

República Argentina

Comisión Nacional
de Energía Atómica

07. 15. 04
Estudio de factibilidad
de una planta de agua pesada

Volumen II

C. N. E. A.	Proyectos
APROBACIONES	REVISIONES
1	AÑO 1975



REPUBLICA ARGENTINA
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

Estudio de factibilidad
de una
planta de agua pesada

VOLUMEN II

1975

ESTUDIO DE FACTIBILIDAD
DE UNA
PLANTA DE AGUA PESADA

T E M A R I O

VOLUMEN I:

PROLOGO

- CAPITULO 1 - SINTESIS Y CONCLUSIONES
- CAPITULO 2 - MERCADO MUNDIAL
- CAPITULO 3 - DEMANDA EN LA REPUBLICA ARGENTINA
- CAPITULO 4 - METODOS DE PRODUCCION
- CAPITULO 5 - SATISFACCION DE LA DEMANDA
- CAPITULO 6 - ANALISIS DE LOCALIZACION
- CAPITULO 7 - PARTICIPACION NACIONAL
- CAPITULO 8 - CRONOGRAMAS
- CAPITULO 9 - ASPECTOS ECONOMICOS-FINANCIEROS
- CAPITULO 10 - MODALIDADES DE CONTRATACION

VOLUMEN II:

- ANEXO I - FUNDAMENTOS FISICOQUIMICOS DEL ENRIQUECIMIENTO ISOTOPICO
- ANEXO II - METODOS DE PRODUCCION

VOLUMEN III:

- ANEXO III - DESARROLLO DE UN METODO DE MEDICION, DEL CONTENIDO DE DEUTERIO EN AGUA NATURAL, MEDIANTE ABSORCION DIFERENCIAL INFRARROJA
- ANEXO IV - DETERMINACION DEL CONTENIDO DE DEUTERIO EN AGUAS SUPERFICIALES ARGENTINAS
- ANEXO V - ANALISIS QUIMICO DE AGUAS SUPERFICIALES ARGENTINAS
- ANEXO VI - ENTORNO FISIOGRAFICO-GEOLOGICO
- ANEXO VII - EVALUACION DE LOS EFECTOS POTENCIALES SOBRE EL MEDIO AMBIENTE
- ANEXO VIII - RIESGOS DE UNA PLANTA DE AGUA PESADA
- ANEXO IX - POSIBILIDADES DE PRODUCCION DE ACIDO SULFHIDRICO
- ANEXO X - INTERCONEXION DE UNA PLANTA DE AGUA PESADA A UN REACTOR NUCLEAR
- ANEXO XI - CONSUMOS DE COMBUSTIBLES Y COSTOS DE OPERACION
- ANEXO XII - CLIMATOLOGIA
- ANEXO XIII - TRANSPORTE

ANEXO I

Fundamentos físico - químicos del
enriquecimiento isotópico

A N E X O I

I N D I C E

I.1.	INTRODUCCION	I-1
I.2.	CONCENTRACION ISOTOPICA. UNIDADES	I-1
I.3.	ENRIQUECIMIENTO ISOTOPICO. FACTOR DE SEPARACION	I-1
I.4.	DESTILACION	I-4
I.5.	INTERCAMBIO ISOTOPICO	I-5
I.6.	INTERCAMBIO QUIMICO Y TEMPERATURA	I-6
I.7.	BIBLIOGRAFIA	I-8

I.1. INTRODUCCION

El campo que podríamos llamar físicoquímica del enriquecimiento isotópico comprende un número importante de temas que constituyen el fundamento básico de los distintos métodos de obtención de elementos isotópicamente puros. Aún solo considerando el caso particular del agua pesada, su extensión es considerable ya que se incluyen importantes capítulos de termodinámica clásica y estadística, cinética química, fenómenos de interfase, catálisis heterogénea y homogénea, etc.

Este anexo tiene por objeto hacer solo una breve exposición acerca de algunos conceptos básicos referentes al enriquecimiento isotópico, como complemento del tratamiento de temas específicos en otras partes de este trabajo.

I.2. CONCENTRACION ISOTOPICA. UNIDADES

Usualmente, la concentración de un isótopo se expresa en fracción atómica o bien en la fracción atómica multiplicada por cien (partes por ciento) o también, cuando la concentración es extremadamente baja, en partes por millón (ppm). Así, una concentración de 150 ppm indica que de 10^6 átomos o átomos-gramo (no unidades de masa) presentes, 150 corresponden al isótopo en cuestión.

Asimismo se puede expresar la concentración de un isótopo en términos de la fracción molar de una de las especies moleculares que forma. Por ejemplo, para el deuterio, en un hipotético sistema H_2O-D_2O , la fracción atómica del D coincidiría con la fracción molar del agua pesada. Para el sistema H_2O-HDO no hay tal coincidencia, pero se suele convenir en considerar todo el D como si estuviera presente en la especie química D_2O y expresar entonces la fracción molar de HDO como la del D_2O equivalente. (1)

I.3. ENRIQUECIMIENTO ISOTOPICO

Los isótopos de un mismo elemento, no obstante su extremada similitud,

tienen algunas diferencias en sus propiedades. Pero estas diferencias son tan pequeñas, en general, que no pueden aplicarse a los métodos comunes de separación.

Las diferencias se presentan, por ejemplo, en las velocidades de reacción de los isótopos y las correspondientes constantes de equilibrio, en las presiones de vapor, en las velocidades de difusión y en su distribución no uniforme en sistemas en equilibrio formados por dos sustancias de las cuales forman parte.

Estas diferencias, aunque pequeñas, son el fundamento de los diferentes métodos de enriquecimiento isotópico.

Todo proceso de enriquecimiento isotópico de un elemento A, compuesto por los isótopos A y A*, consiste en la concentración del isótopo de interés A* en una fase, sustancia o lugar. A esta fase, sustancia o lugar los representaremos con el número 1 y con el número 2 a los restantes.

Para un sistema en equilibrio en el cual tiene lugar un fraccionamiento de los isótopos A y A*, la relación entre las fracciones atómicas de A* y A en 1 dividida por la relación de las mismas en 2, define el factor de separación α (2). Es decir, indicando con $\underline{x}$ fracciones atómicas y con $\underline{n}$ número de átomos o átomos-gramo y entendiendo siempre como A* el isótopo de interés y el sistema compuesto solo por A y A*:

$$\alpha = \frac{\left(\frac{x_{A^*}}{x_A}\right)_1}{\left(\frac{x_{A^*}}{x_A}\right)_2} = \frac{\left(\frac{x_{A^*}}{1-x_{A^*}}\right)_1}{\left(\frac{x_{A^*}}{1-x_{A^*}}\right)_2} = \frac{\left(\frac{n_{A^*}}{n_A}\right)_1}{\left(\frac{n_{A^*}}{n_A}\right)_2} \quad \{1\}$$

Se conviene generalmente en elegir 1 y 2, de modo que $\alpha > 1$.

En las fórmulas que expresan α o fracciones atómicas, el número $\underline{n}$ es frecuentemente representado en forma esquemática por el símbolo del correspondiente isótopo.

$$\text{Así: } n_{A^*} = A^* \quad n_A = A \quad n_D = D \quad \text{y} \quad n_H = H$$

De acuerdo con esto, por ejemplo:

$$x_D = \frac{D}{D+H}$$

y α , por la ecuación 1, se puede expresar:

$$\alpha = \frac{(D/H)_1}{(D/H)_2} \quad \{2\}$$

A pesar que en determinados procesos o sistemas de enriquecimiento no puede asegurarse que se alcanzan condiciones de equilibrio, se suele extender la definición de α y la aplicabilidad de la ecuación {1} a estos casos. Naturalmente, las condiciones de trabajo deben estar suficientemente especificadas sin lo cual el valor de α carece de significado determinado.

Además, una de las condiciones que se debe siempre especificar es la temperatura, ya que el factor α varía en función de la misma.

Se hace notar que el valor del factor de separación no es por sí mismo un indicador absoluto de la eficiencia de un proceso para concentrar un isótopo determinado. Por ejemplo α no da cuenta de la velocidad con que el mismo se produce, la que es independiente del valor de α . Es así como ciertos procesos pueden ser menos favorables que lo que haría presumir su alto factor de separación si la velocidad de proceso es baja y viceversa.

Debe tenerse en cuenta que la velocidad también depende de la temperatura, pero en sentido contrario a la dependencia de α .

Cuando el proceso de enriquecimiento consiste en una sucesión de varias etapas, se define el factor de separación global como {3}:

$$\omega = \frac{\left(\frac{x_{A^*}}{1-x_{A^*}} \right)_P}{\left(\frac{x_{A^*}}{1-x_{A^*}} \right)_R} \quad \{3\}$$

donde $\underline{P}$ indica "producto" y R "residuo".

Dado el factor de separación α de cada etapa y el global ω , el número mínimo de etapas es:

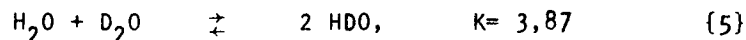
$$n = \frac{\text{Log } \omega}{\text{Log } \alpha} \quad \{4\}$$

relación que crece rápidamente para $\alpha \rightarrow 1,00$.

Con el fin de ilustrar el concepto de factor de separación se hará breve referencia a dos métodos de separación de isótopos de H.

1.4. DESTILACION

En la naturaleza, el agua tiene una concentración de deuterio de 130 a 150 ppm, el cual existe casi enteramente como HD0, de acuerdo con el equilibrio:



Cuando se destila fraccionadamente agua natural, pasa al vapor preferentemente H_2O . En el líquido se concentra HD0, y las masas relativas de H_2O , D_2O y HD0 cambian de acuerdo con la ecuación {5}. A altas concentraciones de deuterio el líquido está compuesto esencialmente por D_2O y HD0.

Las presiones de vapor de las tres especies moleculares están relacionadas por la siguiente ecuación aproximada (3;4):

$$P_{\text{HD0}} = \sqrt{P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{D}_2\text{O}}} \quad \{6\}$$

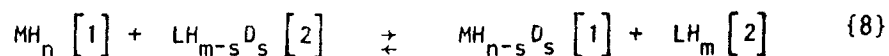
Suponiendo comportamiento ideal en ambas fases y a partir de la ecuación {1} se llega a:

$$\alpha = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{HD0}}} = \frac{P_{\text{HD0}}}{P_{\text{D}_2\text{O}}} = \sqrt{\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{D}_2\text{O}}}} \quad \{7\}$$

I.5. INTERCAMBIO ISOTOPICO

Las reacciones de intercambio isotópico consisten en la sustitución de un isótopo por otro del mismo elemento. Cuando se efectúan entre dos sustancias distintas, una de ellas se enriquece en alguno de estos isótopos, dando lugar a procesos de separación o enriquecimiento isotópico de posible valor preparativo.

Un ejemplo de este tipo de reacciones estaría representado por la siguiente ecuación general de Intercambio de hidrógeno y deuterio:



donde 1 y 2 tienen el mismo significado que en las ecuaciones {1} y {2} y el número de átomos intercambiados es s.

La constante de equilibrio está dada por la expresión:

$$K \approx \frac{X_{MH_{n-s}D_s} X_{LH_m}}{X_{MH_n} X_{LH_{m-s}D_s}} \quad \{9\}$$

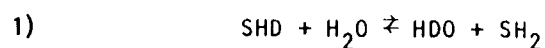
Si consideramos en {8} que el número de átomos de D es despreciable frente al de H y conviniendo en tomar en cuenta solo el H intercambiable, el factor de separación se puede escribir:

$$\alpha = \frac{\frac{X_{MH_{n-s}D_s}}{n X_{MH_n}}}{\frac{X_{LH_{m-s}D_s}}{m X_{LH_m}}} \quad \{10\}$$

relacionando {9} y {10} resulta:

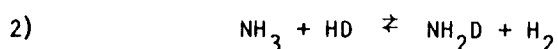
$$\alpha = \frac{m}{n} K \quad \{11\}$$

Por la ecuación anterior surge que α puede diferir o no numéricamente de K. Para ejemplificar daremos dos casos particulares, correspondientes a importantes procesos industriales de obtención de D_2O



En este caso resulta:

$$\alpha = K = \frac{x_{HDO} x_{SH_2}}{x_{HDS} x_{H_2O}}$$



resulta:

$$\alpha = 2/3 K = \frac{2}{3} \frac{x_{NH_2D} x_{H_2}}{x_{NH_3} x_{HD}}$$

I.6. INTERCAMBIO QUIMICO Y TEMPERATURA

El coeficiente α (para $\alpha > 1$) disminuye con la temperatura en el caso del intercambio químico, según se muestra en la Fig.1 para tres distintos procesos. Esta variación corresponde a la siguiente ecuación:

$$\log \alpha = \frac{A}{T} + B \quad \{12\}$$

Por otra parte, la relación entre la constante de velocidad de reacción y la temperatura es:

$$\log K = \frac{C}{T} + D \quad \{13\}$$

Entonces, mientras por un lado es conveniente operar a bajas temperaturas para tener un factor de separación más alto, la reacción química puede ser así tan lenta que en un lapso razonable no se verifique intercambio apreciable.

En este problema, como es obvio, desempeña papel de fundamental importancia la presencia de catalizadores.

La variación de α con la temperatura es el fundamento de los procesos

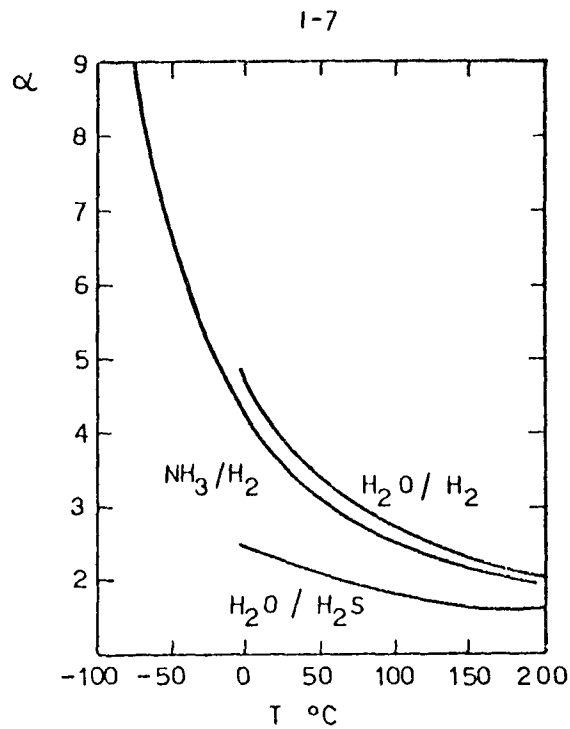


Fig. N°: 1 Factores de separación de los sistemas $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$,
 NH_3/H_2 y $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{S}$ en función de la temperatura .

de intercambio bitérmico. Uno de ellos, por ejemplo, consiste en poner SH_2 en contacto con agua a cierta temperatura ($\alpha = \alpha_c$ relativamente bajo) para que esta le ceda parte de su D. Luego, a una temperatura menor ($\alpha = \alpha_f$ relativamente alto), el H_2S deuterado resultante cede D a otra masa de agua, que se enriquece así en agua pesada. En estos casos el factor de separación de todo el proceso es (3,4):

$$\alpha = \frac{\alpha_f}{\alpha_c} \quad \{14\}$$

Como se verá en otras partes de este estudio, esta es la base sobre la que se sustentan importantes métodos industriales para producir agua pesada.

Sobre la base de un diagrama McCabe-Thiele, es posible relacionar los factores de separación a ambas temperaturas con la composición de la alimentación y del residuo y de allí se deduce que, en ciertas condiciones, la fracción máxima de recuperación de deuterio desde la alimentación es (4):

$$\eta = 1 - \frac{1}{\alpha} = 1 - \frac{\alpha_c}{\alpha_f}$$

I.7 BIBLIOGRAFIA

- 1) Rae, H.K. - Heavy Water. AECL 3866. 1971
- 2) Roth, E. - Separation des isotopes. Genie Atomique. Vol.II-CIII
(Tome IV). Presses Universitaires de France. 1961
- 3) Ayres, J. A. - Production of Heavy Water. BNWL-884. 1969
- 4) Benedict, M. y Pigford, T. H. - Nuclear Chemical Engineering (p.461)
McGraw-Hill. New York. 1957

ANEXO II

Métodos de producción

A N E X O I I

I N D I C E

II.1.	INTRODUCCION	II-1
II.2.	INTERCAMBIO ISOTOPICO H_2S/H_2O	II-5
II.3.	INTERCAMBIO ISOTOPICO NH_3/H_2 Y PROCESOS CON AMINAS	II-73
II.4.	INTERCAMBIO ISOTOPICO H_2/H_2O	II-101
II.5.	DESTILACION	II-117
II.6.	ELECTROLISIS	II-165
II.7.	METODOS A PARTIR DEL GAS NATURAL	II-183
II.8.	EXCITACION OPTICA	II-205

II. 1. INTRODUCCION

Cualquier diferencia química o física en las propiedades del deuterio y del hidrógeno o de sus compuestos, puede ser empleada para la producción de D_2O .

El número de métodos posibles es grande, pero la mayoría de ellos no puede considerarse de aplicación práctica desde el punto de vista económico, ya sea porque los factores de separación son inadecuados, los consumos de energía son excesivos, o no pueden adaptarse eficientemente a escala industrial.

Todo compuesto que contiene hidrógeno constituye una fuente potencial de deuterio, pero únicamente el agua, el hidrógeno, el amoníaco y el metano están disponibles en cantidades suficientes, como para ser utilizados en la producción industrial de agua pesada.

De estas sustancias solamente el agua puede considerarse una fuente ilimitada de deuterio. Esto permite clarificar los métodos de producción de agua pesada en: independientes o dependientes, según utilicen o no agua como materia prima del proceso.

Debido a la gran dilución en que se encuentra el deuterio en la naturaleza, es necesario manipular enormes cantidades de materia prima para alcanzar un enriquecimiento significativo. Por ello el tamaño de las instalaciones requeridas es grande, y resulta evidente que esta parte del proceso tendrá una fundamental incidencia en el costo final del agua pesada.

Es allí precisamente donde las observaciones anteriores referidas a los esquemas a utilizar, deben ser tenidas muy en cuenta.

El paso posterior, es decir, elevar la concentración desde ese valor significativo (concentración intermedia) hasta el grado de reactor (concentración final) no presenta los problemas referidos al tratamiento de grandes caudales de materia prima de la primera parte del proceso. Por lo tanto, se puede recurrir a métodos más confiables, simples y flexibles, como la destilación y electrólisis.

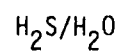
En consecuencia, el proceso integral de fabricación industrial de agua pesada se divide en general en dos partes:

1°) Enriquecimiento primario o pre-enriquecimiento.

2°) Enriquecimiento final.

A continuación se hace una descripción general de los métodos de obtención que han sido desarrollados en escala industrial, y que actualmente se utilizan para producir D_2O en varios países, y de tres que se encuentran en vías de concreción.

II.2. INTERCAMBIO ISOTOPICO



II.2. INTERCAMBIO ISOTOPICO H_2S/H_2O

II.2.1. CARACTERISTICAS GENERALES DEL METODO

- 2.1.1. OPERACION DE INTERCAMBIO
- 2.1.2. DESCRIPCION DEL PROCESO BITERMICO
- 2.1.3. ELECCION DE LAS CONDICIONES DE OPERACION
- 2.1.4. OPERACION EN CASCADA Y CRITERIO PARA LA ELECCION DEL NUMERO DE ETAPAS
- 2.1.5. DISTINTAS FORMAS DE INTERCONEXION ENTRE ETAPAS
 - 2.1.5.1. Interconexión en serie
 - 2.1.5.2. Interconexión en paralelo
- 2.1.6. RECUPERACION DE CALOR

II.2.2. DESCRIPCION DE PLANTAS DE D_2O

- 2.2.1. INTRODUCCION
- 2.2.2. DESCRIPCION DE LA PLANTA DE SAVANNAH RIVER (SRP)
- 2.2.3. MODIFICACIONES DE DISEÑO
- 2.2.4. PLANTA DE BRUCE (BHWP)
 - 2.2.4.1. Descripción de la planta
 - 2.2.4.2. Operación de la planta
- 2.2.5. OPERACIONES PREVIAS A LA PUESTA EN SERVICIO
- 2.2.6. PUESTA EN SERVICIO
- 2.2.7. EXPERIENCIA OPERATIVA
 - 2.2.7.1. Unidad de enriquecimiento final
 - 2.2.7.2. Unidades de enriquecimiento primario
- 2.2.8. CAUSAS DE PERDIDA DE PRODUCCION
- 2.2.9. CONFIABILIDAD
- 2.2.10. SEGURIDAD
 - 2.2.10.1. Seguridad del personal
 - 2.2.10.2. Seguridad pública

II.2.3. MEJORAMIENTO DE LOS DISEÑOS A TRAVES
DEL TIEMPO

2.3.1. INTRODUCCION

2.3.2. PRIMERA GENERACION DE PLANTAS DEL
METODO S

2.3.3. SEGUNDA GENERACION DE PLANTAS DEL
METODO S

2.3.4. TERCERA GENERACION DE PLANTAS DEL
METODO S

2.3.4.1. Elección del diámetro de las torres

2.3.4.2. Recuperación de calor

2.3.4.3. Consumo de vapor

II.2.4. COMPARACION DE CARACTERISTICAS DE
PLANTAS EXISTENTES

II.2.5. REQUERIMIENTOS DE MATERIAS PRIMAS Y
DE ENERGIA PARA UNA PLANTA DE 400 t/a
POR EL SISTEMA GS

2.5.1. AGUA

2.5.1.1. Agua de proceso

2.5.1.2. Agua de refrigeración

2.5.1.3. Agua de calderas

2.5.1.4. Tabla de requerimientos de agua

2.5.2. VAPOR

2.5.3. COMBUSTIBLE

2.5.4. ACIDO SULFHDRIICO

2.5.5. ENERGIA ELECTRICA

2.5.6. PRODUCTOS QUIMICOS VARIOS

II.2.6. MATERIALES DE CONSTRUCCION

2.6.1. CONTROL DE LA CORROSION

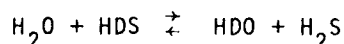
2.6.2. DESCRIPCION DE LOS PRINCIPALES EQUIPOS Y
MATERIALES DE LA PLANTA DE SAVANNAH RIVER

- 2.6.2.1. Condensadores primarios y secundarios
- 2.6.2.2. Intercambiadores de calor del sistema de purificación del agua agotada
- 2.6.2.3. Calentadores de líquidos
- 2.6.2.4. Bombas impulsoras de gas
- 2.6.2.5. Bombas impulsoras de líquidos
- 2.6.2.6. Purificador del agua agotada
- 2.6.2.7. Torres de purga
- 2.6.2.8. Sistema purificador del producto
- 2.6.3. CARACTERISTICAS DE LOS ACEROS
- 2.6.4. REQUERIMIENTOS DE LOS PRINCIPALES EQUIPOS Y TUBERIAS PARA UNA PLANTA DE 400 t/a
- 2.6.5. EXPERIENCIA EN LA FABRICACION Y CONSTRUCCION DE LAS PLANTAS DE PORT HAWKESBURY Y BRUCE
 - 2.6.5.1. Criterios de diseño
 - 2.6.5.2. Consideraciones sobre especificaciones de fabricación
 - 2.6.5.2.1. Torres
 - 2.6.5.2.2. Platos de contacto vapor/líquido
 - 2.6.5.2.3. Intercambiadores de calor
 - 2.6.5.2.4. Tuberías
 - 2.6.5.2.5. Trazado de vapor
- 2.6.6. CONCLUSIONES
- II.2.7. BIBLIOGRAFIA

II.2.1. CARACTERISTICAS GENERALES DEL METODO

2.1.1. OPERACION DE INTERCAMBIO

Al poner sulfuro de hidrógeno y agua, bajo ciertas condiciones y al llegar al equilibrio, el H_2O se enriquece en deuterio en un factor α según la reacción:



El enriquecimiento primario en una planta de agua pesada implica elevar el contenido de deuterio entre 1.000 y 2.500 veces, respecto de la concentración natural; es evidente entonces, que para ello son necesarios numerosos contactos. Estos pueden obtenerse en forma más económica y eficiente, mediante la operación en contracorriente entre el H_2O líquida y el H_2S gaseoso.

El valor de α determina el número de contactos requeridos y los caudales de H_2O y H_2S a utilizar; de aquí se puede inferir la importancia de α , ya que determinará el volumen de la planta.

Como α es aproximadamente independiente de la presión, los equipos donde se realice el contacto gas-líquido pueden ser reducidos operando con las condiciones que provean la máxima cantidad de gas por unidad de volumen, normalmente a presiones relativamente altas.

La operación en contracorriente sólo es posible si el agua puede ser conectada con una corriente de H_2S enriquecido en deuterio. La corriente enriquecida de H_2S es el reflujo.

De esta forma, el H_2O se enriquece en deuterio y el H_2S se empobrece; parte de la corriente de H_2O se extrae como producto o pasa a etapas posteriores de enriquecimiento.

Para poder realizar esto, el deuterio debe ser transferido desde el H_2O hasta el H_2S fuera de la torre de contacto, también en contracorriente.

En el proceso bitérmico esta transferencia de H_2O hacia el H_2S se realiza en una segunda torre de intercambio que opera a temperaturas más alta que la primera.

2.1.2. DESCRIPCION DEL PROCESO BITERMICO

El intercambio químico ocurre en dos columnas de transferencia en las cuales fluyen en contracorriente dos flujos, uno de gas H_2S y otro de H_2O líquida.

Un esquema muy simplificado de una etapa de enriquecimiento está indicado en la figura 1.

T_1 : temperatura columna fría

T_2 : temperatura columna caliente

$$T_2 > T_1$$

F : caudal de H_2O de alimentación.

P : caudal de H_2O que sale como producto, o se envía a una etapa posterior de enriquecimiento.

$W = F - P$: caudal de agua agotada que se elimina como residuo.

S : caudal de H_2S .

x_F : fracción molar de D en el H_2O de alimentación.

x_P : fracción molar de D en el H_2O que sale como producto.

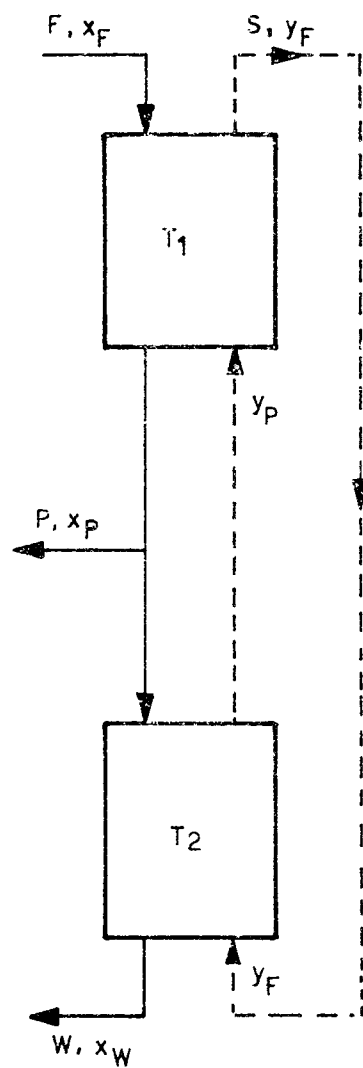
x_W : fracción molar de D en el H_2O que sale como residuo.

y_F : fracción molar de D en el H_2S que sale por cabeza de torre fría y entra por el fondo de la torre caliente.

y_P : fracción molar de D en el H_2S que sale por la cabeza de la torre caliente y entra en fondo torre fría..

El agua desgasada, purificada y saturada con H_2S , entra como alimentación por la cabeza de la columna fría (a temperatura T_1) y desciende, mientras asciende en contracorriente un flujo de H_2S enriquecido (reflujo). Este gas se empobrece en deuterio a favor del líquido a medida que asciende, alcanzando sucesivos equilibrios regidos por el factor de separación α_{T_1}

Fig N°1 ESQUEMA DEL PROCESO BITERMICO



$$T_2 > T_1$$

T_1 = Temperatura columna fria

T_2 = Temperatura columna caliente

— H_2O

--- H_2S

Del líquido enriquecido que sale por el fondo de la columna fría una porción pequeña, comparada con el caudal de líquido que circula, se retira como producto o se envía a una etapa posterior de enriquecimiento, mientras el resto pasa a la columna caliente (a temperatura T_2). Este líquido se empobrece en deuterio a medida que desciende, a favor de H_2S que asciende en contracorriente alcanzando sucesivos equilibrios regidos por el factor de separación α_{T_2} .

Este cambio de la fase que se enriquece se debe a los distintos valores de α ya que a las temperaturas de trabajo:

$$\alpha_{T_1} > \alpha_{T_2}$$

entonces el H_2S en equilibrio con H_2O a T_2 tendrá mayor concentración de deuterio a T_1 .

Como se observa en la figura, el H_2S circula en circuito cerrado, de forma que sale por la cabeza de la columna fría y sirve de alimento a la caliente, cediendo el deuterio al H_2O en la primera, mientras que en la segunda ocurre lo contrario.

Es evidente entonces, que la máxima concentración de deuterio en el líquido y en el gas se podrá encontrar en las corrientes que circulan entre las dos columnas, siendo las respectivas fracciones molares de deuterio en esas corrientes x_p e y_p .

Además, siendo $W = F - P$ y haciendo un balance de masas de deuterio alrededor de todo el proceso resulta:

$$x_F F = x_p P + x_W W = x_p P + x_W (F - P)$$

ordenando

$$F (x_F - x_W) = P (x_p - x_W)$$

como $F > P$

$$x_p - x_W > x_F - x_W \quad \{1\}$$

y el proceso es productivo ya que $x_p > x_F$

Mediante algunas simplificaciones se puede construir un diagrama de McCabe - Thiele, por ejemplo, para una primera etapa de enriquecimiento, con el objeto de obtener algunas relaciones importantes.

Para concentraciones de deuterio inferiores al 3% la ecuación que define el factor de separación queda reducida a:

$$y = \frac{1}{\alpha} x \quad \{2\}$$

ya que "x" e "y" pueden despreciarse frente a la unidad. De la figura 1, haciendo una primera aproximación, se puede considerar que en la cabeza de la torre fría y en el fondo de la torre caliente existen condiciones de equilibrio entre el gas y el líquido, resultando:

$$y_F = \frac{x_F}{\alpha_{T_1}} \quad y_F = \frac{x_W}{\alpha_{T_2}}$$

y siendo $\alpha_{T_1} > \alpha_{T_2}$

$$x_F > x_W \quad \{3\}$$

De las expresiones {1} y {3} se deduce que: $x_p > x_F > x_W$; es decir, el proceso permite concentrar deuterio a partir del agua y que esa concentración es máxima entre las dos columnas. En estas condiciones, el sulfhídrico actuaría como un simple transportador de deuterio.

Teniendo en cuenta que α varía con la temperatura, al representar gráficamente la ecuación de equilibrio {2}, las rectas resultantes tienen una pendiente diferente según se trata de la columna fría o caliente.

Haciendo un balance de masas del deuterio en las columnas fría y caliente se deducen las rectas de operaciones, cuyas pendientes son respectivamente

$$\frac{F}{S} \quad y \quad \frac{F - P}{S}$$

en efecto, para la torre fría:

$$\frac{y_p - y_F}{x_p - x_F} = \frac{F}{S}$$

y para la torre caliente:

$$\frac{y_p - y_F}{x_p - x_W} = \frac{F - P}{F}$$

Las rectas de operación se cortan en un punto (x_p, y_p) que corresponde a las composiciones de H_2O y H_2S entre las dos columnas.

El número de platos teóricos necesarios para efectuar el incremento de concentración desde x_F hasta x_p se puede obtener graficamente aplicando el método Mc Cabe-Thiele, tal como se indica en la Figura 2.

La concentración de producto x_p se puede aumentar incrementando el número de platos teóricos. Para una misma concentración final, x_p , al aumentar el número de platos, los extremos inferiores de las rectas de operación de las columnas fría y caliente se aproximan cada vez más a las rectas de equilibrio respectivas, haciéndose menor la concentración x_W del agua residual, con el consiguiente aumento del rendimiento. El máximo rendimiento se alcanzaría (número infinito de platos) cuando estos extremos inferiores coinciden con las rectas de equilibrio, en este caso se cumple la condición:

$$\frac{x_F}{x_W} = \frac{\alpha_{T1}}{\alpha_{T2}} \quad \{4\}$$

ya que y_F sigue siendo la misma para ambas rectas.

El rendimiento teórico entre las dos columnas, o sea la fracción de deuterio que se recupera de la alimentación, expresada en %, es:

$$\eta_t = \frac{x_F - x_W}{x_F} 10^2 = \left(1 - \frac{\alpha_{T2}}{\alpha_{T1}}\right) 10^2 \quad \{5\}$$

Para las condiciones normales de operación:

$$T_1 = 30^\circ\text{C}$$

$$T_2 = 130^\circ\text{C}$$

$$\frac{\alpha_{T2}}{\alpha_{T1}} = 0,79$$

La fracción ideal recuperada sería entonces del 21%.

No obstante, en una planta no se puede alcanzar esta recuperación teórica debido a dos razones:

- 1) El H_2S que sale de la cabeza de la columna fría debe ser calentado y humedecido antes de entrar por el fondo de la columna caliente. Como consecuencia de este proceso la concentración de deuterio en el H_2S y en el agua residual aumentará, con la consiguiente reducción de η_t
- 2) En una planta, el estado de equilibrio entre el H_2O y el H_2S en la cabeza de la columna fría y en el fondo de la columna caliente no es posible, necesitándose para ello infinitos platos teóricos.

Se debe observar que la separación entre las rectas de operación en la parte inferior del gráfico hacen posible el proceso, y que cuanto mayor sea esta mayor será la recuperación de deuterio desde el H_2O de alimentación, ya que aumenta la diferencia $x_F - x_W$.

La mínima relación de H_2O a producto será, suponiendo $P \ll F$:

$$\frac{x_F F}{x_F F - x_W W} \approx \frac{x_F}{x_F - x_W} = \frac{1}{\frac{\alpha_{T_2}}{1 - \frac{\alpha_{T_1}}{\alpha_{T_2}}}} = \frac{1}{0,21}$$

Si $x_F = 0,00015$ (concentración aproximada de deuterio en el agua natural), usando la última igualdad y la definición resulta:

$$\frac{1}{x_F - x_W} = \frac{1}{x_F \cdot 0,21} = 31.700$$

Esto representa el número mínimo de moles de H_2O de alimentación que deben introducirse al sistema para recuperar 1 mol de producto.

Como las pendientes de las rectas de operación son aproximadamente iguales, y ambas tienen una pendiente intermedia entre las rectas de equilibrio

$$\frac{1}{\alpha_{T_2}} > \frac{F - P}{S} \approx \frac{1}{\alpha_{T_1}}$$

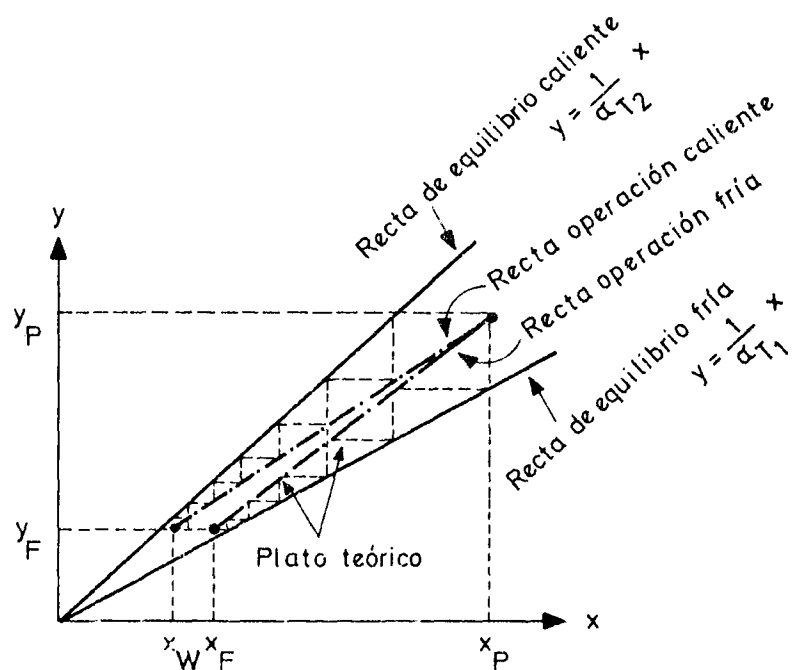
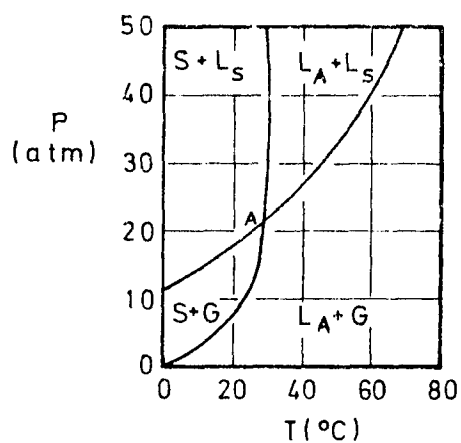


Fig. N°: 2 GRAFICO DE MCCABE-THIELE PARA INTERCAMBIO DE H₂O / H₂S A DOS TEMPERATURAS



G = H₂S gaseoso.
 L_A = Solución acuosa.
 L_S = H₂S líquido.
 S = Hidrato solido (H₂S-6H₂O).
 A = Punto cuádruple.

Fig. N°: 3 DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA H₂O / H₂S.

De esta desigualdad se puede obtener la mínima relación de caudal de H_2S a H_2O :

$$\frac{S}{F} \text{ mínima} = \alpha_{T_2} = 1,76$$

Con este valor se puede obtener la mínima relación de H_2S a producto, es decir:

$$1,76 \times 31.700 = 55.800$$

que representa el número mínimo de moles de H_2S que debe circular en el sistema para recuperar 1 mol de producto.

2.1.3. ELECCION DE LAS CONDICIONES DE OPERACION

Las variables que deben tenerse en cuenta para poder realizar el diseño de una instalación son:

- 1) Temperatura de la columna fría.
- 2) Presión de trabajo.
- 3) Temperatura de la columna caliente.
- 4) Relación entre caudales de H_2O y H_2S .

La temperatura y presión para la aplicación en escala industrial del proceso bitérmico, se elige como una solución de compromiso entre varios factores, ya que algunos se contraponen entre sí.

i) La separación neta de deuterio aumenta cuando mayor es la diferencia de temperatura entre las columnas calientes y frías, por lo que es deseable una temperatura baja en la columna fría.

ii) Los equipos son menores cuando aumenta la presión del sistema.

Analizando la figura 3 y de acuerdo a la naturaleza del proceso, los valores de presión y temperatura deben ser tales que se opere dentro de la zona $(L_A + G)$.

Se observa además que deben ser evitadas las temperaturas y presiones donde es estable el hidrato sólido S. Este comienza a aparecer sobre la curva de equilibrio entre las zonas $(S + G)$ y $(L_A + G)$.

Debido a que son deseables una presión elevada y una temperatura T_1 lo más baja posible, es fácil verificar que las condiciones óptimas de temperatura y presión se encuentran en las proximidades del punto cuádruple A.

El hecho que la pendiente de la curva de equilibrio entre $(S + G)$ y $(L_A + G)$ es grande, significa que a una disminución grande de la presión le corresponde una pequeña de la temperatura. Observando la figura 1 del Anexo I, vemos que una disminución pequeña de la temperatura originará un aumento también pequeño de α , es decir, una disminución de la presión no es compensada con un aumento significativo de α .

A la derecha de A, la pendiente de la curva de equilibrio es menos marcada; entonces un aumento significativo de la presión originará una variación apreciable de α .

Además, a temperaturas más bajas que 30°C , sería necesario operar a presiones considerablemente bajas, necesitándose gran tamaño en los equipos para lograr los caudales necesarios de H_2S , y mayores cargas en la refrigeración.

Estas consideraciones fijan finalmente los valores de T_1 en aproximadamente 30°C y la presión de la planta en 21 kg/cm^2 .

Se debe fijar T_2 en el valor más elevado posible, de tal modo de aumentar el rendimiento, y por lo tanto, a igualdad de producto, se disminuye la cantidad de gas circulante y la sección de la columna. Por otra parte, aumentando T_2 más allá de un cierto límite, el rendimiento tiende a permanecer constante, mientras la cantidad de vapor necesaria para la saturación del H_2S aumenta y del mismo modo aumenta la sección de la columna y la energía térmica. El valor se fija entonces entre 120 y 150°C , operando la mayoría de las plantas en las vecindades de 130°C .

La determinación de T_2 implica entonces, la evaluación de varios factores económicos, distintos en cada caso en particular.

La relación de caudal de líquido a gas F/S de la columna fría y caliente no puede fijarse independientemente. Por eso, para encontrar el valor óptimo de (F/S) se fija un valor $(F/S)_f$ para columna fría y el correspondiente $(F/S)_g$ se halla por un balance de materia.

Para condiciones de diseño determinadas, se puede ver que existe un valor óptimo de $(F/S)_f$, tal como está indicado en la figura 4, que corresponde a la planta de Dana.

2.1.4. OPERACION EN CASCADA Y CRITERIO PARA LA ELECCION DEL NUMERO DE ETAPAS.

El elemento de una planta de separación isotópica que efectúa alguna separación de material de proceso se llama UNIDAD SEPARADORA.

Un grupo de unidades separadoras conectadas en paralelo, todas alimentadas con material de una misma composición, y que producen corrientes separadas de producto de la misma composición, se denomina ETAPA. A menudo una unidad separadora simple sirve como una etapa.

Cuando el grado de separación efectuado por una etapa, es menor que el grado de separación deseado entre producto y residuo, es necesario conectar etapas en serie. Tales grupos de etapas conectados en serie se conoce como CASCADA.

Se ha encontrado que el intercambio H_2S/H_2O es económico para un enriquecimiento final que varía entre 15-30% D_2O . A concentraciones más altas existen problemas para mantener la temperatura de la columna fría. Esto se debe principalmente a que en esos valores altos de concentración, es muy importante la entalpía de la reacción, lo que hace difícil regular la temperatura entre 30-55°C.

No obstante, podría mantenerse la temperatura de la columna, enfriando en varios puntos de la misma, pero esto causaría problemas adicionales de operación y aumento de costo.

Además, a altas concentraciones de deuterio las líneas de equilibrio dejan de ser rectas para transformarse en curvas, como se observa en la figura 5. Esto complica aún más los cálculos de diseño.

Otro problema adicional es el escape de deuterio en las últimas etapas, que aumentaría las pérdidas económicas.

Entonces, fijado el enriquecimiento final, puede establecerse el número de etapas de la cascada.

Con un número alto de etapas, menor será el volumen total de planta, no obstante, por cada etapa extra que se agregue, deben ser provistos también bombas, instrumentos de control, agua de refrigeración, vapor, etc.

El número óptimo de etapas puede decidirse contrapesando el incremento del costo debido a los equipos auxiliares contra el ahorro en el volumen de la planta.

2.1.5. DISTINTAS FORMAS DE INTERCONEXION ENTRE ETAPAS

En la práctica, y por razones técnicas, es necesario limitar la altura de las columnas, por eso, un número variable de unidades deben ser conectadas en serie para obtener un enriquecimiento aceptable.

Esta interconexión tiene la ventaja de reducir el volumen total de la planta, ya que la sección de una etapa dada es inversamente proporcional a la concentración de deuterio que alimenta dicha etapa.

Por otra parte, existe un límite económico en el número de etapas que pueden usarse, ya que si estas son muchas, la planta resulta excesivamente complicada.

Es posible también interconectar un número determinado de columnas en paralelo dentro de una misma etapa, para obtener aumento del producto en esa etapa.

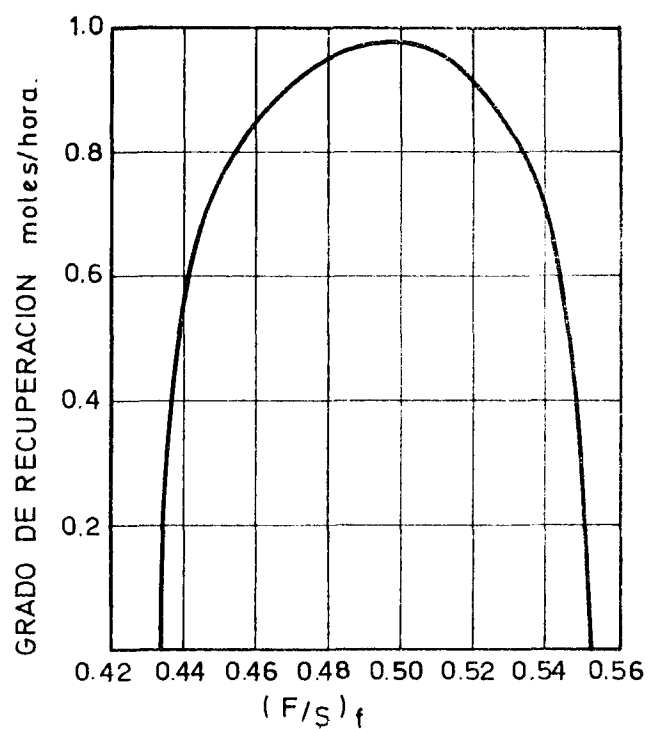


Fig. N°: 4 Grado de recuperacion en funcion de $(F/S)_f$ correspondientes a la planta de Dana.

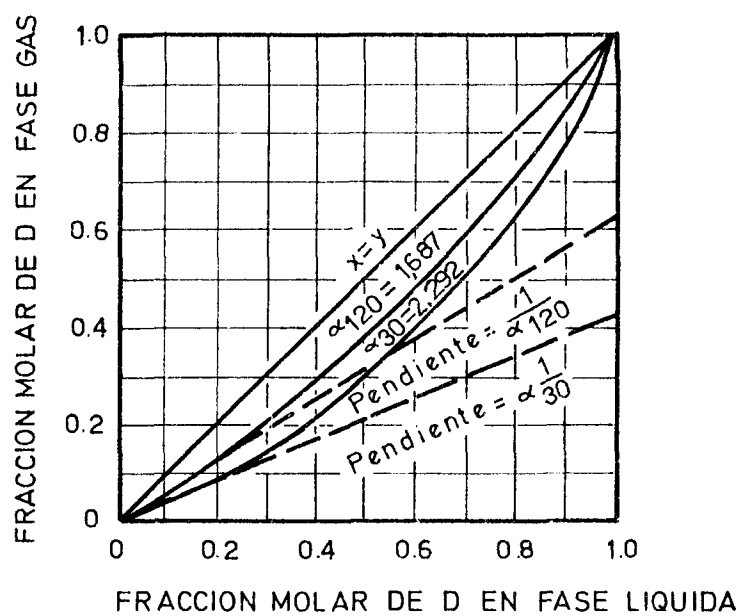


Fig. N°: 5 Diagrama de equilibrio gas-líquido para las condiciones de diseño de Dana.

2.1.5.1. Interconexión en serie

La transferencia de deuterio de una etapa a otra puede realizarse mediante líquido, gas o líquido-gas simultáneamente.

a) Transferencia de líquido

El esquema está indicado en la figura 6.

La transferencia de deuterio se realiza sólo por líquido que sale del fondo de la columna fría y va a la cabeza de la columna fría de la etapa siguiente.

El H_2S circula en circuito cerrado y es independiente en cada una de las etapas; es por eso que las etapas pueden operar independientemente a distintas presiones.

La corriente de H_2S en cada etapa debe ser calentada antes de entrar en la columna caliente; entonces serán mayores los requerimientos térmicos.

Cada etapa necesitará un dispositivo individual para mantener la pureza del gas. En esta forma se realizará la transferencia en las plantas de Glace Bay y Laprade.

b) Transferencia de gas

Este esquema se muestra en la figura 7.

La transferencia de deuterio se realiza a través de una parte del H_2S enriquecido que sale de la cabeza de columna caliente de una etapa, y entra por el fondo de la columna caliente de la etapa siguiente.

La diferencia de humedad entre el gas que deja la etapa y la corriente de gas que entra a la misma etapa se repone desde la etapa posterior en un lugar adecuado. Esto es necesario ya que el H_2S a $130^\circ C$ que deja la etapa tiene más humedad que el que retorna a $30^\circ C$ para entrar en el fondo de la columna fría.

La presión de las etapas siguientes no puede fijarse independientemente. Estas no requieren calentamiento de la corriente de gas que llega a ellas. La economía de calor es mayor que en a). Esta es la forma en que se realiza el proceso en la planta de Port Hawkesbury y Bruce.

c) Transferencia de gas y líquido

Este esquema está ilustrado en la figura 8 y se usa en la planta de Savannah River. El calentamiento principal se realiza en la primera etapa y por lo tanto no se necesita en las etapas siguientes. La presión y temperatura de las etapas dependen de las condiciones de operación de la primera.

La purificación del H_2S se realiza solamente en la primera etapa. La economía de calor es mayor que en a).

