

Fisicoquímica del agua pesada

MARCELO A. MOLINARI

Introducción

El agua pesada ha adquirido desde hace algunos años importancia industrial, ya que la producción mundial actual alcanza a 1.400 Tm/ anuales, las que llegarían a casi 2.000 en 1977-78 y, de acuerdo a los proyectos en marcha, a más de 3.500 Tm/año en 1982. Una apreciación completa de la magnitud de estas cifras se obtiene considerando las enormes cantidades de materia prima procesada (más de 25 millones de Tm de agua), el valor de la producción anual (390 millones de dólares) y el monto de inversión de las fábricas instaladas (1.500 millones de dólares), correspondiente a 2.000 Tm/año de D_2O . Es evidente que ya no tiene el carácter puramente científico que tuvo en un principio y las perspectivas a largo plazo con el advenimiento de reactores de fusión, aumentan en una escala aún mayor su importancia como insumo industrial.

Su obtención comprende las siguientes etapas principales, tanto desde un punto de vista fundamental, como cronológico:

- 1) Estudios fisicoquímicos básicos;
- 2) Ensayos de planta piloto;
- 3) Producción industrial.

La primera etapa provee los conociemien-

tos fundamentales necesarios para encarar pequeñas instalaciones experimentales (2ª etapa) que servirán a su vez de base para el diseño y construcción de plantas de producción (3ª etapa).

Los estudios fisicoquímicos comprenden trabajos experimentales en escala de laboratorio junto con cálculos y estudios teóricos sobre los parámetros de los procesos de obtención (físicos o químicos) y las propiedades de las materias primas, materiales y producto final. Su campo incluye desde conocimientos científicos de carácter básico, hasta ensayos y cálculos cercanos a lo que se considera incluido en la escala de planta piloto. Como sucede en otras situaciones semejantes es a veces difícil de definir límites precisos entre estas dos etapas existiendo experiencias marginales que tanto pueden considerarse como de carácter fisicoquímico como de escala piloto y además en el desarrollo de los trabajos en cada una de las dos etapas existe una necesaria interacción y realimentación que contribuye a ligar estrechamente ambas actividades.

En nuestra intención describir aquí los temas que incluye la etapa de estudios fisicoquímicos dirigidos hacia la producción industrial de agua pesada, procurando indicar líneas de trabajo y principales datos y resultados disponibles, así como perspectivas de desarrollo futuros.

Doctor Marcelo A. Molinari, Comisión Nacional de Energía Atómica, Buenos Aires, Argentina.

Separación isotópica H/D:

La separación de los dos isótopos estables del hidrógeno, hidrógeno liviano o protio e hidrógeno pesado o deuterio a partir de los elementos o de sus compuestos más abundantes, es en realidad una de las menos dificultosas intrínsecamente ya que presentan mayores diferencias relativas que los demás elementos. Solamente resulta un factor desfavorable el escaso contenido en D existente en la naturaleza y la no muy alta reactividad del hidrógeno en reacciones de intercambio isotópico.

Los métodos de separación se basan en las diferencias de las propiedades químicas o físicas del hidrógeno o de sus compuestos, como por ejemplo:

- a) Diferentes volatilidades relativas que posibilitan la destilación fraccionada de hidrógeno, agua, etcétera.
- b) Diferentes velocidades de electrólisis del H_2O y HDO que permiten la separación electrolítica de H_2 y D_2 .
- c) Diferente velocidad de reacción de intercambio isotópico entre dos compuestos de hidrógeno, en que se basan los procesos de intercambio SH_2 /agua, NH_3 /hidrógeno, etcétera.

Además de éstos, existen otros procesos que permitirían utilizar para obtener separación isotópica H/D diferencias en otras propiedades, como ser coeficiente de repartición o solubilidad, coeficiente de adsorción, punto de fusión, difusibilidad relativa, velocidad de migración electrosmótica, velocidad en reacciones químicas irreversibles, etcétera. La mayoría de estos posibles métodos han sido estudiados o evaluados y algunos de ellos presentan excelentes perspectivas, aún cuando sólo los tres primeros mencionados más arriba han alcanzado la etapa industrial.

La eficiencia de separación de estos procesos varía considerablemente entre sí, llegando a diferir hasta en un factor de 10. Sin embargo éste no es el único parámetro que determina la conveniencia industrial

de un proceso, ya que métodos de baja eficiencia pero que pueden realizarse económicamente, en un número muy grande de etapas sucesivas como por ejemplo la destilación, han alcanzado exitosa aplicación industrial, compitiendo con otros, como por ejemplo la electrólisis, de alta eficiencia pero de desfavorable balance energético y complicado traslado a operación repetitiva.

