875	35	13.321

Viscosidad (poise) 0.0025 ($- 33.5^{\circ}\text{C}$)

Tensión superficial (erg/cm^2) 35.14 ($- 33.5^{\circ}\text{C}$)

Calor de fusión (cal/mol) 1352

Calor de vaporización (cal/mol) 5581 (a b.p)

Efecto.- La inhalación de vapor condensado, produce - edema del tracto respiratorio, espasmos del glotis, asfixia, inflamación de las meninges, etc.; el amoniaco es un solvente asociado con el agua en tendencia, pero en orden de dilución es menor el amoniaco, una razón es la geometría de la molécula de amoniaco (NH_3) que corresponde a un solo par de electrones, en la cima de una pirámide (la molécula puede -- ser visualizada como una unidad tetrahédrica, con un nitrógeno en el centro, tres ligaduras covalentes de hidrógenos, y un solo par directamente tetrahédrico, como consecuencia, - una molécula simple de amoniaco puede adicionar un átomo de hidrógeno (pequeños intervalos líquidos son generalmente característicos de moléculas esféricas no asociadas). No solamente la densidad del amoniaco líquido queda considerablemente abajo de la del agua, sino que también muestra un alto -- coeficiente térmico, lo cual sugiere la ausencia de efectos que compensen, como se establece para el agua

Estra gran conductividad no se explica en términos de migración iónica sino por la deslocalización electrónica de onda.

PURIFICACION DE AMONIACO LIQ.- Se purifica secando y - abasteciendo con Sodio un recipiente de acero inoxidable y - condensado por medio de aire líquido.

Alímina desecante en la purificación de amoniaco.- Debe precalentarse a 175°C por aproximadamente 7 hrs., como lixiviante a través de la cual el líquido se filtra ó como agente

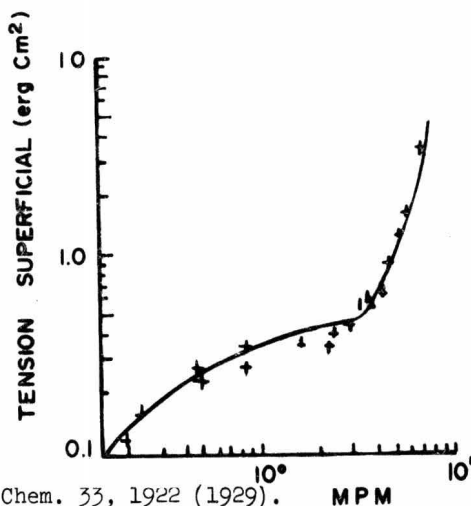
BREVE REFERENCIA DE PROPIEDADES DE SOLUCIONES Na-NH₃ LIQ.

CONDUCTIVIDAD TERMICA⁽¹⁶⁾. - Determinaron esta propiedad para las soluciones Na-NH₃ en función de la temperatura y la concentración.

Para obtener la conductividad térmica se deduce primero la conductividad del amoníaco en solución que es casi igual a la del amoníaco puro. Los resultados muestran que la conductividad térmica aumenta rápidamente para concentraciones superiores a 4 M.P.M.

TENSION SUPERFICIAL⁽¹⁹⁾. - Se llevaron a cabo, experimentalmente mediciones de tensión superficial para soluciones Na-NH₃ a una temperatura de -40 °C. Se concluye que crece regularmente con la concentración hasta un valor de 1 M.P.M, y para concentraciones de más de 3 M. P.M. crece de nuevo rápidamente.

Estas determinaciones no se llevaron a cabo por soluciones muy concentradas. (fig. 1.10).

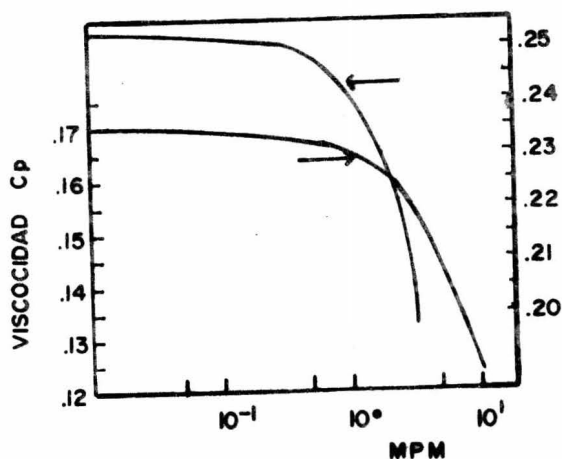


16.- Johnson and Meyer J. Phys. Chem. 33, 1922 (1929).

19.- Kraus: J, Am. Chem. Soc. 29, 1557 (1907).

VISCOSIDAD⁽¹⁷⁾.- La viscosidad de soluciones Na-NH₃ disminuye cuando la concentración aumenta, primero lentamente y a partir de un valor de 1 M. PM. rápidamente. En un intervalo de 9 a 10 M. PM. la pendiente cambia, el decaimiento es menos rápido y la viscosidad tiende a un límite para esta solución.

Por otro lado este valor de la viscosidad se ve afectado, disminuyendo cuando la temperatura se incrementa.



17.- Kraus and Lecasse. J. Am. Chem. Soc. 43, 2529 (1921).

DENSIDAD.- Las soluciones Na-NH₃ tienen una densidad siempre inferior a la del amoniaco puro. A una concentración y temperatura dada, la densidad aumenta con el tamaño del catión en solución.

La densidad disminuye cuando la concentración aumenta.

Introduciendo la expresión tradicional para volumen

$$\Delta V = \frac{V_{\text{solución}} - V_{\text{amonio}} + V_{\text{metal}}}{N.\text{at}}$$

donde N at. es el número de átomos gramos del metal en solución.

La densidad de una solución saturada de sodio en NH₃ - liq. es menor que la densidad del sodio y del NH₃ por separado, de aquí que el proceso de la solución viene acompañado - con un incremento de volumen; este aumento de volumen se interpreta por la existencia del electrón libre procedente del metal; en el caso del Sodio, el volumen aumenta 40.96 ml. para una solución saturada y aumenta para una dilución a un máximo de 43.14 ml. que contenga 11.2 moles de amonio por mol de Sodio.

		ΔV
1 mol de Sodio	1 mol de NH ₃	40.96
1 mol de Sodio	11.2 moles de NH ₃	43.14

Este volumen disminuye gradualmente y tienen aparentemente un límite de 40 ml. a -33.8 °C.

Se señala que a cualquier temperatura ΔV pasa por un máximo alrededor de 9 M. PM.

L. Hackspill, Helv. Chim. Acta II, 1003-26 (1928).