2.1.5.2. Interconexión en paralelo

Como se indicó anteriormente, este tipo de conexión se puede realizar para aumentar el caudal de salida de una etapa determinada.

Existen dos formas posibles de realizarla, a través de las corrientes de H_2O , tal como está indicado en las figuras 9 y 10. Se ha omitido la circulación de H_2S en los diagramas, ya que esta puede realizarse por cualquiera de las dos formas antes mencionadas.

En el esquema indicado en la figura 9, el producto se saca de la base de cada una de las columnas frías en paralelo de la primera etapa y alimenta la torre fría de la segunda etapa. La corriente de H_2O que sale por el fondo de la columna caliente de la segunda etapa se divide en partes iguales, y cada una de éstas se envía a un lugar apropiado de las torres calientes de la primera etapa.

Este sistema necesita un control estricto de los flujos para evitar pérdidas en la producción.

Una alternativa se representa en la figura 10. En este esquema la

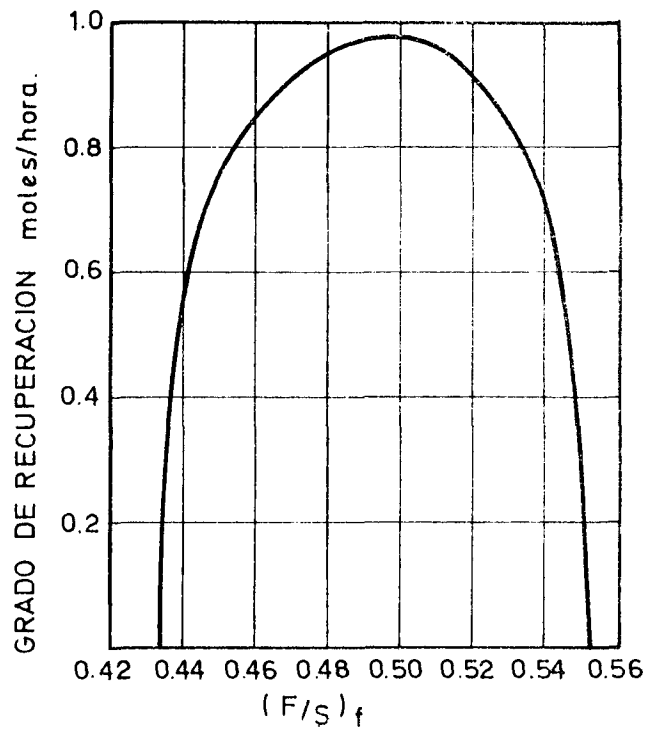


Fig. N°: 4 Grado de recuperacion en funcion de $(F/S)_f$ correspondientes a la planta de Dana.

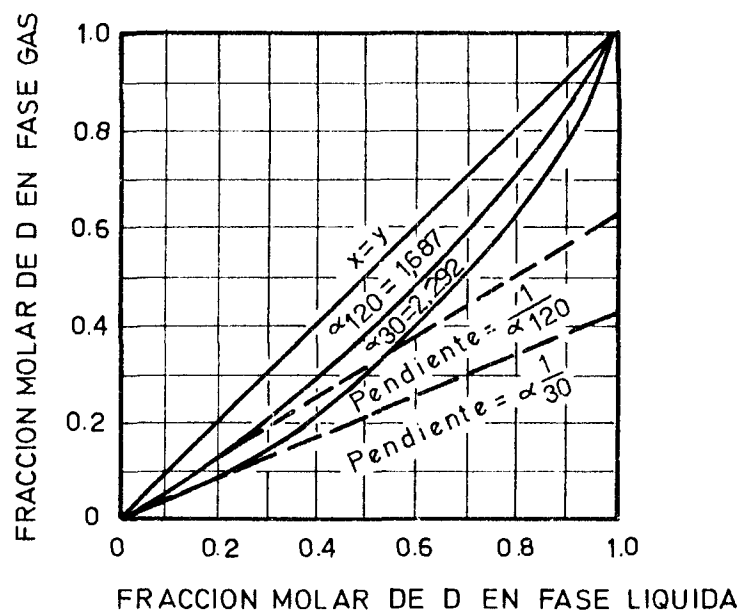


Fig. N°: 5 Diagrama de equilibrio gas-líquido para las condiciones de diseño de Dana.

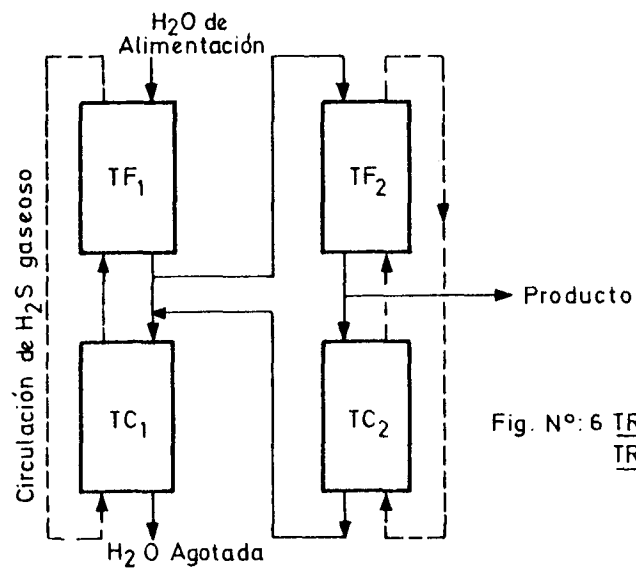


Fig. N°: 6 TRANSFERENCIA A TRAVES DE LIQUIDO.

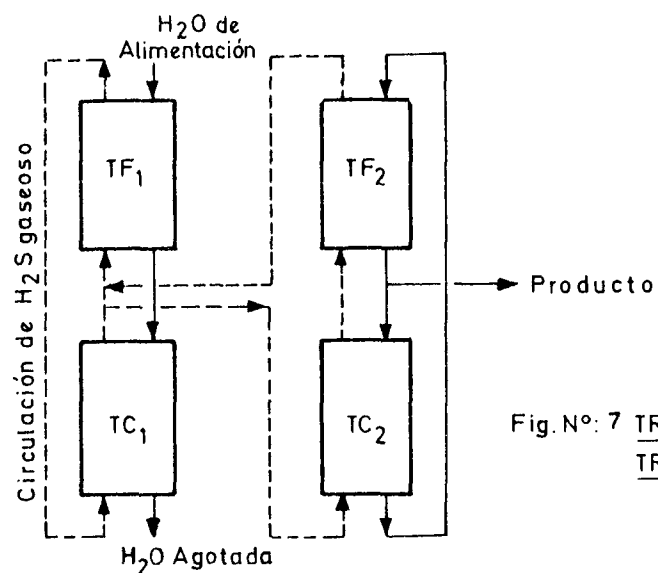


Fig. N°: 7 TRANSFERENCIA A TRAVES DE GAS.

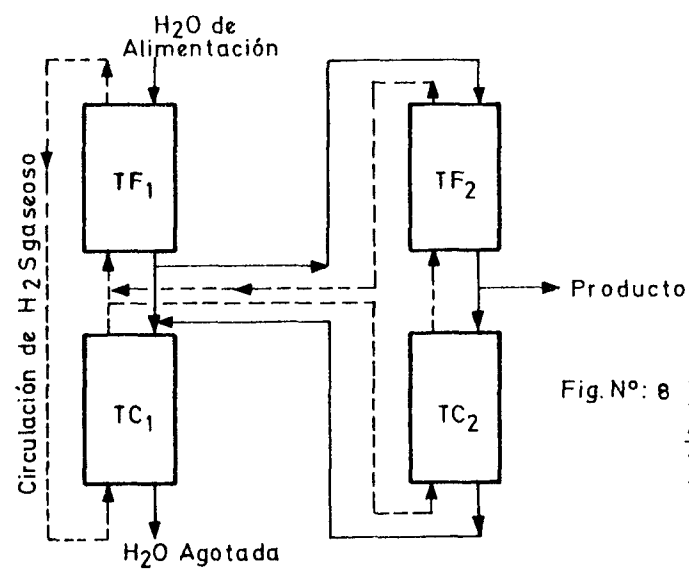


Fig. N°: 8 TRANSFERENCIA A TRAVES DE GAS Y LIQUIDO.

Fig. N°: 9 La corriente que retorna desde la 2a. etapa se divide en partes iguales.

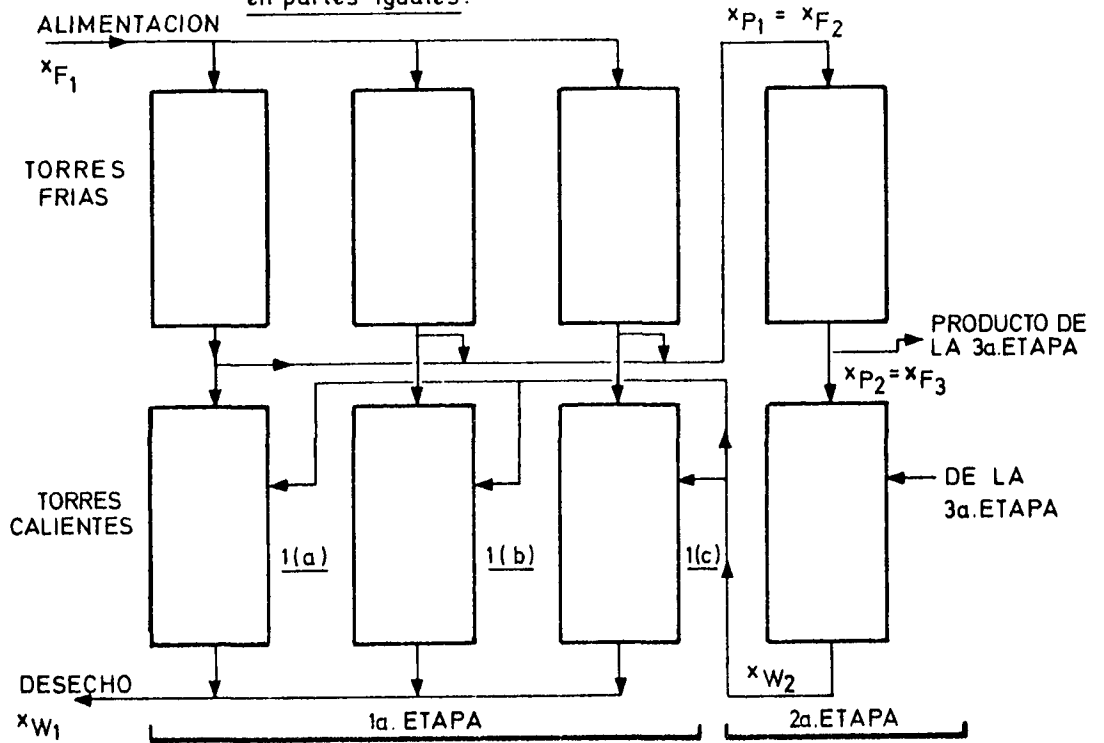
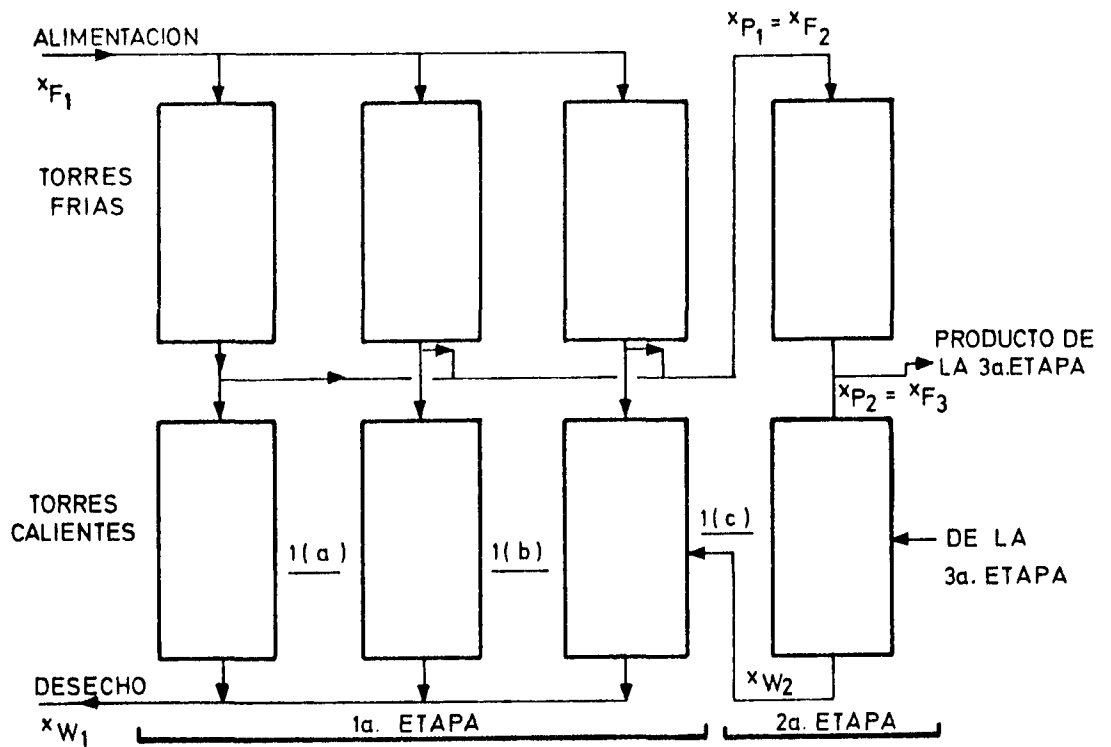


Fig. N°: 10 La corriente que retorna desde la 2a. etapa entra en una sola unidad de la 1a. etapa.



totalidad de la corriente de agua que sale por el fondo de la columna caliente de la segunda etapa se recicla a una sola unidad de la primera etapa; por lo tanto, esta unidad actúa en parte como unidad de producción y en parte como unidad de agotamiento, mientras que las columnas (a) y (b) operan como unidades directas de producción. Esta variante no requiere un control de flujo de retorno como en el caso anterior.

2.1.6. RECUPERACION DE CALOR

El consumo de energía de una planta que funciona por este método está determinado principalmente por la limitada recuperación de calor en los intercambiadores, y en menor medida por la compresión del gas circulante; es evidente entonces, que los sistemas de recuperación de calor juegan un rol muy importante, ya que el consumo de vapor representa el mayor costo de operación de la planta.

La mayor cantidad de calor se utiliza para calentar el agua proveniente de la columna fría y que debe entrar en la columna caliente, y además para calentar y humedecer el H_2S frío que debe entrar por la base de la columna caliente proveniente de la columna fría.

La figura 11 muestra la variación de la humedad del H_2S en función de la temperatura y la presión. A partir de ella se puede calcular la humedad del H_2S en las condiciones de presión y temperatura del proceso.

Torre caliente	temp. = 130°C	presión = 20 atm.
	humedad = 0,17 mol H_2O /mol H_2S	

Torre fría	temp. = 30°C	presión = 20 atm.
	humedad = 0,031 mol H_2O /mol H_2S	

De aquí resulta que por cada 100 gr de H_2S que se calientan de 30°C a 130°C se le deben agregar 8,84 gr de H_2O .

Por lo visto resulta entonces conveniente tratar de recuperar la mayor cantidad posible del contenido de calor de las corrientes

de líquido y gas que abandonan la columna caliente luego de producido el intercambio.

Existen varios diseños alternativos para la recuperación de calor; aquí se describirán los tres más importantes, cuyos esquemas están indicados en las figuras 12, 13 y 14.

En el sistema de recuperación esquematizado en la figura 12, el H_2S proveniente de la columna caliente es enfriado y deshumedecido en intercambiadores de calor indirectos; parte del calor de este gas puede recuperarse mediante una corriente de recirculación conectada con la torre caliente.

El H_2O que deja la TF alimenta la TC, se calienta indirectamente por la corriente de H_2O caliente empobrecida en deuterio (W) que abandona la planta proveniente del purificador de H_2O agotada (S).

Otra zona donde se recupera calor, es en el intercambiador donde se calienta el H_2O empobrecida que sale de TC y va hacia S, a costa de H_2O caliente ya procesada en S y que abandona la planta.

Este sistema fue el adoptado en la planta de Savannah River. Los intercambiadores gas-líquido tienen bajo coeficiente de transferencia de calor, y es necesario disponer de mayor área de contacto.

En el esquema ilustrado en la figura 13, el gas H_2S proveniente de TC, es enfriado y deshumedecido por contacto directo con H_2O fría enriquecida en la parte inferior de TF, llamada Deshumidificador. Para mantener la temperatura correcta en el Deshumidificador, se necesita un sistema de recirculación de H_2O fría que contribuye a enfriar y deshumedecer el gas caliente. Este H_2O de recirculación es parte del total de agua que sale por la base de TF; como la misma está a una temperatura próxima a la de la columna caliente, el resto pasa a esta columna.

El gas frío proveniente de la cabeza de TF, es calentado y humedecido en la parte inferior de TC por contacto directo con H_2O en un dispositivo llamado Humidificador. El calor necesario para el gas, es

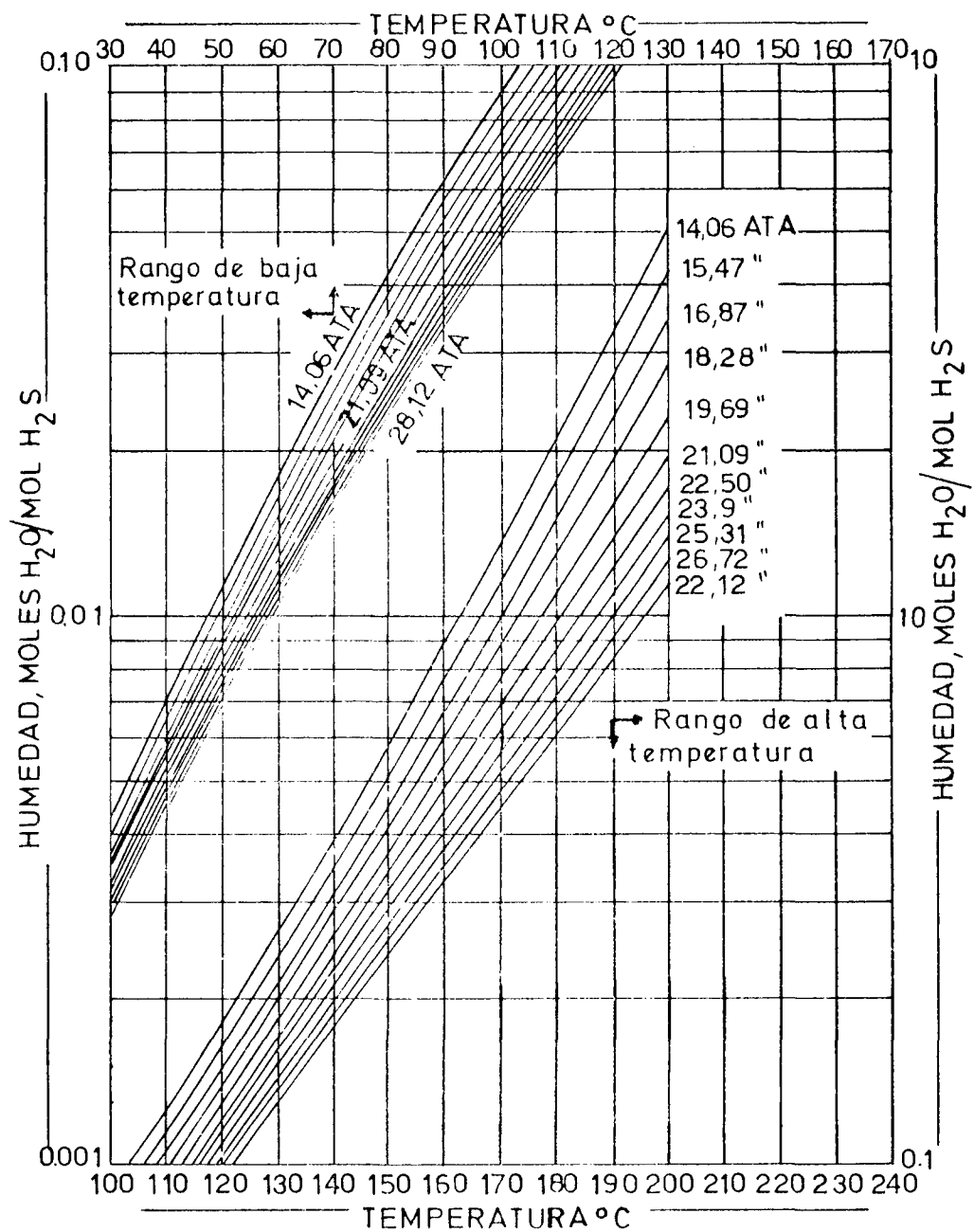


FIG. N°11 HUMEDAD $H_2O(V)$ EN $H_2S(G)$

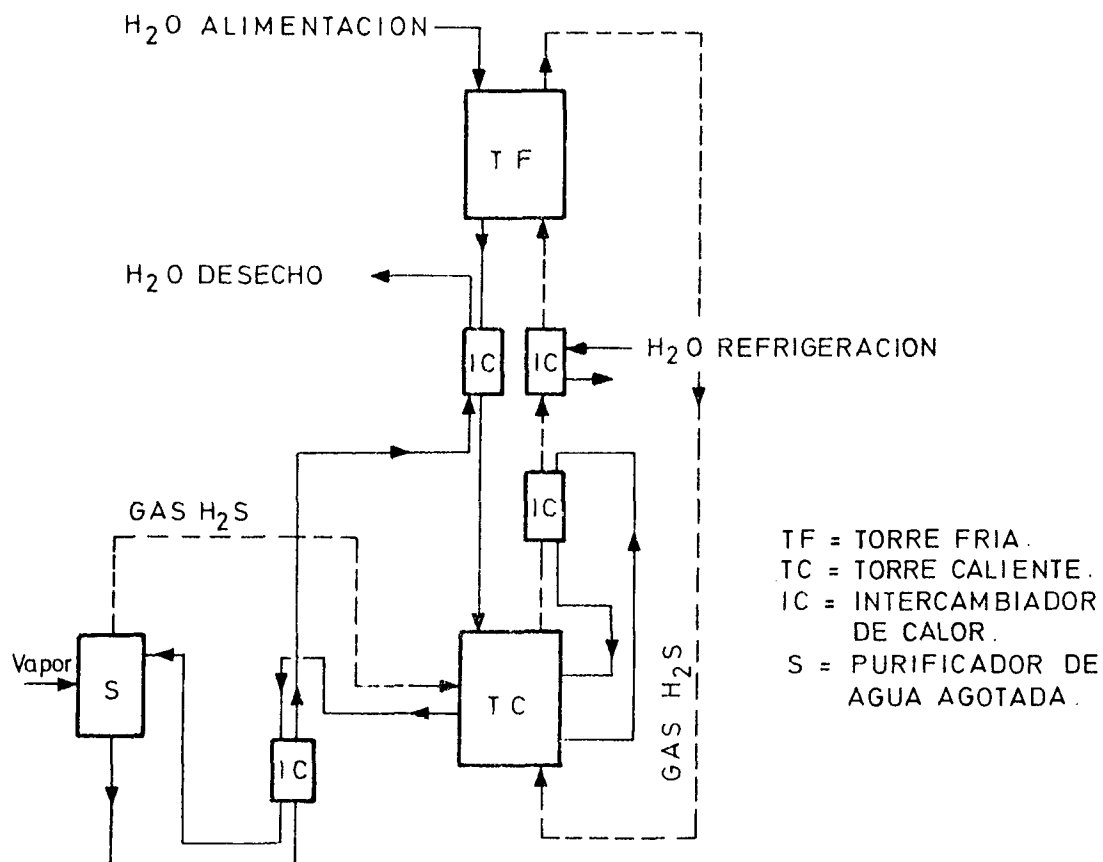


Fig. N°:12 Recuperación de calor por intercambio indirecto entre el gas y el líquido.

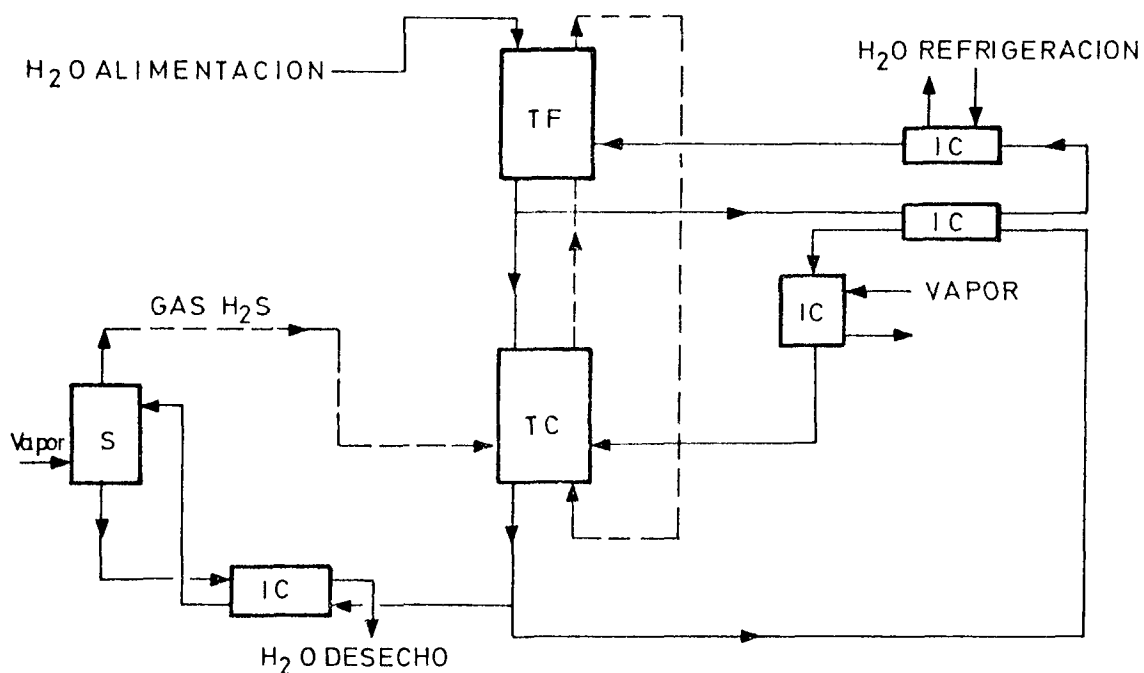


Fig. N°:13 Recuperación de calor por intercambio directo entre el gas y el líquido.

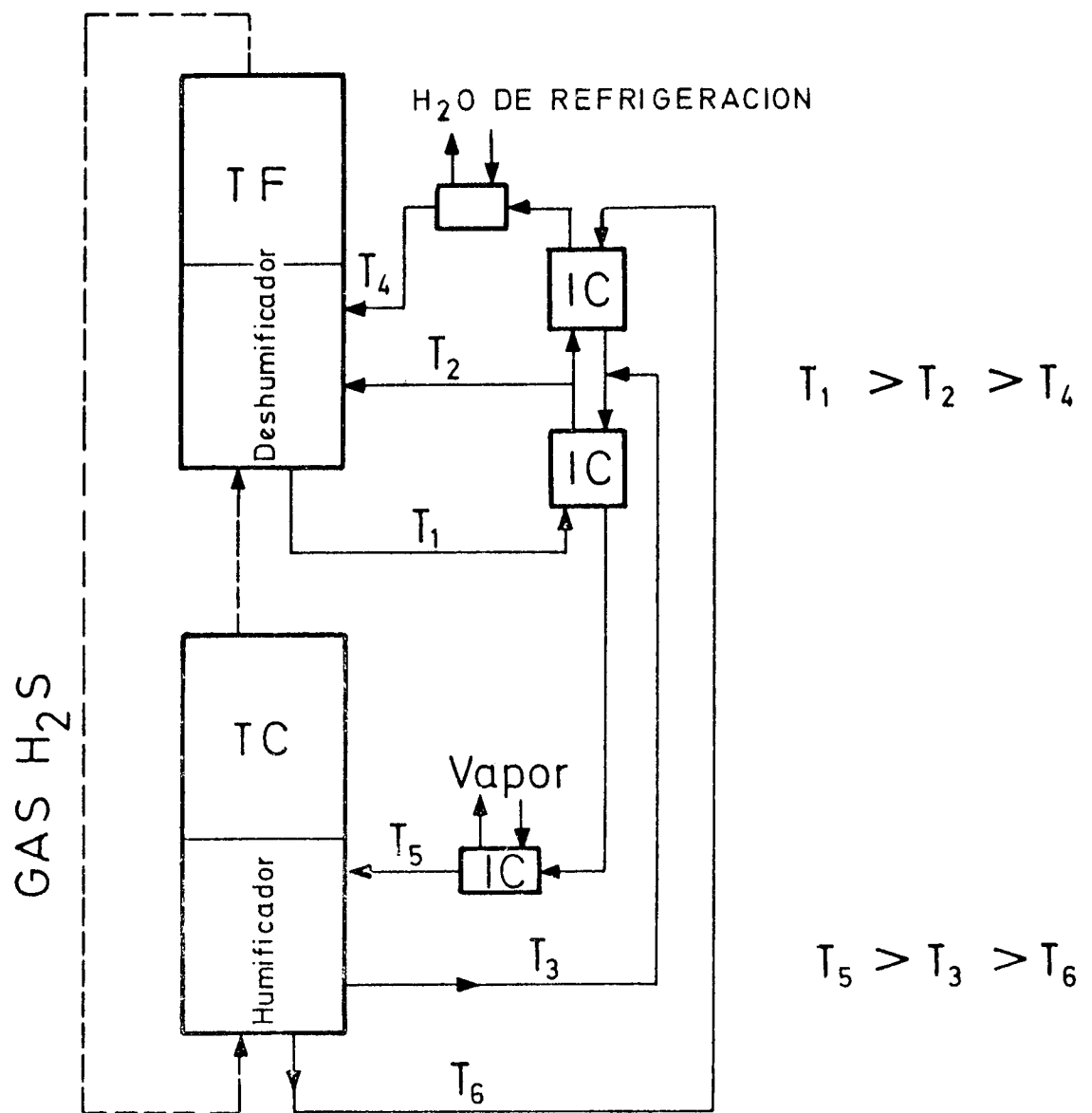


Fig. Nº 14 Esquema de recuperación del calor por intercambio directo entre el gas y el líquido con recirculación del flujo por partes. No se indica la circulación del H_2O de proceso.

suministrado por el H_2O caliente empobrecida en deuterio que desciende por TC y además por una corriente de H_2S y vapor que viene desde S.

La corriente de líquido que sale del humidificador está a temperatura baja y se aprovecha para enfriar el sistema de recirculación descrito anteriormente, o sea que las dos corrientes de recirculación intercambian entre sí.

La otra zona de recuperación es la que calienta el H_2O agotada en deuterio, que alimenta el purificador de H_2O agotada S, en contracorriente con el agua proveniente de dicho purificador, a la que se le eliminó el H_2S y que se desecha.

Los coeficientes de transferencia de calor son mayores aquí que los de gas-líquido del caso anterior, ya que la transferencia por contacto directo en el Humidificador y Deshumidificador es mejor que por contacto indirecto gas-líquido.

No obstante, en el contacto directo existe la posibilidad de una inversión de la concentración. La magnitud con que se pueda producir esta inversión depende de la eficiencia de los platos para transferir calor y masa.

El flujo extra de H_2O necesaria para los sistemas de recirculación es varias veces mayor que el flujo de agua de proceso que circula a través de ambas torres.

Cerca del 60% del calor contenido en el H_2O y el H_2S se recuperan por este sistema.

Este esquema es el utilizado en la planta de Port Hawkesbury.

En el diagrama de la figura 14, la corriente de recirculación fría del Deshumidificador entra por dos puntos. En forma similar, la corriente de recirculación caliente del Humidificador tiene salida por dos puntos. La recuperación de calor en este caso es mayor.

II.2.2. DESCRIPCION DE PLANTAS DE D₂O

2.2.1. INTRODUCCION

Las dos primeras plantas en el mundo para producción de agua pesada por intercambio H_2S/H_2O a dos temperaturas, se construyeron en los Estados Unidos durante los años 1951-52, basadas ambas en el proceso GS (Girdler-Spevack).

Las plantas fueron construídas una en Dana (Indiana) y la otra en las proximidades de Aiken, a orillas del Río Savannah, en Carolina del Sur.

El diseño de las plantas fue encargado por la USAEC a las firmas Girdler Corporation y a la Dupont Company. Ambas fueron diseñadas para producir 30 kg/h de agua pesada o 216 t/a, pero ambas superaron la capacidad de diseño; Dana alcanzó 395 t/a y Savannah River 450 t/a.

Dana fue cerrada y desmantelada en 1957 por falta de demanda de D₂O y Savannah River funciona actualmente con sólo 8 de las 24 unidades originales, produciendo aproximadamente 150 t/a de D₂O. Su funcionamiento es satisfactorio y tiene un factor de disponibilidad elevado, más del 98%. Recientemente se han reemplazado en las torres de intercambio platos en forma de campana por los perforados.

Los principales factores que influyeron para sobrepasar la producción de diseño fueron:

- a) Los flujos de gas y agua a través de las columnas GS resultaron considerablemente más altos que los de diseño, para ello fue necesario agregar agentes antiespumantes al agua de alimentación.
- b) Se aumentó la diferencia de temperatura entre las torres frías y calientes. Esto requirió un mayor consumo de vapor.
- c) La eficiencia de los platos para el intercambio isotópico H_2S/H_2O fue mayor que la obtenida mediante los cálculos de diseño.
- d) El tiempo de funcionamiento o factor de disponibilidad para la unidad GS se ha incrementado hasta el 98%, comparado con el 85% del calculado según diseño.

2.2.2. DESCRIPCION DE LA PLANTA DE SAVANNAH RIVER (SRP)

La temperatura de la columna fría está comprendida entre 30-40°C y la de la columna caliente entre 120-140°C. La presión de operación es de 20 atmósferas, el gas se hace circular mediante compresores centrífugos.

Un diagrama de la unidad GS de Savannah River se muestra en la figura 15.

La primera etapa tiene 70 platos en la columna fría y 70 en la caliente, en esta última 60 son usados para intercambio y 10 para saturación y calentamiento del H_2S .

La segunda etapa tiene 85 platos en cada una de las columnas frías y 70 en cada una de las calientes, esta diferencia se debe a la menor eficiencia de los platos en las columnas frías.

El agua de proceso se calienta hasta 27°C para prevenir la formación del hidrato de H_2S sólido cuando se ponga en contacto con el gas.

La temperatura del agua se eleva luego hasta 33-35°C por el calor de disolución del H_2S .

Esta agua de alimentación luego de pasar a través de la columna fría (TC-1) de la primera etapa contiene aproximadamente 0,08% de D_2O .

De esta corriente 1/3 del total se envía directamente como alimentación a la cabeza de TF-2A, el resto se calienta en el intercambiador IC-1, se une a una corriente de líquido proveniente de TC-2B y atraviesa la columna caliente TC-1 de donde sale antes de los 10 primeros platos (por el plato N° 11). Este agua se descarta luego de eliminarle el H_2S disuelto por pasaje a través de la torre de purificación de agua agotada o recuperación de H_2S (stripper) S_1 que funciona con inyección de vapor directa.

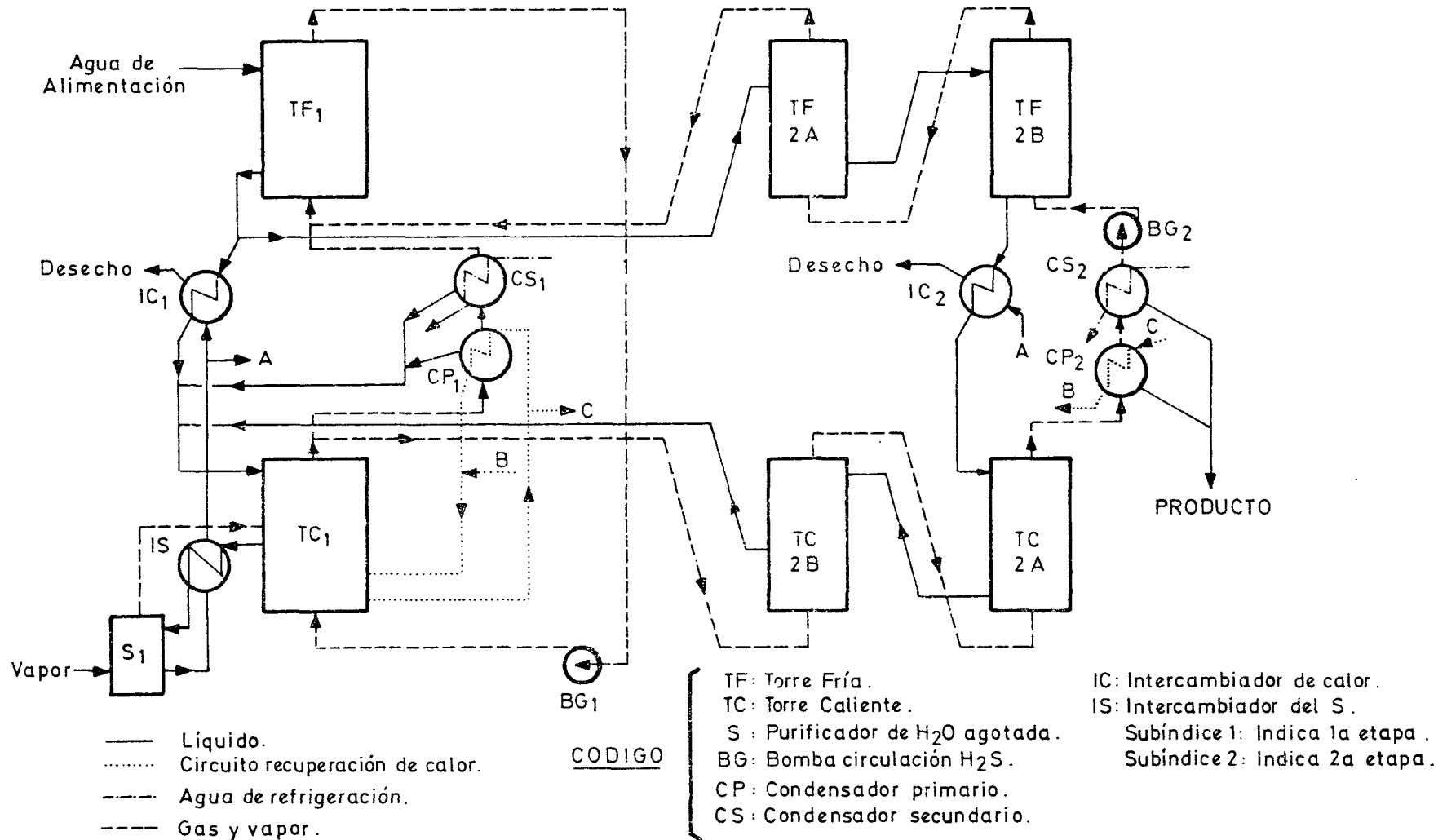
Cada unidad está provista de un S_1 , el líquido residual de TC-1 se precalienta en IS mediante el agua agotada ya purificada de H_2S ; esta última corriente se enfría aún más en los intercambiadores IC-1 e IC-2 y

finalmente se descarta. Todo el calor perdido en el sistema debido a que la recuperación en los intercambiadores no es completa, se suministra mediante una mezcla de (vapor + H_2S) proveniente de S_1 , o sea, el vapor que primero purifica al agua agotada luego se usa para calefaccionar la TC-1. El gas se hace circular mediante el compresor centrífugo BG-1 desde la cima de TF-1 hasta el fondo de TC-2 donde se calienta y satura al atravesar los primeros 10 platos, antes de entrar en contacto con la corriente principal de líquido. El calor necesario se suministra mediante una corriente de agua que circula atravesando los intercambiadores CP-1 y CP-2. El gas luego de atravesar la TC-1, se divide en dos corrientes, 1/3 del volumen se envía directamente a las bases de TC-2B y el resto pasa a través de los intercambiadores-condensadores CP-1 y CS-1 con el objeto de enfriarse y deshumedecerse y entonces estar en condiciones de entrar en TF-1. Los intercambiadores CS-1 y CS-2 que enfrían el gas son alimentados con agua fría. La segunda etapa constituida por dos columnas frías TF-2A y TF-2B y dos calientes TC-2A y TC-2B conectadas en serie, es en realidad un by-pass alrededor de los intercambiadores IC-1, CP-1 y CS-1 de la primera etapa. El IC-2 es el intercambiador de líquido de la segunda etapa (calienta el agua que entra en TC-2A). Se necesita un enfriamiento adicional cerca del medio de TF-2B (no indicado en el diagrama) debido a la elevación de la temperatura que se produce durante el intercambio (HDS forma HDO) ya que, como se mencionó anteriormente, a altas concentraciones de deuterio es importante la entalpía exotérmica de la reacción de intercambio. La mayor pérdida de calor del sistema se produce en los intercambiadores CS-1 y CS-2 y en IC-1 e IC-2.

Existen sistemas de purga para eliminar gases inertes del gas sulfhídrico de proceso.

El producto se elimina como un condensado proveniente de los intercambiadores CP-2 y CS-2 ya que así resulta más puro que extraerlo del líquido que fluye entre TF-2B y TC-2A. Luego se elimina el H_2S y se obtiene una solución con aproximadamente 15% de D_2O . Este producto de la unidad GS se lleva a la concentración final de 99,75% de D_2O mediante columnas de destilación fraccionada que operan a presión reducida. La provisión de H_2S se efectúa mediante una pequeña planta auxiliar que se verá más adelante. Los principales valores de los flujos y condiciones de operación de la planta de Savannah River se indican

FIG. Nº 15 DIAGRAMA DE UNA UNIDAD GS DE LA PLANTA DE SAVANNAH RIVER



en la Tabla N° 1.

TABLA N° 1: Flujos y condiciones de operación de la planta de Savannah River

Caudales:	
Gas frío - 1a. etapa	280.000 kg/h
Gas frío - 2a. etapa	77.000 kg/h
Agua de alimentación	71.000 kg/h
Vapor absorbido (a 60 atm.)	13.000 kg/h
Presión en el tope de la columna fría - 1a. etapa	
	20 ATA
Temperatura:	
Columna fría - 1a. etapa	30°C
Columna caliente - 2a. etapa	133°C
Concentración de salida:	
en 1a. etapa	0,085 (mol % D ₂)
en 2a. etapa	15 (mol % D ₂)

Para la realización de las plantas de Dana y Savannah River fue necesario solucionar tres importantes problemas de orden práctico; control, corrosión y seguridad. Los dos últimos puntos se tratarán en otros capítulos. En cuanto al control se debe mencionar la importancia crítica de la relación molar de los flujos gas-líquido en el rendimiento de la planta. Este último puede llegar a ser nulo si la relación de flujos es de 15% en exceso o en defecto respecto del valor óptimo. Para un buen funcionamiento de la planta conviene que las variaciones de esta relación estén comprendidas entre $\pm 1\%$. Como la precisión de los caudalímetros a diafragma no supera $\pm 10\%$, el problema se resuelve regulando los flujos en base a las concentraciones de deuterio en puntos intermedios de las columnas frías y calientes respectivamente. Se extraen muestras normales cada 8 horas y se efectúa el análisis

en espectrómetro de masas de alta sensibilidad. Mediante este método se puede regular y mantener constantes los flujos con la aproximación que se desee.

2.2.3. MODIFICACIONES DE DISEÑO

Proctor y Thayer han mejorado el proceso sugiriendo diversas modificaciones; las principales son:

- a) La disposición y conexión de las columnas que da como resultado un proceso de 3 etapas.
El diámetro de las torres de intercambio ha sido aumentado al máximo, compatible con los problemas de intercambio, recuperación de calor y peso. También fue aumentado proporcionalmente el tamaño de los equipos auxiliares.
- b) En lugar de platos de burbujeo se han empleado platos perforados de mayor diámetro, esto ocasionó una disminución del 40% en el costo y un aumento del 15-20% en los caudales de las torres, lo que se tradujo en un aumento en la eficiencia de aproximadamente 10%. La caída de presión es también 20% menor lo que condujo a un menor consumo de los circuladores de gas.
- c) Disposición más compacta de la instalación para reducir las cañerías de conexión, válvulas y estructuras de apoyo.
- d) Eliminación de los intercambiadores de calor líquido-gas, que son menos eficientes que los de líquido-líquido.

Como se vio en el diagrama de la planta de Savannah River, existen 3 circuitos principales para recuperación de calor; estos son:

- El circuito del humidificador que comprende los condensadores primarios (CP-n) y los últimos diez platos de la torre caliente.
- Los calentadores de líquido (LC-n).
- El precalentador de agua de desecho (IS).

El más importante de estos es el circuito del humidificador en el cual alrededor de la mitad del calor del gas que abandona TC-1 se intercambia con una corriente de agua que recircula para calentar y humedecer el gas que entra por la base de TC-1. En SRP se recupera un total de 65% de calor. Se puede eliminar un número importante de intercambiadores de calor, utilizando el intercambio por contacto directo también en la torre fría, en forma similar al circuito de hu-

modificación en la torre caliente, además de eliminar intercambiadores para calentar líquido, reduce el área de intercambio necesaria en el circuito de humidificación. Esto implica la sustitución de los intercambiadores gas-líquido (CP-n y CS-n) por otros líquido-líquido, con una consecuente mejora de los coeficientes de transferencia que en promedio es 2,35 veces mayor. La modificación de los circuitos recuperadores de calor y valores de temperaturas de diseño se indican en la figura 16.

Los conceptos de Proctor y Thayer fueron incorporados al proceso CGE-Lummus adoptado para Port Hawkesbury y Bruce.

2.2.4. PLANTA DE BRUCE (BHWP)

La planta de agua pesada de Bruce es la segunda que funciona normalmente en Canadá y fue ordenada por Atomic Energy of Canada Limited (AECL), en 1968, diseñada y construída por Lummus Company of Canada. Ontario Hydro fue responsable de la puesta en servicio y actualmente dirige la operación de la misma. La capacidad nominal de BHWP es de 100 kg/h de D_2O de 99,75%. La puesta en servicio se llevó a cabo con todo éxito y la producción de diseño fue alcanzada en abril de 1974 después de 11 meses de operación. El factor de capacidad neto (relación entre producción real y la de diseño) para los primeros meses de 1974 fue de 81%. La experiencia obtenida en Bruce fue satisfactoria, y se describe a continuación:

2.2.4.1. Descripción de la Planta

Los parámetros fundamentales de operación son sustancialmente los mismos que en Savannah River. Lo que varía es el esquema del proceso que está representado en la figura 17 donde las flechas gruesas indican el sentido de transferencia del D dentro de las columnas. Una de las principales diferencias es la interconexión entre las 3 etapas, que aquí se realiza a través de la circulación de gas, mientras que en la segunda y tercera etapa el líquido circula en circuito cerrado. En la primera etapa el agua de alimentación circula en circuito abierto. Está constituída por 3 columnas en paralelo, cada una formada por una sección fría (en la parte superior) y una sección caliente (en la parte inferior). Estas columnas tienen un diámetro de 8,5 m y una altura

de 85 m , el espesor de las paredes es de 89 mm. Los platos perforados están ubicados a una distancia del orden de 0,46 m. Existen aproximadamente 130 platos en cada columna y alrededor de 15-20 platos se usan para la humidificación del gas y la misma cantidad para la deshumidificación.

La segunda etapa está constituida por una sola columna que también está dividida en 2 secciones (fría-caliente). Su altura es de 79 m y su diámetro de 7,5 m. La tercera etapa está formada por dos columnas (una fría y una caliente) de aproximadamente 70 m de altura y 3 m de diámetro respectivamente. El gas se hace circular en cada columna mediante compresores centrífugos de 7000 HP de potencia. El aislamiento térmico de las columnas de Bruce consiste en una capa de lana de vidrio de 10 cm de espesor. La figura 18 muestra un corte de una columna de intercambio.

La disposición de los dos módulos que componen la planta (cada uno de 400 t/año se indica en la figura 19. Se ve que ambos pueden funcionar independientemente ya que lo único en común son las torres de destilación para el enriquecimiento final.

2.2.4.2. Operación de la planta

El agua se bombea desde el lago Hurón y se trata para eliminar sólidos y gases inertes. Esta agua tiene una concentración de 148 ppm de deuterio. Antes de entrar a la planta se la precalienta a 29°C y luego alimenta las unidades de enriquecimiento circulando en contracorriente con el H_2S gaseoso dentro de las tres torres de platos perforados de la primera etapa. Del agua de alimentación se extrae, en la primera etapa, un 20% del contenido total del deuterio. Dicha agua se trata para eliminar H_2S , se enfría y se desecha al mismo lago.

El deuterio es conducido por una corriente gaseosa de H_2S a la segunda y a la tercera etapa de enriquecimiento; a la salida de esta última puede obtenerse una corriente con 30% de concentración en deuterio, que se envía a la unidad de enriquecimiento final. La concentración de la corriente que alimenta la unidad de enriquecimiento final se puede fijar de tal forma de tener máxima producción de agua pesada. El valor de entrada a dicha unidad oscila entre 20 y 26%. El progra

Fig. N° 16 Modificaciones en los circuitos recuperadores de calor para el proceso GS.