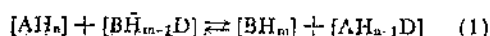
Los métodos de intercambio químico se encuentran en una posición intermedia con eficiencia de separación y condiciones de trabajo favorables. De cualquier forma, para llegar a producciones apreciables en cualquiera de los métodos es necesario la repetición sucesiva del proceso elemental un gran número de veces, y una serie de consideraciones de tipo económico y práctico obligan a recurrir a instalaciones "en cascada", en contracorriente, uso de catalizadores, alta presión, etcétera.

Es así que los métodos de obtención de agua pesada presentan numerosos estudios de tipo físico o químico, como ser determinación de velocidades de reacción, catálisis homogénea o heterogénea, diagramas de estado, solubilidades relativas, eficiencia de transferencia de masa, corrosión, fenómenos de adsorción, formación de espuma, calores de reacción, intercambio de calor en régimen turbulento, recuperación de calor, purificación de efluentes, tratamiento y control de materias primas, controles de proceso, métodos analíticos, incluyendo análisis isotópico, etcétera.

En lo que sigue describiremos algunos de estos temas, agregando los datos, definiciones y conceptos generales necesarios.

Constante de equilibrio y factor de separación

Un proceso reversible de intercambio químico entre 2 compuestos hidrogenados diferentes, involucrando sus formas con distinto contenido en deuterio, puede representarse por la siguiente ecuación:



Si $A=B$ (siendo además $m=n$) se trata entonces de 2 formas diferentes, líquido y vapor, de un mismo compuesto, lo que incluye procesos físicos como la destilación.

De acuerdo a las leyes del equilibrio químico se cumple que:

$$K = \frac{[AH_{n-1}D] [BH_m]}{[AH_n] [BH_{m-1}D]} \quad (2)$$

Donde K es una constante para cada temperatura y presión y los corchetes $[]$ representan la concentración de las especies cuya fórmula encierran, expresadas en fracciones molares.

Es esta la forma más correcta de expresar la composición del sistema en equilibrio en función de sus estados iniciales y finales.

Sin embargo, originado en la práctica habitual en el estudio de procesos de separación por destilación, difusión gaseosa o electrólisis, que tuvieron preponderancia inicial en el enriquecimiento isotópico, se utiliza más a menudo para describir la eficiencia de procesos de intercambio el factor de separación α . Para reacciones del tipo de la ecuación (1), siendo uno de los compuestos (por ejemplo AH_n y $AH_{n-1}D$) líquido y el otro vapor y despreciando solubilidades mutuas, este factor se define así:

$$\alpha = \frac{([D] / [H])_{\text{líquido}}}{([D] / [H])_{\text{gas o vapor}}} \quad (3)$$

donde $[D]$ y $[H]$ son las fracciones molares del compuesto deuterado o hidrogenado en cada fase indicada o las fracciones atómicas de D o H .

Esta definición ha sido presentada en distintos trabajos con algunas variantes, lo que junto con algunas imprecisiones en la definición de concentración usada, introduce una cierta confusión en su aplicación estricta. Sin embargo constituye una manera adecuada de visualizar rápidamente

la eficiencia de un proceso, ya que valores cercanos a 1 indican escasa separación y valores altos buena separación. Tiene la ventaja además de que es aplicable a cualquier tipo de proceso de separación y su uso está aceptado por la generalidad de los autores.

Existe, como es lógico, una relación entre K y α , que en el caso de reacciones del tipo indicado y para bajas concentraciones de D , es:

$$\alpha = K \frac{m}{n}$$

Sin embargo esta relación no es tan simple para otros casos.

El valor de α , como el de K , varía con la temperatura, y es casi independiente de la presión.

La determinación experimental o el cálculo teórico de K o de α resulta de importancia primordial para la evaluación de un método de separación y de todos los pasos siguientes en escala piloto e industrial.

DETERMINACIÓN DE α :

1) Cálculos teóricos:

El valor de α tal cual está definido más arriba se refiere al equilibrio entre 2 fases y 2 compuestos y lo llamaremos $\alpha_{g,l}$.

Un equilibrio similar puede establecerse entre los mismos 2 compuestos en fase gaseosa homogénea en cuyo caso tendremos el valor de $\alpha_{g,v}$.

Por último el equilibrio establecido durante el proceso de cambio de estado líquido-vapor (destilación) da el valor de $\alpha_{l,v}$.

Los 3 valores están relacionados por:

$$\alpha_{g,l} = \alpha_{g,v} \cdot \alpha_{l,v} \quad (4)$$

El valor de $\alpha_{l,v}$, en fase homogénea puede ser obtenido fácilmente de datos de presión de vapor en forma experimental o teórica y el valor de $\alpha_{g,v}$ puede ser calculado en forma bastante aproximada por

métodos de termodinámica estadística o bien determinado experimentalmente.