NOTAS:

- 1: Los recuadros con líneas de trazo indican zonas de intercambio de calor entre corrientes líquidas o entre vapor y líquido.
- 2: Para simplificar, no se incluyeron interconexiones entre etapas.
- 3: Los valores que figuran dentro de las columnas, indican también temperaturas en °C.

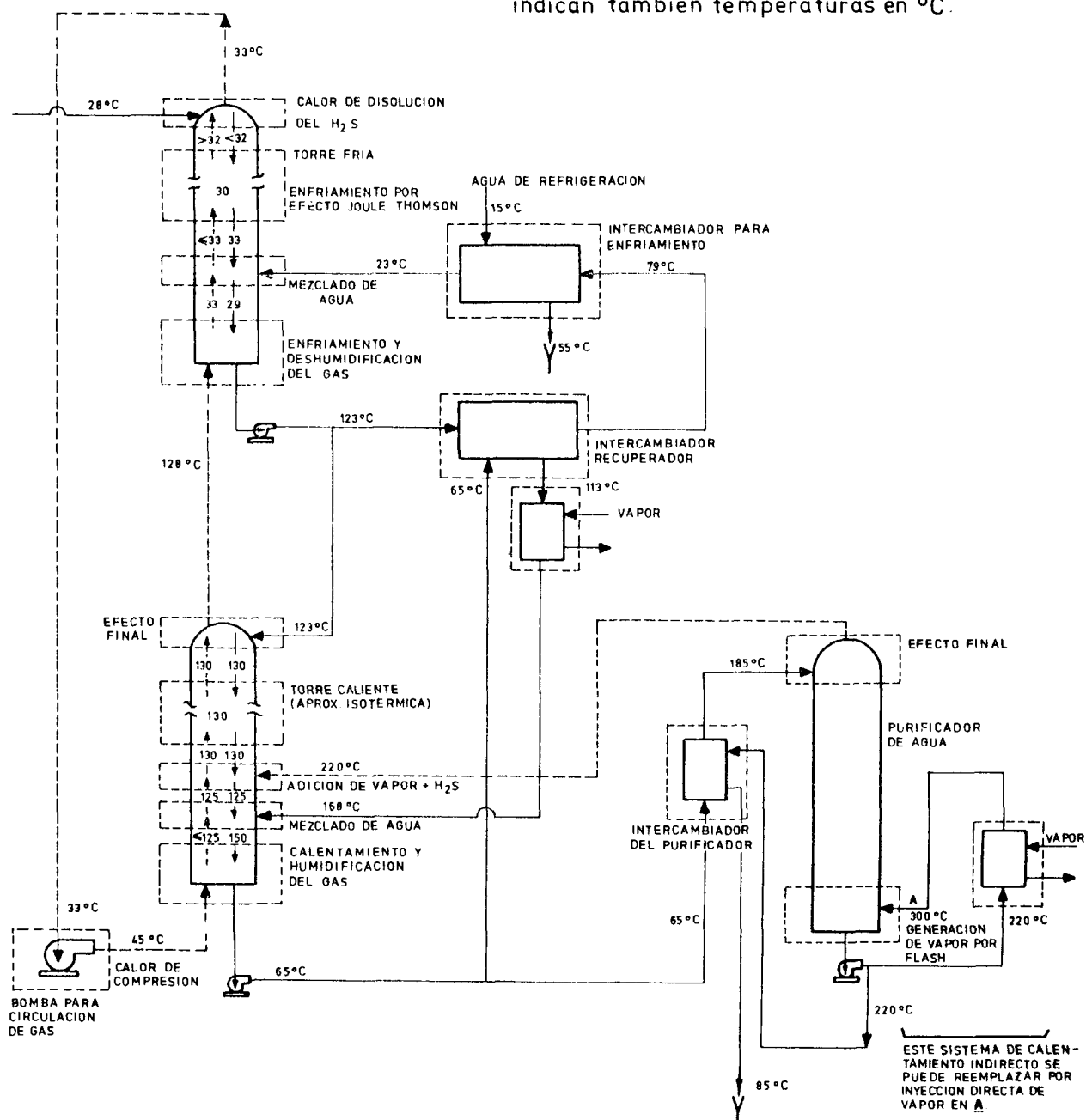


Fig. N° 17 ESQUEMA DE UNO DE LOS MODULOS GS. DE LA PLANTA BRUCE

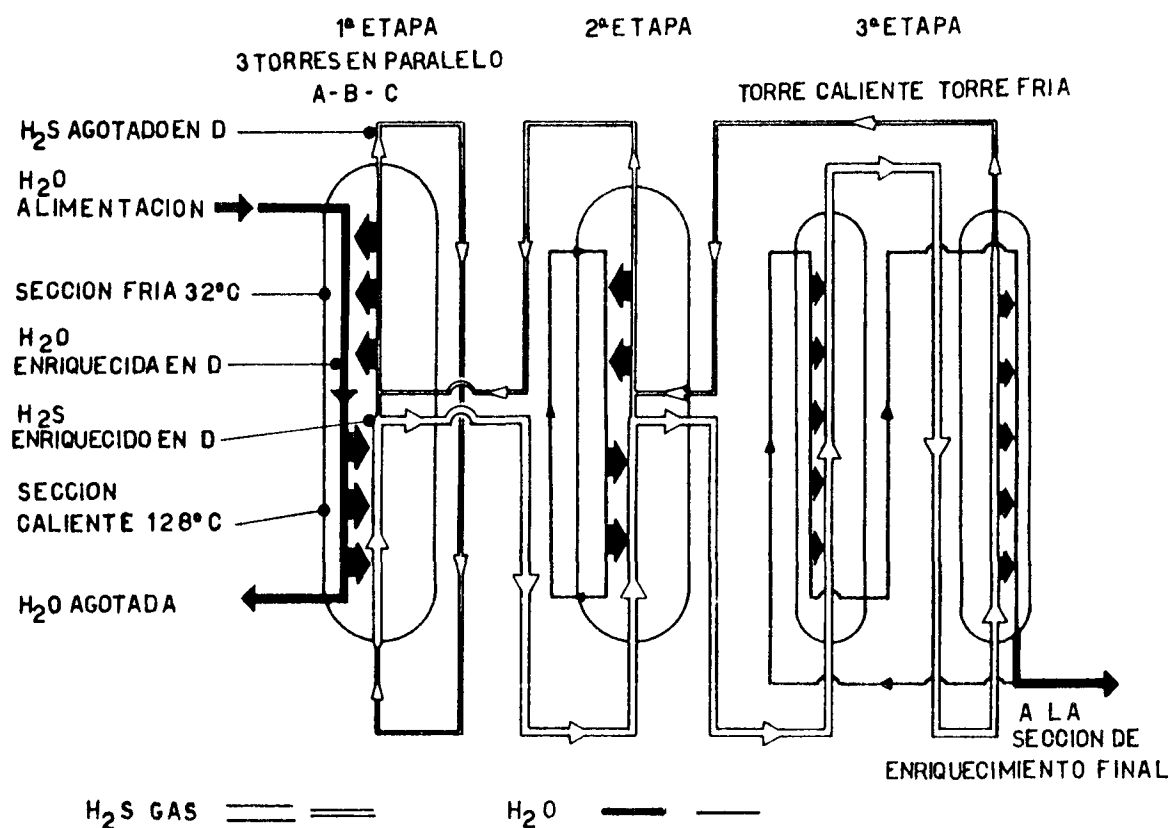


FIG. N° 18 COLUMNA DE INTERCAMBIO DEL PROCESO GS.

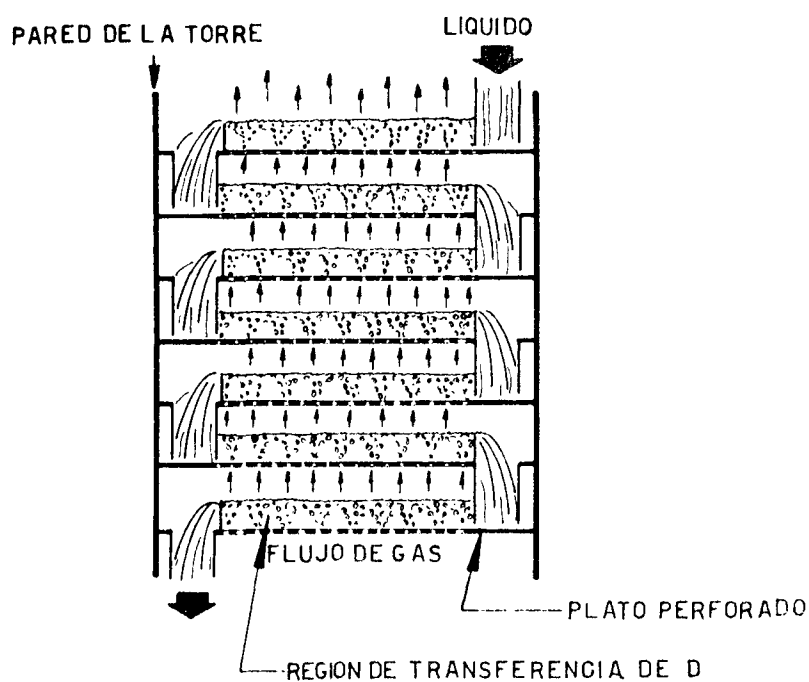


FIG. Nº 19 DISPOSICION DE LOS MODULOS DE BHWP

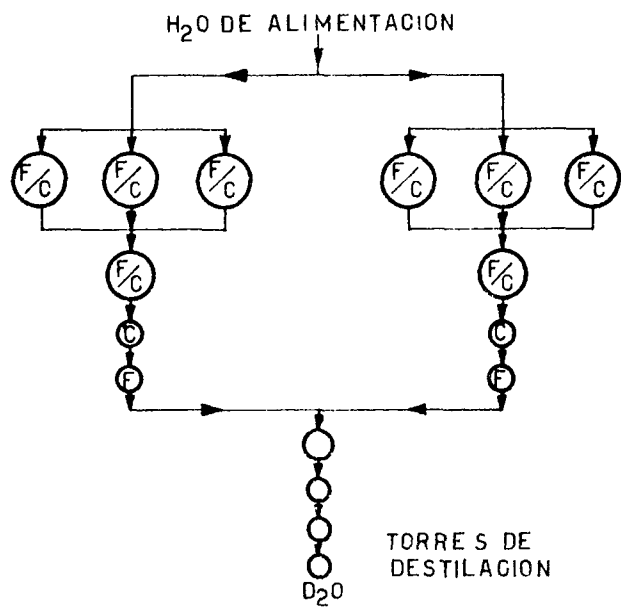
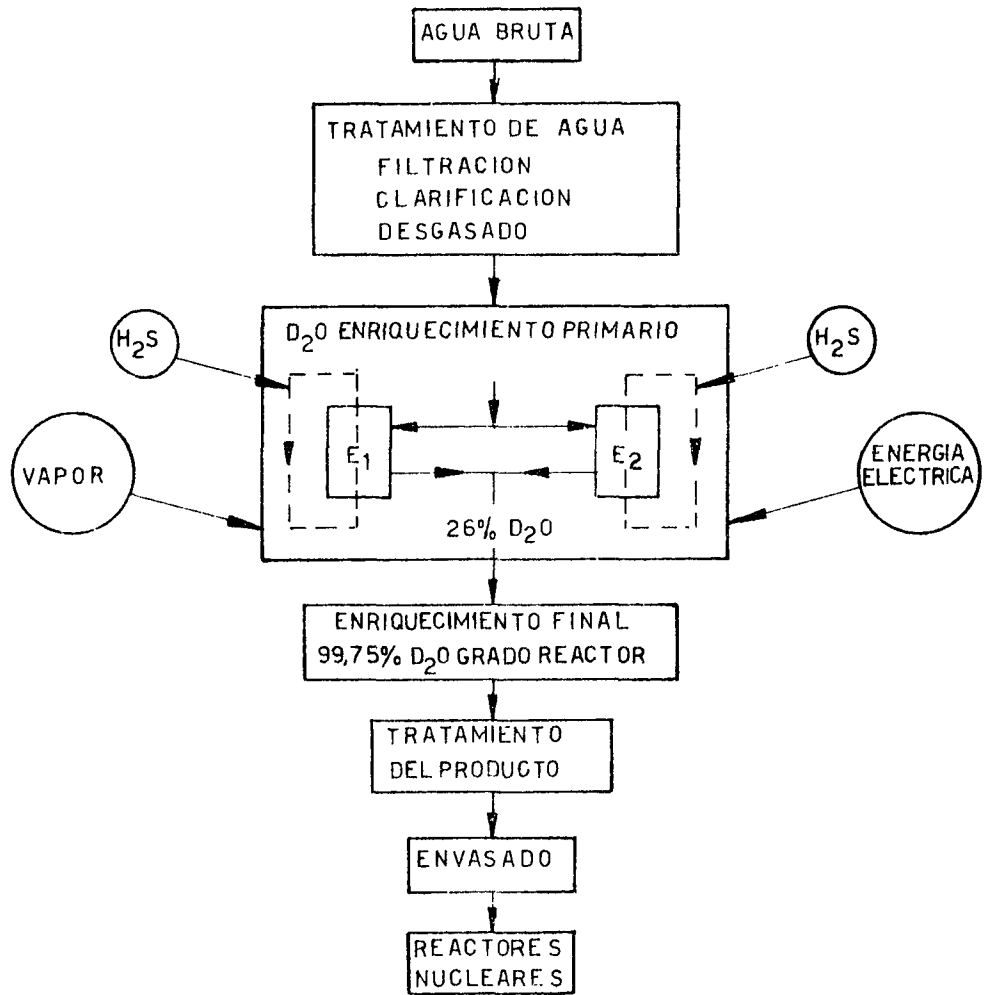


FIG. Nº 20 PRINCIPALES PASOS DEL PROCESO DE LA BHWP



ducto final de la planta es agua pesada al 99,75%, la que se trata para eliminarle impurezas residuales y se la almacena en tambores de acero inoxidable. Un diagrama con los principales pasos del proceso se ve en la figura 20.

2.2.5. OPERACIONES PREVIAS A LA PUESTA EN SERVICIO

Se enviaron 20 profesionales de BHWP durante un año a la planta de Savannah River y a la planta de Port Hawkesbury. De esta forma se ganó una extraordinaria experiencia en la operación, que fue de gran valor para la puesta en servicio de BHWP. Los planes de operaciones previas fueron preparados teniendo en cuenta los programas de puesta en servicio de BHWP. Estos comprendieron fundamentalmente la elección de normas de construcción y manuales de operación, entrenamiento de personal, relaciones laborales, planes en caso de desastre, prácticas y reglas de seguridad, programa de inspección, etc. También se prepararon durante este período los manuales de puesta en servicio.

2.2.6. PUESTA EN SERVICIO

La puesta en servicio de la unidad de concentración final (F_1) comenzó en junio de 1971 (figura 21), y la unidad fue puesta en funcionamiento en marzo de 1972. La de las unidades de enriquecimiento E_1 y E_2 comenzó en enero de 1972 y en junio de 1972, respectivamente. Fue elegido el concepto de puesta en servicio continuo de tal forma que:

- 1) Los problemas deben resolverse lo más rápido posible, y poder así tomar medidas correctivas a tiempo para evitar problemas similares en E_2 .
- 2) El número máximo de integrantes del personal de BHWP deben tomar parte en las tareas de puesta en servicio y así adquirir experiencia.

Como consecuencia de esto E_2 fue puesta en servicio usando sólo un 40% de las horas hombre gastadas en E_1 . El tiempo insumido para las dos unidades fue 10,5 meses para E_1 y 9,5 meses para E_2 . Por problemas laborales el ritmo de trabajo bajó durante 4 meses y las tareas se redujeron al funcionamiento de los circuladores de gas. La puesta en servicio de E_2 incluyó modificaciones en los platos perforados de cuatro torres. Los problemas de equipos fueron: sellos de bombas,

operación de válvulas, alineado y soporte de caños. Los procedimientos y los programas estuvieron constantemente bajo la supervisión de un equipo de Planeamiento y Control compuesto por personal de AECL, Lummus, Du Pont y Ontario Hydro.

2.2.7. EXPERIENCIA OPERATIVA

2.2.7.1. Unidad de enriquecimiento final

827 t de agua pesada al 1,27% D_2O fueron concentradas entre marzo y junio de 1972, recobrándose el 86% de D_2O . La primera carga de agua enriquecida proveniente de E_1 se realizó en diciembre de 1972 y el producto de grado reactor, se obtuvo en abril de 1973. El rendimiento de la unidad se muestra en la figura 22.

2.2.7.2. Unidades de enriquecimiento primario

E_1 fue cargada con H_2S en noviembre de 1972 y puesta en operación. La tarea inicial se vio limitada por una inestabilidad hidráulica excesiva en la primera etapa. Se redujo la presión, temperatura y flujo comparados con los de diseño y se vio que el líquido entraba en los circuladores de gas. En esas condiciones no pudo mantenerse una operación estable sobre 70% del caudal de líquido y el 65% de la presión de diseño. Esto limitó la extracción al 46% de la de diseño. La mayor causa de inestabilidad fue la formación de espuma sobre los platos, que ocasiona un retroceso y/o un arrastre entre platos, lo que redujo el rendimiento de transferencia. Este problema aún no se ha resuelto completamente. Para minimizar el efecto de la espuma se agregó un antiespumante al agua de alimentación. El efecto del cambio del rendimiento de operación de E_1 se muestra en la figura 23. La inyección de antiespumante incrementa el flujo de líquido al 90% y la extracción al 71% de la de diseño. Para mejorar el rendimiento de extracción también se redujo el alto de líquido sobre los platos modificando la altura de los vertederos. Después de esta segunda modificación, el flujo de líquido pudo subirse a 110% y la extracción a 93% de la de diseño. La modificación fue hecha primero en E_2 durante la puesta en servicio y antes de la introducción del H_2S . Los platos de E_1 fueron modificados después de la puesta en marcha de la unidad, en la primera parada de la planta. Ambas, E_1 y E_2

FIG. N° 21 CRONOGRAMA DE PUESTA EN SERVICIO DE LA BHWP

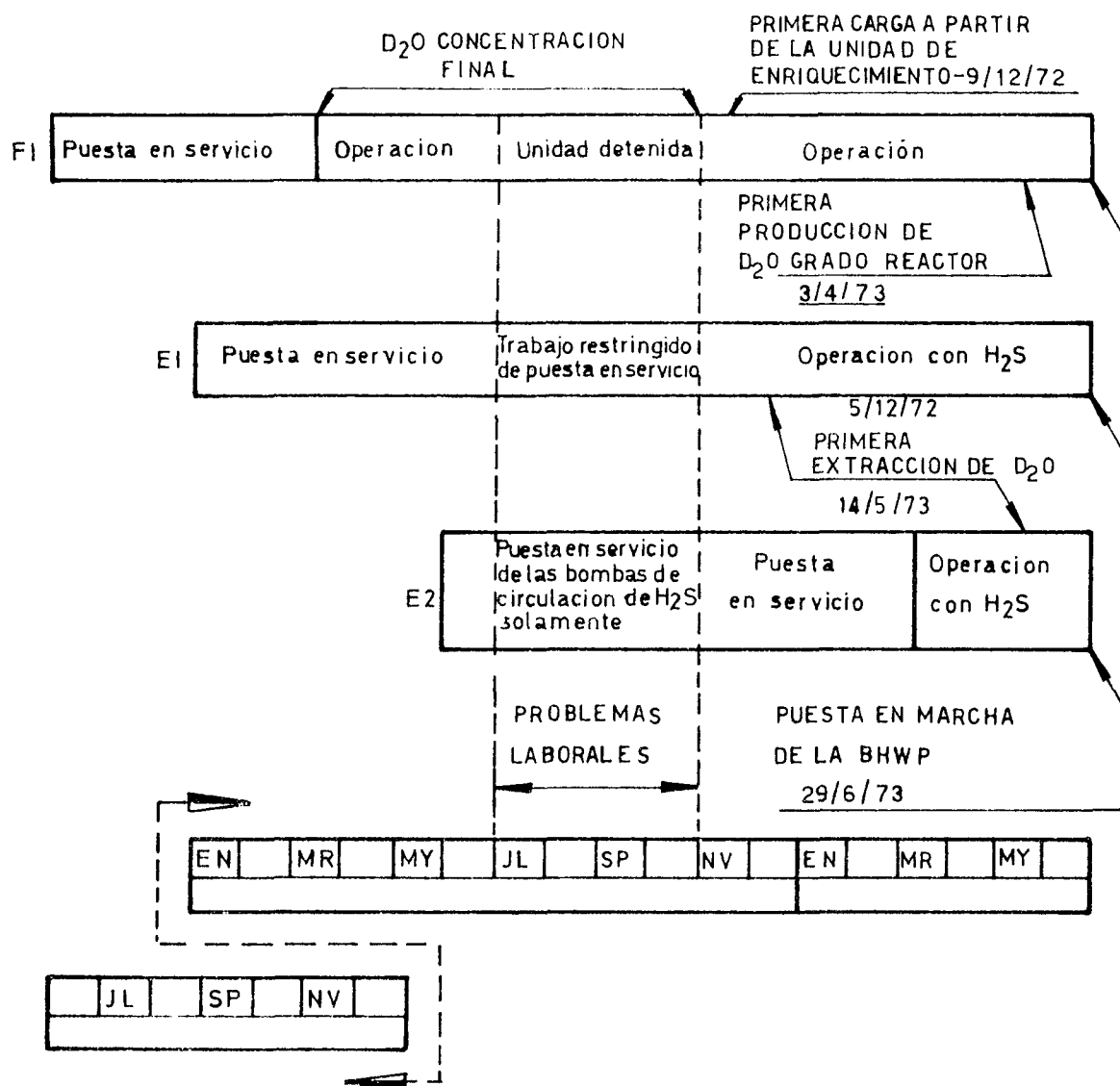


FIG. N° 22 PROMEDIO SEMANAL DE LA PRODUCCION DE D₂O

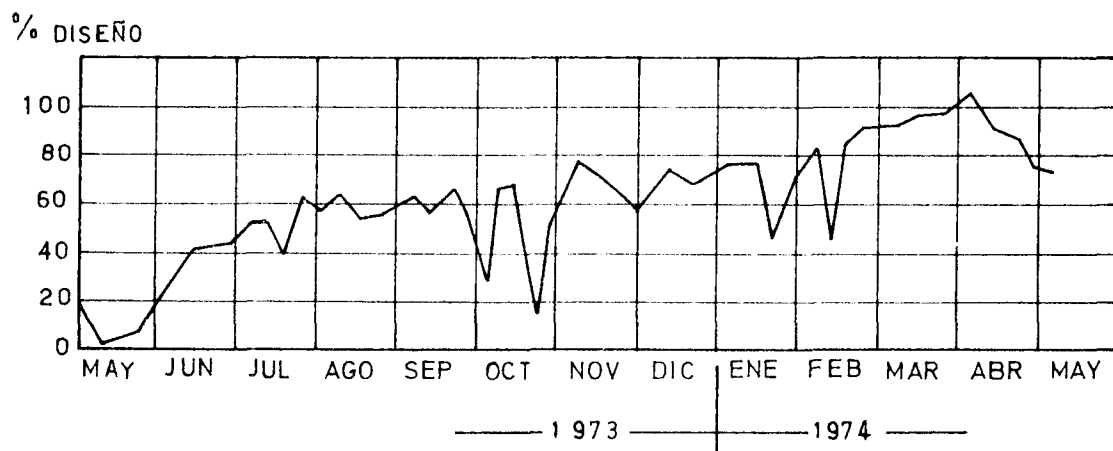
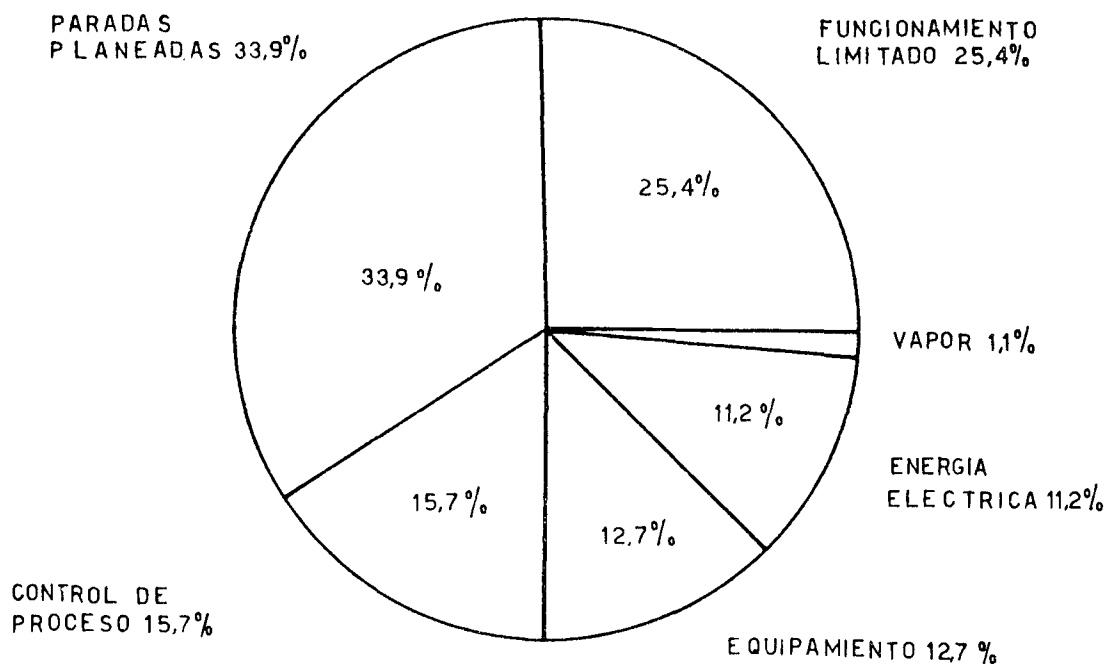


FIG. Nº 23 PERFORMANCE DE LA UNIDAD DE ENRIQUECIMIENTO E₁

CONDICIONES DE FUNCIONAMIENTO	DISEÑO	VERTEDEROS ORIGINALES		VERTEDEROS MODIFICADOS	
		SIN ANTIESPUMANTE	CON ANTIESPUMANTE	SIN ANTIESPUMANTE	CON ANTIESPUMANTE
% DEL FLUJO DE ALIMENTACION	100	70	96	97	110
TEMPERATURA EN °C DE LA TORRE FRIA	32	38	39	41	32
TEMPERATURA EN °C DE LA TORRE CALIENTE	130	129	130	130	130
PRESION DE LA TORRE CALIENTE ATA	20,4	13,75	17,77	17,91	19
RENDIMIENTO DE LA UNIDAD DE EXTRACCION	100	46	71	67	93
FECHA	—	MAY 73	AGO 73	NOV 73	MAY 73

FIG. Nº 24 CAUSAS DE INOPERANCIA (1) DESDE LA PUESTA EN MARCHA HASTA EL 8/5/74



(1) BASADO EN UNA PERDIDA DE PRODUCCION DE 302,308 T DE D₂O

operan ahora con una eficiencia de extracción del 93% promedio.

2.2.8. CAUSAS DE PERDIDA DE PRODUCCION

Como se muestra en la figura 24 las paradas planeadas causaron el 34% de la pérdida total de producción. Esto se debió a la decisión de inspeccionar cada unidad de enriquecimiento una vez, después de la operación con H_2S para un control interno completo. En las inspecciones no se encontraron mayores problemas. Un 25% de la pérdida de producción fue por limitaciones en la presión, flujo y temperatura, asociadas con la inestabilidad hidráulica ya mencionada. Un 16% de pérdida fue por inexperiencia del personal. Normalmente por control de proceso se tuvo un 5% de pérdida de producción. Un importante logro fue la muy pequeña pérdida de producción, 1%, debida a la interrupción en el suministro de vapor, el cual proviene del Departamento de Servicios de Bruce, donde operan tres calderas alimentadas con petróleo, y de la Central Nuclear de Douglas Point. La pérdida de producción ocasionada por fallas en el suministro eléctrico, 11%, refleja el hecho que las líneas de alta tensión sufren perturbaciones debidas a las tormentas eléctricas que hay en la zona de Ontario.

2.2.9. CONFIABILIDAD

En la planta BHWP, se utilizó el factor de capacidad neta (FCN), que la relación entre la capacidad real de producción de D_2O a la de producción de diseño. Para los cuatro primeros meses de 1974 el FCN ha sido 81% y 67% desde la fecha de puesta en marcha (figura 25).

E_2 , que comenzó su operación con la altura de los vertederos de platos modificada, obtuvo un FCN del 78% desde la puesta en marcha.

La unidad E_1 tuvo FCN de 83% en los primeros cuatro meses de 1974. La experiencia operativa sobre la base de la producción planeada supone un FCN real del 70%. El D_2O producido en 1973, el primer año parcial de operación, fue de 281 t. La producción desde enero hasta el 8 de marzo de 1974 fue de 237 t.

2.2.10. SEGURIDAD

Desde el comienzo del proyecto BHWP la importancia de la seguridad ha sido tenida muy en cuenta.

2.2.10.1. Seguridad del personal

Se llevaron a cabo rigurosos procedimientos de seguridad en todos los aspectos de la puesta en servicio y operación de la planta. Se le dio mucha importancia a la seguridad concerniente al manipuleo y a los equipos que contienen H_2S . En general en el período desde marzo de 1972 hasta mayo 1974 que abarca la puesta en servicio y la experiencia operativa no ocurrieron pérdidas de tiempo importantes por accidente. Este período incluye las dos detenciones planeadas para mantenimiento de la planta.

2.2.10.2. Seguridad Pública

La protección del ambiente por pérdidas potenciales de H_2S ha sido muy estudiada en el diseño y operación de BHWP.

A fin de asegurar la ausencia de fugas de los recipientes que contienen H_2S a presión, se han especificado para los mismos, materiales de alta calidad y estrictos controles en su fabricación.

Fig. N° 25 INDICES DE CONFIABILIDAD

UNIDAD	FACTOR DE CAPACIDAD NETO, %		DISPONIBILIDAD %	
	DESDE LA PUESTA EN MARCHA AL 8/5/74	1°/1 AL 8/5 DEL 1974	DESDE LA PUESTA EN MARCHA AL 8/5/74	1°/1 AL 8/5 DEL 1974
E1	57 ⁽¹⁾	83	69 ⁽¹⁾	91
E2	78	71 ⁽²⁾	88	78 ⁽²⁾
ENRIQUECIMIENTO FINAL	67	81	96	97

(1) INCLUYE UNA PARADA PLANEADA DE 6 SEMANAS

(2) INCLUYE UNA PARADA PLANEADA DE 3 SEMANAS

II.2.3. MEJORAMIENTO DE LOS DISEÑOS A TRAVES DEL TIEMPO

2.3.1. INTRODUCCION

En 1942 la Dupont, por pedido del Gobierno de los EE.UU., evaluó tres métodos para producir agua pesada:

- 1) Destilación de Hidrógeno (Proceso H)
- 2) Destilación de Agua (Proceso W)
- 3) Intercambio biférmico entre H_2S y H_2O (Proceso S)

Dupont eligió el proceso W. La planta fue diseñada y construída en 14 meses y luego operada (obteniéndose 20 t de D_2O) hasta su clausura en 1945. A pesar del mayor consumo energético, se eligió el proceso W por que el proceso S tenía requerimientos especiales de materiales de construcción.

Un grupo de la Universidad de Columbia había realizado previamente algunos cálculos de diseño y propuso 4 etapas en cascada para el proceso S, teniendo cada etapa suficientes platos teóricos como para producir un enriquecimiento de 4 veces. Con una alimentación conteniendo 0,015% de D_2O , el producto resultante tenía un 4% de D_2O .

2.3.2. PRIMERA GENERACION DE PLANTAS DEL METODO S

En 1950 Dupont eligió el método S y subcontrató a la Girdler Corporation la factibilidad de construcción de una planta de producción de D_2O en Dana. A partir de entonces, el método se llamó GS, siendo la versión Girdler del proceso S.

Al diseño de la unidad GS de Dana, siguió el de la Universidad de Columbia. Los ingenieros de la Dupont agregaron una 5ta. etapa para llevar el porcentaje a 16% de D_2O a la salida de la planta GS. Para el paso de enriquecimiento final Dupont eligió el proceso DW (Destilación de H_2O).

La primera etapa de la unidad GS de Dana consistía en 4 pares de torres en paralelo. Cada par estaba formado por una torre fría y una caliente.

Las cuatro etapas siguientes tenían una sucesiva reducción en las

dimensiones.

Para la construcción de la planta de Savannah River, Dupont realizó una simplificación en el diagrama de flujo. Para ello propuso dar a cada torre de la primera etapa su propia segunda etapa. A pesar de esta modificación se mantuvo la concentración final en 16% de D_2O .

La unidad GS de Dana tenía un diagrama de flujo "serie paralelo" con 5 etapas. La unidad GS de Savannah tiene un diagrama de flujo "en serie" con 2 etapas. La planta de Dana tenía 6 unidades con un total de 24 pares de torres de 1° etapa, mientras que la planta de Savannah tenía 24 pares de torres de 1° etapa con su correspondiente 2° etapa consistente en 4 torres (2 frías y 2 calientes). Aunque se incrementó el número y el volumen total de las torres se logró una simplicidad en la operación y facilidad de mantenimiento. La unidad de Dana se denominó Mark I A y la unidad de Savannah Mark I B. Las dos poseían la misma capacidad nominal de producción o sea 220 t/año. Fueron construídas casi simultáneamente; Dana comenzó a producir a mediados de 1952 y Savannah River a fines de 1952.

2.3.3. SEGUNDA GENERACION DE PLANTAS DEL METODO S

En 1961 Proctor y Thayer de la Dupont fueron los encargados de realizar la 2° generación de plantas en base a la experiencia recogida de las de 1° generación. Los objetivos fueron: reducir el costo de operación y el de capital de la planta.

Los factores considerados fueron:

- 1) Un mejor sistema de recuperación de calor.
- 2) Una reducción del número de platos en las torres.
- 3) Uso de platos perforados en lugar de platos de burbujeo.
- 4) Diámetro máximo de torres de 5,2 m. en lugar de 3,6 m.

La transferencia de calor en la 1° generación fue por intercambio indirecto entre gas y agua, con enfriamiento del gas y calentado del agua; seguido por intercambio directo entre el gas frío y el agua caliente para completar el ciclo.

Este método es relativamente caro como consecuencia del alto costo de inversión de equipo a causa de que el intercambio indirecto de calor entre gas y líquido es realizado con bajos coeficientes de transferencia de calor.

En 1958 el Profesor G. Weiss (Alemania Occidental) propuso un sistema de recuperación de calor con 2 circuitos separados para intercambio directo entre gas y agua (uno para enfriar el gas y otro para calentarlo) junto con un intercambio indirecto entre las dos corrientes fluyendo respectivamente en los dos circuitos. Este esquema que evita la ineficiente transferencia indirecta entre gas- agua fue adoptado por Proctor y Thayer. El diseño Mark II requiere alrededor de la mitad de superficie de transferencia de calor que el Mark I para una dada relación entre calor recuperado a calor descartado y para una dada temperatura de operación en la columna caliente.

Proctor midió la eficiencia de plato en los de burbujeo y en los perforados verificando que la misma era 65% y 72% respectivamente (*).

Los platos perforados son más baratos, tienen una menor caída de presión y pueden ser colocados más cerca dentro de la torre. Fueron obviamente elegidos para el diseño del Mark II.

El costo del capital de platos y torres fue reducido en un factor igual a dos.

Para el diseño del Mark II, Proctor y Thayer eligieron un diámetro máximo de torre de 5,2 m. Aunque este diámetro dificulta el traslado, se puede solucionar construyendo las torres en el lugar o, de ser posible, transportarla por un curso de agua.

Para reducir el número requerido de torres, Proctor y Thayer eligieron el diagrama de flujo tipo "serie paralelo" del Mark I A.

(*) Chemical Engineering Progress Vol. 59 N° 3 Marzo 1963.

Como muestran en su trabajo, Proctor y Thayer reducen el costo total de su diseño en un 50% comparado al Mark I.

La planta Mark II de Port Hawkesbury siguió de cerca el diseño Proctor y Thayer excepto la alimentación y el sistema de efluentes.

Sin embargo se nota que mientras Proctor y Thayer habían recomendado para las 1° y 2° etapas un diámetro de 4,8 m. en la torre fría y 5,1 m. en la torre caliente, Port Hawkesbury tiene tres torres de 8,5 m. de diámetro y una de 7,3 m.

2.3.4. TERCERA GENERACION DE PLANTAS DEL METODO S

El diseño de Mark III o Thayer es relativamente reciente. En Port Hawkesbury, cuya construcción empezó en 1967 no se hicieron las modificaciones según este diseño.

Esta generación incorpora cambios tendientes a una economía adicional en el costo del capital.

Hay cambios en:

- métodos de transferencia de calor.
- métodos de emplazamiento.
- diámetro de las torres.
- temperatura de proceso en las torres calientes.

2.3.4.1. Elección del diámetro de las torres

El costo por m^3 de volumen de torre es esencialmente constante para diámetros de más de 3,6 m.

Hay economía en el costo de la instrumentación, en caños y válvulas para torres grandes o sea de más de 3,6 m. de diámetro. A medida que se aumenta el diámetro, se encarecen las partes interiores de las torres.

Una torre de 8,5 m. de diámetro y 132 platos tiene una altura de 73 m.; el mismo número de platos pueden ser instalados en una torre de 3,6 m. de diámetro y una altura de 42 m.

Las torres de 3,6 m de diámetro pueden ser fabricadas en el taller y transportadas por ruta como se realizó en Dana y Savannah River.

Las que tienen un diámetro hasta 4,8 m pueden ser fabricadas en el taller y transportadas por vía fluvial; pero las torres de más de 4,8 m generalmente se fabrican in situ, como en Port Hawkesbury y Bruce. Cuando se hacen las columnas in situ la obra tiende a retrasarse, porque mientras se construyen las torres deben ser suspendidos otros trabajos, como por ejemplo, el tendido de la cañería.

2.3.4.2. Recuperación de calor

En el diseño Mark II hay un circuito de enfriado de gas (deshumidificador) y un circuito de calentamiento de gas (humidificador). Una corriente de agua circula a través de una sección de la torre (deshumidificador) en contracorriente al gas, el cual es enfriado; y la otra corriente circula a través de otra sección (humidificador) en contracorriente con el gas, siendo éste calentado.

El diseño Mark III usa un nuevo diseño de recuperación de calor patentado por el Dr. V. Thayer y denominado "boosting", y que consiste en el empleo de intercambiadores especiales ubicados dentro de las torres.

2.3.4.3. Consumo de vapor.

El calor requerido por las unidades GS existentes oscila entre 6.400 a 8.000 kcal/kg de producto, dependiendo de la temperatura de la torre caliente.

El Mark I B de Savannah River operando su columna caliente a 140°C toma alrededor de 3.200 kcal/kg. El diseño Mark III en condiciones similares puede reducir este consumo.

II.2.4. COMPARACION DE CARACTERISTICAS DE PLANTAS EXISTENTES

En las páginas siguientes (11-43 a 11-48) se indican las caracterís
ticas más sobresalientes de las plantas de:

- DANA
- SAVANNAH RIVER
- PORT HAWKESBURY
- BRUCE
- GLACE BAY

	PROPIETARIO OPERADOR DISEÑO/CONST.	AÑO EN QUE INI- CIA LA PRO- DUCCION	PRODUCCION D ₂ O T/AÑO	Nº DE ETAPAS Nº DE TORRES POR ETAPA: frías: f calientes: c	Nº DE MODULOS Y CAPACIDAD DE CADA UNO
DANA	USAEC	1952	400	5	6 Conectados en dos gru- pos de 3. Cada módulo con 16 torres
	DUPONT GIRDLER CORP.	(cerrada en 1958 y desmante- lada)		1° 2° 3° 4° 5° 4f 1f 1f 1f 1f 4c 1c 1c 1c 1c	
SAVANNAH RIVER	USAEC	1953	450	2	24 25 T/AÑO 8 a partir de 1958
	DUPONT LUMMUS-DUPONT		150 - 180 a partir de 1958	1f 2f 1c 2c	
PORT HAWKESBURY	C.G.E.	1970	400	3	1 400 T/AÑO
	C.G.E. LUMMUS/C.G.E.		Producción del 75% du- rante el pri- mer año. Ac- tualmente es la de diseño	3 1 1f fc fc 1c	
BRUCE	AECL	1973	800	3	2 400 T/AÑO
	ONTARIO HYDRO LUMMUS		Producción del 50% durante el primer año.	3 1 1f fc fc 1c	
GLACE BAY	AECL	1975	400	3	2 200 T/AÑO
	AECL CANATOM MON- MAX (Proceso Thayer)			2 1f 1* fc 1c fc *común a ambos módulos	

	TORRES diámetro: Ø(m) altura: h (m) alto chimenea: m				FACTOR DE ENRIQUECIMIENTO DE CADA ETAPA	ENRIQUECIMIENTO EN SALIDA DE PLANTA GS	ALIMENTACION DE LAS ETAPAS SIGUIENTES
DANA	Etapa	Torre	h	Ø	1ra.: 4; 2da.: 4 3ra.: 4; 4ta.: 4 5ta.: 4	15%	Por líquido y gas
	1ra.	f	38	3,35			
		c		3,65			
	2da.	f	38	3,35			
		c		3,65			
	3ra.	f	38	1,86			
		c		1,96			
	4ta.	f	38	1,07			
	c		1,24				
5ta.	f	38	0,76				
	c		0,76				
alt.chimenea: 120 m							
SAVANNAH RIVER	Etapa	Torre	h	Ø	1ra.: 4-5 2da.: 200/250	15%	Por líquido y gas
	1ra.	f	36	3,35			
		c	36	3,65			
	2da.	f	35	1,98			
		c	35	1,98			
alt.chimenea: 120 m							
PORT HAWKESBURY	Etapa	Torre	h	Ø	1ra.: ≈ 4 2da.: ≈ 6 3ra.: ≈ 100/125	Diseño: 30/45% En operación: 20/25%	Por gas húmedo
	1ra.	f-c	85	8,5			
	2da.	f-c	79	7,5			
	3ra.	f	75	3			
		c	69	3			
alt.chimenea: > 85m							
BRUCE	Etapa	Torre	h	Ø	1ra.: ≈ 4 2da.: ≈ 6 3ra.: ≈ 100/125	Diseño: 30/45% En operación: 20/25%	Por gas húmedo
	1ra.	f-c	85	8,5			
	2da.	f-c	79	7,5			
	3ra.	f	75	3			
		c	69	3			
alt.chimenea: > 85 m							
GLACE BAY	Etapa	Torre	h	Ø		20% según nuevo diseño	Por líquido
	1ra.	f-c	45	6,3			
	2da.	f	58	6,9			
		c	58	6,9			
	3ra.	f-c					
alt.chimenea: 120m							

	FUENTE DE AGUA TRATAMIENTO	METODO DE CALENTAMIENTO Y HUMIDIFICACION DEL GAS
DANA		Los últimos 10 platos de torre caliente son para humedecer y calentar (poseen poco efecto concentrador). Esto se hace introduciendo agua caliente en plato 10. El gas tiene 25-90% de la humedad requerida; entonces se inyecta (vapor + H ₂ S) que viene del purificador entre los platos 11 y 12.
SAVANNAH RIVER	Río Savannah Floculación, clarificación y filtración.	El gas se calienta y humedece en los 10 últimos platos de la torre caliente; antes de entrar en la corriente líquida principal se inyecta (vapor + H ₂ S) proveniente del purificador. Hay una entrada de agua caliente en el plato 10 proveniente del circuito recuperador de calor del humidificador.
PORT HAWKESBURY	Lago Landrie Floculación, clarificación y filtración	El fondo de la torre caliente de la primera etapa posee humidificador; el H₂S se calienta por contacto directo con agua; un posterior calentamiento en intercambiadores eleva la temperatura al valor necesario. No hay inyección directa de vapor en las torres.
BRUCE	Lago Hurón Floculación, clarificación y filtración	Idem anterior
GLACE BAY	Arroyo McAskill Floculación, clarificación y filtración	Emplea la técnica de intercambiadores dentro de las torres e inyección directa de (vapor + H ₂ S) proveniente del purificador de agua residual.

	ELIMINACION DE H ₂ S DEL AGUA DE DESECHO	METODO PARA ENFRIAR EL GAS Y DESHUMEDECERLO
DANA	A alta presión. En el purificador de agua agotada se inyecta vapor directamente para calentar. Cada unidad posee un purificador. El agua a purificar entra a 200°C.	El gas de proceso se enfría primero en el intercambiador primario y luego en el secundario. Entra luego en el fondo de la torre fría donde es reenfriado por agua que recircula a través de un intercambiador y vuelve al 5º plato. Los cinco últimos platos se usan para enfriar, más que para enriquecer.
SAVANNAH RIVER	A alta presión., cada unidad posee un purificador. Se inyecta vapor. Sistema de control simplificado. Presión de trabajo: 25 ATA	Por intercambiadores. El condensado obtenido se envía nuevamente a la torre desde donde salió el gas, previo calentamiento en un intercambiador.
PORT HAWKESBURY	A presión intermedia (<20 ATA) El H ₂ O sale con ≈1 ppm de H ₂ S. El H ₂ O en el purificador se calienta recirculando por intercambiador y no por inyección directa de vapor. Se reduce el consumo de vapor en el purificador operando a baja presión.	El fondo de la torre fría contiene un deshumidificador, se produce por contacto directo con agua. Existe un sistema de recirculación de H ₂ O para dicho enfriamiento.
BRUCE	IDEM ANTERIOR	IDEM ANTERIOR
GLACE BAY	Por inyección directa de vapor a alta presión. Se desarrolló un sistema de recuperación de H ₂ S a baja temperatura.	Por medio de deshumidificador, o sea contacto directo.

	DISMINUCION DE LA PRODUCCION POR TORRES FUERA DE SERVICIO
DANA	
SAVANNAH RIVER	Si se para una de las 16 torres de la 1ra. etapa, la pérdida es del 6,25%.
PORT HAWKESBURY	La detención de una torre de la 1ra. etapa ocasiona una pérdida del 33%. La detención de una torre de la 2da. etapa provoca una pérdida del 100%.
BRUCE	IDEM ANTERIOR
GLACE BAY	

	VENTAJAS O DESVENTAJAS DURANTE LA OPERACION
DANA	Difícil operación debido a tener la cascada 5 etapas (con 4 torres en la primera). Existe complicadas interconexiones para reciclado.
SAVANNAH RIVER	Muy simple de operar por tener sólo 2 etapas; la segunda etapa no puede operarse independientemente ya que no recibe vapor. Se puede interconectar la primera etapa de un módulo con la segunda de otro. Existe gran cantidad de D₂O en la planta (3 veces más que en Dana). Gran experiencia operativa. Menor problema de mantenimiento que en Dana por tener menor número de torres por etapa.
PORT HAWKESBURY	Más complicada de operar que Savannah River, pero mucho más simple que Dana; buena combinación del número de etapas. Difícil de operar a menos que dos torres de la primera etapa puedan funcionar; cada etapa no puede operar independientemente. Al reiniciar el funcionamiento luego de una parada existen pérdidas de D₂O; lleva tiempo poner en régimen. Posee un sistema de recuperación de calor complicado.
BRUCE	IDEM ANTERIOR
GLACE BAY	Se evita la complicación de alimentar las etapas sucesivas con gas. Tiene minimizado el volumen y área de las torres; se puede operar cada etapa independientemente; gran parte del intercambio de calor se realiza dentro de las torres, lo cual disminuye la longitud de cañerías; esto se probará en la tercera etapa. Posible pérdida de D₂O desde la segunda etapa por trastornos en la planta. El mantenimiento de los intercambiadores significa abrir la torre, o sea detener la misma.

II. 2.5. REQUERIMIENTOS DE MATERIAS PRIMAS Y DE ENERGIA PARA UNA PLANTA DE 400 t/año POR EL SISTEMA GS

2.5.1. AGUA

2.5.1.1. Agua de proceso

La calidad del agua de proceso es importante desde el punto de vista de la producción y deterioro de los equipos.

Una dureza excesiva provoca incrustaciones en los equipos de transferencia de calor y en las torres de intercambio; un alto contenido de CO_2 y O_2 introduce gases inertes al sistema reduciendo la capacidad de producción de la planta.

El tipo de tratamiento a usarse dependerá de las características del agua a tratar, y esto a su vez de la ubicación de la planta.

No se considera aquí la recirculación de agua de proceso, o sea que el agua pasa a una sola vez a través de la planta.

2.5.1.2. Agua de refrigeración

Las necesidades de agua de refrigeración dependerán fundamentalmente de las condiciones climáticas donde esté ubicada la planta. En lugares cálidos puede ser necesario refrigerar las partes de las torres de intercambio que operan a 30 °C, debido al carácter exotérmico de la reacción de transferencia.

En caso que la planta argentina se instale en la región norte del país, será necesario aumentar el valor máximo de caudal citado en este capítulo, debido a la mayor temperatura de entrada del agua a la planta.

Otro factor importante que determinará el caudal será la diferencia de temperatura entre el agua que retorna a la fuente luego de haber circulado a través de la planta y la temperatura de la fuente, o sea

$$\Delta T = T_{\text{retorno}} - T_{\text{fuente}}$$

En Canadá el máximo valor permitido para ΔT oscila entre 10-11°C; en nuestro país ese valor estará fijado por leyes o, en caso de falta de legislación al respecto surgirá luego de un estudio sobre los efectos ecológicos en la región donde se instale la planta.

Se debe notar que las condiciones climáticas no influyen en el normal funcionamiento de las plantas; esto se halla demostrado por la operación de las plantas canadienses en sitios donde los inviernos son muy rigurosos y existen mantos de nieve durante la mayor parte de la estación, y la de Savannah River, donde el clima es relativamente templado, con largos veranos e inviernos moderados.

2.5.1.3. Agua de calderas

Las necesidades citadas de agua para caldera, corresponden a la reposición en el vapor usado para calefacción de la planta GS y en la concentración final por destilación. Se considera también la reposición en la caldera usada para generar energía eléctrica, en caso que esta no sea suministrada desde el exterior.

2.5.1.4. Tabla de requerimientos de agua

Los valores abajo mencionados fueron obtenidos en base a información de las plantas canadienses de Port Hawkesbury y Bruce, y la norteamericana de Savannah River.

REQUERIMIENTOS EN m³/hora

REFRIGERACION			CALDERAS	
PROCESO	Circuito Abierto (Circulación) con piletas o re- presas de enfr.	Con torres d/enfr. (Reposición)	GS y destila- ción	Energía eléctrica
1700-2000	8.000-17.000	500-800	8,2-15*	10

* Este valor corresponde a un sistema de calefacción indirecta; existen diseños donde se utiliza inyección directa de vapor en el purificador de agua agotada, por lo tanto se estima que este valor será mayor, pero no se posee información al respecto.

Al caudal total necesario para cualquiera de las dos alternativas (refrigeración con torres de enfriamiento o por circuito abierto) se le debe agregar un 2% de pérdidas ocurridas durante el tratamiento del agua.

2.5.2. VAPOR

Los requerimientos de vapor dependerán también de las condiciones climáticas, ya que en climas fríos se consume vapor en calentar el agua de proceso hasta 27-30°C, que es la temperatura de entrada en la 1ra. etapa. Además, se deben calentar las tuberías por donde circula $H_2O + H_2S$ por encima de 20°C para evitar la formación de hidrato sólido.

REQUERIMIENTOS EN t/h

Calefacción para Planta GS y destilación	Energía Eléctrica
400 - 550 (1)	131 (2)

- (1) Los dos diseños posibles considerados utilizan vapor en condiciones diferentes, uno a 11 atm-180°C y el otro a 28 atm-230°C, según se adopte intercambio indirecto o inyección directa de vapor, respectivamente.
- (2) Se utiliza vapor a 35 atm-400°C. Esto corresponde a una potencia instalada de 30 MWe. En otros diseños, la potencia necesaria llega a 40 MWe, con el consiguiente aumento del requerimiento de vapor.

2.5.3. COMBUSTIBLE

Estimaciones reales del consumo de combustible se encuentran en el Anexo XI A. Esos valores se obtuvieron de preofertas de dos firmas oferentes.

2.5.4. ACIDO SULFHIDRICO

Se debe contar con una carga inicial y un suministro de reposición para las pérdidas producidas durante el normal funcionamiento de la planta (aproximadamente el 5%).

El H_2S que se emplea debe ser de un alto grado de pureza, con un contenido no menor de 99,5 moles %.

INVENTARIO	REPOSICION
600 t	30-40 t/a

2.5.5. ENERGIA ELECTRICA

Se necesitan entre 30-40 MWe. Sobre la base del primer valor se han calculado los requerimientos de vapor indicados en 2.5.2., en la eventualidad de tener que autogenerar la energía eléctrica.

Esta energía eléctrica puede también generarse utilizando motores diesel o turbinas de gas.

2.5.6. PRODUCTOS QUIMICOS VARIOS

Se citan a continuación los principales productos usados para tratamiento de agua; estas cantidades pueden variar de acuerdo al contenido de impurezas del agua bruta a tratar.

El nitrógeno se utiliza fundamentalmente para purgar de ácido sulfhídrico los equipos y tuberías.

PRODUCTO	PLANTA CANADIENSE	ESTIMACION PARA PLANTA ARGENTINA
Nitrógeno Líquido	114 t/a	
Acido Sulfúrico	1 t/d	1,5 t/d
Hidróxido de Sodio 50%	2 t/d	
Auxiliar de Coagulante al 40%	20-40 kg/d	140 kg/d
Sulfato de Aluminio	1,3 - 1,5 t/d	2,4 - 2,6 t/d
Bisulfito de Sodio		240 kg/d
Hipoclorito de Sodio (100 gr /litro)		960-1440 l/d
Hidróxido de calcio		1,2 - 1,4 t/d

II.2.6. MATERIALES DE CONSTRUCCION

2.6.1. CONTROL DE LA CORROSION

El éxito de la concreción del proceso GS se debe en gran medida a los trabajos de investigación y desarrollo que establecieron los efectos del H_2S sobre los materiales de construcción normalmente accesibles, poniendo énfasis en un programa de investigación sobre corrosión, ya que los fluídos del proceso son muy corrosivos sobre todo si se permite la entrada de oxígeno al sistema.

Los principales efectos del H_2S sobre los aceros son los siguientes:

1. El acero al carbono se corree por el H_2S disuelto en agua, pero el sulfuro de hierro formado actúa como un recubrimiento protector, o sea que la corrosión, a pesar de ser muy rápida al principio, disminuye a una velocidad de penetración menor de 0,1 mm por año luego de aproximadamente 2.000 horas de expansión. No obstante si la erosión impide la formación del recubrimiento de sulfuro, la velocidad de corrosión sigue siendo muy alta. Es por eso que en el proceso GS, el acero al carbono, debe usarse solamente para equipos que no estén sometidos a un flujo turbulento de agua o a impactos de rocíos. En la práctica, el acero al carbono es satisfactorio para cuerpos de torres, carcasas de intercambiadores de calor (si se protegen las boquillas de entrada), tanques y la mayoría de las tuberías.
2. Una parte del hidrógeno que se forma en la reacción del H_2S con el acero difunde dentro y a través del metal. Esta difusión causa los efectos más molestos de la corrosión y la formación de burbujas o protuberancias.
3. No se conocen inhibidores de la corrosión que sean efectivos, tengan propiedades físicas convenientes, sean fácilmente accesibles y tengan costos tolerables para poder usarse en el proceso.

La corrosión y sus efectos pueden mantenerse bajo control teniendo en cuenta los siguientes factores:

- a) Bajas velocidades, donde sea posible, de los flujos de tuberías y recipientes.
- b) Se debe evitar la entrada de líquido en las líneas de gas.
- c) Donde las altas velocidades son inevitables, como en válvulas de

- control y tubos de intercambiadores de calor, se usa acero inoxidable, se prefiere AISI, tipo 316. No es apropiado el acero tipo 410.
- d) Para asegurar la ausencia de fisuras y huecos, las chapas de acero que se usan son seleccionadas cuidadosamente por ultrasonido.
 - e) Los fuelles de los instrumentos, tubos de bourdon y resortes, se aíslan para evitar el contacto con H_2S .
 - f) El uso de muescas, de espesor mínimo, en lugares donde se prevee erosión. Estas muescas se realizan desde el exterior de la tubería de forma que en ese lugar la pared del caño tenga aproximadamente la mitad del espesor normal, sirviendo como aviso de una rápida corrosión.
 - g) Las unidades se someten a una inspección total anualmente y a pruebas hidrostáticas.

El acero al carbono y el inoxidable, se usaron para todos los procesos importantes, excepto los impulsores de los circuladores centrífugos que mueven al H_2S . Estos impulsores son de gran diámetro y operan a alta velocidad; por estas razones se construyen de una aleación de aluminio.

La corrosión no ha sido un obstáculo serio en las primeras plantas que aplican el sistema GS (Dana y Savannah River), y se pudo mantenerlas en operación el 96-98% del tiempo útil. La operación de estas dos plantas ha permitido adquirir una gran experiencia en este tema. Los tubos de los intercambiadores de calor y los cuerpos de válvulas de control contruídos de acero al carbono resultaron ser inapropiados. Los platos y cúpulas de burbujeo de acero inoxidable tipo 410 sufrieron apreciable corrosión y hubo que reemplazarlos a los 4-5 años de uso. El ataque a tuberías y paredes de recipientes fue despreciable.

Un inconveniente adicional del problema de la corrosión es la acumulación del sulfuro de hierro formado como producto de la corrosión. La solubilidad del sulfuro de hierro disminuye cuando aumenta la temperatura. Como resultado de esto el sulfuro de hierro formado en las partes frías del sistema, precipita en los lugares calientes. Esta precipitación puede disminuirse sensiblemente, reduciendo su solubilidad en el lugar donde se forma. Se hace agregando iones sulfuro al agua de proceso en forma de $NaHS$.

2.6.2. DESCRIPCION DE LOS PRINCIPALES EQUIPOS Y MATERIALES DE LA PLANTA DE SAVANNAH RIVER

2.6.2.1. Condensadores primarios y secundarios

El gas de proceso de cada torre caliente se enfría a la temperatura de la torre fría en los condensadores primarios y secundarios. Estos son intercambiadores de tubo y de carcaza, con cabezas flotantes.

El flujo, tanto en la carcaza como en los tubos laterales, es de paso simple. En la primera etapa, dos baterías paralelas de dos condensadores primarios (4 intercambiadores) son seguidos por dos intercambiadores secundarios en paralelo. En la segunda etapa un condensador primario está colocado en serie con un condensador secundario. Las superficies de transferencia de calor están dadas en la Tabla N°2.

TABLA N° 2

Condensadores primarios y secundarios

E T A P A

Condensador primario, número de unidades	4	1
Superficie aproximada, m ² c/u	464	349
Condensador secundario, número de unidades	2	1
Superficie aproximada, m ² c/u	326	246

2.6.2.2. Intercambiadores de calor del sistema de purificación del agua agotada

El agua empobrecida en deuterio proveniente del fondo de la torre caliente de la 1ra. etapa fluye a través de los tubos laterales y el agua libre de gas, de la base del purificador fluye a través de la carcaza. Los intercambiadores son unidades de tubo y carcaza verticales con cabezas flotantes. Hay una batería de 3 intercambiadores en serie. La superficie total es de 414 m².

2.6.2.3. Calentadores de líquidos

Al líquido de las torres frías de ambas etapas se le eleva la temperatura hasta la de la torre caliente en intercambiadores mediante el agua de deshecho agotada de H_2S . Estos intercambiadores son unidades verticales, con paso simple, de tubos y carcasa con cabeza flotante. Cada etapa está equipada con cuatro de dichos intercambiadores en serie. El área total de los intercambiadores de la 1° etapa es de 414 m^2 y el área total de la 2° etapa es de 163 m^2 .

2.6.2.4. Bombas impulsoras de gas

Para la circulación de los gases a través de ambas etapas de una unidad se proveen dos bombas centrífugas a motor. Una para la 1° y otra para la 2° etapa. Las partes de las bombas que están expuestas al gas de proceso son de acero al carbono, excepto los impulsores, que son de aluminio. Las bombas impulsoras tienen sellos mecánicos con carbón sobre la superficie de sellado, tipo "stellite". Detalles de diseño de las bombas impulsoras están dadas en la Tabla N° 3.

TABLA 3

Bombas impulsoras de gas

Etapa	I	II
Velocidad, rpm	3.600	3.600
Motor HP	1.000	600
Capacidad mol-gramo de H_2S por hora	6.261	1.897
Ascenso de presión a través de la bomba At. (ΔP)	2,3	3,7

2.6.2.5. Bombas Impulsoras de líquido

Todas las bombas de líquido son centrífugas, excepto las bombas de émbolo de golpe variable que alimenta al proceso DW y retorna dentro de las unidades GS. Una empaquetadura enfriada por agua se usa para sellar los ejes de todas las bombas centrífugas de la unidad GS. Las bombas en la zona de alta concentración tiene sellos mecánicos con dispositivos para recoger pérdidas, evitándose la pérdida de material de alta concentración. No se proveen bombas de repuesto en ningún lugar.

2.6.2.6. Purificador del agua agotada

Se prevé un purificador en cada unidad para eliminar H_2S del agua efluente de proceso. Este tiene 8,5 m de alto y 1,5 m de diámetro y contiene 12 platos de burbujeo espaciados 50 cm. Cada plato está dividido en el centro y el flujo de líquido circula a través de cada lado. El agua de alimentación se divide igualmente entre las dos mitades y permanece separado en toda la columna. El flujo de vapor se divide también en dos mitades, dependiendo de la caída de presión en cada mitad.

2.6.2.7. Torres de purga

Se proveen dos torres de purga en serie para cada grupo de 6 unidades con el objeto de eliminar los gases inertes del gas de proceso. La torre de purga primaria tiene 7,6 m de alto y 1,5 m de diámetro y se llena con 3,6 m de anillos Raschig cerámicos de 2,54 cm. Puede tratar 500 moles/hora de gas de proceso en contracorriente con 20.000 moles/h de agua. La torre secundaria está en serie con la torre primaria para depurar H_2S de los inertes, siendo estos ventilados a la atmósfera. Esta es de 5,4 m de alto y 3,4 m de diámetro y está rellena con 4,5 m de anillos de Raschig cerámicos de 2,5 cm. El gas es depurado con 770 moles/h de agua.

2.6.2.8. Sistema purificador del producto

El producto obtenido en los condensadores del primario y secundario de la 2da. etapa se retira de las unidades y se almacena en un tanque. El líquido es purificado del H_2S disuelto en una columna de 32 cm de diámetro y 7,2 m de alto, la cual está rellena con 4,8 m de anillos Raschig de acero inoxidable de 5 cm de diámetro tipo 304. Un calentador a vapor consistente en un intercambiador de tubos y carcasa de 16 m² de superficie permite su ebullición. El líquido purificado se enfría en un intercambiador de tubos y carcasa de una superficie de 19 m² y se almacena en un tanque. Un intercambiador de tubos y carcasa, de 24 m² de superficie reduce la humedad del H_2S el cual retorna al proceso. Todos los intercambiadores están montados horizontalmente; los tubos son de acero inoxidable tipo 304.

2.6.3. CARACTERISTICAS DE LOS ACEROS

En general tienen que usarse aceros especiales al carbono, de alta calidad, para la fabricación de la mayor cantidad de equipos donde el espesor no sea alterado en forma considerable por la corrosión.

Las zonas de poco espesor requieren acero inoxidable tipo 304 o 316, no obstante pueden usarse ciertos sustitutos en equipos específicos para completar la construcción en un tiempo razonable. El acero inoxidable tipo 410 en secciones finas, no ha resultado satisfactorio. El tipo 304 es el más barato de los aceros inoxidables comunmente accesibles, el cual tiene una decuada resistencia a la corrosión.

El acero que se usa en la fabricación de las torres, carcasas de intercambiadores de calor y conductos de mayor presión poseen la especificación ASTM A 212, Grado B "Firebox". Este es un grado de acero especialmente limpio con una pequeña incidencia de poros e inclusiones no metálicas. Las chapas que se usan en la fabricación de los equipos GS fueron examinados con la ayuda de un "Reflectoscopio Ultrasonico" para localizar poros y grietas.

TABLA N°4: ESPECIFICACIONES DE LOS ACEROS

ELEMENTOS	MATERIALES
Torre de proceso	
Carcasas, cabezas, boquilla -----	Acero al carbono
Platos de burbujeros, platos -----	Acero inoxidable 410 (ha sido reemplazado por acero inoxidable 304)
Carcasa del purificador de producto -----	Acero al carbono
Tanques -----	Acero al carbono
Carcasa de los condensadores primarios -----	Acero al carbono parcialmente revestido con acero inoxidable 316
Tubos -----	Acero inoxidable 304 o 316

ELEMENTOS	MATERIALES
Condensadores secundarios	
Carcaza -----	Acero al carbono
Tubos -----	El mismo que en los condensadores primarios pero con la adición de un anillo de refuerzo completo para proveer protección a la carcasa en la 1° y 2° etapa.
Intercambiadores de calor del purificador	
Carcaza -----	Acero al carbono
Tubos -----	Acero inoxidable 316
Calentadores de líquido	
Carcasas -----	Acero al carbono
Tubos -----	Acero inoxidable 316
Bombas de gas	
Cubierta -----	Acero al carbono
Impulsor -----	Aluminio tipo 355

2.6.4. REQUERIMIENTOS DE LOS PRINCIPALES EQUIPOS Y TUBERIAS PARA UNA PLANTA DE 400 t/a

La siguiente lista enumera los principios requerimientos para una planta de 400 t/a. Para poder ampliar el enfoque del problema se comparan dos plantas de la misma capacidad de producción pero con distinto número de módulos.

Tipo A: 1 módulo de 400 t/a

Tipo B: 5 módulos de 80 t/a

Torres:

	A	B
Número:	6	22
Tamaño:	91 m de altura 8,5 m diámetro 71 m altura 4,55 m diámetro	61 m de altura 3,65 m diámetro

Materiales: L/T. STEEL

Lugar de fabricación: en el lugar En el taller

Bombas de gas:

Número:	4	16
Tamaño:	5.000 PHP	1.000-1.500 BHP
Material:	L/T. STEEL	L/T. STEEL, fundido y forjado

Intercambiadores de Calor del Proceso

Tipo:	Cabeza flotante, flujo contra corriente	
Número:	70	130
Tamaño:	Diámetro grande	Diámetro pequeño
Material:	L/T. y tubos de acero inoxidable	

Bombas GS:

Tamaño:	Grande	Pequeñas
Material:	L/T. o acero inoxidable	

Cañerías en GS:

Tonelaje:	2.000/2.500	
Diámetro promedio:	30,5	15,2 - 20,3 cm
Material:	L/T.	
Fabricación:	Mayoría en el lugar	Mayoría en el taller

Válvulas en GS:

Tamaño: Grandes

Pequeñas

Material: L/T (fundidos)

L/T (fundido o forjado)

Torres para la Unidad de Destilación:

La misma para ambos, con relleno tipo Sulzer
o platos perforados.

Servicios:

Igual para ambos módulos

- Planta de tratamiento de agua.
- Sistema generador de electricidad de emergencia (con motores diesel o turbinas de gas).
- Sistema generador de vapor de emergencia (en caso de que se use vapor proveniente de un reactor, o cualquier fuente externa).
- Agua de refrigeración (sistema abierto o con torres de enfriamiento).
- Almacenaje de H_2S y gases inertes.

2.6.5. EXPERIENCIA EN LA FABRICACION Y CONSTRUCCION DE LAS PLANTAS DE PORT HAWKESBURY Y BRUCE

2.6.5.1. Críterios de diseño

Es necesario que el acero al carbono sea de gránulo fino; por ejemplo para la construcción de platos se usa ASTM A-516 Grado LI-70. Este material no debe tener huecos ni inclusiones que puedan acumular hidrógeno. A medida que aumenta el tamaño de los equipos, aumenta el espesor de los materiales usados, y es necesario un mayor control de calidad durante la fabricación para asegurar el granulado necesario, la ausencia de huecos, etc.

El uso de acero al carbono requiere que el diseño reduzca las velocidades debajo de 2,14 m/seg y cualquier circunstancia que pudiera re-

mover la capa protectora de sulfuro de hierro. Logicamente en lugares donde no sean posibles bajas velocidades de flujo, ni de turbulencias por las características del proceso, por ejemplo: bombas, platos de contacto vapor-líquido, ciertas partes de los circuladores, algunas válvulas, tubos y canales de intercambiadores y ciertas partes de las tuberías, se usa acero inoxidable 18/8 o también tipo 304, si las concentraciones de cloro son bajas, u otro acero con alto contenido de níquel.

Siguiendo la tendencia mundial, se construyen, siempre que sea posible, plantas de gran capacidad constituidas por unidades individuales grandes. La aplicación de esta filosofía en las dos plantas canadienses introduce el problema de considerables volúmenes de H_2S almacenados en recipientes individuales.

Proporcionalmente a los mayores riesgos que ocasionarían fallas o escapes, se aumentan los controles de calidad de los componentes de la planta para poder satisfacer las rígidas especificaciones que se necesitan.

2.6.5.2. Consideraciones sobre especificaciones de fabricación

2.6.5.2.1. Torres

Las características más importantes en la fabricación de una torre de contacto H_2S/H_2O de gran tamaño son las siguientes:

- a) Uso de pruebas ultrasónicas en las chapas de acero al carbono para asegurar uniformidad.
- b) Conveniente disposición de las chapas para facilitar la construcción y minimizar las soldaduras en el lugar de emplazamiento.
- c) Técnicas para erigir y soldar en el lugar de emplazamiento.
- d) Inspección de las soldaduras más importantes.
- e) Liberar "in situ" las tensiones en las torres totalmente erigidas.
- f) Nivelación de los soportes de los platos y ausencia de deformaciones en las soldaduras.
- g) Corrección y nivelación durante la instalación de los platos.

Las torres se van erigiendo soldando trozos de chapa de 8,9 cm de espesor y 6,85 m de largo por 3,16 m de ancho formando anillos que pesan aproximadamente 70 t cada uno. Cada anillo se eleva hasta la posición que va a ocupar mediante una grúa de 130 m de altura y se suelda en toda su circunferencia al colocado anteriormente. A una altura aproximada de 85 m se completa la torre soldando una tapa previamente construída.

La calidad de las soldaduras es importante debido a la tensión sobre la soldadura, a la alta temperatura del ciclo de eliminación de tensiones, y al hecho que la configuración no se presta para un examen radiográfico. Es particularmente importante que el primer pasaje de soldadura en la base de la unión, esté libre de grietas. Esto se inspecciona usando tinta penetrante, y una supervisión constante del trabajo realizado por soldadores competentes. Luego del primer pasaje manual, se completa la soldadura con un equipo automático de soldadura periférica.

La soldadura ya completa se examina con equipo de ultrasonido. Para esto propósito se construye una réplica exacta de las uniones en el laboratorio, con defectos que se van a controlar. Posteriormente al tratamiento térmico de las soldaduras, se hacen ulteriores inspecciones usando tinta penetrante o métodos magnéticos.

Cuando es posible, todas las soldaduras se radiografían en un 100% si la geometría no lo permite se prueban con ultrasonido o métodos magnéticos.

La eliminación de tensiones en los recipientes requiere un control intenso y planificado. El calentamiento de las paredes de los principales recipientes se efectúa con llama luminosa usando quemadores especialmente diseñados a fuel-oil.

Se eliminan las tensiones en las soldaduras de las boquillas de extensión por tratamiento térmico con elementos de calentamiento eléctrico que se envuelven alrededor.

El control adecuado de la longitud de la llama y de la forma se cumple usando circuito cerrado de televisión donde no es posible el

acceso directo. La localización de las termocuplas es importante y se usan 72 en cada torre durante la operación de eliminación de tensiones conectadas a potenciómetros registradores. La aislación adecuada se aplica por spray en la parte exterior del recipiente durante el tratamiento de eliminación de tensiones. No se permite ninguna interrupción en el proceso de eliminación de tensiones, de manera que la elección del momento de este proceso es importante, para evitar condiciones climáticas extremas, que puedan causar importantes pérdidas localizadas de calor. Fuertes vientos, con o sin lluvia, pueden causar pérdidas de calor tales que, las temperaturas no puedan ser controladas dentro de los límites permitidos por el código ASME. Se hace en todos los casos un control con la oficina meteorológica más cercana. Para una mejor eficiencia, los platos perforados deben estar nivelados y de la misma manera deben estar nivelados los soportes, que consisten en anillos soldados en el interior de la cubierta exterior, cada 45,7 cm. La tolerancia que se admite durante la construcción es de $\pm 0,4$ cm sobre el diámetro de 8,54 m. Las barras de soporte de las bandejas requieren una soldadura de 1,27 cm en la parte superior y en la parte inferior, y es necesario alternar pasajes de soldadura entre la parte superior y la parte del fondo. Cualquier diferencia en encogimiento de la soldadura entre la parte superior y el fondo puede cambiar la elevación significativamente en el borde interior de la barra.

2.6.5.2.2. Platos de contacto vapor/líquido

Los platos de contacto usados en el método GS tienen dos funciones: la mezcla íntima de las corrientes para producir la transferencia de calor en forma directa y el contacto para realizar el intercambio hidrógeno/deuterio.

Como se indicó antes, en los casos en que exista alta turbulencia, como sucede en los platos de contacto, se debe usar acero inoxidable. Debido a la susceptibilidad, a la corrosión por tensiones con formación de quebraduras del acero inoxidable en un ambiente de H_2S , se especifica una dureza límite Rockwell C 22 para cualquier plato en plantas GS.

Los platos para la 1° y 2° etapa de las unidades GS de Bruce y Port Hawkesbury, son respectivamente de 8,54 y 7,47 m de diámetro. En

la figura 26 se ve un plato de este tipo.

Están formados por un gran número de partes que se encuentran remachadas dentro de las torres, y las tolerancias dimensionales y de nivel determinadas por requerimientos funcionales, son severas considerando el tamaño de las partes involucradas. La fabricación de las partes individuales de los platos incluye las siguientes operaciones:

- a) Moldeado por pestañadora
- b) Moldeado por rodillos
- c) Punzado (incluyendo perforado y moldeado de los soportes)
- d) Cortado (con sierra de fricción o corte con arco de plasma cuando la longitud excede los 4,2 m)
- e) Soldado

Todas estas operaciones, excepto el soldado y el corte por plasma, incluyen considerable trabajo en frío, y por lo tanto, un endurecimiento del material cuya dureza final depende del grado de trabajo en frío. La dureza máxima permisible especificada Rockwell C 22, es bastante baja en relación a los métodos generales de ingeniería de fabricación.

Normalmente, alguna forma de tratamiento térmico se emplea para eliminar tensiones o dureza excesiva generada por el trabajo en frío. Sin embargo, en este caso el templado de partes de platos después de su fabricación no es práctico, debido a la longitud y forma de la mayoría de los elementos que producirán considerable distorsión.

El enderezamiento subsiguiente requiere más trabajo en frío y es excesivamente caro. Además los hornos para templar y enfriar los componentes más grandes (de hasta 8,4 m de longitud y de más de 454 kg de peso) no existen en Canadá.

Como el templado está fuera de la cuestión, los límites de dureza requieren que se tomen cuidados especiales en la selección de los materiales y en los métodos de fabricación. Los materiales de construcción son aceros inoxidables 304, 304 L, 316 y 316 L. Los tipos de bajo contenido de carbono se usan en donde existe soldadura estructural y soldadura por puntos. Las planchas se solicitan con un terminado de templado y decapados hasta una dureza de Rockwell B82 máxima (no se trata

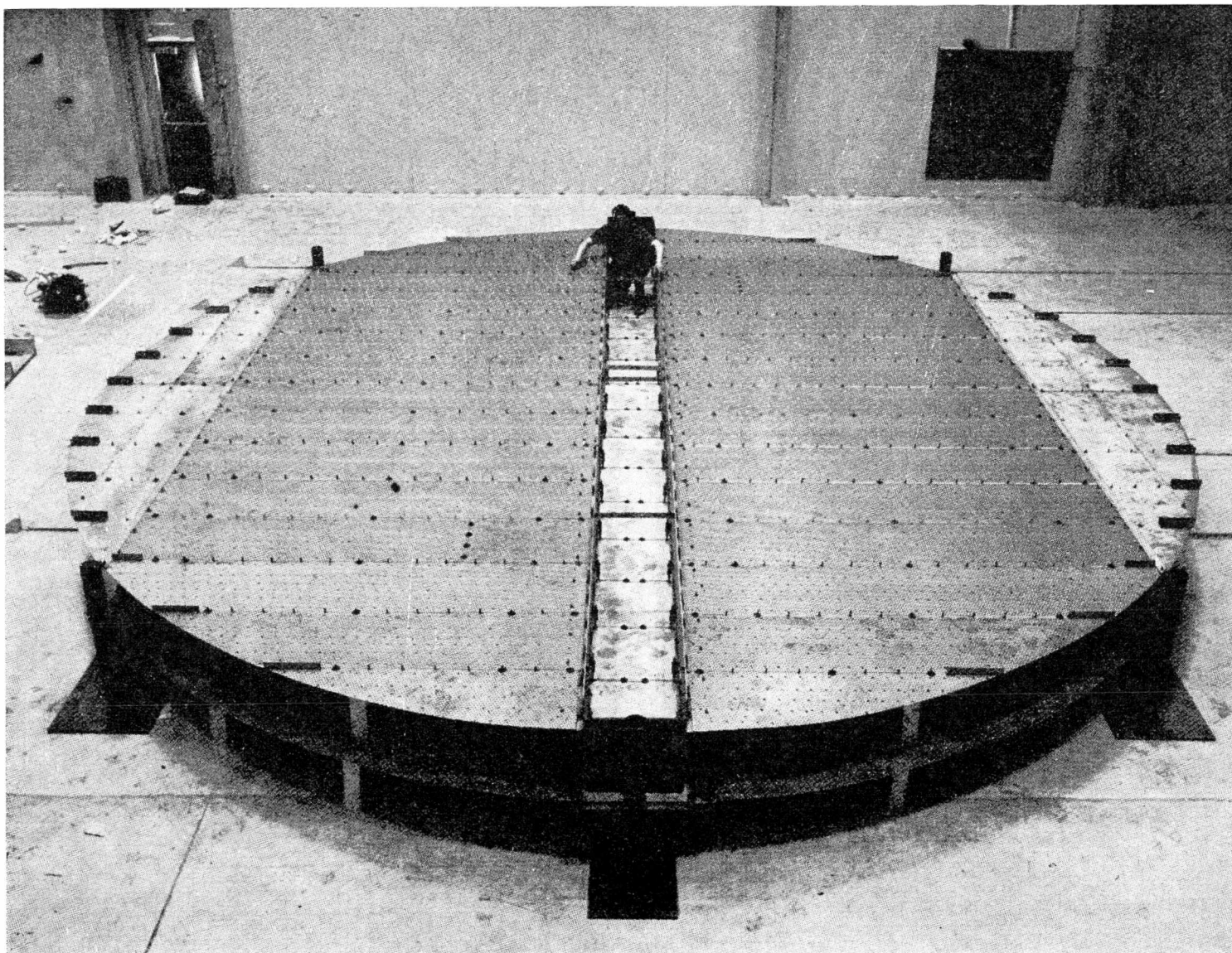


Figura 27 - Plato de Doble Flujo Transversal, de 8,5 m. de Diámetro.
Planta de Bruce

del máximo B88 indicado en ASTM 167-63).

Los proveedores deben ajustar el ciclo de templado para obtener planchas tan blandas como sea posible. Un buen enfriamiento es esencial para evitar una red de carburo. Las planchas se mantienen tan planas como sea posible durante el tratamiento a rodillo en caliente, el templado y la operación de decapado a fin de hacer mínimo el trabajo en frío en las planchas aplanadas antes del cortado o cizallado final.

Se producen problemas cuando se aseguran planchas para vigas largas y canales. Las planchas de más de 7,63 m de largo se requieren en bandas angostas de 9,53 a 60.96 cm.

Esta longitud es mayor que las cuchillas de las cizalladoras para planchas más grandes que existen. El cizallado en pasos no producirá planchas de la horizontalidad o tolerancia dimensional requerida. Entonces, las planchas se tratan en rodillo caliente a medidas aproximadas y se cortan al ancho por serruchado con sierra en frío. Para este propósito se está desarrollando una máquina de doble cabeza de corte por arco de plasma.

A los productores de acero inoxidable se les solicita seleccionar el tipo 304 y el tipo 304 L que están bien por encima del mínimo del contenido de níquel y manganeso para ayudarlos a suministrar planchas tan blandas como sea posible. Este material se endurece más rápidamente que el tipo 304 sin estos elementos. La escasez y el alto precio del níquel, sin embargo, favorece que los productores fundan el tipo de acero de la serie 300 con níquel tan cerca del mínimo del rango como sea práctico y ésto ha hecho difícil mantener la dureza debajo de RC 22.

No hay forma de evitar completamente el trabajo en frío en la fabricación de partes de platos; sin embargo, en algunos casos el grado de trabajo en frío puede minimizarse por cuidadoso diseño mecánico y técnicas de fabricación. En el caso del cizallado, agujereado y cortado con sierra, la agudeza de los bordes de corte de los punzones y de los moldes se mantiene a un alto nivel para hacer mínima la formación de rebarba en el borde del corte.

Donde se incluyan materiales de doblado, por ejemplo por pestañado o formado por rodillos, el endurecimiento debido al trabajado puede controlarse bastante bien mediante un buen diseño del doblez.

Para evitar que el grado de dureza exceda el Rockwell C22, se deben usar amplios radios de doblez. Sobre la base de ensayos de banco llevados a cabo con materiales de acero inoxidable desde 0,20 hasta 0,64 cm de espesor, debe usarse un radio interior mínimo de curvatura del doble que el espesor del material que se dobla, en el diseño de los platos. En la mayoría de los casos se determinó que esta especificación era moderada, pero, se encontraron problemas en el pestañado de planchas pesadas 304 (de 0.95 cm de espesor) para la parte inferior de los platos de Bruce.

Las planchas fueron más duras de lo esperado, alcanzando un límite B 88 de acuerdo a la norma ASTM 167/63 y con un bajo contenido de níquel (menos del 9%). Así, aún con un radio de giro amplio, se debe tener cuidado que se compre material blando.

De las discusiones con los proveedores se concluyó que: el límite más bajo que puede establecerse para dureza de acero inoxidable comercial es B 82. Esta especificación se parta de la ASTM 167-63.

2.6.5.2.3. Intercambiadores de calor

En la planta existe un gran número de intercambiadores de calor tubulares. La mayoría de éstos trabaja con H_2S húmedo o sus soluciones acuosas, por lo menos en uno de sus lados.

Para las cubiertas exteriores y los canales de los intercambiadores, el uso de planchas de acero inoxidable sería prohibitivo, donde existe turbulencia, por lo tanto, se consideran dos opciones: 1) en la planta de Port Hawkesbury, el acero inoxidable se usó dentro de cubiertas de acero al carbono; 2) en Bruce, se eligieron recubrimientos de acero inoxidable ya que al ser diseñados con bridas, su fabricación presentaba algunas dificultades durante el armado del intercambiador. Cualquier tipo parece ser satisfactorio si se diseña y fabrica adecuadamente.

Uno de los requerimientos de todas las boquillas (tanto en recipientes como en intercambiadores, cañerías, etc.) es que las bridas se trabajen de manera de asegurar adecuado asiento de las empaquetaduras para que haya un cierre efectivo. Se usaron empaquetaduras en espiral de teflón hilado relleno con acero inoxidable y los bulones se giraron hasta un torque máximo de tensión de 2.700 kg/cm^2 para evitar sobretensión del bulón. Es absolutamente esencial que esta torsión esté bajo completo control de inspección y que se mantenga la calibración de las llaves de torsión. Si una pérdida de H_2S actúa sobre un bulón con sobretensión, la corrosión es muy rápida.

Las planchas para los tubos forradas en acero inoxidable requieren una fabricación muy especial. Por un lado, la dureza del acero al carbono con el que se fabrica el tubo por estindraje debe ser considerable para ofrecer tanta resistencia como sea posible a la expansión del tubo de acero inoxidable y para reducir el trabajo en frío tanto como sea posible. Por otra parte, el forro de acero inoxidable debe ser muy blando para que tenga la mejor resistencia a la corrosión.

Similarmemente, las tolerancias de los diámetros exteriores del tubo y las de los agujeros del mismo, debe mantenerse en límites muy estrechos de manera que sean posibles una expansión y un trabajo en frío mínimos. Agujeros de mayor tamaño producen uniones que pierden y que no pueden ser cerradas por ulterior tratamiento de cilíndraje sin temor que los tubos se quiebren debido al trabajo extra en frío.

2.6.5.2.4. Tuberías

El diseño de los sistemas de cañerías debió tener en cuenta los siguientes factores claves:

- a) Uso de uniones a bridas en la mínima cantidad posible, no impidiendo el sistema de inspección y la posibilidad de retirar equipos.
- b) Uso de aleaciones donde no se pueda evitar la turbulencia.
- c) Longitudes lo más cortas posibles sin que se impida el mantenimiento y accesibilidad operativa.
- d) Adecuado diseño de soportes y estructura general para minimizar las tensiones bajo las presiones y temperaturas de operación.

Hay tres características interesantes respecto de la construcción de los sistemas de cañerías. Uno, es el cuidado con el que deben colocarse todas las líneas, para proveer la mínima tensión, evitar la corrosión y posibilitar el correcto drenaje que evitan bolsones en los cuales puede producirse la formación del hidrato, cuando las líneas se sacan de servicio para mantenimiento. El segundo, es el cuidado con el que las uniones a bridas deben alinearse y torsionarse. La torsión requerida ha sido mencionada previamente cuando se habló de intercambiadores de calor. Aún el menor desalineamiento anterior a la colocación de bulones puede provocar una sobretorsión. La tercera característica se refiere a la aislación. En Port Hawkesbury se previó mucho más que en Bruce, que la aislación pueda ser retirada fácilmente, para inspeccionar las uniones a bridas por posibles pérdidas, durante el mantenimiento. También en todas las uniones de caños de acero al carbono en contacto con H_2S húmedo, se fabricaron paneles especiales de aislación que se armaron sobre cada unión para permitir la inspección del espesor del metal en la pared de la unión. Por este método cualquier corrosión prematura será detectada a tiempo para tomar los recaudos necesarios.

2.6.5.2.5. Trazado de vapor

Para prevenir la formación de hidrato es esencial un extenso sistema de recorrido del vapor, bien construido y con materiales seguros en todas las cañerías que contengan H_2S húmedo. Generalmente se elige entre los siguientes materiales: cobre, acero inoxidable serie 300, acero al carbono o acero inoxidable serie 400. El cobre no es conveniente debido a su pobre resistencia a la corrosión en atmósfera de H_2S .

Como se usa aislación de fibra de vidrio, hay una gran posibilidad de que se filtren cloruros, lo que hace que el acero inoxidable no sea una elección conveniente debido al quebrado por corrosión, provocado por la tensión. El acero al carbono no es adecuado ya que la formación de un depósito en el interior de los tubos taparía las trampas de vapor. La serie 400 es adecuada desde el punto de vista de la corrosión y por este motivo fue elegido el tipo 405. Sin embargo, el material es difícil de fabricar ya que se trabaja en frío, requiriendo técnicas muy cuidadosas de doblado para evitar fracturas. Para dobleces agudos se hacen pasos intermedios de templado.

Alrededor de equipos tales como bombas y válvulas se hacen configuraciones especiales prefabricadas para curvas que necesitan muchas uniones. El tipo de uniones está limitado a dos tipos que son: una unión mecánica del tipo tubo a presión y un tipo de soldadura especial de plata-bronce. Esta última se emplea en la mayoría de las uniones. Ya que la integridad de cada unión no puede ser controlada por métodos no destructivos, la unión debe ser hecha por mano de obra de muy alta especialización con personal entrenado.

Otra desventaja del acero 405 es que no puede obtenerse en bobinas de gran longitud, lo que obliga a efectuar muchas más uniones.

2.6.6. CONCLUSIONES

Para lograr un buen diseño y su posterior concreción, es necesario poseer un profundo conocimiento teórico del proceso, realizar una cuidadosa selección de los materiales de construcción y disponer de rígidas normas de fabricación.

De los ejemplos citados en este trabajo se deduce que, los aspectos más importantes tenidos en cuenta-durante la construcción de las dos plantas de agua pesada canadienses- fueron: el control de calidad y la inspección de obras.

Se pudieron aplicar, con algunas modificaciones, las técnicas y organización desarrolladas para el diseño y construcción de instalaciones nucleares, al caso de una planta química, en un grado tal como no había sido nunca realizado anteriormente en la industria.

La fijación de estas premisas como fundamento de trabajo, se prevee, conducirá a plantas con alta seguridad, larga vida de operación y con la mayor garantía posible de producción.

II.2.7. BIBLIOGRAFIA

- 1) Australian Atomic Energy Commission - TM 562 (1970)
- 2) Production of Heavy Water. Savannah River and Dana Plantas Technical Manual. DP-400 (1959)
- 3) Obtención de agua pesada mediante el proceso de intercambio isotópico H_2S-H_2O a dos temperaturas. Anales de la Real Sociedad Española de Física y Química. Serie B - QUIMICA. Tomo LVI (B).Nº5. Mayo 1960
- 4) Produzione dell'acqua pesante. Energia Nucleare.Vol.21, Nº2.Febbraio 1974.
- 5) Produzione dell'acqua pesante. Energia Nucleare.Vol.21, Nº3.Marzo 1974
- 6) Tecnica ed Economia della Produzione de Acqua Pesante. Comitato Nazionale Energia Nucleare. (1970)
- 7) United Kingdom Atomic Energy Authority Research Group. Heavy Water. AERE CE/R 2348 (1958)
- 8) Production of Heavy Water. Status Report, by J.A.Ayres. BNWL-884; UC -80 Reactor Technology
Batelle Memorial Institute
Pacific Northwest Laboratory
Richland, Washington 99352
- 9) H.K.Rae,"Chemical exchange processes for heavy water". AECL Report 2555 (1966)
- 10) M.Benedict and T.H.Pigford."Nuclear Chemical Engineering". McGraw-Hill Book Co. Inc. New York (1957)
- 11) H.K.Rae. "A review of heavy water production processes". CRL-91 AECL-2503
- 12) Canadian Nuclear Association - 300 - Volumen 3 -,Junio 1974
- 13) Canadian Nuclear Association - 73 - 603
- 14) Atoms for Development - Geneva 1971
- 15) Chemical Engineering Progress (Vol,59- Nº9) Septiembre 1959
- 16) Chemical Engineering Progress (Vol.58- Nº4) Abril 1962
- 17) Chemical Engineering Progress (Vol.59- Nº3) Marzo 1963

II.3. INTERCAMBIO ISOTOPICO NH_3/H_2
Y PROCESOS CON AMINAS

II.3. INTERCAMBIO ISOTOPICO NH_3/H_2 Y PROCESOS
CON AMINAS

II.3.1. METODO NH_3/H_2

- 3.1.1. INTRODUCCION
- 3.1.2. CINETICA DE LA REACCION DE INTERCAMBIO
ISOTOPICO. CATALISIS
- 3.1.3. REQUERIMIENTOS DEL GAS DE SINTESIS
- 3.1.4. PROCESO MONOTERMICO
- 3.1.4.1. Descripción de la planta de Mazingarbe
- 3.1.5. PROCESO BITERMICO
- 3.1.5.1. Esquema básico sin agotamiento
- 3.1.5.2. Esquema básico con agotamiento
- 3.1.5.3. Diagrama de la primera etapa
- 3.1.6. INTEGRACION DE LA PLANTA DE AGUA PESADA CON
LA PLANTA DE AMONIACO
- 3.1.7. DETALLES CONSTRUCTIVOS
- 3.1.8. INTERCAMBIO NH_3/H_2 UTILIZANDO H_2O COMO
FUENTE DE DEUTERIO
- 3.1.9. CONCLUSIONES

II.3.2. PROCESOS CON AMINAS

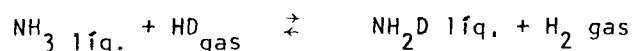
- 3.2.1. AMINA/ H_2
- 3.2.2. DIAGRAMA TENTATIVO DE UN PROYECTO CANADIENSE
- 3.2.3. PROCESO SULZER
- 3.2.3.1. Planta de agua pesada acoplada a una de
amoníaco
- 3.2.3.2. Planta de agua pesada a partir de agua
natural

II.3.3. BIBLIOGRAFIA

II.3.1. METODO NH_3/H_2

3.1.1. INTRODUCCION

El proceso se basa en poner en contacto a contracorriente H_2 gaseoso con NH_3 líquido: el deuterio que contiene al hidrógeno pasa, en parte, al NH_3 , según la reacción:



El coeficiente de intercambio α (ver Anexo 1) var\u00eda de 5,9 ($t = -40^\circ\text{C}$) a 2,96 ($t = 60^\circ\text{C}$).

El H_2 utilizado en el proceso contiene alrededor de 130 ppm de deuterio y se recupera un 70-80%, necesit\u00e1ndose grandes caudales para lograr una producci\u00f3n significativa de D_2O . Los desarrollos realizados hasta la fecha para producir agua pesada por este m\u00e9todo solamente han contemplado la utilizaci\u00f3n de "gas de s\u00edntesis", o sea una mezcla de nitr\u00f3geno e hidr\u00f3geno, estando la producci\u00f3n m\u00e1xima de D_2O determinada por la de este gas y por lo tanto relacionada directamente con la de amon\u00edaco, a cuya s\u00edntesis se lo destina.

Esta reacci\u00f3n de intercambio puede llevarse a cabo mediante procesos monot\u00e9rmicos o bit\u00e9rmicos (ver Anexo 1) y \u00e9ste \u00faltimo admite adem\u00e1s 2 variantes (con y sin agotamiento del contenido de deuterio).

Hasta el presente se ha instalado una planta que utiliza este m\u00e9todo en Mazingarbe, Francia y est\u00e1n en construcci\u00f3n tres m\u00e1s en la India, como se resume en la Tabla 5.

En lo que sigue se presentan algunas caracter\u00edsticas generales del m\u00e9todo e informaci\u00f3n sobre distintas variantes del proceso, ejemplific\u00e1ndolos con datos de plantas basadas en las mismas.

3.1.2. CIN\u00c9TICA DE LA REACCI\u00d3N DE INTERCAMBIO ISOT\u00d3PICO. CATALISIS

Contrariamente al caso de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2\text{O}$ que no requiere catalizador,

en el sistema NH_3/H_2 , la velocidad de reacción es prácticamente nula en ausencia de catalizador.

TABLA 5: Plantas de Agua Pesada que utilizan el proceso NH_3/H_2

LUGAR	Capacidad	Constructor/ Usuario	Método	Año de puesta en mar- cha
Mazingarbe, Francia	26	Air Liquide	Monotérmico	1967*
Baroda, India	67	GELPRA/DAE	Monotérmico	1974/75
Tuticorín, India	71	GELPRA/DAE	Monotérmico	1975/76
Talcher, India	63	UHDE/DAE	Bitérmico	1976/77

* Dejó de funcionar en 1972.

En 1950 se encontró que el amídulo de potasio es un catalizador conveniente, pero aún con este catalizador, la velocidad de intercambio de deuterio entre el hidrógeno y el amoníaco es relativamente lenta.

El mecanismo total consiste en una absorción con reacción química.

Se estableció que a concentraciones del catalizador mayores que 0,1M, la velocidad de reacción está limitada por la difusión de hidrógeno a través del líquido. En cambio, a muy baja concentración, la velocidad del intercambio es proporcional a la concentración del catalizador y es controlada por la velocidad de la reacción química.

Estudios realizados en el ámbito de temperatura comprendido entre -40 y $+20^\circ\text{C}$, indican que para concentraciones de amídulo de potasio de 36 g/litro, el tiempo medio de la reacción de intercambio, es del orden de 0,04 a 0,02 segundos. No obstante ello, la velocidad de intercambio resulta muy lenta a causa de la baja solubilidad de H_2 en el amoníaco.

La solubilidad del hidrógeno en amoníaco, puede ser incrementada aumentando la presión. Resultados de algunos autores in-

dican que la velocidad de intercambio es una función lineal. Por otra parte, se encontró que, a la misma presión total, la velocidad es mayor cuando se trabaja con hidrógeno que cuando se trabaja con una mezcla de hidrógeno y nitrógeno (gas de síntesis).

Se ha establecido también que los amiduros de cesio y rubidio son catalizadores más efectivos que el de potasio. Además, son más seguros para manipular y más solubles en amoníaco, pero su alto costo limita su utilización.

Es conveniente que la temperatura de intercambio sea lo más baja posible, para aprovechar el mayor coeficiente de intercambio.

Por el contrario, son deseables altas temperaturas para lograr una rápida transferencia de masa. Las menores temperaturas compatibles con una aceptable velocidad de transferencia de masa están probablemente entre -30 y -40°C .

3.1.3. REQUERIMIENTOS DEL GAS DE SÍNTESIS

El catalizador reacciona con impurezas oxigenadas dando productos insolubles, por lo que es necesario purificar el hidrógeno o el gas de síntesis para reducir el contenido de O_2 , H_2O , CO y CO_2 hasta el orden de ppm. Esta purificación se puede realizar de distintas maneras las que comprenden en general dos etapas: en la 1a. se reduce el contenido de impurezas por lavado con líquidos criogénicos (nitrógeno o amoníaco), o bien se elimina el oxígeno con un catalizador, seguido de deshidratación del gas con alúmina. En la 2da. etapa se trata el gas con solución de amiduro de potasio en amoníaco líquido para destruir las trazas remanentes de impurezas, separándose en esta parte cualquier producto insoluble, por ejemplo hidróxido de potasio, formado por reacción con el catalizador y evitándose así su formación en las columnas de intercambio.