El cálculo teórico de $\alpha_{g,v}$ se basa en que puede considerarse en primera aproximación formado por 2 parámetros β_1 y β_2 cada uno dependiente de uno de los 2 compuestos involucrados, de acuerdo a la siguiente relación:

$$\alpha_{g,v} = \frac{\beta_1}{\beta_2} \quad (5)$$

β_1 y β_2 pueden obtenerse a partir de las frecuencias experimentales de vibración de cada una de las moléculas hidrogenadas, siendo ambas función de la temperatura:

$$\beta_1 = a_1 e^{b_1/T} \quad \beta_2 = a_2 e^{b_2/T} \quad (6)$$

ya que α (igual que K) es también función exponencial de la temperatura:

$$\alpha_{g,v} = A \cdot e^{B/T} \quad (7)$$

donde

$$A = \frac{a_1}{a_2} \quad B = b_1 - b_2 \quad (8)$$

El factor a representa el grado de no equivalencia de los isótopos de hidrógeno

en ese compuesto y b indica la influencia de la temperatura sobre el mismo, y ambos pueden calcularse para cada compuesto. Por combinación de pares de datos a y b puede hallarse el valor de α a distintas temperaturas para un sistema de 2 compuestos. Un ejemplo de estos datos está dado en la Tabla I, calculada según el trabajo de Varshavskii (*).

Estos resultados teóricos están basados en una serie de aproximaciones y suposiciones que sólo justifican su utilización con fines comparativos y para establecer grandes diferencias de eficiencia entre grupos de sistemas. Así, se observa que los valores mayores corresponden al hidrógeno, sulfhídrico, hidrácidos y otros hidruros y que el intercambio entre otros compuestos es bajo.

Mediante este tipo de cálculos, se pueden obtener valores más correctos de b (factor de temperatura) que de a , de manera que si se conoce algún valor experimental de α con buena precisión, es posible completarlo convenientemente con los datos teóricos, para obtener su variación con la temperatura.

(*) Y. M. Varshavskii, C. E. Weisberg, *Zhur. Fiz. Khim.*, 29, 523 (1955).

TABLA I

Sustancia (1)	a	b	β		$(\alpha_{g,v}) = \beta_1/\beta_2$ 20° C				$(\alpha_{g,v}) = \beta_1/\beta_2$ 75° C			
			20° C	75° C	Sustancia (2)				Sustancia (2)			
					H ₂	H ₂ O	H ₂ S	NH ₃	H ₂	H ₂ O	H ₂ S	NH ₃
H ₂	0,8484	418,7	3,54	2,83	1	0,305	0,649	0,303	1	0,386	0,73	0,39
H ₂ O	0,6344	552,1	11,62	7,34	3,28	1	2,12	0,995	2,59	1	1,89	1,015
H ₂ S	0,6291	633,1	5,46	3,88	1,54	0,470	1	0,467	1,37	0,53	1	0,537
NH ₃	0,5611	889,4	11,68	7,23	3,30	1,01	2,14	1	2,55	0,985	1,86	1

2) ~~Determinación experimental:~~
~~La determinación experimental de la~~
~~velocidad de los procesos en estudio y la velocidad del~~
 mismo.

Para procesos de destilación pueden medirse las presiones de vapor de los compuestos isotópicos considerados, a distintas temperaturas, o bien en un sistema de destilación simple, separar muestras de ambas fases en equilibrio y proceder a su análisis isotópico. Como el factor de separación es en general muy bajo se requiere una alta precisión en los análisis y grandes precauciones experimentales. Existe otro método más sencillo y que da, al menos para concentraciones isotópicas bajas, buenos resultados. Consiste en destilar una mezcla de concentración y volumen conocidos (C_i y V_i respectivamente) hasta reducir considerablemente el volumen, llegando a valores finales C_f y V_f . El valor de α está dado con bastante aproximación por:

$$\alpha = \frac{\log \frac{V_f}{V_i}}{\log \frac{C_f}{C_i}} \quad (9)$$

En el caso de procesos de intercambio químico se pone en contacto cantidades conocidas y de composición isotópica determinada de ambos compuestos a la temperatura que corresponda y se asegura por los medios adecuados que se alcance el equilibrio, procediéndose luego a separar nuevamente los compuestos y analizar su contenido isotópico.

Cuando la determinación se realiza de manera que un compuesto es líquido y el otro gaseoso su separación es relativamente fácil sin alterar el equilibrio, salvo en el caso de reacciones muy rápidas. En el caso de reacciones en fase homogénea (determinación de $\alpha_{g,v}$) esta separación es sólo factible cuando la velocidad de reacción es baja, y se efectúa enfriando la

mezcla y separando el componente menos volátil en forma líquida.