El gas de síntesis que entra a la planta de agua pesada debe ser lo más rico posible en deuterio. En general, es más pobre en deuterio que el gas natural del cual proviene, debido a que durante su genera-

ción se empobrece en la sección de "reforming" y en la etapa de purificación, donde el deuterio pasa al condensado. Por recirculación del condensado puede evitarse este empobrecimiento y el contenido en deuterio puede elevarse a unas 130 ppm.

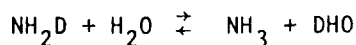
3.1.4. PROCESO MONOTERMICO

El esquema general del proceso es parecido al de una destilación. El intercambio isotópico se realiza dentro de la columna de intercambio (figura 27), entre el gas de síntesis ($3\text{H}_2 + \text{N}_2$) y el amoníaco líquido, el que se enriquece en deuterio. El condensador de una destilación clásica se reemplaza por un sistema de síntesis de amoníaco (este es el punto de la instalación "pobre" en deuterio) y la caldera es reemplazada por un sistema de disociación de amoníaco (punto "rico" en deuterio), que permite la conversión de fase.

El gas de síntesis transfiere el deuterio al amoníaco en la parte A de la columna, antes de entrar al sintetizador (S). La mayor parte del amoníaco producido sale como tal, y el resto se usa como reflujo líquido. El amoníaco enriquecido, que abandona la base de la columna, se "craquea" convirtiéndose en C en nitrógeno e hidrógeno. Estos constituyen el gas que circula a contracorriente en la parte B de la columna de intercambio.

El amoníaco enriquecido se extrae en el punto D y se somete a una concentración final por destilación para obtener ND_3 . El ND_3 es posteriormente disociado y por combustión se obtiene agua pesada. Este sistema se usó en la planta de Mazingarbe.

Otra forma de realizar la concentración final consiste en poner en contacto el amoníaco enriquecido con agua, estableciéndose el equilibrio:



Este es casi instantáneo y la constante de equilibrio es cercana

ESQUEMA GENERAL DEL PROCESO MONOTERMICO NH_3 Y H_2

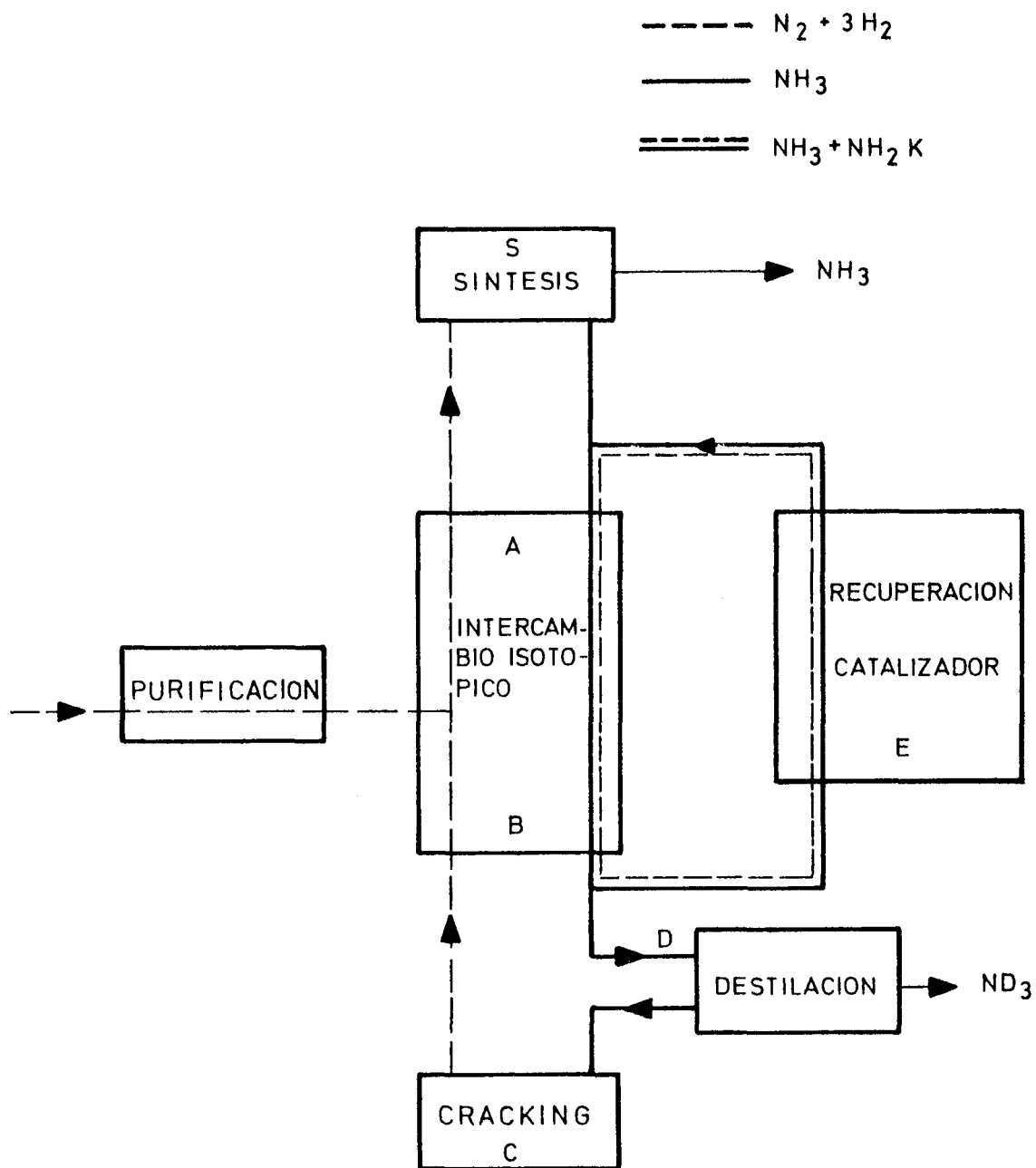


Fig.Nº 27

a la unidad. La columna de contacto se diseña como una columna normal de destilación agua-amoníaco. El producto de cabeza es amoníaco libre de agua, que retorna a la última etapa de intercambio frío-caliente. El agua enriquecida se envía a una destilación de dos etapas; el producto de cola de la última etapa es agua pesada prácticamente pura. El producto de cabeza de esta destilación se retorna a la destilación agua-amoníaco. Este método se usa en la planta de Baroda, India.

Una tercera alternativa para esta última etapa sería la destilación de hidrógeno enriquecido obtenido por "cracking" del ND_3 .

Este esquema relativamente simple, se complica por la necesidad de separar el catalizador y además purificar el gas de síntesis (ver 1.3.).

El catalizador se recupera del amoníaco por evaporación en la instalación (E), antes de volver a la columna de intercambio isotópico.

Como en el proceso monotérmico el amoníaco líquido empleado como reflujo se "craquea" y se convierte nuevamente en gas de síntesis, consecuentemente es necesario reconvertir este gas "craqueado" a amoníaco líquido, después de haber pasado a través de las torres de intercambio para suministrar el reflujo necesario. Esto puede llevarse a cabo, o bien aumentando el tamaño del sintetizador de amoníaco de la planta de fertilizante, o instalando otro separado, pero más pequeño, en la planta de D_2O .

3.1.4.1. Descripción de la Planta de Mazingarbe

Un esquema general de la planta se presenta en la figura 28.

a) Datos generales:

La Plantade Mazingarbe se construyó entre 1964 y 1967, y comenzó a funcionar en Diciembre de 1967, en condiciones satisfactorias.

Debido a un accidente en la planta de síntesis de NH_3 a que estaba acoplada dejó de funcionar en 1972 y no fue nuevamente puesta en marcha.

La planta de síntesis de amoníaco tenía una capacidad de 650 t/d, aunque en realidad, la producción era de 535 toneladas, puesto que las 115 toneladas restantes, servían de reflujo químico a la torre de intercambio isotópico.

La capacidad nominal de producción de la planta era de 20 toneladas por año de D_2O .

Durante su funcionamiento se constató una perfecta regularidad de marcha, con un factor de disponibilidad, que llegó a 92% en el curso del último año de funcionamiento.

b) Intercambio isotópico:

El intercambio isotópico se realizaba en una torre, sometida a una presión similar a la de síntesis del amoníaco ($350-450 \text{ kg/cm}^2$).

Como debe asegurarse un contacto lo más eficaz posible entre las fases líquida y gaseosa, para que el intercambio se realice a una velocidad aceptable, se adoptó un eyector cuyo principio se muestra en la figura 29. El gas aspira el líquido formando una emulsión, la que favorece el intercambio. Esta avanza dentro de una cámara de reacción y luego se divide en un separador. La pérdida de carga del eyector es grande, porque debe compensar una altura considerable de líquido, siendo necesaria una bomba para hacer circular el líquido de un plato a otro. La puesta a punto de estas bombas inundadas fue muy prolongada, llegando a más de 10.000 horas de ensayos diversos. Los eyectores fueron probados en instalaciones piloto, que permitían caudales de $5.000 \text{ Nm}^3/\text{h}$, antes de ser utilizados en escala industrial.

La temperatura de la torre de intercambio era de -25°C en A y de -10°C en B. El enriquecimiento primario era de 100 veces el tenor natural. El producto de la torre de intercambio contenía alrededor de 1% de DH_2N y alimentaba las siguientes etapas de concentración de deuterio y obtención de D_2O .

c) Cracking del amoníaco:

Se debe subrayar particularmente la necesidad de reducir las

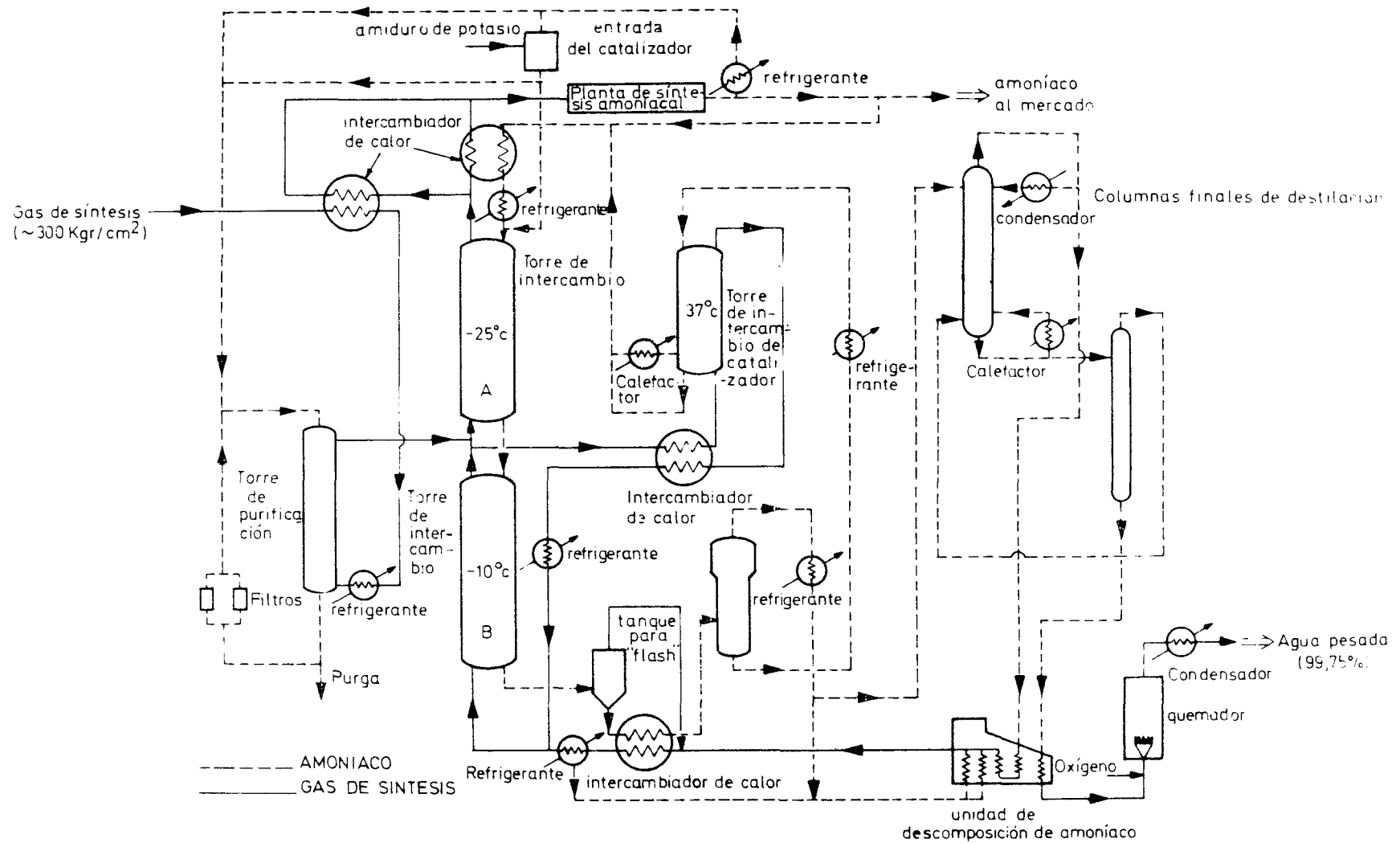


Figura 28 Planta de agua pesada Mazingarbe

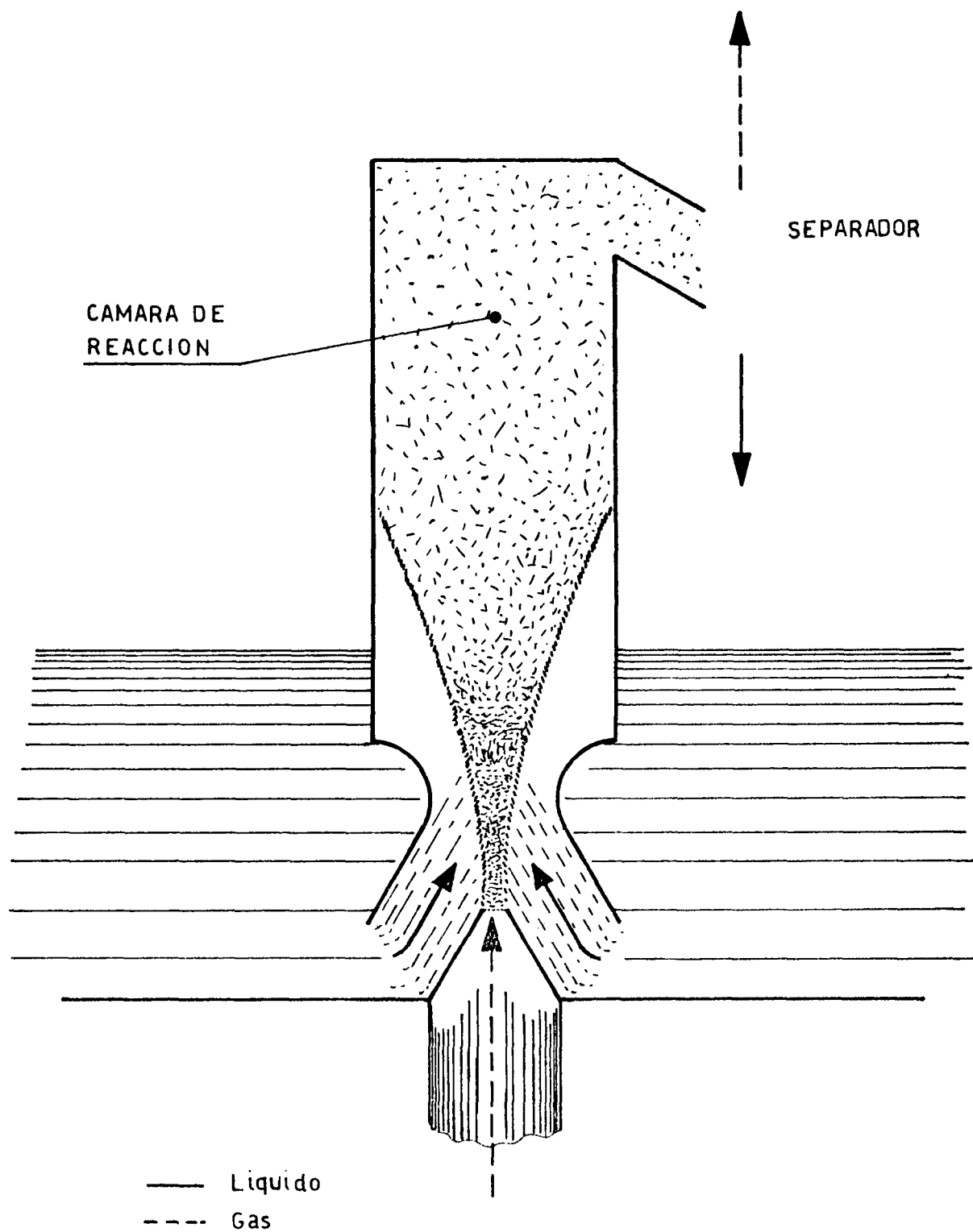


FIG.Nº29 EYECTOR USADO EN LA PLANTA DE MAZINGARBE

pérdidas (uniones especiales, soldaduras), que en esta parte "rica" en deuterio, representarían una proporción no despreciable de la producción. Para poner a punto el sistema de "cracking" de amoníaco incluyendo el catalizador utilizado, se construyó una planta piloto de una capacidad de disociación de 1 tonelada por hora. El catalizador de "cracking" de amoníaco fue puesto a punto en estudios anteriores, y no fue reemplazado después de la puesta en marcha.

El "cracking" se efectuaba a $55-60 \text{ kg/cm}^2$ y 550 a 580°C .

d) Recuperación y reciclado del catalizador:

Antes de disociar el amoníaco, es necesario recuperar el catalizador que lleva disuelto. La separación se efectuaba por evaporación a 20 kg/cm^2 y a la solución concentrada en amiduro, se le extraía su deuterio por lavado en una torre especial y se mezclaba de nuevo con el amoníaco "pobre" que venía del sintetizador, antes de entrar en la parte superior de la torre de intercambio.

e) Concentración final:

La concentración final se obtenía por destilación de amoníaco a presión cercana a la normal y temperatura de -30°C . Esta se efectuaba primero en una columna de platos y de allí el amoníaco deuterado se hacía pasar a una columna con relleno, en la cual se hacía la rectificación final. El producto rico obtenido era ND_3 prácticamente puro. Después de la disociación del ND_3 y la combustión del deuterio, era necesario tratar el agua pesada obtenida, en un intercambiador de iones, para obtener la pureza química exigida.

f) Acoplamiento a la planta de amoníaco:

El acoplamiento con la planta de amoníaco no produjo ningún problema. La planta de agua pesada se comportó, a pesar de las inevitables variaciones de caudal, como una torre de lavado suplementaria.

La fabricación de amoníaco se vio beneficiada por la gran pureza del gas exigida por la unidad de agua pesada y se encontró un aumento notable en la vida útil del catalizador de síntesis.

g) Catalizador:

El amiduro de potasio se fabricó a partir de potasio metálico, el cual se disolvía en NH_3 . El potasio de pureza 99,8% fue igualmente producido en Mazingarbe.

El consumo de potasio fue del orden de 0,6 kg por cada 100 t de gas a tratar.

h) Control de procesos:

Las mediciones de presión, caudal y temperatura eran transmitidas a una sala de control común con la de la planta de amoníaco. Las concentraciones isotópicas se determinaban con un espectrómetro de masas mediante muestreo manual. La concentración final de agua pesada se medía en forma continua por espectrometría infrarroja. La marcha de la planta de agua pesada fue muy estable y las principales causas de variación solo produjeron cambios pequeños de producción (ver tabla 6).

TABLA 6

PERTURBACION	VARIACION DEL VALOR NOMINAL	% DE LA PRODUCCION NOMINAL
Caudal de la sección de disociación	$\pm 5\%$	± 3
Temperatura de intercambio isotópico	$\pm 5^\circ\text{C}$	-2
Caudal de alimentación	$\pm 10\%$	± 5

i) Seguridad:

Al problema bien conocido de la presencia de hidrógeno y amoníaco, se sumaba el hecho de que en la planta se producía y se trabajaba con potasio metálico y amiduro de potasio.

Sin embargo, en el período considerado no hubo que lamentar ningún accidente, debiéndose hacer notar que el personal fue especialmente entrenado para trabajar en la planta.

3.1.5. PROCESO BITERMICO

3.1.5.1. Esquema básico sin agotamiento

Un esquema del método bitérmico se muestra en la figura 30.

La instalación está formada por dos torres de intercambio a distintas temperaturas, a través de las cuales circulan en contracorriente el amoníaco y el gas de síntesis, al cual se le extrae el deuterio.

La corriente líquida entra a la torre fría y mientras fluye hacia abajo se enriquece progresivamente en deuterio por intercambio con el gas de síntesis. Una parte de la corriente que sale de la torre fría se extrae como producto; el resto alimenta la torre caliente, en la cual el amoníaco cede el deuterio que contiene al gas de síntesis que fluye hacia la torre fría.

La máxima recuperación de deuterio está dada por la ecuación:

$$\eta_{\text{máx.}} = \frac{\alpha_{\text{Fría}} - \alpha_{\text{Caliente}}}{\alpha_{\text{Fría}}} = \frac{5,17 - 2,96}{5,17} = 0,427$$

o sea, aproximadamente 43%.

Este procedimiento permite el reciclado del catalizador a través de todo el sistema, sin tener que implementar una recuperación del mismo.

El diagrama de operación del proceso (Gráfico de McCabe-Thiele) se muestra en la figura 31. Es necesaria una conveniente elección de las temperaturas para obtener una optimización global de la planta. La de la columna fría está limitada por varios factores. La mínima está fijada por la de solidificación del NH_3 a -78°C .

Aunque α es muy alto a bajas temperaturas, la velocidad de intercambio decrece con la temperatura y por ello se necesita un mayor tiempo de contacto y, por lo tanto, un aumento en la longitud de las torres de intercambio. La eficiencia del plato baja con la temperatura, y esto solo puede evitarse usando platos de diseño más complicado.

También con el descenso de la temperatura, la eficiencia de las máquinas frigoríficas baja y es, además, mayor la pérdida de calor, lo que se traduce en un aumento del consumo de energía para calefacción.

La temperatura de la columna caliente está limitada por dos factores: la presión de trabajo y los valores de α . Estos últimos varían poco con la temperatura de esta zona. A medida que la misma aumenta, el contenido de amoníaco en la fase gaseosa es mayor, lo que causa un mayor consumo de energía térmica.

3.1.5.2. Esquema básico con agotamiento

La recuperación de deuterio se mejora notablemente combinando el método bitérmico mencionado con un sistema de agotamiento, cuyo esquema de funcionamiento y diagrama de operación se muestran en las figuras 32 y 33 respectivamente.

La concentración de deuterio del gas de síntesis en la entrada a la sección de enriquecimiento es y_F . Desde ese punto se desplaza por la línea de operación de la columna caliente hasta y_p correspondiendo al ascenso del gas dentro de la columna caliente.

Allí se extrae una cierta cantidad y se transfiere a la etapa siguiente; el resto se mezcla con gas proveniente de la etapa posterior y resulta una corriente de concentración $y'_p < y_p$ que entra por el fondo de la torre fría. En esas condiciones, el punto de operación se desplaza a lo largo de la línea de operación de la torre fría, hasta alcanzar la concentración y'_w en la parte superior. En este punto entra en la torre fría de agotamiento y cambia la relación gas/líquido. En la parte superior de esta columna se alcanza la concentración y_w . La corriente de gas de reciclo, con concentración y_w entra en la columna caliente de agotamiento; la pendiente de la curva de operación se

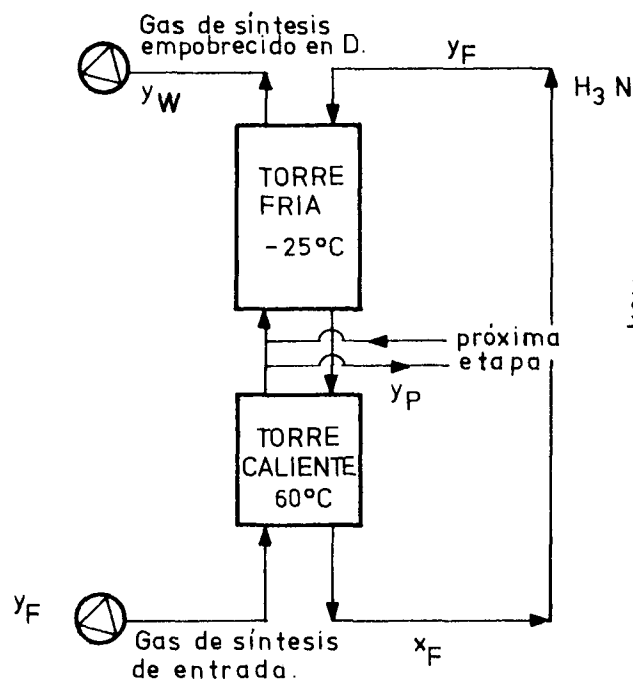


FIG. N°30 ESQUEMA DEL
PROCESO BITERMICO
SIN AGOTAMIENTO.

x = fracción atómica de D en H_3N .
 y = fracción atómica de D en gas de síntesis

P = Producto enriquecido
F = alimentación
W = salida

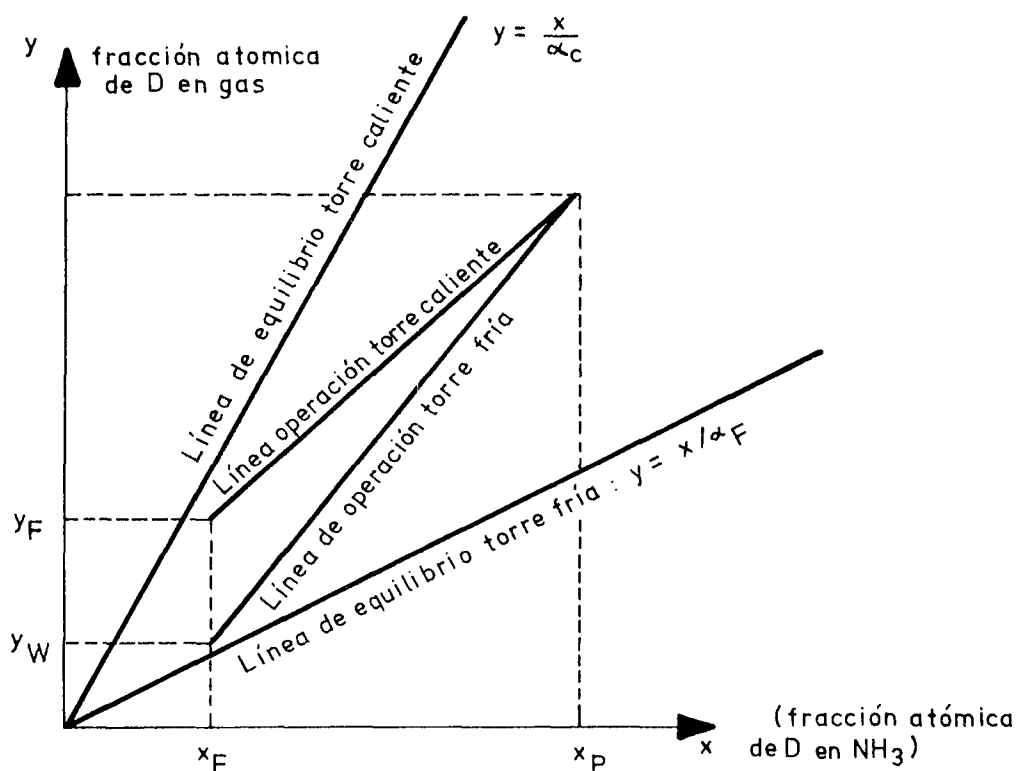


FIG. N°31 GRAFICO DE MCCABE - THIELE PARA INTERCAMBIO DE
 H_3N/H_2 A DOS TEMPERATURAS SIN AGOTAMIENTO

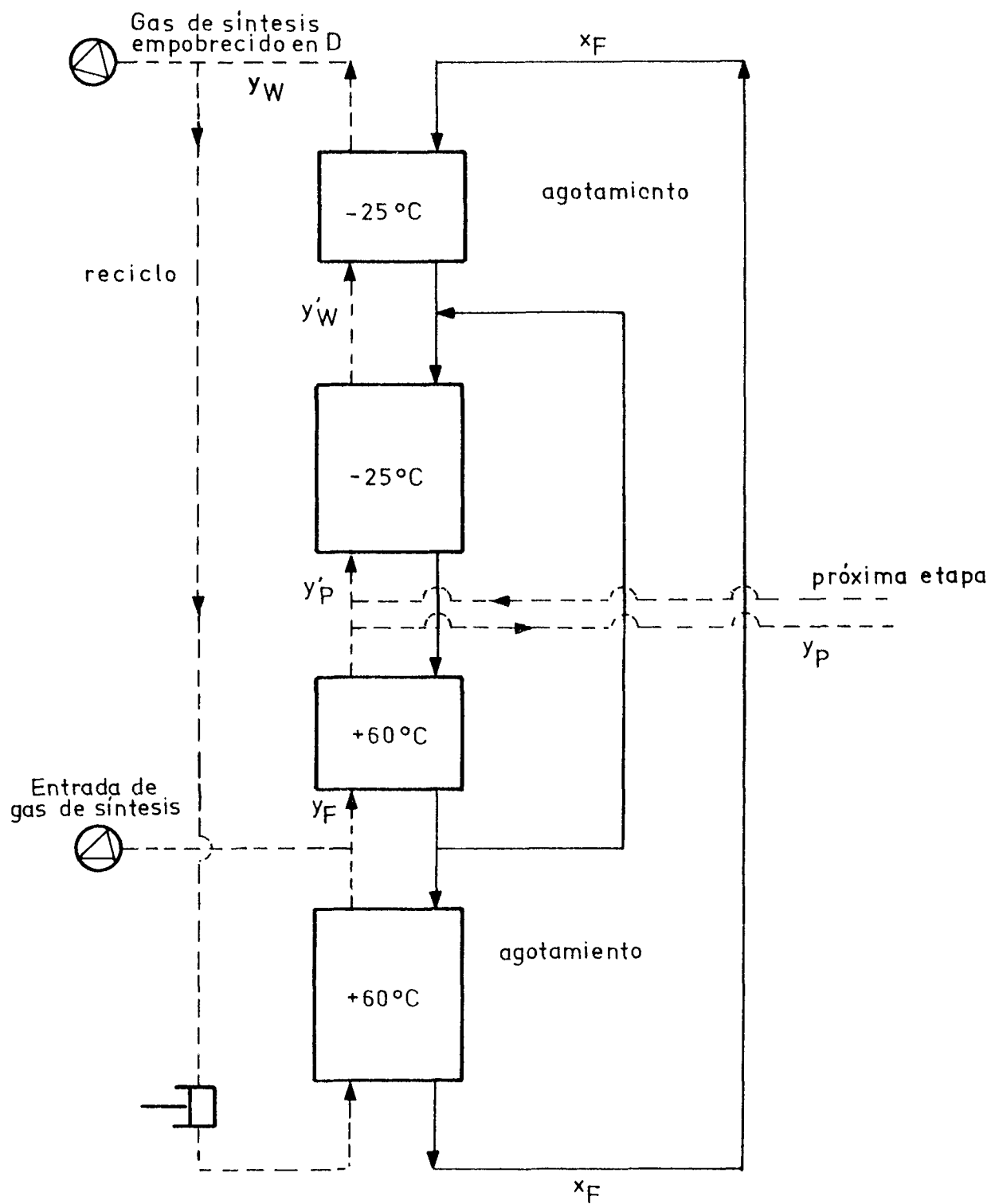


FIG. N° 32: ESQUEMA DEL PROCESO BITERMICO CON AGOTAMIENTO

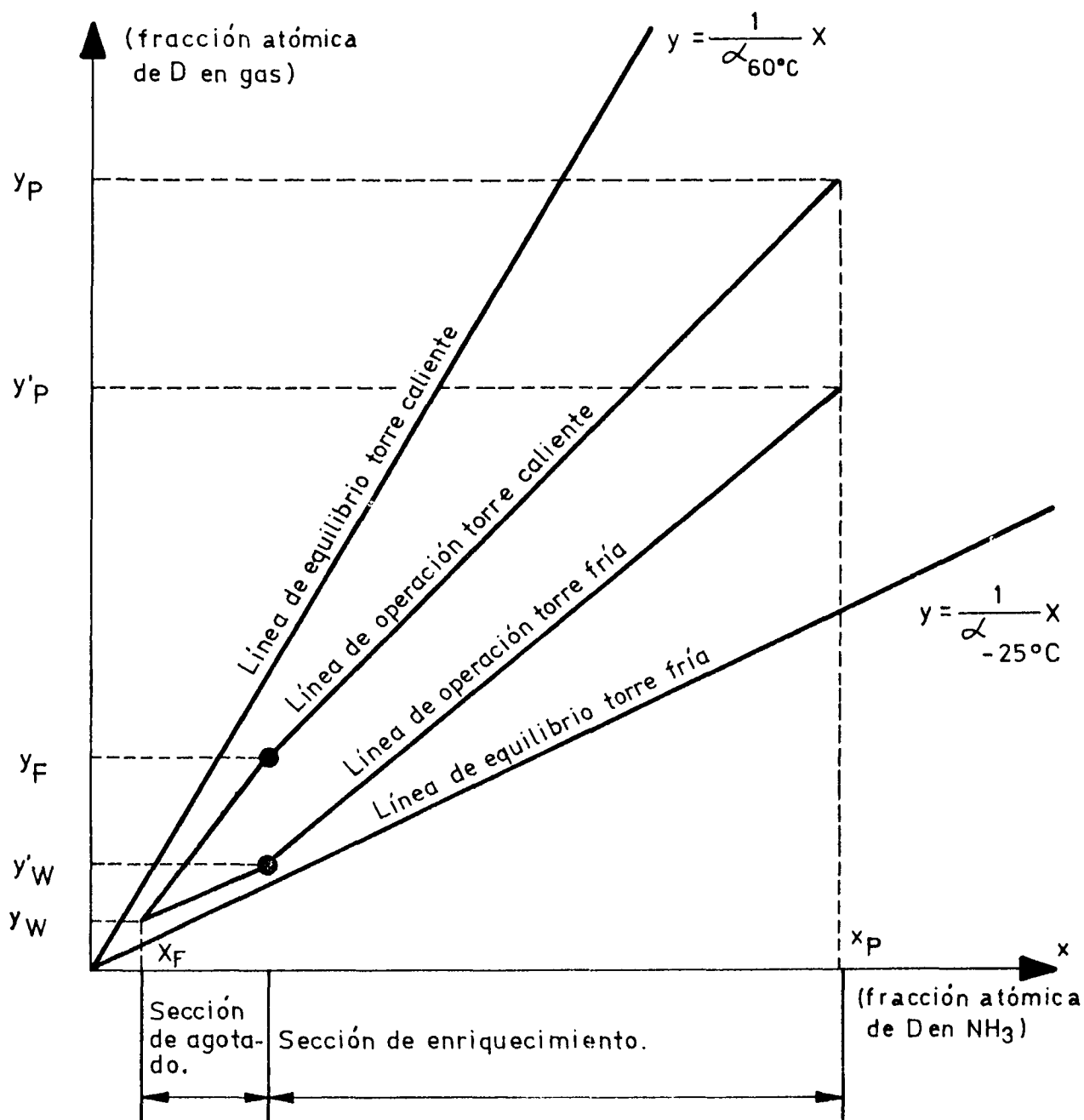


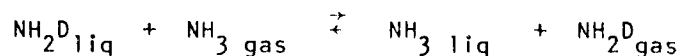
FIG. N° 33: GRAFICO DE MC CABE THIELE PARA INTERCAMBIO $\text{NH}_3\text{-H}_2$ A DOS TEMPERATURAS CON AGOTAMIENTO.

altera, por mezcla con gas de síntesis que entra al proceso y se vuelve al punto de alimentación (y_F). La concentración y_W es una medida de la recuperación del deuterio en la planta; está solamente limitada por el número de platos teóricos en la sección de agotamiento. Sin embargo, esto se halla determinado por la altura de las columnas, de manera que los costos de inversión suben casi exponencialmente con el incremento de la recuperación.

El enriquecimiento en una etapa fría-caliente es sólo llevado hasta cierto punto, por ejemplo hasta un factor 8, después de cual una parte de la corriente alimenta la etapa siguiente. Esta consiste en otra unidad fría-caliente pero sin etapa de agotamiento. Suponiendo que el factor de enriquecimiento de cada etapa es 8, una cascada de 3 etapas permite un factor de enriquecimiento total de 8^3 , o sea alrededor de 500. Cuando el producto se transfiere mediante la fase líquida se obtiene un enriquecimiento adicional del orden de la relación gas-líquido. O sea que el enriquecimiento total obtenido puede ser del orden de 1.000. Esto es suficiente para alimentar a la unidad de enriquecimiento final.

3.1.5.3. Diagrama de la primera etapa

Cuando la purificación del gas de síntesis se hace por lavado con amoníaco líquido, al mismo tiempo el gas se satura con NH_3 . Esta cantidad de amoníaco adicional que entra a la unidad de enriquecimiento primario debería ser compensada con la extracción de una cantidad igual. Como este NH_3 extraído sería más rico en deuterio que el original, para evitar pérdidas de deuterio, el amoníaco gaseoso con bajo contenido de deuterio que entra, se pone en contacto con el que sale, produciéndose el siguiente intercambio:



La constante de equilibrio de esta reacción es cercana a la unidad. Por lo tanto, la relación de contracorriente líquido-gas debe ser también aproximadamente uno para evitar pérdidas de deuterio.

El mismo principio se emplea para introducir el NH_3 adicional en la parte superior de la columna fría. Las demás etapas de purificación

se realizan como ya se indicó en 3.1.3. Todo el tratamiento está combinado en una sola columna a alta presión.

La figura 34 muestra el diagrama de la primera etapa de una planta de agua pesada, basada en los principios arriba descritos.

Como se ve, hay un alto número de intercambiadores de calor, y debe hacerse notar que existen dos intercambiadores más, situados en el fondo de las columnas calientes para actuar como intercambiadores de calor directo. El contenido de calor y de frío de las corrientes gaseosas y líquidas se intercambia en su mayor parte y sólo para requerimientos adicionales de calor o frío debe introducirse energía extra. La unidad de refrigeración es la que consume más energía y debe ser accionada por una turbina de contrapresión o por un motor eléctrico.

3.1.6. INTEGRACION DE LA PLANTA DE AGUA PESADA CON LA PLANTA DE AMONIACO

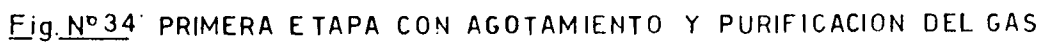
Como ya se indicó en la introducción, la producción máxima de agua pesada en este tipo de plantas está determinada por la disponibilidad de hidrógeno y por lo tanto por la producción de la planta de amoníaco, según se indica en la Tabla 7.

TABLA 7

GAS DE SINTESIS Nm ³ /hora	AMONÍACO t/día	AGUA PESADA t/año
23.000	200	11-13
120.000	1.000	62-65

Normalmente puede suponerse que la planta de amoníaco ya existe y que la de agua pesada debe ser integrada a ella. La figura 35 muestra un esquema de acoplamiento.

A la salida del compresor de síntesis, el gas es derivado a la plan-



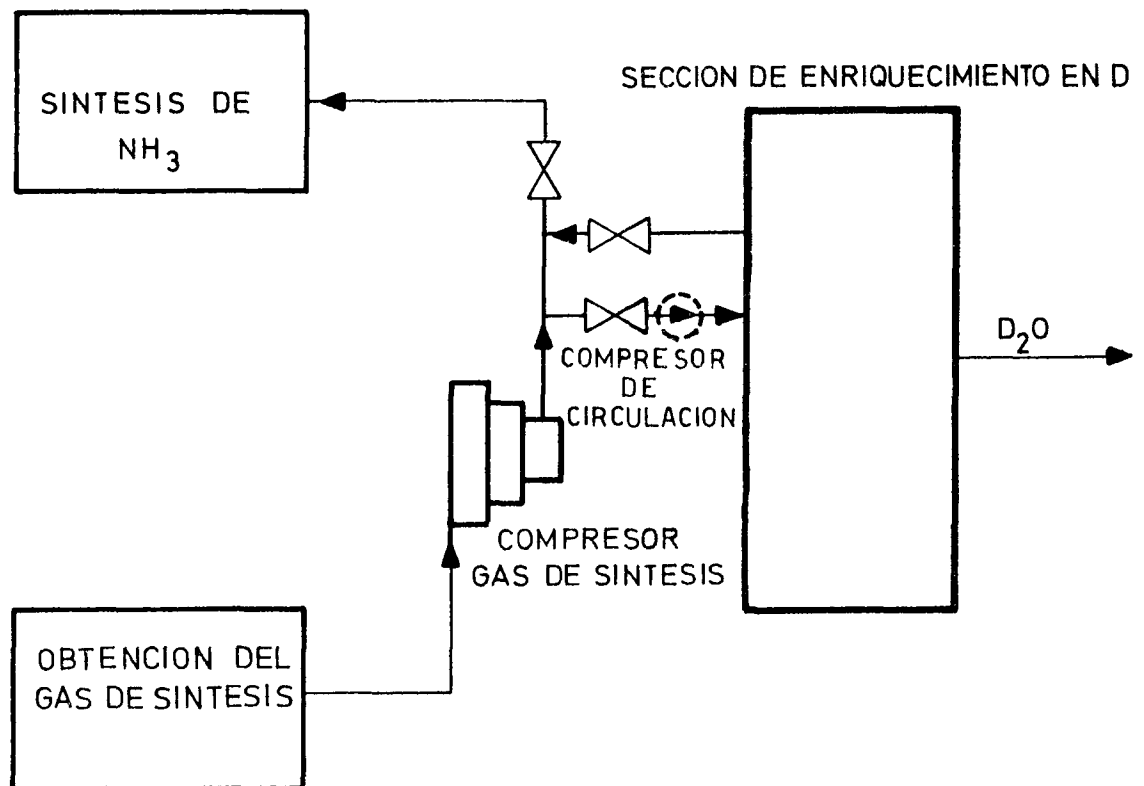


Fig. 35 ACOPLAMIENTO DE UNA PLANTA DE D₂O
A UNA PLANTA DE SINTESIS DE NH₃.

ta de agua pesada, y después de pasar a través de ella, alimenta la sección de síntesis.

La conexión con la planta de agua pesada no afecta a la planta de síntesis. La temperatura de salida del gas de la instalación de enriquecimiento en deuterio es de alrededor de $+15^{\circ}\text{C}$. La ligera concentración de amoníaco en el gas de síntesis, correspondiente a saturación a -20°C no ocasiona problemas.

La caída de presión a través de la planta de agua pesada es entre 10 y 15 atmósferas; cuando el compresor de gas es del tipo alternativo esta caída se compensa sin dificultad. Cuando se usa un compresor centrífugo, en cambio, puede haber mayor dificultad, y en este caso es necesario instalar un compresor adicional para incrementar la presión del gas.

No existen prácticamente pérdidas de gas de síntesis en la planta de agua pesada. Debe colocarse una válvula automática en la línea de derivación, para permitir que la síntesis de amoníaco continúe cuando la planta de agua pesada no funcione.

Por último, la experiencia sobre este punto en la planta de Mazingarbe (ver 3.1.4.1. f) ha confirmado la ausencia de problemas al respecto.

3.1.7. DETALLES CONSTRUCTIVOS

El proceso de agua pesada opera en rangos de presión y temperatura similares a los de la planta de amoníaco. Esto significa que se emplean los mismos equipos, caños y válvulas que se utilizan satisfactoriamente en plantas de amoníaco desde hace años. Además, el amidiuro de potasio no es corrosivo, lo cual ha sido confirmado por estudios de laboratorio, plantas piloto y experiencia industrial. Sin embargo, como es muy reductor, produce un decapado completo, lo que facilita la oxidación si las piezas son posteriormente expuestas al aire.

Los demás problemas metalúrgicos son comunes a las plantas de amo-

niaco y derivan principalmente del uso de hidrógeno. Este da lugar a fragilización y al fenómeno de ruptura diferida en aceros de alta resistencia.

Los compresores de alta presión usados en el ciclo de gas, en el sistema de agotado y en la segunda etapa, son del mismo tipo que los empleados como compresores de reciclado en las plantas de síntesis de amoníaco. Lo mismo puede decirse de las bombas de alta presión usadas para amoníaco líquido. Estas bombas no tienen problemas de sellado y no existen fugas. Con respecto a las columnas, señalemos que la tecnología constructiva es similar a las de los convertidores de amoníaco.

Debe tenerse en cuenta en el diseño y la construcción de las columnas, las facilidades de transporte hasta el lugar de instalación de la planta; así como las facilidades para su erección en el lugar.

3.1.8. INTERCAMBIO NH_3/H_2 UTILIZANDO H_2O COMO FUENTE DE DEUTERIO

Podría alcanzarse una producción ilimitada con el proceso NH_3/H_2 usando una etapa de equilibrio en la cual ya sea el NH_3 ó bien el H_2 agotados en deuterio intercambian con agua, para reponerles el deuterio extraído.

La reacción de intercambio $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ es de naturaleza iónica y por lo tanto es rápida y no requiere catalizador. Sin embargo el factor de separación no difiere mucho de la unidad y la necesidad de eliminar todo el catalizador de la corriente de amoníaco empobrecido, y asegurar que la corriente que retorna se halle completamente seca, plantearía muchos problemas. Por otro lado, la relación de flujo molar gas/líquido óptima en una unidad bitérmica es del mismo orden que el factor de separación, de modo que en el sistema NH_3/H_2 la circulación de líquido (NH_3) es sólo de un 15 a un 25% de la del gas.

En base a estos factores se considera que la reposición de deuterio en el hidrógeno es más conveniente.

La etapa de equilibrio vía intercambio $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ tiene sin embargo la desventaja de que todavía no se dispone de un catalizador completamente satisfactorio. La concentración de deuterio es mayor en la fase acuosa, de modo

tal que es conveniente trabajar a altas temperaturas. A 200°C el factor de separación es aproximadamente 2, y es posible en esas condiciones elevar la concentración de deuterio en la corriente de hidrógeno empobrecida a 70 partes por millón (la mitad de la concentración natural).

Un esquema del proceso se puede ver en la figura 44 (Anexo 11.4).

En 1968 se completó en Canadá un estudio de costos comparando dos posibles diseños de planta basados en el intercambio NH_3/H_2 bitérmico: una planta de 63 t/año acoplada a una planta de amoníaco de 900 t/día y una planta de 360 t/año basada en la reposición de deuterio en la alimentación de hidrógeno agotada, mediante un equilibrio con agua. Diagramas de ambos procesos se muestran en las figuras 36 y 37.

Los resultados de este estudio indicaron que a esa fecha y para el Canadá, el intercambio $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ tenía probabilidades de producir agua pesada a un costo total similar al del proceso GS. Los costos de operación fueron estimados en sólo un 70% de los correspondientes al proceso GS, debido principalmente a que las necesidades de vapor y energía eran marcadamente inferiores.

La evaluación de la planta de 63 t/año alimentada con gas de síntesis indicó que, si la concentración de deuterio en la alimentación fuera mayor de 123 ppm, este esquema sería superior al de una planta de 360 t/año basada ya sea en el proceso GS o en el esquema NH_3/H_2 con la etapa de equilibrio $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ en la alimentación. Se hace notar que, sin embargo, Canadá prosiguió con un plan de gran magnitud de construcción de plantas por el método GS.

3.1.9. CONCLUSIONES

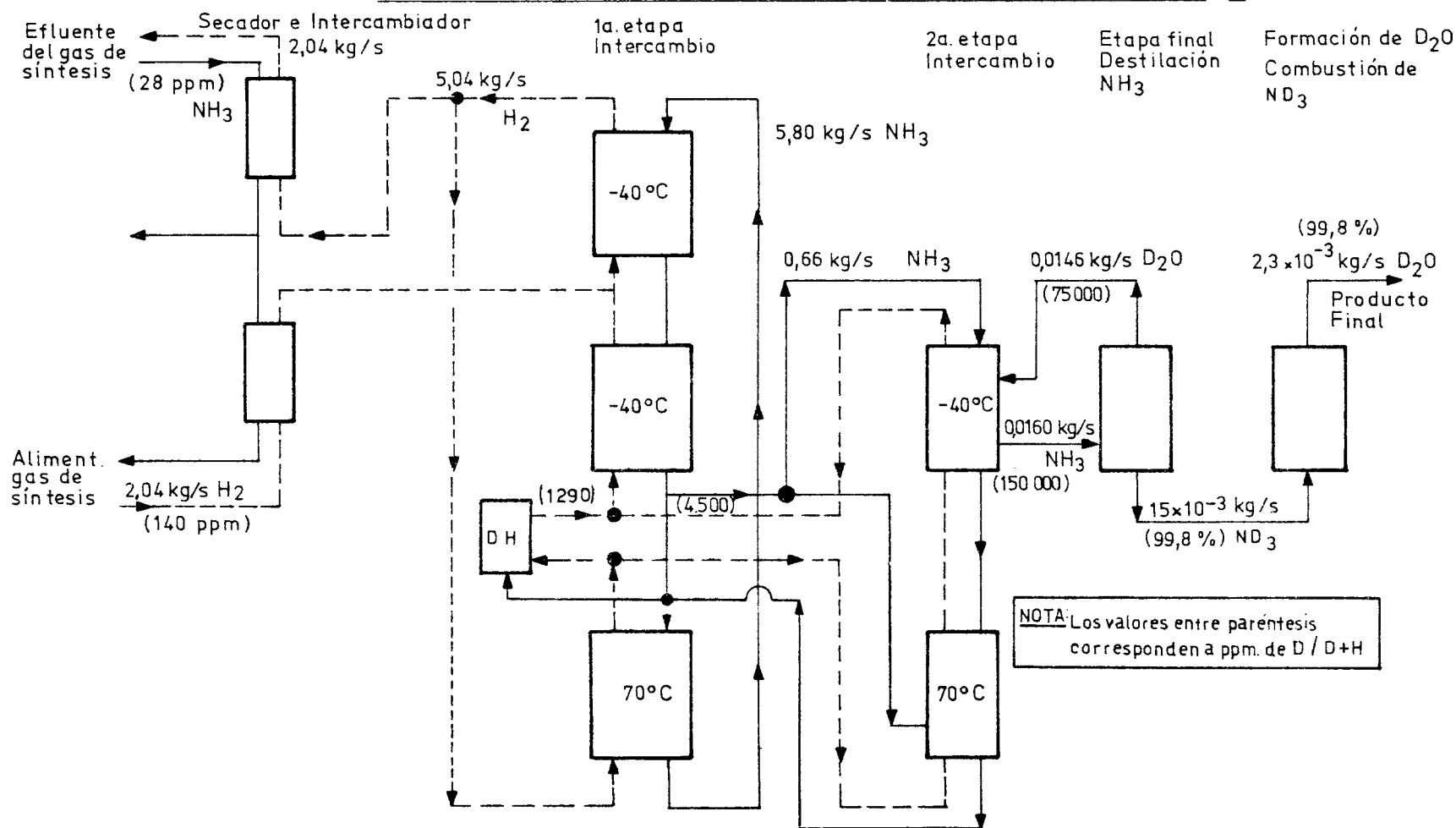
- 1) El proceso de intercambio NH_3/H_2 puede llevarse a cabo tanto en un sistema monotérmico como bitérmico. Algunas características diferenciales entre los mismos se resumen en la Tabla 8.
- 2) En el proceso simple NH_3/H_2 , la producción máxima de D_2O está condicionada a la disponibilidad de hidrógeno y resulta de escasa magnitud.
- 3) Se puede tener producción no limitada si se acopla este método a uno de enriquecimiento $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$. Esto último, sin embargo, requiere optimizar el catalizador y otros detalles del proceso.
- 4) En su oportunidad (1965-68) se hicieron en varios países evaluaciones técnicas y económicas de este método, comparándolo con otros disponibles

(GS, etc.). Las mismas no fueron desfavorables y justificaban mantener los esfuerzos para completar los desarrollos necesarios, incluso modificaciones como el método amina/ H_2 . Francia y la India decidieron en determinado momento, y de acuerdo a sus características y necesidades la construcción de plantas usando este método. En Canadá en cambio, se prosiguieron los estudios, pero la producción masiva fue encarada por el método GS.

T A B L A 8

CARACTERISTICA	MONOTERMICO	BITERMICO
Dimensionamiento del sintetizador de NH_3	Adecuado para sintetizar 25% más de gas, con el fin de mantener la entrega nominal de NH_3	Adecuado para sintetizar la producción nominal de NH_3 , salvo pequeño consumo
Factor de separación	α de operación = α temp. de trabajo Temperatura torre $-25^\circ C$ α operación = 5,17	α de operac. = $\frac{\alpha \text{ t. fría}}{\alpha \text{ t. caliente}}$ Temp. torre fría $-25^\circ C$ $\alpha_F = 5,17$ Temp. torre cal. $60^\circ C$ $\alpha_C = 2,17$ α de operación = 1,75
Balance energético		Mayor consumo para mantener saturación de H_2 con NH_3
Energía necesaria para el "cracking" del NH_3	Importante consumo	No descompone NH_3
Tamaño de torres de intercambio		Torre fría mayor por baja velocidad de reacción

FIG. N° 36 DIAGRAMA DE FLUJO CANADIENSE PARA EL INTERCAMBIO BITERMICO NH_3/H_2
SE UTILIZA GAS DE SINTESIS COMO FUENTE DE DEUTERIO (63 t/a DE D_2O)



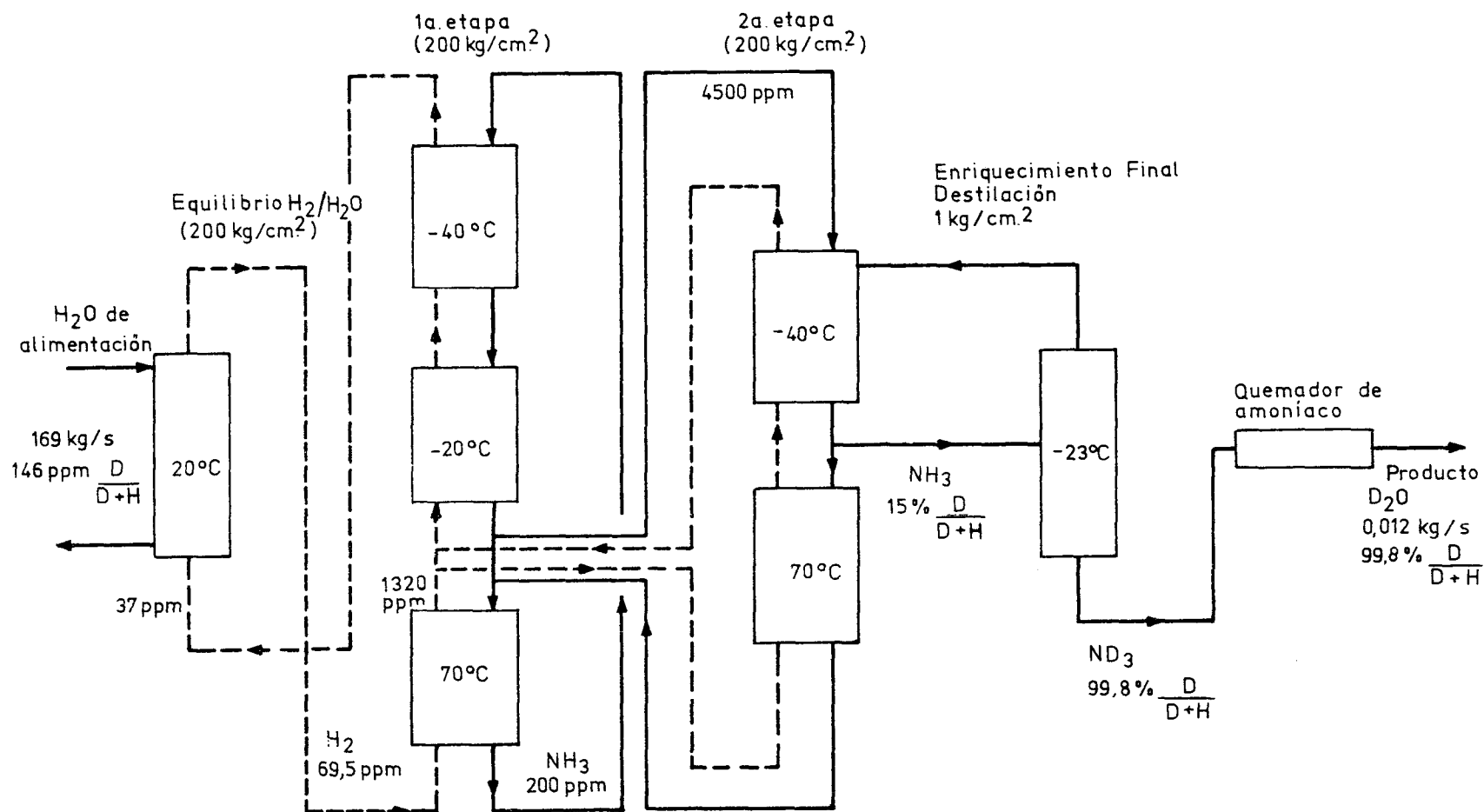
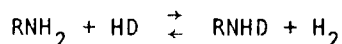


FIG.N°37: DIAGRAMA CANADIENSE PARA EL INTERCAMBIO BITERMICO NH_3/H_2 CON ETAPA DE REPOSICION DEL DEUTERIO BASADA EN UN INTERCAMBIO $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ ($360 \text{ t/AÑO DE } \text{D}_2\text{O}$).

II.3.2. PROCESOS CON AMINAS

3.2.1. AMINA/H₂

Este método está basado en la relación:



Fue propuesto como alternativa al del intercambio NH₃/H₂ con el fin de obviar el inconveniente de la alta presión de vapor del NH₃ y su baja velocidad de intercambio en la columna fría, que obligaban a columnas de volumen considerable. Para comparar la cantidad necesaria de líquido de proceso que transporta deuterio basta relacionar el peso molecular y el número de átomos de hidrógeno intercambiables de la amina. Por ejemplo, en el NH₃ esta relación es de 5,7 y en la metil-amina es 3 veces mayor, de modo que, en iguales condiciones, la última requiere flujos líquidos tres veces más grandes que en el caso del NH₃.

Otra propiedad importante es la mayor velocidad de intercambio de las aminas. Los trabajos realizados por Bar-Eli y Klein demostraron que el intercambio con la metil-amina es 35 veces más rápido que en el caso del NH₃. Las amidas de Li, Na y K son los catalizadores usados.

La propiedad que tiene mayor influencia en la velocidad de intercambio es la solubilidad del H₂ y del catalizador en la amina. Algunos datos al respecto se encuentran en la Tabla 9 junto con otras propiedades de las aminas, de interés para el proceso bitérmico.

Cálculos realizados en Canadá por el CNRL basados en datos espectroscópicos, confirmados posteriormente en forma experimental, indicaron que el factor de separación para el sistema CH₃NH₂/H₂ está dentro del 10% del que le corresponde al sistema NH₃/H₂.

Algunas propiedades físicas definen el rango útil de temperatura para cada amina; -40°C y 70°C son temperaturas convenientes para el proceso bitérmico, pero seleccionando aminas se puede llegar a un rango desde -100 a 100°C.

La presión de vapor de la amina tiene gran influencia en el costo del proceso. Probablemente cerca de 1/3 de los costos de las torres y de la energía en un intercambio bitérmico NH₃/H₂ puede atribuirse a la elevada presión

de vapor del NH_3 , ya que en las condiciones de la torre caliente la fracción molar del NH_3 en la corriente gaseosa es del 23%. En cambio, todas las aminas ofrecen una considerable mejora en este aspecto puesto que sus presiones de vapor son cerca de 500 veces más bajas que las del NH_3 y casi no requieren equipos para mantener saturado el gas que circula. Además, al ser menor la presión de vapor pueden utilizarse temperaturas más altas, con lo que se obtiene un mayor factor de separación total.

Otras propiedades físicas como la densidad, viscosidad y tensión superficial, tienen influencia sobre muchos aspectos del proceso, ya que reducen los requerimientos de bombeo, el volumen de la torre de intercambio y simplifican el diseño de los intercambiadores de calor y platos de contacto.

3.2.2. DIAGRAMA TENTATIVO DE UN PROYECTO CANADIENSE

El proceso es muy similar al del NH_3/H_2 , siendo en este caso el amoníaco reemplazado por una alquilamina, preferentemente metilamina. El esquema se muestra en la figura 38.

El gas de síntesis para una planta de 900 t/día de amoníaco se toma a la presión de 65 kg/cm² y se envía a la planta de agua pesada. Dicho gas contiene 5 ppm de óxidos de carbono y está saturado con agua a 10°C. Después de ser purificado y enfriado a -40°C, el gas, junto con la corriente de reciclado, entra a la torre fría de agotamiento, donde se pone en contacto con una corriente de metilamina y metilamiduro de potasio pobre en deuterio. El gas agotado es recomprimido y una parte se recicla a la torre caliente. El resto, una vez purificado de amina y amiduro, es devuelto a la planta de síntesis. Se extrae el 85% del deuterio contenido en el gas de síntesis para producir 65 t D_2O /año y no hay reducción en la producción de amoníaco.

El gas es reciclado mediante un compresor de 1.700 kW a través de las columnas con un caudal ligeramente mayor que el de la alimentación. En la Sección S de la torre caliente, el gas se calienta hasta la temperatura de intercambio de deuterio. Esta columna es de 2,8 m de diámetro, tiene 50 m de alto y platos perforados en las secciones de inter-

TABLA 9

PROPIEDADES DE LAS AMINAS

AMINAS	peso molecular	átomos de H intercambiables	$\frac{\text{peso molecular}}{\text{H intercambiable}}$	presión de vapor en kg/cm^2 a 25°C	punto de fusión en $^\circ\text{C}$	solubilidad del H_2 a $71,36 \text{ kg/cm}^2$ y 25°C moles $\text{H}_2/\text{mol amina}$	viscosidad a 25°C en $\text{g seg/cm}^2 \times 10^3$
NH_3	17.03	3	5.7	9.8	-77.7	0.005	0.14
METILAMINA	31.06	2	15.6	3.6	-93	0.015	0.21
DIMETILAMINA	73.14	1	73.1	2.0	-93		0.22
TRIMETILAMINA	101.19	0		2.2	-117		0.18
ETILAMINA	45.09	2	22.6	1.4	-81	0.015	0.25
1- PROPILAMINA	59.11	2	29.6	0.4	-83		
2- PROPILAMINA	59.11	2	29.6	0.8	-101		
1-2- DIAMINOETANO	60.10	4	15.0	0.002	+11	0.002	
1-2- DIAMINOPROPANO	74.13	4	18.5	0.002	-37.2	0.004	1.5

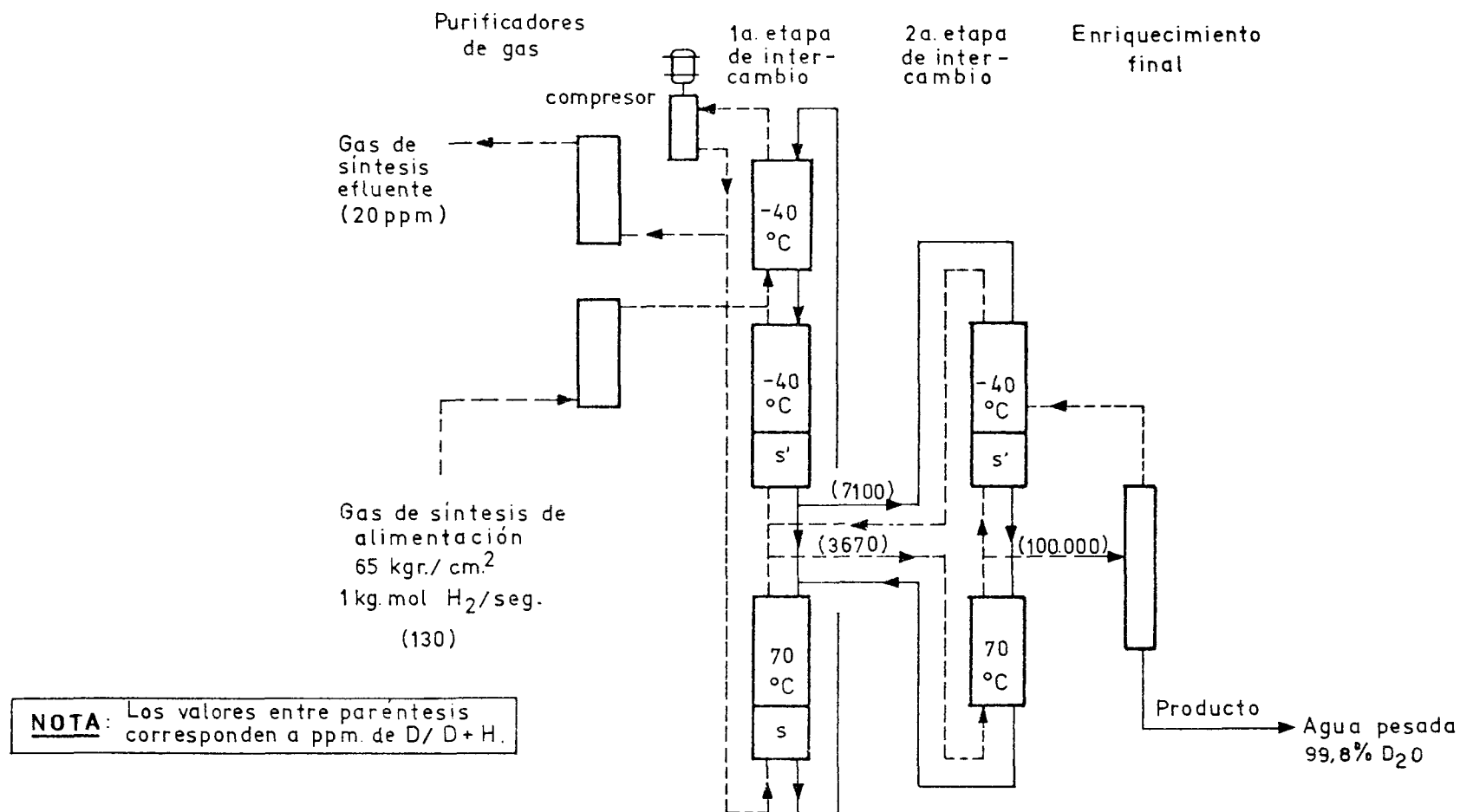


FIG N°38 DIAGRAMA DEL PROCESO CH₃NH₂/H₂ ALIMENTADO CON GAS DE SINTESIS (PRODUCCION 65 T/AÑO DE D₂O).

cambio y saturación de gas. Antes de alcanzar la torre fría de intercambio, el gas se enfría y el vapor se condensa en la Sección S'. La columna fría de reciclo de agotado es de 2,5 m de diámetro y 48 m de alto. Una parte de la corriente líquida y gaseosa entre las torres de intercambio frío y caliente, donde el enriquecimiento alcanzó un factor 10, pasa a la segunda etapa. Allí el enriquecimiento es del orden de 30 veces.

Son posibles varios métodos de enriquecimiento final, como por ejemplo eliminando el nitrógeno del gas de síntesis enriquecido y destilando hasta 99,8% de deuterio en el hidrógeno resultante. También puede quemarse el gas de síntesis con oxígeno puro y luego destilarse el agua producida para obtener el D_2O en la concentración deseada.

La AECL realizó en 1970 un estudio de costos para esta planta de 65 t/año (AECL-3864, 1970). El mismo señala que el óxido de deuterio podría producirse a costos inferiores a los de los procesos GS y NH_3/H_2 . Como una instalación de este tipo tendría una producción limitada por la cantidad de H_2 industrial disponible, se pensó en obviar esta dificultad reponiendo el deuterio en las corrientes de H_2 agotado que salen de la planta de D_2O . El esquema propuesto consiste en poner en contacto el H_2 empobrecido con vapor a alta temperatura, el cual actuaría como fuente de deuterio, como se describió para el método NH_3/H_2 . Sin embargo, parece que el elevado costo de esta etapa anularía las ventajas económicas que ofrece el método amina/ H_2 .

Para corroborarlo, la AECL se abocó junto con la Sulzer Brothers, a un estudio detallado de costos del proceso vapor/amina/ H_2 aplicado a una planta de 400 t/año de D_2O . Si dicho estudio resulta favorable, se construirá una planta prototipo, cuyo diseño y construcción demandará unos 10 años.

3.2.3. PROCESO SULZER

Existen dos variantes de este proceso desarrollado por la firma Sulzer. Ambos se basan en el intercambio de deuterio de la metilamina con el hidrógeno o con el agua.

3.2.3.1. Planta de agua pesada acoplada a una de amoníaco

En este sistema, cerca del 90% del deuterio se extrae usando el intercambio con metilamina líquida en presencia de catalizadores (CH_3NHK) a baja temperatura.

Una parte de esta amina se destina a enriquecer el agua destinada a producir el gas de síntesis. Como la amina con el catalizador disuelto no pueden entrar en contacto directo con agua, se emplea como vehículo de transferencia entre ambos vapor de metilamina, que circula en un circuito cerrado (primera etapa de enriquecimiento).

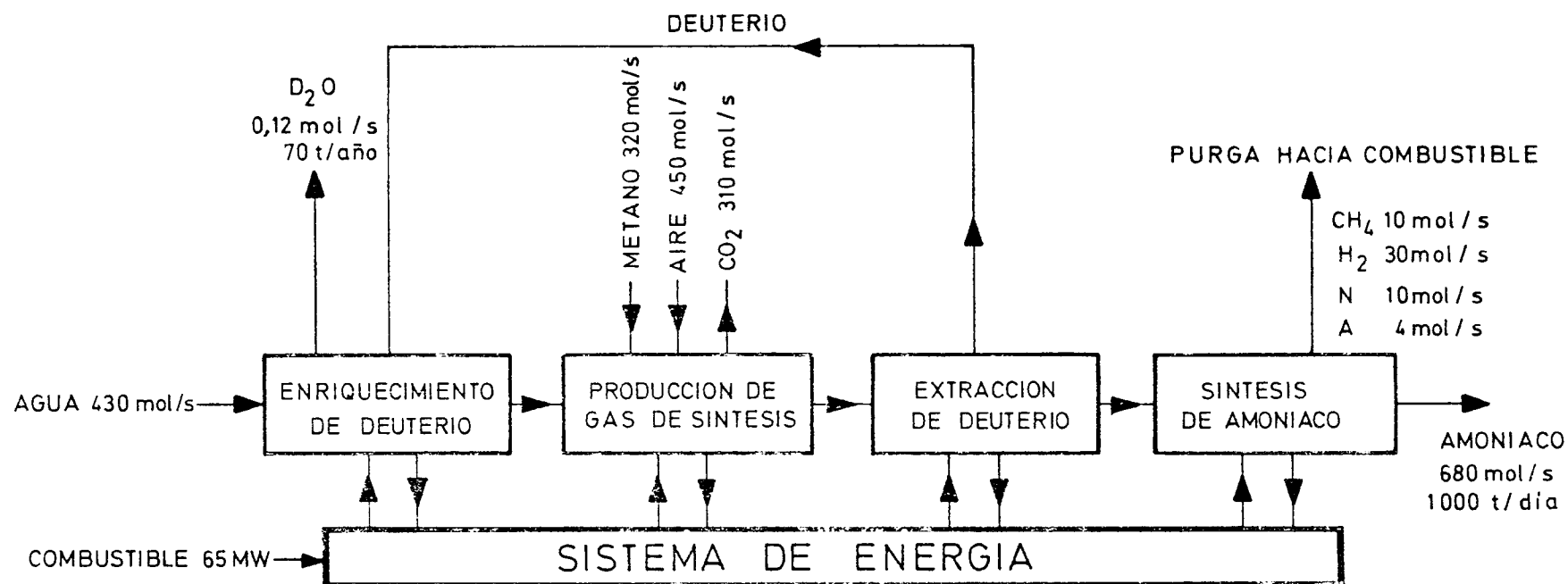
El resto del gas de síntesis pre-enriquecido (25%) y de la amina son destinados a la segunda etapa de enriquecimiento constituida por un par de torres de intercambio bitérmico. Allí se transfiere deuterio al agua, que pasa a la etapa final de enriquecimiento constituida por un proceso de destilación, cuyo producto de cola es agua pesada con una concentración en deuterio 6.743 veces mayor que la natural. El producto de cabeza alimenta la etapa ya citada de transferencia de deuterio mediante vapores de metilamina.

La planta se alimenta con 320 moles/seg. de metano; 450 moles/seg. de aire y 430 moles/seg. de agua, necesitando un aporte de energía de 65 MW para producir 0,12 moles/seg. de D_2O (70 t/año). Se halla acoplada a una producción de amoníaco de 680 moles/seg. (1.000 t/día).

La figura 39 muestra los principales pasos de una planta de este tipo.

3.2.3.2. Planta de agua pesada a partir de agua natural

Cada una de las sustancias usadas en el proceso amina/ H_2 pueden emplearse para la extracción de deuterio a partir del agua natural. Por lo tanto, son posibles dos caminos para efectuar la transferencia del deuterio desde el agua natural al sistema de enriquecimiento: el intercambio $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ o el intercambio amina/ H_2O . La primera forma es más cara y de menor enriquecimiento que la segunda. Además, los elementos utilizados deben ser especialmente diseñados, mientras que para la segunda resultan menos sofisticados y casi iguales a los de una planta integrada.



FigNº 39 PLANTA DE D₂O INTEGRADA CON UNA PLANTA DE AMONIACO

El sistema de extracción de deuterio se hace a través de metilamina al estado de vapor, la cual transfiere el deuterio del agua a la metilamina líquida.

Luego siguen varias etapas de enriquecimiento por intercambio bitérmico amina/ H_2 , circulando este último por circuitos cerrados independientes uno de otro. Como consecuencia del mismo se obtiene una amina enriquecida que transfiere deuterio al agua. El agua finalmente es sometida a un enriquecimiento final por destilación que lleva a la obtención del D_2O concentrado unas 6.700 veces respecto de la concentración natural. Se estima que el proceso total necesita $7,2 \text{ m}^3/\text{seg.}$ de agua de refrigeración; $0,22 \text{ m}^3/\text{seg.}$ de agua de proceso y una energía de 330 MW para producir 50 kg/h de D_2O (400 t/año).

II. 3.3. BIBLIOGRAFIA

- 1) J. Ravoire, P. Grandcollot, y G. Dirian. "Determinación del Factor de separación de Deuterio en Amoníaco/Hidrógeno", J. Chim. Phys., vol. 60, pp. 130-138. Enero-Febrero 1963.
- 2) J. Bigeleisen y M. L. Perlman. La Concentración de Deuterio por intercambio químico entre Hidrógeno y Amoníaco. BNL-146. Brookhaven National Laboratory, Diciembre 15, 1951.
- 3) Y.M. Claey's, J.C. Dayton, y W.K. Wilmarth. "El intercambio de Hidrógeno de Amidas e Hidróxidos con Deuterio gaseoso". J. Chem. Phys., vol. 18, p. 759. 1950.
- 4) B. Lefrançois, J.M. Lerat, y E. Roth. "Estudio de la Producción de agua pesada en Francia". Proceedings of the Third International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 1964, vol. 12, pp. 382-387, United Nations, New York. 1965.
- 5) B. Lefrançois, H. Sack, C. Vaniscotte y G. Dirian. "Catalizadores de Cesio y Rubidio en Procesos de enriquecimiento de Deuterio. Pat. Canada 637, 770. Marzo 6, 1962.
- 6) B. Lefrançois, H. Sack, C. Vaniscotte, and G. Dirian. "Método de Preparación de Hidrógeno enriquecido en deuterio". Patente US. 3, 133, 793. Mayo 19, 1964.
- 7) "Mejoras relativas a reacciones de intercambio catalítico de Deuterio". Patente 925, 923. Brit. Mayo 15, 1963.
- 8) Proceso para la Producción de amoníaco enriquecido en Deuterio". Patente Brit. 952, 335. Marzo 18, 1964.
- 9) "Como se hará D_2O en Saskatchewan", Can. Chem. Process., vol. 50, no. 5, pp. 71-75. Mayo 1965.
- 10) K. Bar-Eli y F. S. Klein. "Intercambio Isotópico entre Hidrógeno Gas y Amoníaco Líquido". J. Chem Soc. London. pp. 1378-1388. 1962.

- 11) R. Delmas, P. Courvoisier y J. Ravoire. "Catálisis por Amidas del In , intercambio isotópico entre Hidrógeno y Amoníaco Líquido". J. Chim. Phys vol. 62, pp. 1423-1425. Noviembre-Diciembre 1965.
- 12) A.R. Keynon y A.J. Birch. Mejoras relativas a Procesos de Concentración de deuterio. Patente Brit. 896, 269. Mayo 16, 1962.
- 13) A.R. Keynon y A.J. Brich. Método de Enriquecimiento de Deuterio en Amoníaco. Patente Alem. 152, 999. Agosto 22, 1963.
- 14) A.R. Kenyon y D. Pepper. Nuevos Catalizadores para el intercambio de Deuterio entre Hidrógeno y Amoníaco, J. Appl. Chem., London, vol. 14, pp. 399-405. 1964.
- 15) M. Delassus, M. Briec, y B. Lagard. Proceso para la Preparación de D_2O . Patente Canad. 644, 705. Julio 10, 1962.
- 16) B. Lefrancois y G. Lepoutre. Método para preparar Amidas de Potasio, Rubidio o Cesio. Patente U.S.A. 3, 082, 158.
- 17) Commissariat a l'Energie Atomique. Proceso para Recuperar el Catalizador en plantas de enriquecimiento de deuterio en NH_3 . Patente Brit. 950, 200. Febrero 19, 1964.
- 18) E. Roth. "El intercambio isotópico de deuterio entre NH_2 e H_2 ". Bull. Inf. Sci. Tech. (Paris), no. 123, pp. 3-10. Febrero 1968.
- 19) J. Le Chatelier. "Plantas de Agua Pesada basadas en el proceso $\text{NH}_3\text{-H}_2$ ". Bull. Inf. Sci. Tech. (Paris), no. 123, pp. 21-26, Febrero 1968.
- 20) M. Rostaing. "Planta Piloto para intercambio bitérmico $\text{NH}_3\text{-H}_2$ ". Bull. Inf. Sci. Tech. (Paris), no. 123, pp. 27-30. Febrero 1968.
- 21) E. Roth, A. Bedhome, B. Lefrancois, J. Le Chatelier, y A. Tillol. "Planta de Mazingarbe". Energie Nucl., vol. 10, pp. 214-219. 1968.
- 22) B. Le Francois. "Planta de Mazingarbe". Bull. Inf. Sci. Tech. (Paris) no. 123, pp. 11-20. Febrero 1968.

- 23) C. Moreau y G. Lepoutre. "Equilibrio Sólido-Líquido en el sistema $\text{NH}_3\text{-KNH}_2$ ". Bull. Soc. Chem. (Francia). vol. 1963, no. 8 y 9, pp. 1721 - 1723.

- 24) G. Dirian, F. Botter, J. Ravoire, y P. Grandcollot. "Cinética y Mecanismo del Intercambio entre Amoníaco e Hidrógeno en presencia de Amida de Potasio". J. Chim. Phys., vol. 60, pp. 139-147. 1963.

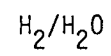
- 25) B. Lefrançois y C. Vaniscotte. "Saturación de una mezcla gaseosa (N_2+3H_2) con Amoníaco a 300 - 500 kg/cm^2 y -70 a + 60 °C, Chaleur Ind. vol. 419, pp. 183-186. 1960.

- 26) A.R. Bancroft. "La orientación canadiense para obtener Agua Pesada". AECL-3044, Febrero 1968.

- 27) A.R. Bancroft, H. K. Rae. "Producción de Agua Pesada por intercambio amina-hidrógeno". AECL-3684, Agosto 1970.

- 28) E. Rochard. "Intercambio isotópico entre hidrógeno y aminas". CE. A-R-3835, Junio 1969.

II.4. INTERCAMBIO ISOTOPICO



II.4. INTERCAMBIO ISOTOPICO H_2/H_2O

4.1. INTRODUCCION

4.2. INTERCAMBIO EN FASE GASEOSA

4.3. INTERCAMBIO EN FASE LIQUIDA

4.3.1. Intercambio en fase heterogénea

4.3.1.1. Intercambio monotérmico-fase líquida

4.3.1.2. Intercambio bitérmico-fase líquida

4.3.2. Catálisis Homogénea

4.4. CONSIDERACIONES GENERALES

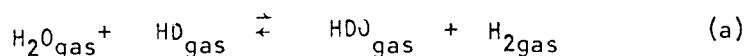
4.5. ACOPLAMIENTO DEL INTERCAMBIO H_2/H_2O A OTROS METODOS DE ENRIQUECIMIENTO

4.6. BIBLIOGRAFIA

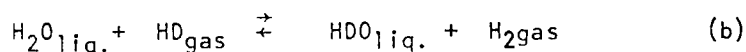
4.1. INTRODUCCION

Esta fue la primer reacción de intercambio isotópico usada para separar deuterio en gran escala. El uso de este método fue propuesto en 1941 por Harteck y colaboradores en Alemania e independientemente en Estados Unidos por Urey. En 1942, los científicos alemanes usaron esta reacción de intercambio para incrementar la producción total de la planta de agua pesada en Rjukan, Noruega. (1)

El intercambio H_2/H_2O es un proceso potencialmente muy atractivo debido a que tanto el agua como el hidrógeno son relativamente no corrosivos y los factores de separación son altos. El intercambio puede verificarse en fase vapor:



o en fase líquida:



Los valores del factor de separación a distintas temperaturas se presentan en la figura 40.

Como esta reacción es no-iónica, requiere un catalizador para que se produzca a una velocidad adecuada. Por lo tanto, el mayor esfuerzo ha sido el desarrollo de un catalizador conveniente.

De todos los procesos de producción de D_2O , el intercambio H_2/H_2O es probablemente uno de los más difíciles de evaluar debido a las variantes posibles, la mayor parte de las cuales han sido estudiadas, cada una con sus ventajas y desventajas.

Estas variables son:

- Proceso monotérmico o bitérmico
- Alimentación con agua o hidrógeno
- Reacción en fase vapor o líquida
- Catalizador fijo, suspendido o disuelto

El proceso de mayor interés económico es aquel que usa agua como material de alimentación, puesto que sería entonces un proceso independiente, sin límite de producción. Sin embargo, antes que esto sea posible, deberán resolverse varios problemas.

4.2. INTERCAMBIO EN FASE GASEOSA

La reacción en fase gaseosa tiene especial importancia ya que alcanzó en su oportunidad la etapa de producción en la planta de Trail, B.C., Canadá, en un proceso monotérmico.

Estudios de laboratorio condujeron al desarrollo de dos tipos de catalizadores: platino sobre carbón por Urey y colaboradores (2) y níquel-óxido de cromo ($\text{Ni-Cr}_2\text{O}_3$) por Taylor y colaboradores (2).

Estos estudios mostraron que tanto el níquel-óxido de cromo como el platino-carbón catalizaban efectivamente la reacción $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ a temperaturas comprendidas entre 50 y 100°C, si el agua estaba sólo en fase vapor, pues el efecto catalítico caía a valores muy bajos si estaba en estado líquido.

En consecuencia se decidió integrar a una gran planta de electrólisis en Trail, B.C., Canadá, que operaba la Consolidated Mining and Smelting Co. (COMINCO), un proceso de intercambio catalítico formando una cascada de unidades alternadas de celdas electrolíticas y torres de intercambio químico. La planta electrolítica producía normalmente hidrógeno para fabricación de amoníaco. La planta de agua pesada fue planeada como una unidad dependiente o parásita de la producción de hidrógeno, de manera de extraerle el deuterio y luego enviarlo a la fábrica de amoníaco.

Después de completados algunos estudios en escala piloto, la planta de intercambio catalítico fue construída por el gobierno de los EE.UU.

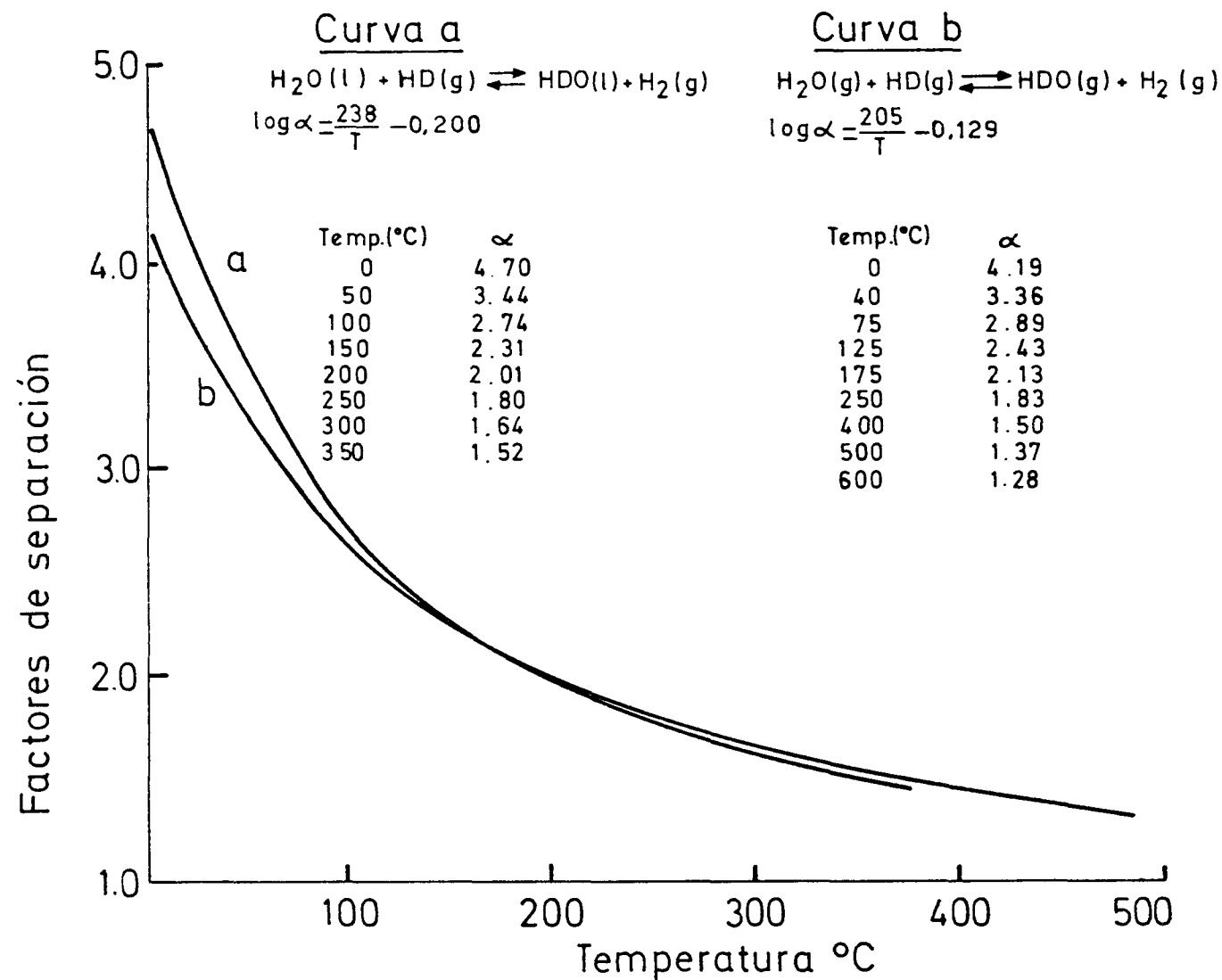


Fig. N°: 40 Factores de separación para las reacciones
 $\text{H}_2\text{O} + \text{HD} \rightleftharpoons \text{HDO} + \text{H}_2$.

con el apoyo de la COMINCO, la Universidad de Columbia, Badger and Co. y otras organizaciones.

Se terminó de construir en 1944 e incluía dos etapas. La primera consistía en una cascada de unidades de intercambio catalítico alternadas con celdas electrolíticas y producía D_2O al 2,4%. Este producto servía de alimentación a una segunda etapa formada por una batería de celdas electrolíticas que concentraban el agua pesada hasta el 99,8%. Una descripción de esta etapa se encuentra en el capítulo de electrólisis.

La figura 41 ilustra una unidad de intercambio catalítico de la primera etapa. El hidrógeno gaseoso proveniente del cátodo de la celda electrolítica ascendía a través de la torre, mientras el agua circulaba hacia abajo.

La figura 42 ilustra el flujo a contracorriente entre el gas y el líquido.

La temperatura en la torre era de $65^{\circ}C$ y la presión ligeramente menor a la atmosférica. Los lechos catalíticos y los platos de burbujeo fueron dispuestos alternadamente, de modo que el agua líquida no tocara el catalizador. La presencia de agua líquida en el lecho catalítico reducía la eficiencia de catálisis en varios órdenes de magnitud, probablemente debido a que las velocidades de difusión a través del líquido eran muy bajas. El vapor y el gas que pasaban hacia arriba a través del plato de burbujeo se calentaban para evitar la condensación, luego pasaban a través del lecho catalítico (fluyendo hacia abajo para eliminar disturbios en los granos del catalizador) para finalmente ascender al próximo plato de burbujeo y así sucesivamente.

El hidrógeno agotado en la parte superior de la columna se enviaba a la planta de síntesis amoniaca. El agua enriquecida en el fondo de la torre pasaba a una celda electrolítica para el enriquecimiento posterior.

La planta de agua pesada de Trail, cuya capacidad era de 10 t/año

se diseñó y construyó durante la segunda guerra mundial, con el objeto de entrar en forma rápida en producción, con la mínima interferencia en la planta de síntesis de amoníaco.

Sin embargo, el agua pesada producida no era barata. Los estudios realizados por Benedict demostraron que la catálisis en fase gaseosa no era económica. Una de las principales razones del alto costo de producción es la complejidad de la parte interna de las columnas, especialmente en las etapas de sobrecalentamiento de gas. Por otro lado, no pueden obtenerse las ventajas de costo debidas a una producción en gran escala, porque no se dispone de un gran mercado para el hidrógeno electrolítico. En la mayor parte de los países, la producción de hidrógeno por electrólisis de agua ha sido desechada, y otras fuentes de hidrógeno, como el gas natural, no pueden usarse porque el catalizador se envenena.

En 1956 la planta de Trail fue cerrada. (3).

La operación a doble temperatura de dos columnas tipo Trail no es posible. Sin embargo, Cerrai y colaboradores (4) propusieron otro sistema a doble temperatura con una torre fría que operaba a 70-100°C y una cámara de reacción a alta temperatura (500°C), pero el esquema no parece ser económico. (5)

4.3. INTERCAMBIO EN FASE LIQUIDA

4.3.1. Intercambio en fase heterogénea

Los estudios originales del intercambio vapor de agua/hidrógeno parecieron indicar que el catalizador heterogéneo perdía mucha de su actividad cuando entraba en contacto con agua líquida (5). Sin embargo, un estudio posterior (6) indicó que la actividad química en ambas fases era del mismo orden, pero que en el caso de intercambio en fase líquida la difusión a través de la capa límite era el factor limitante. La difusión del gas puede favorecerse por una gran dispersión del catalizador, por un mejor contacto gas-líquido y aumentando la solubilidad del hidrógeno por aumento de la presión. Los estudios franceses (6) determinaron que

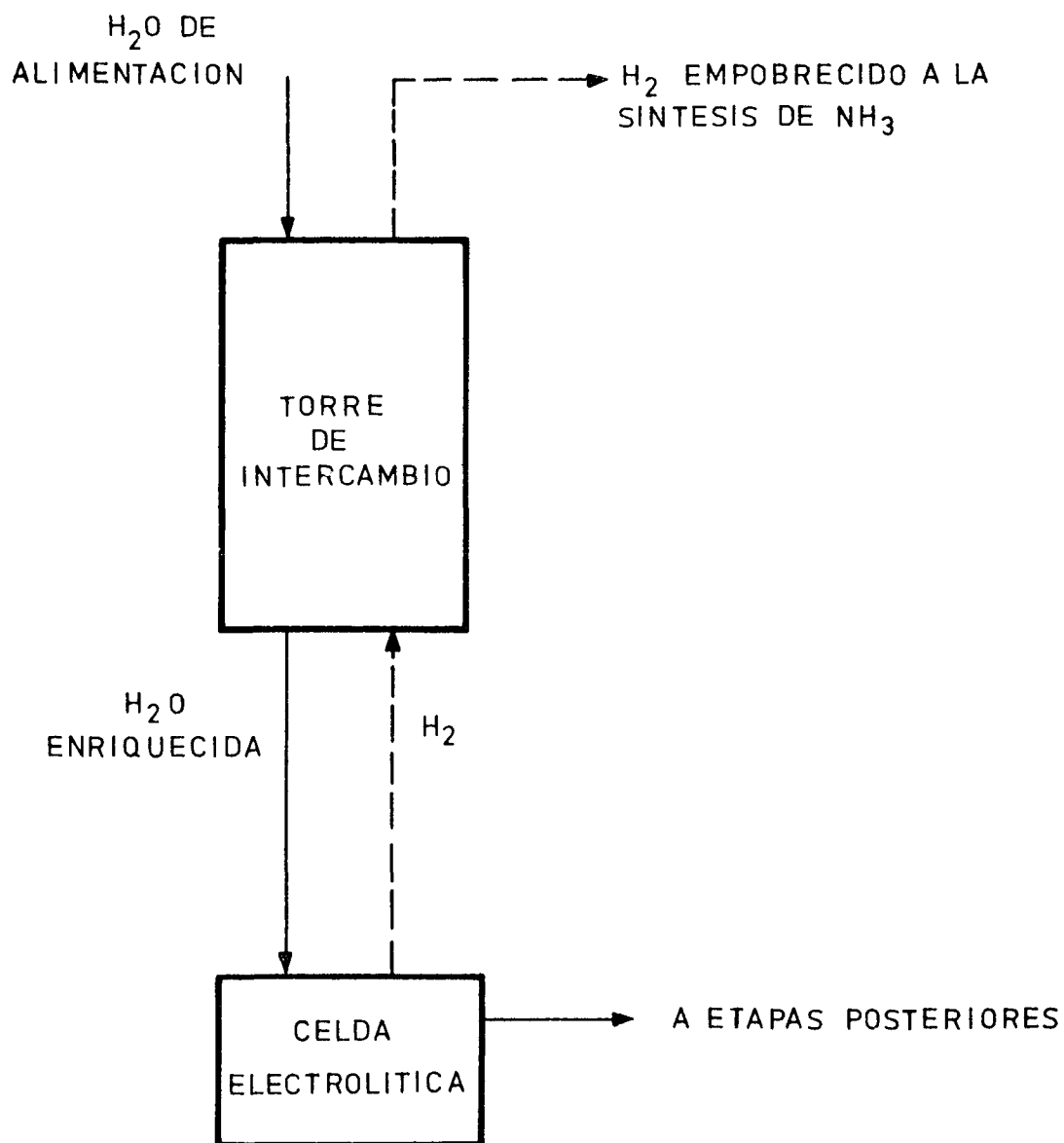


FIG N° 41 ESQUEMA DE UNA UNIDAD DE INTERCAMBIO QUIMICO CATALITICO/ ELECTROLISIS DE LA PLANTA PRIMARIA.