En ambos casos se debe disponer de un recipiente termostalizado donde se asegure un íntimo contacto entre ambos compuestos y eventualmente un catalizador. Según los casos se debe hacer circular algunas de las fases (generalmente la gaseosa) y proveer vigorosa agitación mecánica.

Estudios cinéticos y eficiencia de intercambio

La determinación de velocidades de reacción bajas puede llevarse a cabo con métodos similares a los descriptos para determinar α , realizándose mediciones sucesivas a lo largo del tiempo hasta alcanzar reacción completa.

Es de importancia en el caso de reacciones catalizadas determinar la influencia de las cantidades relativas de catalizador y reactivos, composición del catalizador, su estabilidad y recuperación, etcétera.

En todos los casos es fundamental obtener el mejor conocimiento posible sobre el mecanismo cinético de la reacción y la influencia de las distintas variables que puedan intervenir. Para ello se aplican los métodos habituales de la cinética química, complementados por datos de química estructural, fisicoquímica de interfases y de catálisis, etcétera.

Como etapa cercana a los desarrollos de planta piloto, se suelen realizar por último ensayos de eficiencia práctica de intercambio, donde se combinan todos los factores intervinientes, incluyendo el diseño y funcionamiento del equipo de contacto.

Catálisis

Solamente el proceso de intercambio SH_2 -agua ha alcanzado la etapa industrial sin requerir el uso de catalizadores. El método H_2 -agua y el de NH_3 o aminas-hidrógeno requieren el uso de catali-

zadores, heterogéneos u homogéneos respectivamente.

El campo del estudio de catalizadores es de una amplitud y complejidad que impide siquiera intentar su descripción en un trabajo de esta índole. Deseamos solamente destacar la importancia fundamental de este tema tanto en relación a los métodos conocidos ya citados, como a los numerosos procesos en estudio destinados a mejorarlos o sustituirlos.

Otros estudios fisicoquímicos

1) *Corrosión:*

Algunos de los compuestos involucrados (SH_2 por ejemplo) y el agua, que es la materia prima elemental, pueden dar origen a problemas de corrosión en los equipos industriales. Su estudio se encara generalmente en la etapa de planta piloto con ensayos que simulan condiciones de producción, los que permiten determinar el comportamiento de distintos componentes y materiales. Estos estudios deben muchas veces complementarse con trabajos químicos de laboratorio cuando la complejidad de factores que intervienen en un ensayo piloto no permite un análisis simple del proceso. Por otra parte, la interpretación de algunos fenómenos puede requerir experiencias en el campo de la electrocinética y fisicoquímica de interfases que sólo pueden tratarse en un moderno laboratorio de fisicoquímica.

2) *Propiedades Termodinámicas:*

Incluyen los estudios clásicos de constantes termodinámicas (calores específicos, de reacción, de disolución, de cambios de estado, entropías, etc.). En muchos casos los datos para los compuestos más comunes ya son conocidos, pero no está determinado el comportamiento de mezclas complejas, donde existen componentes poco conocidos, en las condiciones especiales en que se realizan los procesos.

3) *Solubilidades:*

En la variedad de sistemas en aplicación se presenta todo el rango desde muy escasa solubilidad mutua de los componentes (ejemplo H_2 -agua) hasta relativamente alta solubilidad (ejemplo SH_2 -agua).

Los datos de solubilidad de cada componente en el otro, en fase líquida o gaseosa, a distintas temperaturas y presiones, en presencia de determinados aditivos, así como su estudio cinético en algunos casos, son de capital importancia para el diseño de las instalaciones de obtención de agua pesada, tanto en lo referente al proceso de enriquecimiento propiamente dicho, como respecto a la recuperación de efluentes.

4) *Diagramas de estado:*

Para el proceso de intercambio SH_2 -agua, NH_3/H_2 , etcétera, se conocen con bastante detalle los diagramas de estado (ver como ejemplo la Fig. 1) que intervienen en forma primordial en la determinación de las condiciones de operación de los equipos.

Cualquier modificación a procesos conocidos o introducción de nuevos procesos requiere un conocimiento exacto de este tipo de diagramas basados en la mayor cantidad posible de datos experimentales del sistema.

5) *Otras propiedades y constantes:*

En el caso de la mayoría de las constantes físicas (viscosidad, densidad, índice de refracción, etc.) de los compuestos y mezclas más importantes que intervienen en los procesos convencionales, los valores son conocidos y sólo en algunos casos fueron redeterminados especialmente. Sin embargo, la consideración de nuevos problemas o modificaciones de los existentes puede requerir la obtención de valores actualizados de algunos de estos datos.

Algunas de estas propiedades físicas o fisicoquímicas pueden ser de interés además en relación a nuevos métodos anali-