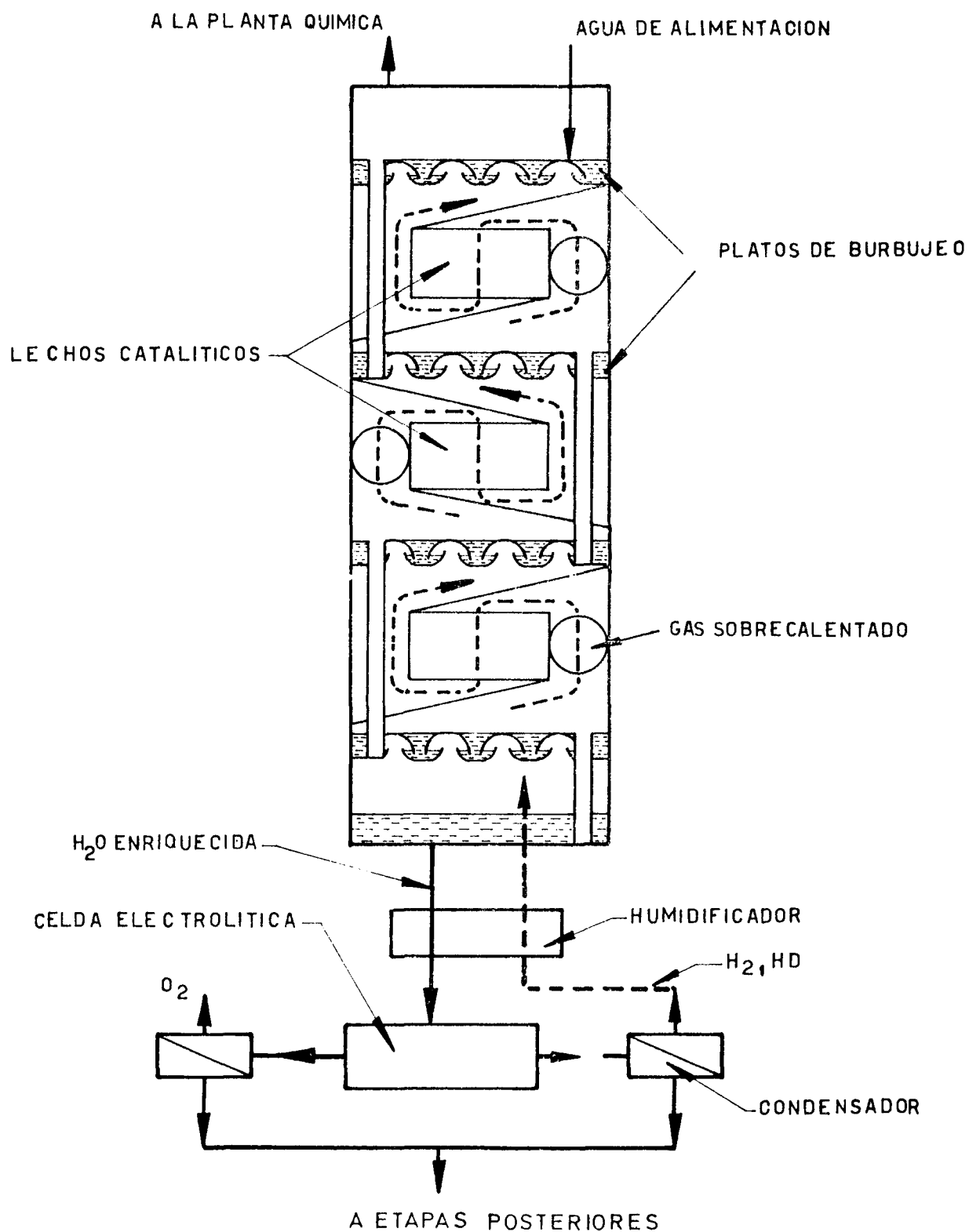


FIG. Nº 42 DIAGRAMA ESQUEMATICO DE LA UNIDAD DE INTERCAMBIO CATALITICO
MOSTRANDO EL FLUJO EN CONTRACORRIENTE A TRAVES DE LA TORRE

el platino coloidal es el catalizador más activo. Polvos granulados de $\text{Ni/Cr}_2\text{O}_3$ y $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ también fueron efectivos. El uso del platino coloidal se restringiría a procesos en los cuales el agua circulará en circuito cerrado debido a los problemas de recuperación del catalizador. El inventario del catalizador contribuiría sustancialmente a los costos de inversión del proceso y la resistencia del catalizador a envenenarse sería un factor importante.

4.3.1.1. Intercambio monotérmico-fase líquida

Si se usa como alimentación hidrógeno o gas de síntesis, el intercambio monotérmico en fase líquida agua/hidrógeno puede ser un método conveniente para producir agua pesada. (7)

Becker, (8), estudió el intercambio en fase líquida a alta presión sobre catalizador de platino-carbón suspendido y estimó que los requerimientos de energía y vapor para un proceso basado en hidrógeno como fuente de alimentación serían 200 kWh y 2.100 kg de vapor por $\text{kg/D}_2\text{O}$. El agua pesada producida por este método sería sustancialmente más barata que la producida por el método GS, en donde los requerimientos son de 265 kWh y 11.000 kg de vapor por $\text{kg/D}_2\text{O}$. El inventario de platino sería de 16 g/kg de D_2O por año.

4.3.1.2. Intercambio bitérmico-fase líquida

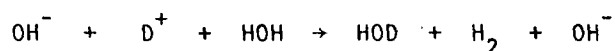
El proceso a doble temperatura sugerido por Becker fue examinado en una planta piloto por Friedrich Uhde GmbH (9). La temperatura en la torre caliente era de 200°C mientras que las dos torres frías fueron mantenidas a 30°C . (Ver figura 43.)

Resultados obtenidos más tarde en un estudio del sistema NH_3/H_2 en la misma planta, concluyeron que este último era probablemente más barato para producir D_2O . (10). Becker (11) consideró que los resultados más promisorios para la reacción de intercambio, $\text{H}_2(\text{gas})/\text{H}_2\text{O}(\text{liq})$ se obtendrían con un sistema de conversión de fase, es decir un sistema monotérmico.

4.3.2. Catálisis homogénea

La actividad catalítica del ión oxhidrilo para el intercambio H_2/H_2O fue descubierto poco después de la obtención de deuterio por Wirtz y Bonhoffer en 1936 y posteriores estudios, realizados entre 1950 y 1958, confirmaron estos resultados. (12)

La velocidad de intercambio es proporcional a la presión de hidrógeno hasta 100 atmósferas y aumenta con la concentración de hidróxido de sodio hasta un valor 5 molar. Schindewolf (13)(16), sugirió un mecanismo que involucra una ruptura heterolítica del hidrógeno como sigue:



El hidróxido de sodio es muy corrosivo a altas temperaturas y la recuperación del catalizador podría ser costosa.

Otros investigadores estudiaron la actividad catalítica de bases orgánicas como la dietilamina, la hidrazina, la etilendiamina, pero las velocidades de intercambio resultaron muy inferiores a las obtenidas con hidróxidos alcalinos.

Se informó además que algunos complejos de metales de transición catalizaban la reacción de intercambio H_2/H_2O . La tabla 10 nos suministra datos de diferentes catalizadores homogéneos comparados con platino sobre carbón en agua.

De esta tabla se deduce que el Pt sobre carbón es mucho más efectivo que cualquiera de los catalizadores homogéneos estudiados. Las velocidades de intercambio para estos catalizadores no son favorables, aunque desde el punto de vista del inventario y costo de recuperación pueden llegar a ser prometedoras.

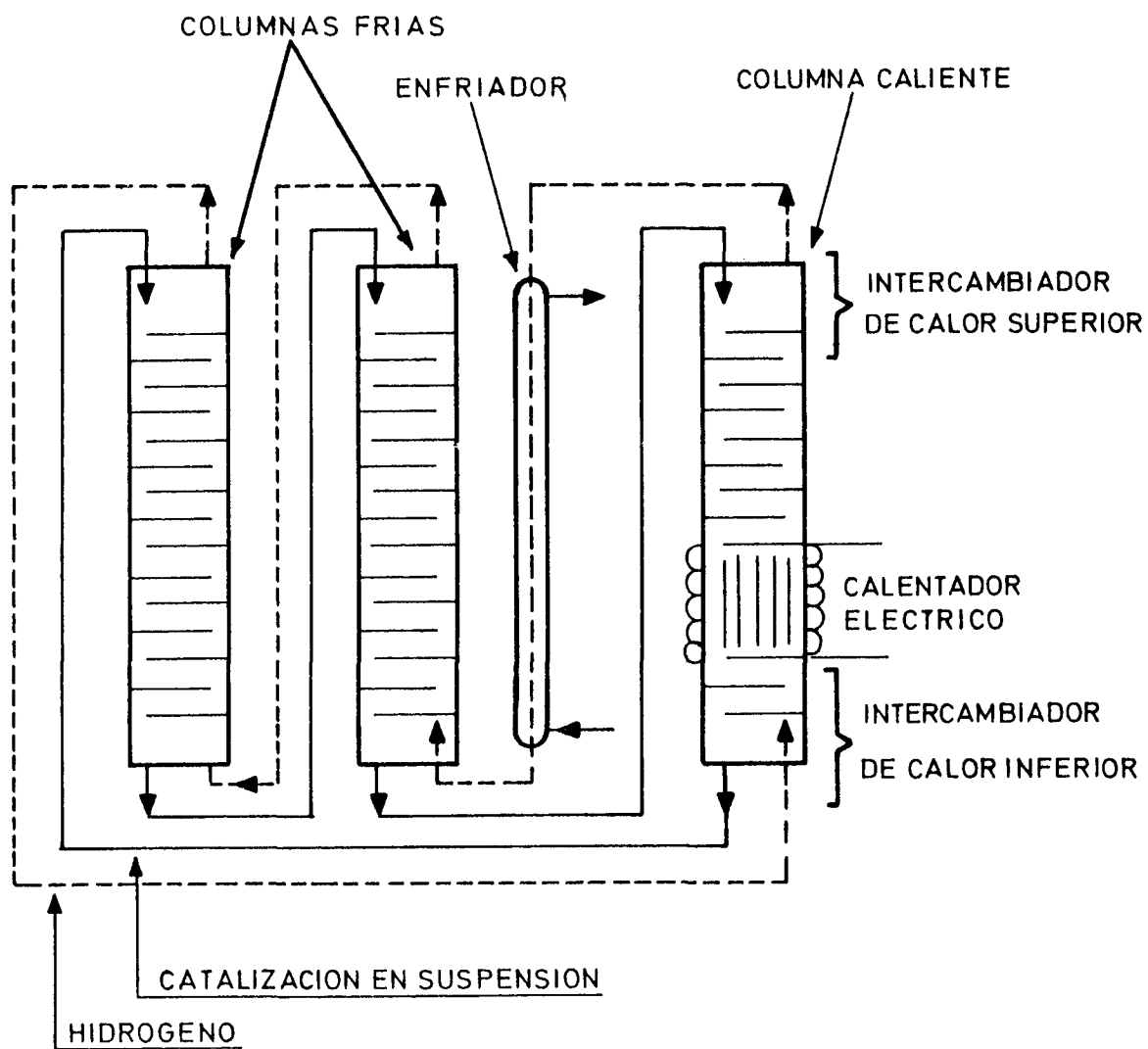


Fig. Nº 43 Diagrama de Planta Piloto para el sistema Hidrógeno / Suspensión acuosa de catalizador construida por Friedrich Uhde, Republica Federal de Alemania

TABLA 10

Velocidades de reacción para intercambio H_2O/HD
 (Presión de H_2 : 1 atm 1 litro de solución o
 suspensión con 0,01 M de catalizador. Catalizadores
 res homogéneos y Pt-C) (13)

CATALIZADOR	TEMPERATURA °C	VELOCIDAD mol. (litro.seg) ⁻¹
Cloruro de rutenio en HCl 4 M	85	8×10^{-6}
Cianuro de cobalto en KCN 0,5 M	30	9×10^{-8}
Hidróxido de sodio en H_2O	115	$1,5 \times 10^{-7}$
Amiduro de potasio en NH_3	-53	2×10^{-5}
Platino sobre carbón en H_2O	30	1×10^{-4}

4.4. CONSIDERACIONES GENERALES

La importancia económica de un proceso basado en el intercambio catalítico H_2O/HD depende casi totalmente del desarrollo de un catalizador adecuado.

En el caso particular del proceso a doble temperatura, la atención se centra en un catalizador que permita obtener velocidades de intercambio aceptables en la torre fría.

Aún con un catalizador heterogéneo muy eficiente se determinó que la velocidad de transferencia de masa estaba limitada por la solubilidad del hidrógeno en agua (0,15 moles/litro a 200 atm y 25°C). Esta limitación puede ser superada empleando un catalizador homogéneo

pues en ese caso la velocidad de transferencia de masa sólo depende de la velocidad de la reacción química.

El catalizador ideal debe ser barato, fácilmente recuperable y resistente al envenenamiento.

Los lechos catalíticos fijos (catálisis heterogénea) que utilizan $\text{Ni-Cr}_2\text{O}_3$ ó Pt sobre carbón son satisfactorios para torres que trabajan en fase gaseosa, con H_2 muy puro como alimentación. Estos catalizadores son recuperables pero se envenenan con facilidad. Para torres de fase líquida el catalizador debe estar en suspensión o en solución. La eficiencia de las suspensiones coloidales es todavía tan baja que el desarrollo de un proceso económico es cuestionable. Por dicha razón, un catalizador homogéneo es una necesidad real. Si, además, este es volátil y no forma azeótropo con el agua, entonces puede ser recuperado a bajo costo o lavado con vapor. Becker (8) puntualizó que el desarrollo de un catalizador homogéneo resistente al envenenamiento podría conducir a la producción de D_2O a bajo costo.

Por otro lado si se usa un catalizador homogéneo, la alimentación puede ser tanto hidrógeno como gas de síntesis amoniacal.

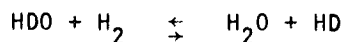
En algunos casos, si el catalizador es relativamente barato, por ejemplo soda cáustica muy diluída, no habría necesidad económica de recuperar el catalizador.

La corrosión debida al catalizador homogéneo puede ser un serio problema, como en el caso de álcalis a altas temperaturas.

La perspectiva de encontrar un catalizador homogéneo y barato que sea eficiente a bajas temperaturas no parece ser muy clara. Se sugiere sin embargo, que cualquier compuesto que catalice una reacción en la cual se produzca hidrógeno, podría ser considerado como un catalizador potencial del intercambio $\text{H}_2\text{O}/\text{HD}$.

4.5. ACOPLAMIENTO DEL INTERCAMBIO H_2/H_2O A OTROS METODOS DE ENRIQUECIMIENTO

En la reacción:



el proceso de izquierda a derecha mediante el cual el agua transfiere deuterio al hidrógeno tiene una velocidad lo suficientemente grande a 200°C o más, para ser considerada como un medio de reposición de deuterio en una corriente de hidrógeno agotado, proveniente de un intercambio H_2/NH_3 o Amina/ H_2 o de una destilación de hidrógeno. En esas condiciones, dichos sistemas resultarían de producción ilimitada.

El proceso entre el hidrógeno y el agua al estado de vapor difiere de las otras reacciones de intercambio en que éste ocurre entre dos gases. Esto aumenta la complejidad del diseño en tal magnitud, que no es considerada económica por sí sola.

Para asegurar entonces que el intercambio se efectúe entre el H_2 y el agua al estado líquido a 200°C se debe operar a presiones elevadas (unas 200 atmósferas).

Así por ejemplo, la AECL inició en 1966 (14) el proyecto de una planta de 400/t/año por el método bitérmico H_2/NH_3 . En dicho estudio el hidrógeno agotado se enriquecía mediante un intercambio H_2/H_2O , en donde 1.500 l/seg de agua cedían 45% de su deuterio a una contracorriente de hidrógeno (ver figura N°44). Este intercambio tiene un factor de separación de 2 y se produce a velocidades convenientes en presencia de un catalizador, siendo el mejor, de acuerdo a los datos de Becker (15) platino sobre carbón en suspensión. Los datos de diseño para este estudio se basaron en una extrapolación de los resultados de Becker y sólo pueden ser considerados como aproximados, aunque los experimentos para confirmar su validez y para examinar catalizadores menos costosos se están completando.

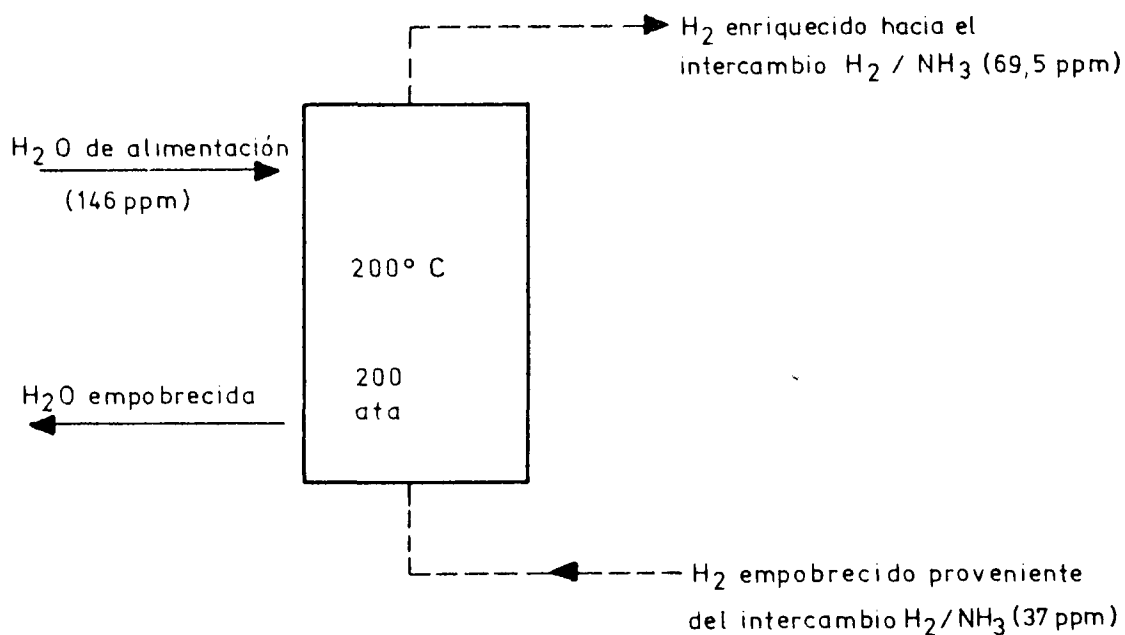


FIG. N°44 Esquema de reposición de deuterio en el gas de síntesis por intercambio de H₂/H₂O

Es de señalar que el agua de alimentación debía ser muy pura para proteger el catalizador del envenenamiento, necesitándose además un equipo grande de recuperación para reducir las pérdidas de Pt en el agua de desecho de la planta. El 40% del costo de capital estimado correspondía a la etapa de intercambio H₂/H₂O.

4.6. BIBLIOGRAFIA

- 1) Reactor Technology, Journal of Nuclear Energy. Vol. 3. Febrero 1962, pág. 136.
- 2) G.M. Murphy, H.C. Urey e I. Kirshenbaum, Production of Heavy Water. Mc Graw Hill, N.Y. 1955.
- 3) D.M. Levins, Heavy Water Production. A Review of Processes. Australian Atomic Energy Commission. A.A.E.C/T.M., pág. 15. 1970
- 4) E. Cerrai, C. Maechetti, R. Renzoni, L. Roseo, M. Silvestri y S. Villani. A Thermal Method for Concentrating Heavy Water. Chem. Eng. Progr. Symp. Serie 50 (39) 271. 1974
- 5) M. Benedict, Survey of D₂O Processes. Proc. 1st. Int. Conf. on the PUAE-8, 377. 1955
- 6) E. Roth, L. Stouls, G. Dirian, B. Lazzard y G. Nief. Production of Heavy Water in France. Proc. 2nd. Int. Conf. on the PUAE, 4, 499. 1958
- 7) H. Hesky. Method for Producing Heavy Water or Hydrogen Enriched in Deuterium, patente alemana 1.147.203. Abril 18 de 1963
- 8) E.W. Becker. Heavy Water Production. Review Series N° 21 of Developments in the Peaceful Applications of Nuclear Energy. Internacional Atomic Energy Agency. Viena. Marzo 1962
- 9) S. Walter, E. Nitscke y C. Bode. The Enrichment of Heavy Water by High Pressure Isotopic Exchange between Hydrogen and an Aqueous Suspension of a Catalyst. Part 2: Construction and Operation of a Pilot Plant. Chem. Ing. Tech. 34 (1), 7. 1962
- 10) S. Walter y U. Schindewolf. Enrichment of Deuterium by High Pressure Isotopic Exchange between Hydrogen and Liquid Ammonia in a Dual Temperature Plant. Chem. Ing. Tech. 37, 1185. 1965
- 11) E.W. Becker, R. Huebner y R. Kessler. Enrichment of Heavy Water by High Pressure Exchange between H₂ and Aqueous Catalyst Suspension. Part 3: Effects of Specific Exchange Performance and Additive. Chem. Ing. Tech. 34, (2) 105, 1962
- 12) Y. Claeys, J. Deyton y W. Wilmarth. Hydrogen Exchange of Alkali Amides and Hidroxide with Deuterium Gas. J. Chem. Phys. 18, 759. 1950
W. Wilmarth, J. Dayton y J. Flourncy. The Mechanism of Hydrogen Gas

and Aqueous Alkali. J. Am. Chem. Soc. 75, 45-49. 1953

S. Miller y D. Rittenberg. The Catalysis of H₂/D₂O Exchange by Aqueous Buffer Solutions. J. Am. Chem. Soc. 80, 84. 1958

- 13) U. Schindewolf. The Homogeneous Catalysis of the Isotope Exchange between Hydrogen and Liquid Water. J. Chem. Phys, 60, 124. 1963
- 14) A.R. Bancroft. The Canadian Approach to a Cheaper Heavy Water. (1967) Report AECL-3044, pág. 24. 1968
- 15) E. Becker, K. Bier, R. Huebener y R. Kessler. The Enrichment of Heavy Water by High Pressure Exchange between Hydrogen and an Aqueous Suspension of Catalyst. Proc. 2nd. Int. Conf. on the PUAE (4), 543. 1958
E. Becker, R. Huebener y R. Kessler. The Enrichment of Heavy Water by High Pressure Exchange between Hydrogen and an Aqueous Catalyst Suspension. Chem. Ing. Tech. 30, (5), 282. 1958
- 16) U. Schindewolf y J. Hornke. Sodium Hydroxide Solutions as Catalyst for the Isotopic Exchange between Hydrogen and Water in a Transfer Column for Deuterium Enrichment. Chem. Ing. Tech. 40, 29. 1968

II.5. DESTILACION

II.5.1. INTRODUCCION

II.5.2. DESTILACION DE H_2

- 5.2.1. FUNDAMENTOS DEL PROCESO
- 5.2.2. RESEÑA HISTORICA Y ASPECTOS TECNICOS GENERALES
 - 5.2.2.1. Proceso Linde
 - 5.2.2.1.1. Planta Piloto para Fabwerke Hoechst
 - 5.2.2.1.2. Planta de Nangal
 - 5.2.2.1.3. Análisis crítico del proceso
 - 5.2.2.1.4. Proyecto de una planta de 105 t/a
- 5.2.3. COMPARACION CON OTROS PROCESOS DE DESTILACION DE HIDROGENO
- 5.2.4. CONCLUSIONES
- 5.2.5. INTEGRACION DE LA PLANTA DE AGUA PESADA CON UN PROCESO DE PRODUCCION DE HIDROGENO
- 5.2.6. BIBLIOGRAFIA

II.5.3. DESTILACION DE AGUA

- 5.3.1. GENERALIDADES
- 5.3.2. DESTILACION DE AGUA COMO PROCESO PRIMARIO
 - 5.3.2.1. Mejoras propuestas al método
- 5.3.3. DESTILACION DE AGUA PARA TRATAMIENTO DE AGUA PREENRIQUECIDA
 - 5.3.3.1. Enriquecimiento final
 - 5.3.3.1.1. Columna de destilación en la planta de Port Hawkesbury
- 5.3.4. BIBLIOGRAFIA

II.5.4. DESTILACION DE NH_3

- 5.4.1. GENERALIDADES
- 5.4.2. BIBLIOGRAFIA

II.5.1. INTRODUCCION

Cuando una mezcla se destila se elimina perfectamente el componente de más bajo punto de ebullición. El hidrógeno y el deuterio tienen estructuras moleculares suficientemente distintas como para que el punto de ebullición de un compuesto que contenga hidrógeno difiera de aquél del mismo compuesto con uno o más átomos de hidrógeno reemplazados por deuterio. Por ejemplo el H_2 , HD y D_2 tienen todos distintos puntos de ebullición y la destilación fraccionada eliminará primero H_2 , luego HD y finalmente D_2 .

Este método relativamente simple de separación de isótopos, es el procedimiento más antiguo para concentrar deuterio, puesto que Urey usó la destilación fraccionada de hidrógeno en 1939 para concentrar e identificar al deuterio como un isótopo del hidrógeno.

La destilación de compuestos que contienen hidrógeno como un procedimiento para la fabricación de agua pesada, ha merecido una especial atención debido a que es un proceso simple, emplea equipos y procedimientos bien desarrollados y no requiere el agregado de sustancias que pueden ser caras, corrosivas o difíciles de eliminar.

Comparando los valores de α en el punto triple y en el punto de ebullición se ve que es preferible destilar a bajas presiones, es decir en las cercanías del punto triple. Sin embargo en estas condiciones se requieren grandes columnas para obtener relaciones de flujo satisfactorias y el equipo de operación se vuelve mas complejo. Se debe adoptar por lo tanto una presión de compromiso. El diseño de columnas es importante para tener un número adecuado de platos sin una excesiva caída de presión.

II.5.2. DESTILACION DE H₂

5.2.1. FUNDAMENTOS DEL PROCESO

Este procedimiento se basa en el hecho que los puntos de ebullición del D_2O y HD son respectivamente $23,5$ y $22,13^\circ K$ y la del H_2 $20,38^\circ K$, entonces las diferencias entre las temperaturas de ebullición son:

$$P.E.D_2 - P.E.H_2 = 3,12^\circ K$$

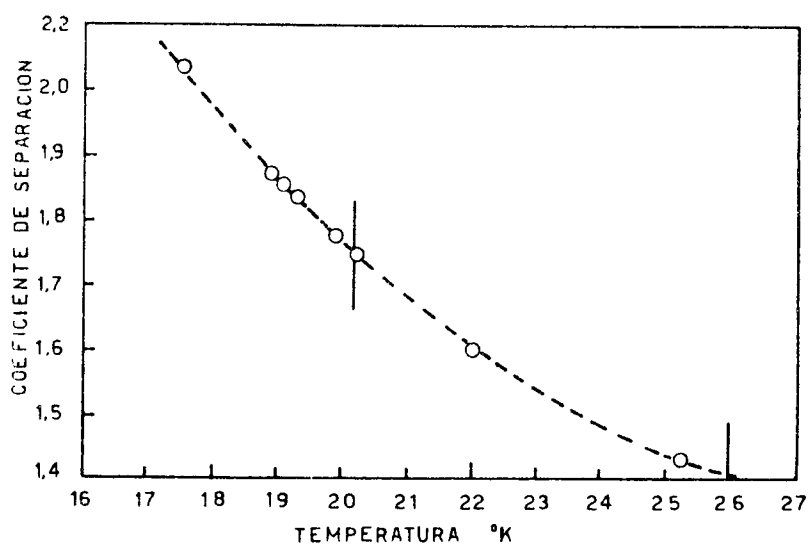
$$P.E.HD - P.E.H_2 = 1,75^\circ K$$

A pesar que el hidrógeno natural contiene HD y no D_2 , la diferencia de $1,75^\circ K$ es lo suficientemente grande como para producir un enriquecimiento considerable.

El factor de separación α , es relativamente alto y su variación con la temperatura se muestra en la figura 45.

Una mezcla normal de isótopos de hidrógeno contendrá, H_2 , DH y D_2 con casi todo el deuterio presente en forma de HD . La figura 46 muestra las presiones de vapor de los isótopos en función de la temperatura. Puesto que el deuterio existe principalmente como HD y la presión de vapor del HD está entre las del H_2 y D_2 , el factor de separación dependerá de la relación P_{H_2}/P_{HD} .

FIG. Nº 45: COEFICIENTE DE SEPARACION PARA LA DESTILACION DE HIDROGENO. _



El factor de separación α , es en realidad ligeramente más bajo como se ve en la figura 47, que muestra la relación entre las presiones de vapor de H_2 y HD y el factor de separación elemental, en función de la presión de vapor del H_2 (1).

5.2.2. RESEÑA HISTORICA Y ASPECTOS TECNICOS GENERALES

La destilación del hidrógeno es el más atractivo de los métodos para producir agua pesada por destilación; cerca del 90% del deuterio puede ser económicamente recuperado y como la retención de líquido en la columna es baja, las condiciones de equilibrio se alcanzan en poco tiempo.

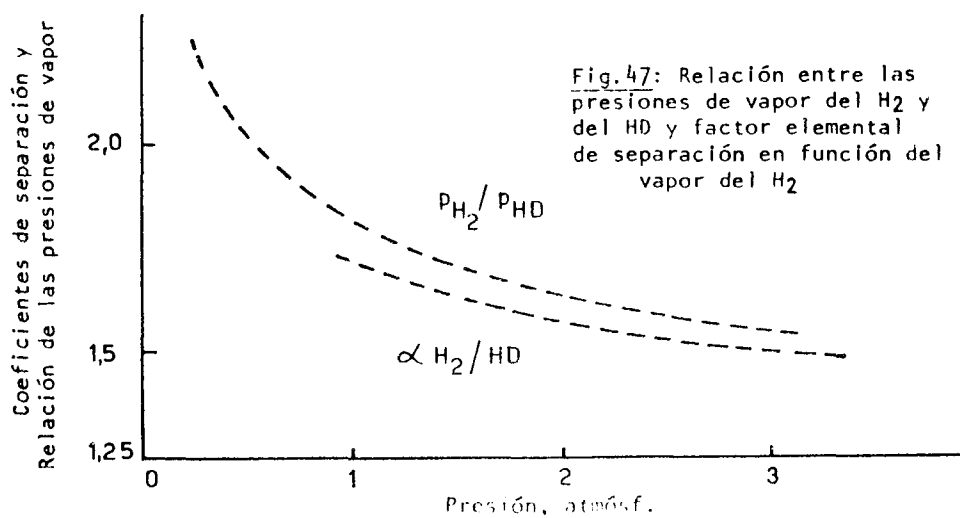
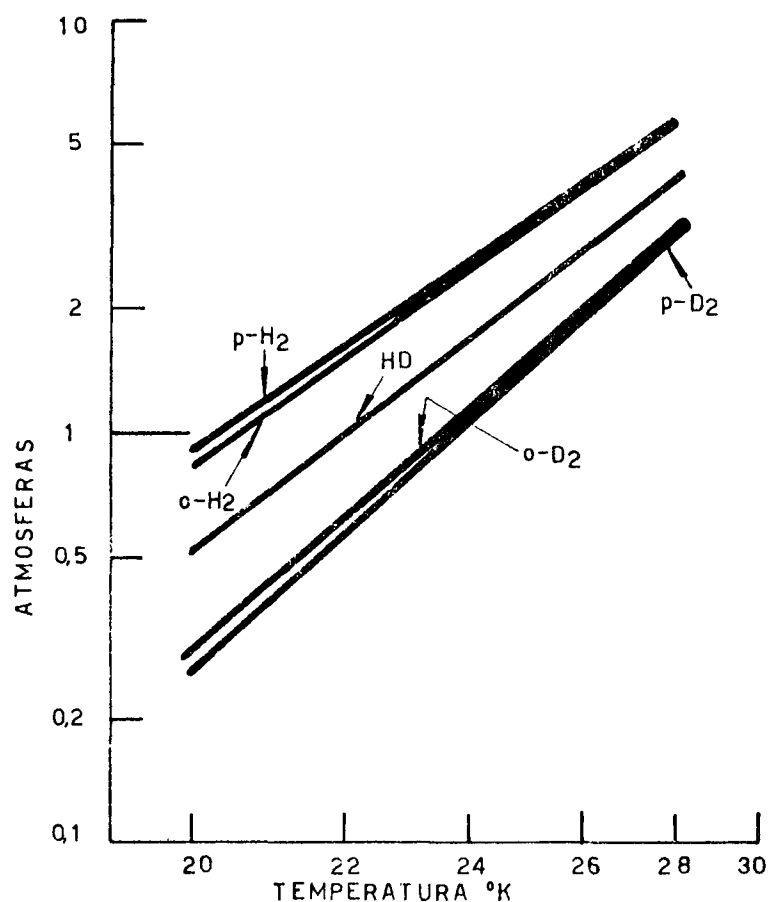
En 1941 Urey y colaboradores de la Universidad de Columbia evaluaron el proceso y junto con ingenieros de la firma Dupont diseñaron una planta piloto para producir 15 t/año de agua pesada. Ellos propusieron que el producto, HD, fuera quemado para proporcionar la alimentación a una unidad de electrólisis que concentra el deuterio hasta 99,8%.

El método fue considerado promisorio por el proyecto Manhattan (1943), pero debido a la falta de experiencia en ingeniería a temperaturas extremadamente bajas, no se construyó ninguna planta (2).

En Alemania, en 1949, Clusius y Starke diseñaron una instalación para la producción en gran escala, según se esquematiza en la figura 48.

El hidrógeno natural conteniendo 0,028% de HD a una presión ligeramente superior a la atmosférica se enfría hasta su punto de rocío (alrededor de -252°C) y alimenta la torre primaria de destilación. En esta torre se fracciona en un producto de cabeza sustancialmente libre de HD y un producto de cola que contiene entre un 5 a 10% de HD, que alimenta la mitad superior de una torre de destilación secundaria, donde el fraccionamiento se completa en un producto de cola de HD casi puro. Este HD es calentado a la temperatura ambiente en un intercambiador de calor y pasado a través de un reactor de intercambio catalítico donde se equilibra la mezcla de H_2 , HD y D_2 . El producto de esta reacción es enfriado a la temperatura del nitrógeno líquido, alimenta la mitad inferior de

Fig. Nº 46 CURVA DE PRESION DE VAPOR PARA LAS MOLE CULAS ISOTOPICAS DE HIDROGENO CON LAS MODIFICACIONES ORTOy PARA HIDROGENO..



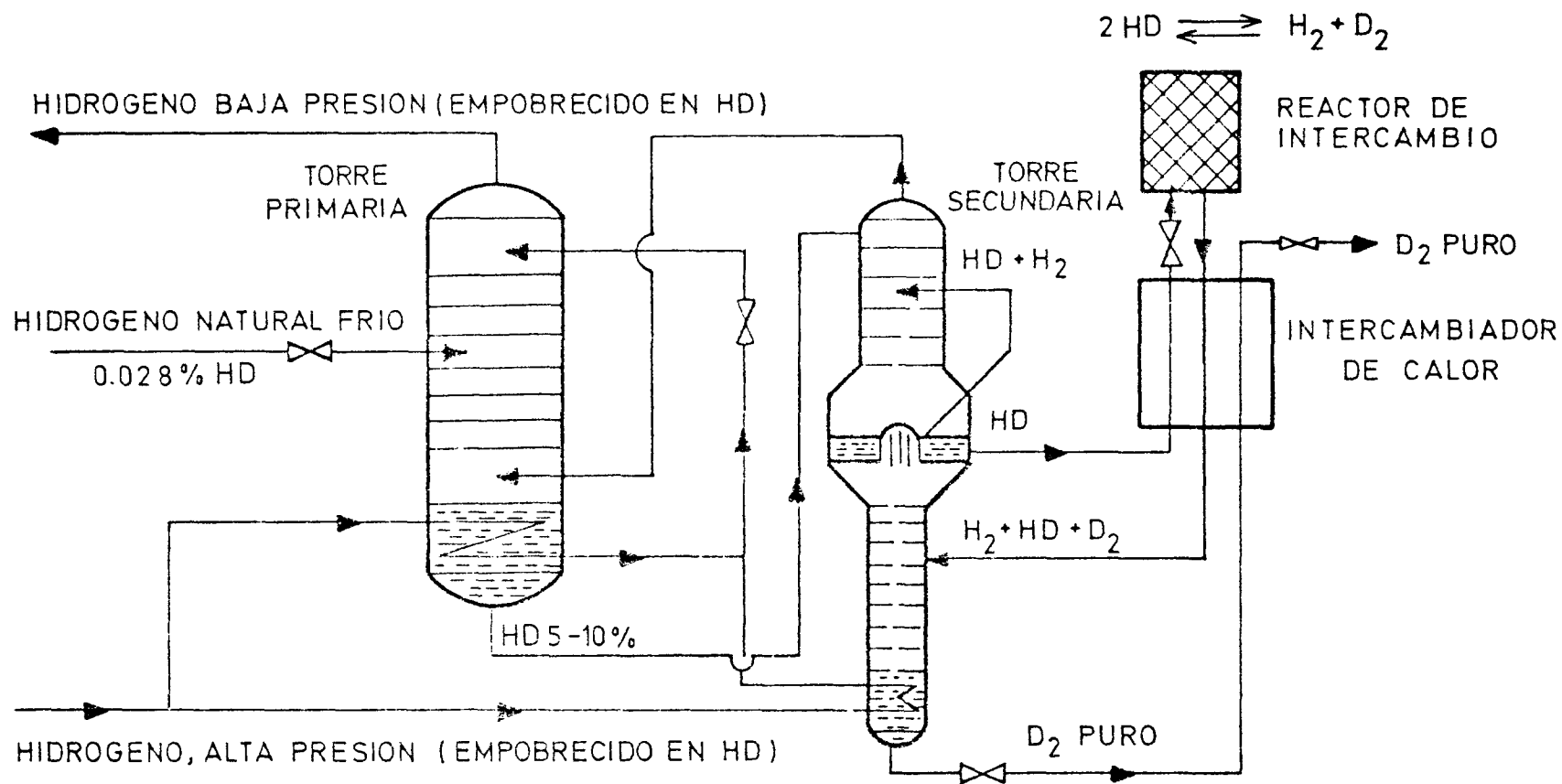


FIG N° 3: DIAGRAMA DE FLUJO DE UNA PLANTA DE DESTILACION DE HIDROGENO PARA PRODUCCION DE DEUTERIO DISEÑADA POR CLUSIUS Y STARKE

la torre secundaria y se fracciona en un producto de cabeza de HD, H_2 y un producto de cola que es deuterio puro. Este se calienta a temperatura ambiente en un intercambiador de calor y constituye el producto final de la planta. El producto de cabeza, HD + H_2 , alimenta la parte superior de la torre secundaria para la recuperación de HD.

El calor necesario para calentar estas torres se provee por una corriente de hidrógeno comprimido, libre de HD, que se condensa en los calentadores a serpentina localizados en el sumidero de las torres. El hidrógeno condensado libre de HD, es entonces usado como reflujo en la parte superior de la torre primaria (3).

En Francia, el CEA usó diseño básico y construyó dos plantas para producir 0,1 y 2 toneladas de agua pesada por año. Esta última, ubicada en Tolouse, funcionó desde febrero de 1957 hasta abril de 1961. Trataba $4.000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ de gas de síntesis que entraban a una presión de 230 ATA. Uno de los principales objetivos de esta planta fue obtener los datos necesarios para el diseño de una planta industrial que produjera 30 a 50 t de agua pesada por año (4).

En Rusia, Malkov y colaboradores describieron el trabajo efectuado para desarrollar el proceso de destilación de hidrógeno. Se construyeron dos plantas piloto usando como alimentación hidrógeno relativamente puro en una y gas de síntesis en la otra. Con la ayuda de la información obtenida en estos estudios preliminares, se construyó una planta industrial capaz de producir varias toneladas de agua pesada por año (como HD al 10%) (5).

En Suiza, la Sulzer Brothers construyó en la Emser Werken A.G. de Domat/Ems una planta piloto. En ella se usa como materia prima agua natural enriquecida siete veces en deuterio por electrólisis. La mezcla de hidrógeno y deuterio resultante se enfría a 23°K y se licúa. Se pasa la mezcla a una columna rectificadora tipo Kuhn en la que a 23°K se enriquece en deuterio unas cuatrocientas veces. El producto así obtenido se quema con oxígeno y el agua formada pasa a una segunda columna de Kuhn donde el agua se concentra al 99,8%. La producción fue de un litro por hora y la instalación estaba provista de compresores de impulsión

exentos de aceite y de turbinas de alta velocidad para la expansión del hidrógeno. La aislación térmica se efectuó mediante alto vacfo. (6)

En Alemania la firma Linde A.G., construyó para la Farbwerke Hoechst una planta piloto capaz de producir cerca de 4 t/a de agua pesada tratando gas de síntesis (alrededor de 70% H_2 y 30% de N_2) saturado de humedad a 20 atmósferas de presión y 303°K. (7).

En la India (Nangal), se halla la planta más grande de producción de agua pesada por este método: 14 t/a (7).

En todas las plantas de destilación de hidrógeno se requieren técnicas especiales de aislación para evitar pérdidas de refrigeración y el hidrógeno debe ser purificado para prevenir solidificaciones en las superficies que intercambian calor.

Bayley y otros y A.D. Little investigaron los problemas de aislación y purificación del gas de alimentación y llegaron a las siguientes conclusiones:

- 1) Que el nitrógeno se condensa como niebla bajo condiciones de flujo turbulento. Debe ser colocado un filtro antes de los intercambiadores de calor reversibles para eliminar este nitrógeno.
- 2) El mejor tipo de aislación consiste en un recinto interno lleno de polvo de sílica aerogel en atmósfera de hidrógeno y un recinto externo lleno de polvo de perlita en atmósfera de nitrógeno (8).

Hay que tener en cuenta además que el hidrógeno existe en dos formas: orto y para. A temperatura ambiente el hidrógeno está formado por 75% de orto y 25% de para, pero a -235°C es todo para-hidrógeno. La conversión de orto a para es exotérmica, de modo que, si la mezcla normalmente presente a temperatura ambiente es enfriada hasta esa temperatura, se desprende suficiente calor y se evapora todo el hidrógeno. Por lo tanto deben ser tomadas algunas precauciones para evitar el contacto del hidrógeno líquido con sustancias que pueden catalizar esta reacción. Se ha encontrado que sustancias para y ferromagnéticas actúan como catalizadores (9).

Por otro lado cuando se destila hidrógeno en concentración natural

se concentra HD, pero, debido a las bajas temperaturas se produce desproporción a H_2 y D_2 (10).

Por dicha razón, el producto de la destilación que contiene un 90 % de HD, se calienta a temperatura ambiente y pasa a través de catalizadores donde se produce la equilibración de H_2 , HD y D_2 , de acuerdo a la siguiente reacción:



Señalemos que en este tipo de plantas, el hidrógeno electrolítico es la alimentación mas conveniente por ser el más puro; pero la electrólisis no es un método económico para producir hidrógeno en muchos países. Puede usarse gas de síntesis amoniacal, pero en ese caso, se necesitan instalaciones adicionales de purificación.

A pesar de los considerables progresos técnicos, tanto en el proyecto como en la construcción y equipamiento de plantas, la destilación de hidrógeno a temperaturas cercanas a los 20°K, no ha conducido todavía a la instalación de plantas de agua pesada en gran escala. Prueba de ello es que en ninguna de las plantas citadas la producción supera las 15 t/a,

5.2.2.1. Proceso Linde

5.2.2.1.1. Planta piloto para Fabwerke Hoechst (7)

La planta construida para la citada firma entró en operación en 1958 y usó como fuente de deuterio gas de síntesis para la producción de amoníaco. Después de la etapa de lavado con agua a presión, este gas de síntesis se utiliza saturado de humedad, a una presión de 20 atmósferas y a una temperatura de 303°K. Mostrado de una manera simplificada, este proceso comprende los siguientes pasos (ver figura 49).

- 1) Separación de los componentes, que no son hidrógeno, del gas de síntesis por medio de condensación y congelamiento.
- 2) Separación del deuterio por rectificación del hidrógeno líquido.
- 3) Quemado del deuterio producido para obtener agua pesada,
- 4) Proceso de refrigeración.

El proceso de refrigeración se hace en etapas en las siguientes consideraciones: para la separación de deuterio por medio de la destilación de hidrógeno se necesita un ciclo de hidrógeno, el cual suministrará la cantidad de reflujo requerida y además, se utilizará para refrigeración por efecto Joule-Thompson, y ésta depende de un pre-enfriamiento, el cual es suministrado por un ciclo de nitrógeno.

O sea que el proceso de refrigeración se realiza por un sistema en cascada formado por:

- 1) Intervalo de temperatura entre 300 - 95°K;
Por expansión en una turbina del gas de síntesis.
- 2) Intervalo de temperatura entre 300 - 65°K;
Por expansión Joule-Thompson del ciclo de nitrógeno.
- 3) Intervalo de temperatura entre 65 - 25°K;
Por expansión Joule-Thompson del ciclo de hidrógeno.

Al cabo de dos años de funcionamiento, la planta fue parada debido a la poca rentabilidad del proceso, que se atribuyó a su pequeña capacidad de producción (aproximadamente 4 t/a). La concepción técnica de la planta de Hoechst fue satisfactoria y se adoptó, en lo posible, para la planta de agua pesada en Nangal, India.

5.2.2.1.2. Planta de Nangal

Esta planta usa como fuente de deuterio 5.000 Nm³/h de hidrógeno electrolítico enriquecido en deuterio unas 3 veces respecto de su contenido natural. Contrariamente al diseño del proceso de la planta de Hoechst, la de Nangal no tiene turbina de expansión en el gas de alimentación ni separación de nitrógeno. No obstante el suministro de refrigeración por medio de los ciclos de hidrógeno y nitrógeno se conserva (figura 50).

Descripción del proceso: El gas de alimentación después de ser comprimido pasa a través de dos rellenos especiales ("EVASIL" y "DEOXO") y luego es enviado a dos series de regeneradores. En la primera es enfriado hasta 65°K y en la segunda hasta 30°K; en esas condiciones se eliminan practicamente todas las impurezas que acompañan al hidrógeno. Este hidrógeno purificado penetra en el sistema de destilación que lo concentra hasta

Fig. N° 49

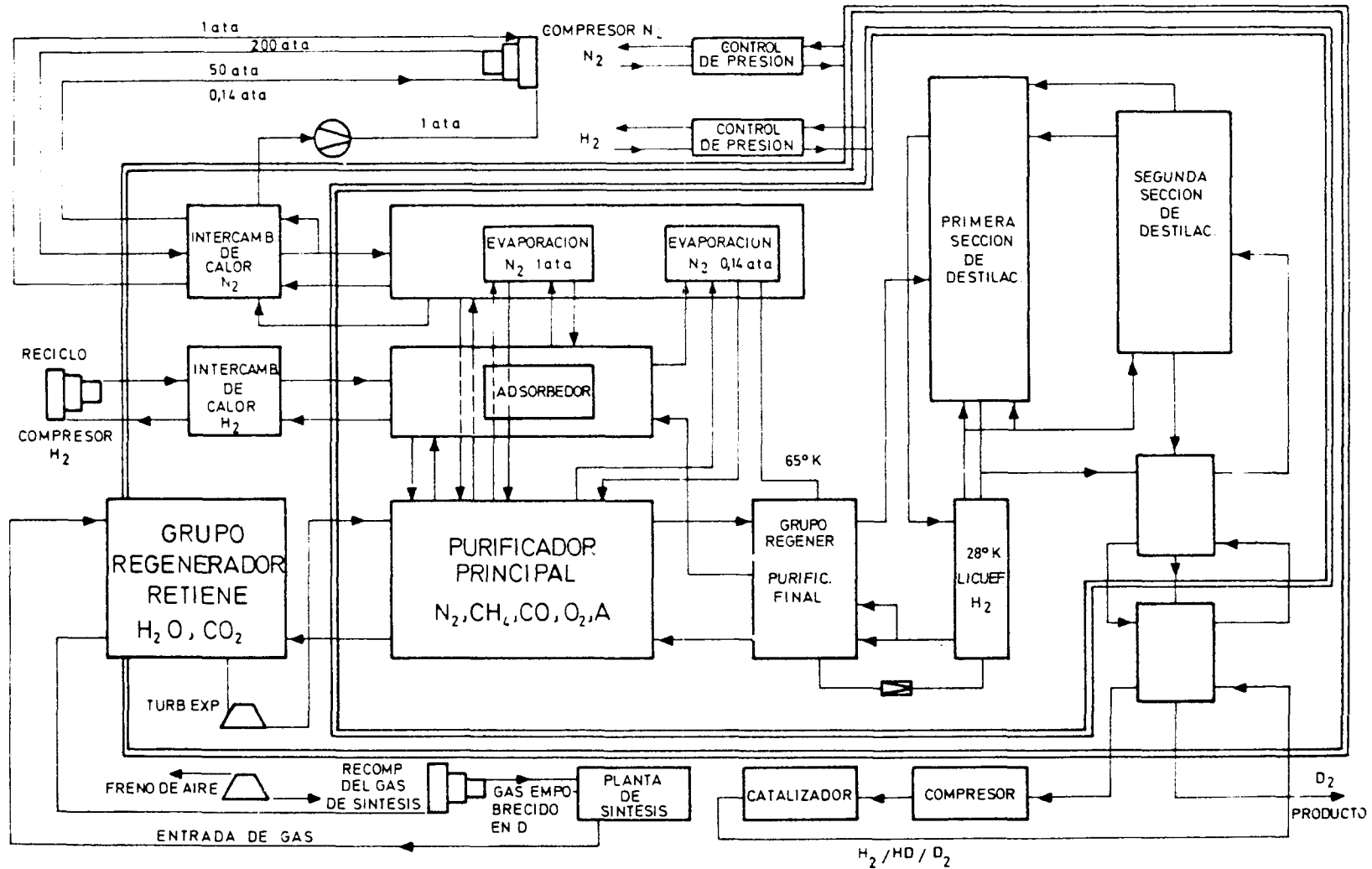


DIAGRAMA EN BLOQUE QUE MUESTRA EL PROCESO DE TRATAMIENTO DEL GAS DE SÍNTESIS PARA LA DESTILACIÓN DEL HIDRÓGENO.

99,8% D_2 . Este deuterio se hace reaccionar catalíticamente con oxígeno puro, para producir agua pesada al 99,8%, al estado de vapor que luego se condensa por enfriamiento con amoníaco. El producto final es almacenado en tambores de acero inoxidable en atmósfera de oxígeno después de determinarse su pH, conductividad y concentración de deuterio en instrumentos de registro continuo.

Aparte de las instalaciones para la electrólisis y la producción de D_2O , la planta de Nangal tiene una para separación de aire y otra de síntesis de NH_3 . De esta forma se pueden realizar los ciclos de hidrógeno y nitrógeno y cubrir las posibles pérdidas.

Para aumentar la aislación, los componentes fríos de la instalación se colocaron dentro de dos recintos concéntricos (cold boxes) llenos de lana de escoria y puestos bajo atmósfera de: uno (bloque interno) de hidrógeno y otro (bloque externo) de nitrógeno.

5.2.2.1.3. Análisis crítico del proceso

Tanto en la planta Hoechst como en la de Nangal, se utiliza para separar el deuterio del hidrógeno un sistema de destilación formado por tres columnas. La primera de 160 platos (llamada columna de preconcentración HD) es la que lleva la concentración natural (del orden de ppm), hasta un 4% de HD, y constituye la parte del proceso que requiere los mayores gastos de energía e instalaciones. Para reducir esos costos a un mínimo se ha recurrido a una rectificación de múltiple efecto mediante tres etapas a 3,2; 2 y 1,2 atmósferas respectivamente, interconectadas mediante condensadores - vaporizadores.

Este diseño permite reducir la relación de reflujo aproximadamente a la unidad, con la consiguiente reducción de los gastos de inversión y operación. La segunda columna (columna HD) de unos cuarenta platos, es alimentada con líquido al 4% HD, proveniente del fondo de la tercera etapa de la primera columna y lo enriquece hasta el 90% HD. Una tercera columna (columna D_2) de noventa platos concentra esta mezcla hasta 99,8% de D_2 .

La planta de Nangal que funciona desde 1962 ha permitido acumular una gran experiencia (7) (10) y (11).

Algunos puntos dignos de considerar son los siguientes:

- a) La instalación funciona, en promedio, más de 8.000 h/año, habiendo llegado a operar quince meses sin interrupción.
- b) Para el mantenimiento de la planta es necesario parar unas tres semanas por año, lo que hace que los costos de mantenimiento sean bajos. Además, por razones de seguridad, es necesario eliminar el oxígeno (1,1 kg/mes), que junto con el nitrógeno (6,6 kg/mes) se depo-sita en la instalación. Como dato ilustrativo señalemos que el oxígeno acumulado en un mes equivale potencialmente en presencia de hidrógeno a 1,15 kg de TNT.
- c) Es un proceso limpio, simple, seguro y no tiene problemas de mate-riales. No hay problemas de corrosión. Posee un pequeño número de partes móviles y sólo requiere compresores y turbinas convencionales.
- d) Las deposiciones del nitrógeno líquido pueden causar inconvenien-tes mecánicos en varios componentes como: válvulas, cañerías, etc. Pero como el nitrógeno sólido no se adhiere al metal, puede ser fácilmente removido por medios mecánicos.
- e) La purificación del hidrógeno constituyó el principal problema, pero pudo ser fácilmente resuelto de varias formas: por adsorción sobre sílica-gel a la temperatura del nitrógeno líquido, por medio de regeneradores fríos parecen ser igualmente eficientes para la eliminación del oxígeno y el nitrógeno. En efecto, el oxígeno y el nitrógeno residuales, después de la purificación en ambos sistemas varía entre 0,05 a 0,15 ppm y 0,1 a 0,6 ppm, respectivamente.
- f) El tamaño de las columnas de destilación y los requerimientos de reflujo y refrigeración son los que determinan los costos de capital y de operación de una planta de destilación de hidrógeno.
- g) Un análisis de consumo de energía ha revelado la siguiente distribu-ción:

- Compresión de la corriente de alimentación:	19%
- Compresión del reciclo de hidrógeno:	45%
- Sistema de refrigeración:	36%
- h) La experiencia adquirida y los cálculos realizados demostraron que la destilación de hidrógeno es un proceso extremadamente flexible desde el punto de vista operativo. Así por ejemplo, aún cuando no

se disponga de gas de alimentación para el proceso, la planta puede ser mantenida en régimen por un período máximo de diez a doce horas y por un período indefinido si se cuenta con un suministro de hidrógeno y nitrógeno para cubrir las pérdidas normales de la planta.

- i) La capacidad de alimentación y por lo tanto la producción de la planta, pueden aumentarse respecto de los datos del proyecto.
- j) La eficiencia de recuperación del proceso es del 90%. Con un mejor manejo de las pérdidas de HD, esto podría ser mejorado.
- k) Existe la posibilidad de producir helio en caso de que se utilice gas natural para producir el gas de síntesis.
- l) En lugares donde la energía es barata, una planta de agua pesada basada en este proceso puede integrarse con una planta de amoníaco de alrededor de cien toneladas por día, pues tanto los costos de inversión como los de producción se estiman competitivos en la presente etapa de desarrollo.

5.2.2.1.4. Proyecto de una planta de 105 t/a

Sobre la base de la experiencia adquirida en las plantas de Hoechst y Nangal (primera generación), la Linde A.G. ha elaborado un proyecto mejorado (segunda generación) para el tratamiento de $177.000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ de gas de síntesis a 300°K y 25 ATA, acoplado a una planta de síntesis amoniacal de 1.500 t/d. La instalación produciría unas 100 toneladas de agua pesada por año, suponiendo que la concentración de HD en el hidrógeno utilizado es de por lo menos 250 ppm. (7).

La designación de segunda generación se debe a las profundas modificaciones introducidas. En efecto, en el proyecto mencionado, los requerimientos totales de refrigeración en el intervalo de 300 a 25°K , son exclusivamente cubiertos por turbinas de expansión de hidrógeno con la consiguiente eliminación del ciclo del nitrógeno, lo que significa simplificación en las maquinarias y en la operación de la planta, con la consiguiente reducción de costos. Esas turbinas operan en la línea de alimentación (Ver figura 51).

Las mejoras propuestas, aparte de la citada precedentemente son:

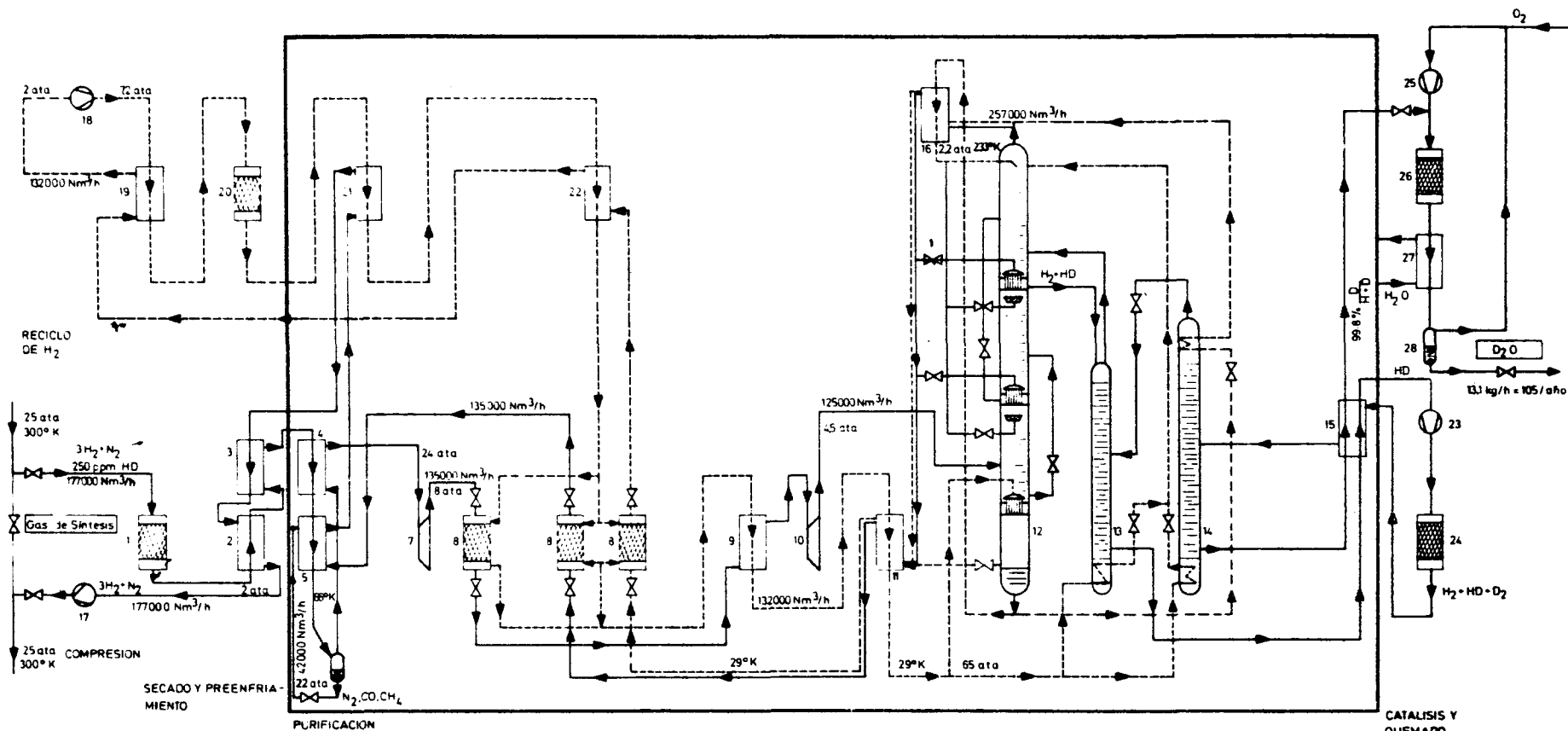
- a) En el diseño anterior, la producción de refrigeración en el ciclo de hidrógeno requería una energía de compresión para una presión de succión en el compresor, de aproximadamente una atmósfera, en esas condiciones, como todo el proceso que se verifica a baja presión, se necesitaban grandes instalaciones para obtener las velocidades de flujo satisfactorias; además la operación de los equipos se hacía más compleja, Estos inconvenientes fueron eliminados aumentando la presión en las tres etapas de la columna de pre-enriquecimiento HD a 4,5; 3,2 y 2,2 ATA. Esta variante significó una disminución en la relación de compresión del gas de reflujo, con el consiguiente ahorro de energía en el compresor de reflujo.
- b) Simplificación del sistema de aislación térmica reemplazando los dos recintos concéntricos de las instalaciones anteriores por uno solo en atmósfera de hidrógeno (7).

Los $177.000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ de gas de síntesis, alimentan el proceso a una presión de 25 ATA y a una temperatura de 300°K siendo primero secado por adsorción en 1. Por subsiguiente enfriamiento del gas de síntesis en intercambiadores a contracorriente 2, 3, 4, 5 hasta 66°K los componentes que no son hidrógeno: CO_2 , CH_4 , CO , y N_2 (un total de $42.000 \text{ Nm}^3/\text{h}$) se separan en forma sólida y líquida hasta un contenido residual pequeño.

A una temperatura de 66°K y una presión de 24 ATA este gas ($135.000 \text{ Nm}^3/\text{h}$) todavía contiene un 2% de $(\text{CO} + \text{N}_2)$, en forma gaseosa, y se calienta en el intercambiador a contracorriente 4 hasta una temperatura de 90°K y enviado luego a la entrada de una turbina 7 que lo expande hasta una presión de 8 ATA, mientras realiza trabajo. A una temperatura de 65°K el gas entra en los regeneradores 8 y se enfría hasta 30°K con simultánea separación de las cantidades residuales de CO y N_2 en forma sólida. Teniendo en cuenta las pérdidas de cierre del regenerador, $125.000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ de hidrógeno de síntesis, se calientan en el intercambiador a contracorriente 9 hasta 36°K y luego expandidos en la turbina 10 de 8 a 4 ATA, mientras realiza trabajo. A una temperatura de 28°K entra en la etapa de baja presión de la columna de preenriquecimiento HD 12. Esta aumenta la concentración de tres pasos, desde un contenido del orden de ppm en el H_2 del gas de síntesis que entra, hasta cerca del 4% en HD en el sumidero de la etapa de menor presión. Una parte de

Fig. Nº 51 DIAGRAMA DEL PROCESO DE UNA PLANTA DE AGUA PESADA POR DESTILACION DE H₂

PRODUCCION ANUAL : 105 TONELADAS



1. Secador
- 2,5. Intercambiadores de calor
6. Separador
7. Turbina de expansión
8. Regeneradores
9. Intercambiador de calor
10. Turbina de expansión
11. Intercambiador de calor
12. Columna de pre-concentración HD
13. Columna HD

14. Columna D₂
- 15,16. Intercambiadores de calor
17. Compresor de gas de síntesis
18. Compresor de H₂
19. Intercambiador de calor
20. Absorbedor
- 21,22. Intercambiadores de calor
23. Compresor
24. Reactor catalítico
25. Soplador

26. Reactor catalítico
27. Enfriador con agua
28. Separador

la corriente fluye de este sumidero a la columna HD 13 donde tiene lugar un enriquecimiento hasta cerca del 90% de HD. Para la recuperación de deuterio puro, se saca una corriente en forma gaseosa del sumidero de la columna HD, se calienta a temperatura ambiente en el intercambiador a contracorriente 15, se comprime en el compresor 23, y equilibra catalíticamente en el reactor 24 para dar 32% de H_2 , 46% HD y 22% D_2 . Después de enfriarse en el intercambiador 15, esta mezcla se introduce en el último paso de destilación: la columna D_2 14 en la figura. De esta última se obtienen 14,7 Nm^3/h de D_2 al 99,8% de D/D+H que después de calentarse en el intercambiador 15 se queman con oxígeno puro en presencia de un catalizador en el reactor 26, para dar 13,1 kg de agua pesada por hora. Para obtener una cantidad suficientemente grande de reflujo líquido en la columna de pre-enriquecimiento HD 12, es necesario operar un ciclo de hidrógeno de 132.000 Nm^3/h . El hidrógeno de síntesis y el hidrógeno del ciclo fluyen separadamente hacia las columnas de destilación, pero salen juntos en la parte superior de la columna de pre-enriquecimiento HD 12, a una temperatura de 23,3°K y una presión de 2,2 atmósferas.

Después de calentarse hasta 29°K en los intercambiadores a contracorriente 16 y 11, la cantidad total de 257.000 Nm^3/h de hidrógeno se separan en 125.000 Nm^3/h de hidrógeno de síntesis y 132.000 Nm^3/h de hidrógeno de ciclo en los regeneradores fríos 8, por parcial calentamiento del gas en dos pasos. En el primer paso el hidrógeno de síntesis absorbe de nuevo las cantidades congeladas de CO y N_2 . En el segundo paso el N_2 y CO residuales subliman en el hidrógeno del ciclo.

En el evaporador abierto de superficie 5, los 42.000 Nm^3/h de N_2 , CO y CH_4 se agregan al hidrógeno de síntesis. Los componentes líquidos que no son hidrógeno fluyen del separador 6, se evaporan y son absorbidos por el hidrógeno que fluye en contracorriente. Después de enfriar al hidrógeno de ciclo en el intercambiador 21, los 177.000 Nm^3/h de gas de síntesis se calientan en los intercambiadores 3 y 2, hasta cerca de la temperatura ambiente, siendo finalmente recomprimidos de 2 a 25 ATA en el compresor 27. Por lo tanto, excepto el contenido de HD extraído, el gas de síntesis tiene de nuevo las condiciones iniciales con que entró en este proceso.

Los 132.000 Nm³/h de hidrógeno de ciclo se calientan en el regenerador 8 hasta 64°K. Posteriormente este gas alcanza una temperatura cercana a la del agua de enfriamiento en los intercambiadores de calor 22 y 19, y se comprime de 2 a 7,2 ATA en el compresor 18, y luego nuevamente enfriado en el intercambiador 19.

A una temperatura de 100°K el ciclo de hidrógeno es purificado por adsorción en el adsorbedor 20 y de esa forma liberado de N₂ y CO residuales adsorbidos en el grupo regenerador 8. Después de un posterior enfriamiento hasta 29°K en los intercambiadores 21, 22, 8, 9 y 11, el hidrógeno del ciclo se licúa en los evaporadores de la sección de destilación a una presión de 6,5 ATA. La mayor parte del condensado del hidrógeno de ciclo alimenta como reflujo la etapa de baja presión de la columna de pre-enriquecimiento HD 12, y sólo una pequeña parte se evapora en el condensador de la columna D₂ 14 y se une con la corriente de hidrógeno de síntesis (agotada en deuterio) que sale por la parte superior de la columna de pre-enriquecimiento HD 12 (7).

El consumo específico de energía en una instalación de este tipo es de 2.400 kWh/kg de agua pesada. Por lo tanto, la potencia instalada mínima para el proceso será de 31,5 MW suponiendo una producción de 105 t de agua pesada por año y un tiempo anual de funcionamiento de 8.000 horas (7).

5.2.3. COMPARACION CON OTROS PROCESOS DE DESTILACION DE HIDROGENO

En la tabla 11 se compara el proceso Linde con aquellos puestos a punto por los soviéticos y por L'Air Liquide francesa. Las dos últimas columnas se refieren al proyecto de instalación mencionado (105 t D₂O/a) y a una propuesta efectuada por Linde a la C.N.E.A. en 1970.

La mayor escala de producción, la utilización de turbinas de elevada capacidad para la expansión del hidrógeno y el aumento de presión del gas fluyente en la columna primaria, están entre las principales razones de la notable disminución del consumo energético respecto de los soviéticos y de los franceses, en cuyas instalaciones los requerimientos oscilan entre 4.000 y 6.000 kWh/kg de D₂O (4), (5) y (13).

TABLA N°11

Parámetros	Instalación Soviética	Air Liquide	Linde		
			Nangal	Proyecto 105 T.	Oferta a C.N.E.A. en 1970
Producción D ₂ O (t./año)	4	2	14	105	13
Alimentación	Hidrógeno electrolí- tico	Gas de Síntesis	Gas de Síntesis (600 a 800 ppm de HD)	Gas de Síntesis	Gas de Síntesis
Cantidad (Nm ³ /h.)	4.000	4.000	5.900	180.000	23.600
Presión (atm)	2-4	230	25	25	22
Relación Reflujo	2-2,5	-	1	1	1
Presión de reflujo (atm)	5-6	15-40	50	10	10
Refrigeración	-Ciclo N ₂ -Ciclo N ₂ -Expansión H ₂	Turbina H ₂ Expansión H ₂ -	Turbina Ciclo N ₂ Expan- sión H ₂	Turbina H ₂ - -	Turbina H ₂ - -
Reflujo	-Ciclo N ₂ -Expansión H ₂	Turbina H ₂ Expansión H ₂	Ciclo N ₂ Expansión H ₂	Turbina H ₂ -	Turbina H ₂ -
Purificación Final:	Adsorción	Intercam- biadores	Regene- radores	Regenera- dores	Regenerado- res
Consumo de Potencia KWh/kg. D ₂ O	5.000-5.500	4.000-6.000	1.450- 2.000	2.400	3.000

5.2.4. CONCLUSIONES

En resumen, cada instalación de síntesis de amoníaco es una fuente potencial de deuterio. Usando este método, la recuperación de deuterio es de un 90%. La producción de una tonelada de agua pesada por año se puede asociar aproximadamente con una producción de 15 toneladas de amoníaco por día, o sea $1.200 \text{ Nm}^3/\text{h}$ de hidrógeno tratado, conteniendo cerca de 120 ppm de D/D + H. Pueden anticiparse apreciables reducciones en los consumos específicos si la capacidad de producción no depende del suministro de hidrógeno. En ese aspecto, si fuera desarrollado un método barato de intercambio entre el hidrógeno y el agua, la destilación de hidrógeno sería uno de los métodos más atractivos para producir agua pesada, aunque debemos reconocer, no ha sido probado en plantas de producción en gran escala.

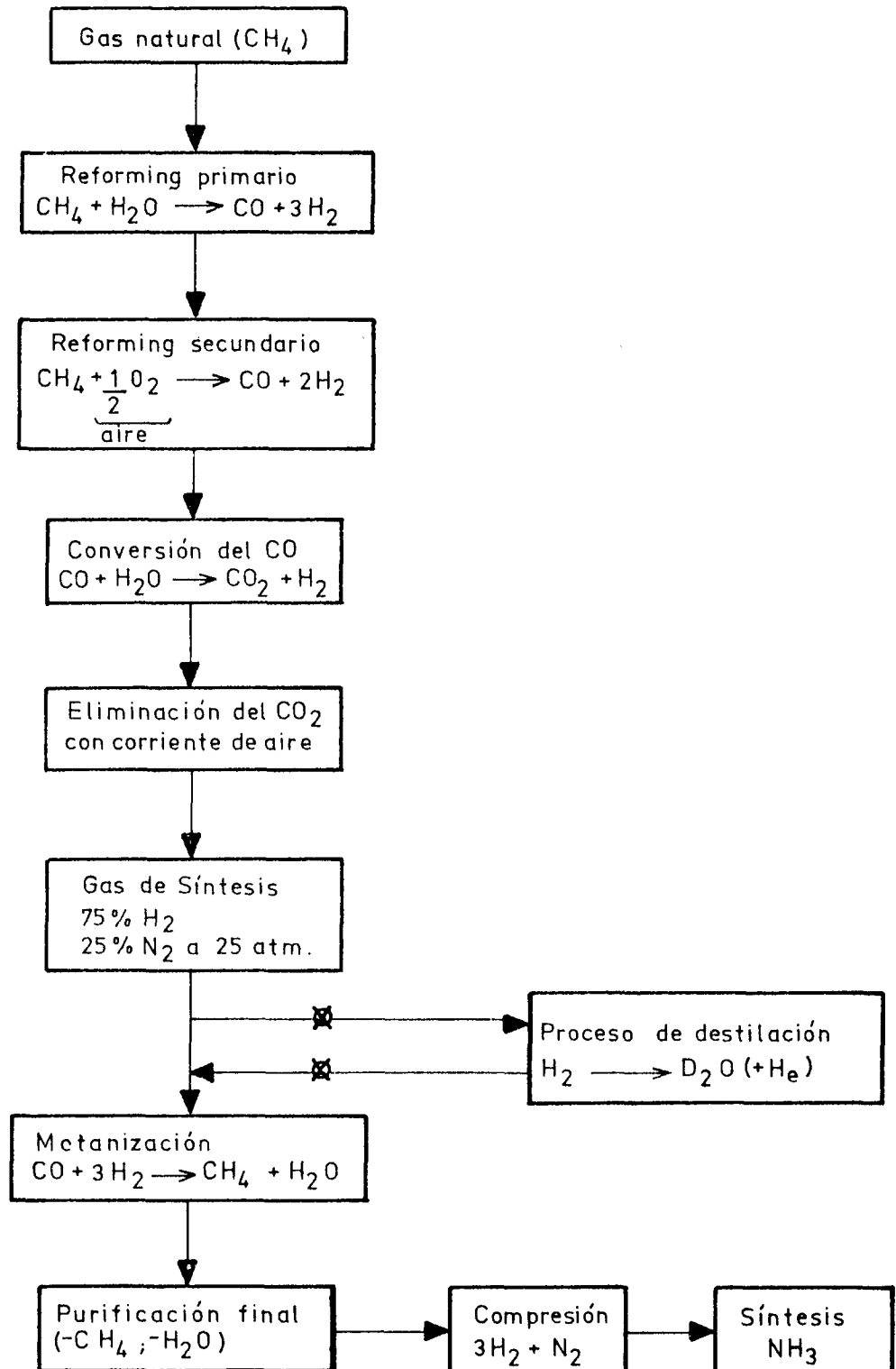
5.2.5. INTEGRACION DE LA PLANTA DE AGUA PESADA CON UN PROCESO DE PRODUCCION DE HIDROGENO

En general cualquier gas que esté formado por más de un 60% de hidrógeno, con una concentración en deuterio del orden de 120 ppm y una presión del orden de 20 - 40 atmósferas, del cual además se disponga una cantidad mínima del orden de $50.000 \text{ Nm}^3/\text{h}$, puede ser utilizado como alimentación de un proceso de destilación de hidrógeno para producir agua pesada. Las condiciones referidas en cuanto a concentración de hidrógeno en el gas, concentración de deuterio en el hidrógeno y cantidad de gas a procesar están impuestas por razones de rentabilidad del método. Por otro lado, el orden de presión establecido se utilizará con fines criogénicos. Teniendo en cuenta estas características, el gas de síntesis resulta conveniente como fuente de hidrógeno para este proceso. En ese aspecto se da preferencia al proceso de reforming a que es sometido el gas natural para la obtención del mencionado gas de síntesis. En dicho proceso (figura 52) existe una etapa en la cual el gas cumple con estas condiciones y es la intermediaria entre la descarbonización (eliminación del anhídrido carbónico) y la metanización.

Es de destacar que, como consecuencia de los intercambios isotópicos que tienen lugar durante la fabricación del gas de síntesis, la concentración en deuterio del gas en la entrada a las etapas de conversión del monóxido de carbono es un poco inferior a la natural, pudiendo llegar a ser 2/3 de ésta (14).

Este problema podría ser resuelto condensando el vapor de agua enriquecido en deuterio antes de la descarbonización, introduciéndolo en el proceso de reforming.

FIG. N°52: PRINCIPALES PASOS DEL REFORMING Y
ACOPLAMIENTO CON UNA PLANTA DE
DESTILACION DE H₂



5.2.6. BIBLIOGRAFIA

- 1) J.A.Ayres. Production of heavy water. Status Report. BNWL-884, UC-80 Marzo 1969, p.85 a 87.
- 2) Murphy. Production of heavy water. Mc Graw-Hill, 1955. N.Y.
- 3) M.Benedict y T.H.Pigford. Nuclear Chemical Engineering. Mc Graw-Hill. 1957, p.412.
- 4) P.Akar y G.Simonet. Industrial production of heavy water by distillation of liquid hydrogen. Proc. 2nd. Int. Conf. on the PUAE. Geneva, 1958. Vol.4, 522 a 526. Un.Nat. N.Y. 1959. L.Stouls.
L.Stouls. L'usine pilote de distillation d'hydrogen liquide a Toulouse. Bulletin d'Informations N°40, p.4, mayo 1960.
- 5) M.P.Malkov, A.Zeldovich, A.Fradkov e I.Danilov. Industrial separation of deuterium by low temperature distillation. Ibid 6, p. 491 a 498.
- 6) J.Hanny. Revista Técnica Sulzer. 2, 9. 1960.
- 7) H.Gutowski. Technical developments of the low temperatures process for heavy water recovery and its economics results. Tecnica ed Economia della d'acqua pesante. CNEN. Simposio Nucleare. Torino, 1970, p.93.
- 8) B.H.Bailey. Some aspects of heavy water production by distillation of hydrogen. Ibid 5, p.556 a 559.
- 9) E.W.Becker, R.Kessler y R.Hubner. Enrichment of heavy water by high pressure exchange between H_2 and an aqueous catalysts suspension. Ingr.Tech., 34 (2), p.105 a 108. 1962
- 10) D.C.Gami y A.S.Rapial. Analysis of operating experience of an hydrogen distillation plant. Proc. 3rd.Int.Conference on the PUAE. 12, p.421 a 428. 1964
- 11) K.S.Bimbhat. Operational and economic aspects of heavy water production at Nangal based on liquid hydrogen distillation. Ibid (7), p.257
- 12) S.Villani. Produzione dell'acqua pesante. Parte Ira. Energia Nucleare, 21 (2), 84. 1974

- 13) M.Benedict y T.H.Pigford. Survey of heavy water processes. Proc. 1st. Int.Conference on the PUAE. Geneva, 1955.
- 14) S.Walter y E.Nitschke. Problems of the design and construction of a plant for heavy water production using the dual temperature ammonia-hydrogen exchange system. Ibid (9), p. 187.

II.5.3. DESTILACION DE H_2O

5.3.1. GENERALIDADES

La destilación de agua no ha sido nunca considerada un método económico de obtención de D_2O , en la etapa de pre-enriquecimiento, debido al elevado consumo de vapor y el alto costo de las instalaciones.

A pesar de ello fue uno de los primeros utilizados para la preparación en escala industrial de algunas toneladas anuales. Esta elección se basó en la simplicidad de los equipos y en el profundo conocimiento de la teoría del proceso.

En la Tabla 12 se presentan las presiones de vapor de H_2O y D_2O , las relaciones de las presiones de vapor P_{H_2O}/P_{D_2O} , las raíces cuadradas de las relaciones anteriores y los factores de separación para la concentración de deuterio por destilación. A temperaturas inferiores a $275^\circ C$, los factores de separación son prácticamente idénticos a las raíces cuadradas de las relaciones de las presiones de vapor.

Por encima de los $275^\circ C$ y hasta la temperatura crítica, α aumenta, mientras que (P_{H_2O}/P_{D_2O}) disminuye en forma continua. Los valores de α fueron determinados experimentalmente por Merlivat y colaboradores evaporando agua natural (cerca de 300 ppm de HD_2O) en un destilador de un plato, conectado directamente a un espectrómetro de masas. (1)

Los factores de separación son desalentadoramente bajos, por ejemplo a $50^\circ C$, $\alpha = 1,05$. Esto significa que se requieren muchos platos teóricos, gran volumen de columnas y de agua a destilar y requerimientos muy altos de vapor.

Las necesidades han sido calculadas por Benedict usando los siguientes valores:

Concentración de alimentación	$x_F = 0,000140$
Concentración de producto	$x_P = 0,998$

El número mínimo de platos requerido será:

$$n_{\min} = \frac{\log \frac{0,998}{0,00014} \cdot \frac{0,99986}{0,002}}{\log 1,05} = 309$$

El número real de platos será aproximadamente el doble o, según Benedict (2), alrededor de 700.

El consumo mínimo de vapor será:

$$\frac{\alpha}{\alpha - 1} \cdot \frac{X_P - X_F}{X_F} = \frac{1,05}{0,05} \cdot \frac{0,99786}{0,00014} = 1,5 \times 10^5 \text{ kg de vapor/kg D}_2\text{O}$$

En una planta real el consumo de vapor oscilará entre 2 y $2,5 \times 10^5$ kg de vapor/kg D_2O producido. (2)

La recuperación de D_2O a partir de alimentación será:

$$\frac{\alpha - 1}{\alpha} = 0,05$$

es decir que el 95% del D_2O no es aprovechable.

Esto no es realmente una desventaja puesto que el material de alimentación es de suministro prácticamente ilimitado.

5.3.2. DESTILACION DE AGUA COMO PROCESO PRIMARIO

Este método fue utilizado en 1942 en el proyecto Manhattan de la USAEC para preparar varias toneladas de agua pesada debido principalmente a que el proceso era simple y podría ser desarrollado con una alta probabilidad de éxito (2) (3). El equipo referido fue de diseño standard; además no se utilizó ningún material crítico para la construcción de las plantas y la producción pudo iniciarse más pronto que con otro proceso.

Tres grandes plantas de destilación de agua fueron construídas por la Dupont para el gobierno de E.E.U.U. en 1943 y comenzaron a funcionar en 1944 (2) (3).

TABLA 12: PRESIONES DE VAPOR DE H_2O Y D_2O , Y COEFICIENTES DE SEPARACION PARA CONCENTRACION DE DEUTERIO POR DESTILACION

Temp. °C	P_{H_2O} kg/cm ²	P_{D_2O} kg/cm ²	P_{H_2O}/P_{D_2O}	$(P_{H_2O}/P_{D_2O})^{1/2}$	α
3,8		0,00681			
10	0,01252	0,01050	1,1924	1,092	1,091
20	0,02384	0,02051	1,1624	1,078	1,079
30	0,04327	0,03804	1,1375	1,068	1,069
40	0,07521	0,06728	1,1179	1,057	1,060
50	0,12577	0,11418	1,1015	1,050	1,053
60	0,20308	0,18665	1,0880	1,043	1,046
70	0,31718	0,2951	1,0748		
80	0,48276	0,4527	1,0664		
90	0,71478	0,6757	1,0578		
100	1,03323	0,9836	1,0505	1,025	1,029
120	2,0245	1,9511	1,0376		
140	3,6855	3,587	1,0275		
160	6,3027	6,185	1,0190		
180	10,224	10,106	1,0117		
200	15,851	15,766	1,0054	1,0027	1,003
225	25,998	26,026	0,9989	0,9994	0,999
250	40,538	40,78	0,9940	0,997	0,997
275	60,608	61,22	0,9900	0,995	0,996
300	87,60	88,68	0,9878	0,994	0,997
325	122,96	124,79	0,9853	0,993	0,998
350	168,58	171,66	0,9821	0,991	0,999
371	216,96	221,49(crit.)			
374	217,72(crit.)				

(a) International Critical Tables

(b) V.A.Kirilin (Ed. in Chief) Heavy Water Thermo-physical Properties.
State Power Press. Moscow-Leningrad. 1963 (en ruso)

(c) Referencia (1)

Estas plantas fueron erigidas en los siguientes lugares Morgantown, W. Va. (MOW); Childsburg, Ala (AOW); Newport, Indiana (WROW).

Las capacidades de diseño y producción real alcanzada se presentan en la Tabla 13.

TABLA 13

Planta	H ₂ O procesada (kg/h)	Capacidad D ₂ O (t/año)	
		Diseño	Real
MOW	80.000	0.4	0.28
AOW	176.000	0.8	0.32
WROW	252.000	1.2	0.66

Se recuperó menos del 2% del D₂O del agua natural. El D₂O se concentró hasta el 90% y la concentración posterior hasta el 99,8% se llevó a cabo por electrólisis.

La figura 53 muestra un diagrama de la unidad MOW y la tabla 14 da información respecto de las torres de dicha planta.

Las 3 primeras etapas (5 torres) contienen cada una de 70 a 90 platos de burbujeo; de la etapa 4° a la 8° se usaron columnas rellena con anillos Raschig de 5/8 pulgadas (1,585 cm).

La última columna de la tabla 14 muestra la concentración de D₂O obtenida en cada etapa. En octubre de 1945 después de operar dos años y producir 22,8 toneladas de D₂O las plantas fueron cerradas.

Los costos de operación combinados de las 3 plantas en el momento del cierre de la misma, era de unos 400 U\$S/kg de D₂O, los que se distribuían aproximadamente de la siguiente manera:

Vapor-----	70%
Mano de obra-----	7%
Agua-----	10%
Mantenimiento-----	3%
Energía Eléctrica-----	1%
Supervisión-----	9%

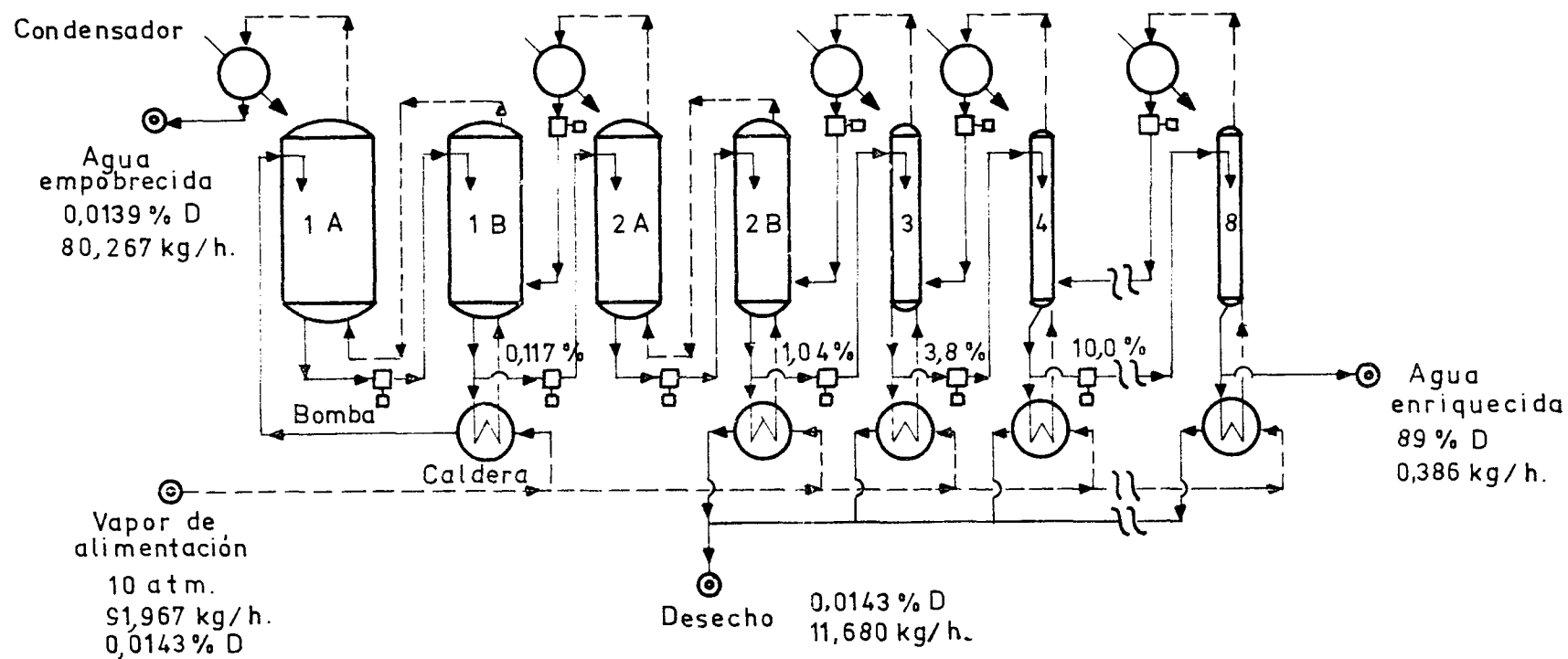


FIG. N°53 DIAGRAMA DE LA UNIDAD DE DESTILACION DE LA PLANTA PRIMARIA DE MOW

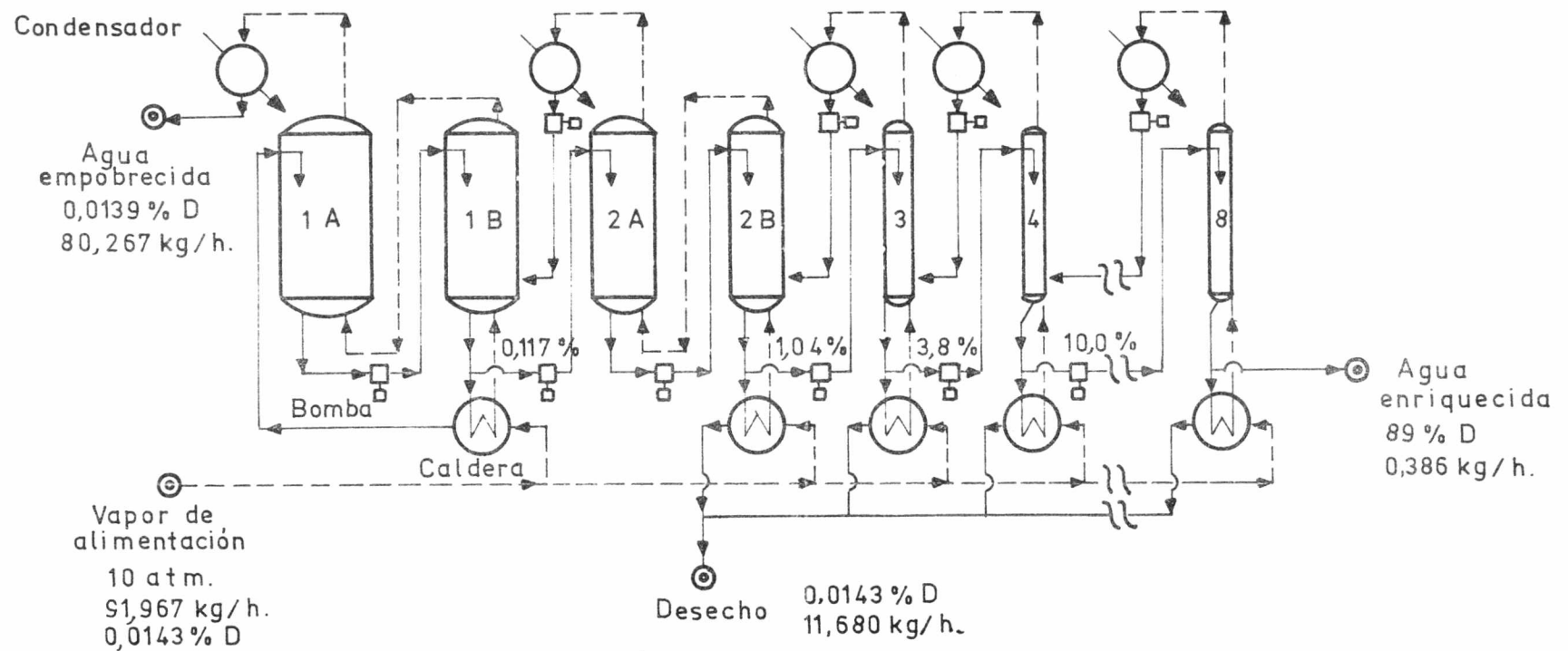


FIG. N°53 DIAGRAMA DE LA UNIDAD DE DESTILACION DE LA PLANTA PRIMARIA DE MOW

5.3.2.1. Mejoras propuestas al método

Benedict analizó los costos de la destilación y discutió posibles mejoras.

En las plantas del proyecto Manhattan se producía vapor a alta presión. Para reducir los costos Benedict propuso dos posibles métodos de utilización más eficiente del vapor.

- 1) Utilización de vapor de escape a baja presión (1,5 atm) proveniente de turbinas de una central de potencia.
- 2) Empleo de un sistema de recompresión de vapor.

Pero, aún pudiendo aprovechar el vapor barato, resultó que la economía del proceso estaba afectada por los elevados costos de instalación, siendo el más oneroso el de las columnas, razón por la cuál, la búsqueda se orientó hacia el estudio de rellenos con elevada eficiencia y bajo costo específico. Una tentativa de esta naturaleza ha sido la sugerencia, por parte de Benedict, de utilizar relleno de tipo celular "Spray-pak" desarrollado por la UKAEA (4), pero aún con esta mejora los costos de producción no resultaban competitivos. Se necesitaban aproximadamente 180.000 kg de vapor a 1,5 atmósfera por kg de D_2O .

En la evaluación económica hecha por Benedict (5), el costo de las columnas se estimó en $U\$S/m^3$ (año 1957), y el volumen necesario en $1,3 m^3/kg$ de $D_2O/año$.

Se tiene por lo tanto una inversión de:

$$V_c = U\$S 155/kg \ D_2O/año$$

El consumo energético resulta del orden de:

$$E = 9.630 \text{ kWh/kg de } D_2O$$

Suponiendo un 15% anual de costo del capital y $U\$S 0,005/kWh$, se obtiene:

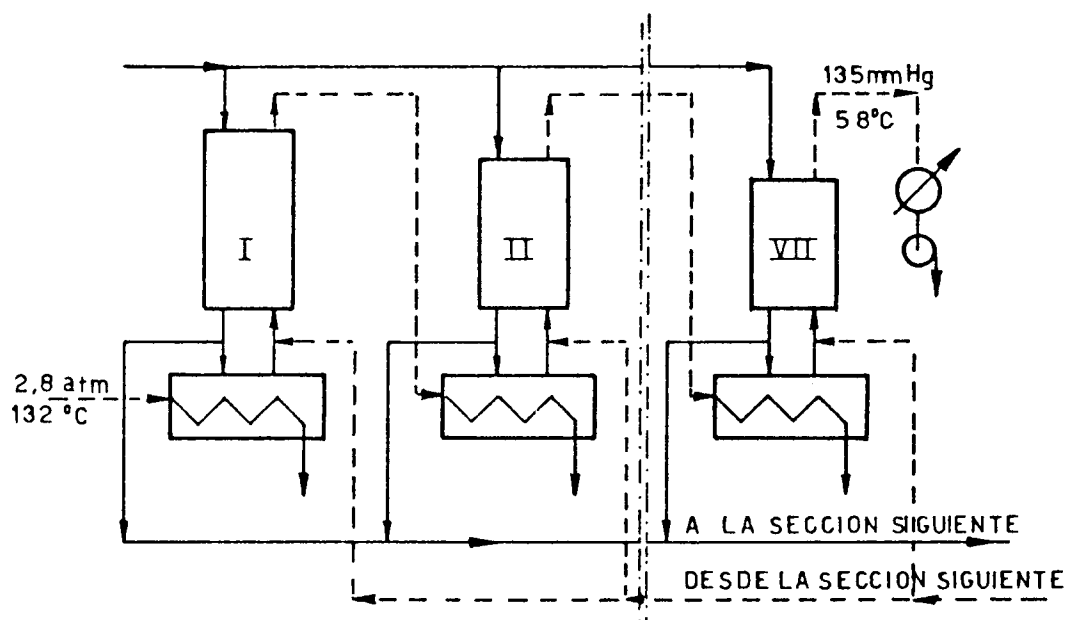
U\$S	23,30	Incidencia del costo de la columna
U\$S	48,10	Incidencia del costo de la energía
U\$S	71,40	Por kg de D_2O

A estas cifras deben agregarse otros costos (intercambiadores de calor, bombas, etc.). El costo total resultaba sensiblemente superior al precio de venta fijado en esa época por los EE.UU. en U\$S 86/kg de D_2O .

Un estudio reciente tiende a revalorizar la destilación del agua como proceso primario (6).

Las mejoras previstas consisten en rellenos "Polpack" de elevada eficiencia y un esquema de utilización de vapor múltiple efecto en una serie de columnas en paralelo. Como se ve en la figura 54, cada una de ellas recibe el calor de condensación del vapor saliente de la columna que tiene al lado.

FIG. Nº 54: ESQUEMA DE UTILIZACION DE VAPOR A MULTIPLE EFECTO



Como en un evaporador de múltiple efecto, en una planta de destilación que utilice el mismo principio, el consumo de calor por unidad de producto es, en forma aproximada, inversamente proporcional al número de unidades de destilación, ésta es la razón del aumento en el número de unidades de la instalación. El vapor absorbido por el proceso correspondería a un consumo de 37.500 kWh térmicos por kg de D_2O .

En la tabla 15 se hace una comparación aproximada entre los distintos rellenos: polpack, spraypack y láminas paralelas. Como índices de comparación se dan los valores aproximados del volumen de torre requerido para producir la misma cantidad de agua pesada en el mismo tiempo, el consumo relativo de energía para vencer la resistencia del flujo en contra corriente vapor-líquido y el tiempo relativo requerido para alcanzar el estado estacionario.

-TABLA 15-

COMPARACION DE POLPACK CON ALGUNOS OTROS RELLENOS DE COLUMNA

RELLENO	ALTURA DE PLATO TEORICO m	VELOCIDAD m/seg	RETENCION DE LIQUIDO %	VOLUMEN RELATIVO DE TORRE	DEMANDA RELATIVA DE ENERGIA	TIEMPO RELATIVO PARA ALCANZAR EL REGIMEN
POLPACK 5/45	0,25	2,8	7,5	1,0	1,0	1,0
SPRAYPACK 37	0,60	2,0	5,5	3,3	13,3	2,5
HOJAS PARALELAS d=10mm	0,80	2,3	5,0	3,9	1,1	4,0

Los índices disponibles y algunas características cualitativas atribuibles a la planta de destilación de múltiple efecto se comparan, en la tabla 16, con los de la planta del proyecto Manhattann, el proceso GS (basado principalmente en los datos de la planta de Savannah River) y una unidad de destilación de hidrógeno (planta soviética).

TABLA 16

COMPARACION DE OPERACIONES BASICAS, INDICES DE INVERSION Y CARACTERISTICAS
INHERENTES DE 3 METODOS PARA PRODUCCION DE D₂O

Método	Destilación por múltiple efecto	Destilación en proyecto Manhattan	Intercambio H ₂ S/H ₂ O	Destilación de H ₂
1.Demanda Energética. a) Vapor para calentamiento t/kg D ₂ O b) Potencia eléctrica kWh/kg D ₂ O	68 a 2,8 atm 100	320 a 10,5atm No disponible	6 a 20 atm 700	No disponible 5000-5500
2.Volumen de torre en m ³ /kg D ₂ O año	0,14	1,11	0,06	No disponible probablemente un valor pequeño
3. Area de intercambiador de calor en m ² /kg D ₂ O año	2,1	No disponible	1,1	
4.Tiempo necesario para alcanzar el funcionamiento normal	17	90		
5.Materiales de Construcción	Acero al carbono	Acero al carbono	Acero inoxidable	Muchos materiales distintos para varios propósitos
6.Corrosión	no es un problema	no es un problema	un gran problema	Un problema en los materiales es la resistencia al stress a muy bajas temperaturas
7.Complejidad	no compleja	no compleja	compleja	muy compleja
8.Partes móviles	muy pequeñas	pequeñas	grandes	muy grandes
9.Toxicidad	no es un problema	no es un problema	muy grande	no es un problema
10.Dirección	simple	simple	compleja	muy compleja
11.Seguridad operacional	fuera de peligro	fuera de peligro	riesgoso	riesgoso

El análisis de estos puntos condujo a las siguientes conclusiones:

- 1) El método propuesto de destilación por múltiple efecto podría evidentemente mejorar la economía del proceso de destilación de agua natural.
- 2) Los resultados obtenidos sugieren que puede ser de interés la revisión de algunos viejos proyectos sobre el uso de vapor geotermal (7).
- 3) Parece razonable la suposición que en circunstancias locales definidas, y gracias a la simplicidad del método y de instalación, una planta de destilación por múltiple efecto, pueda, en las actuales circunstancias ser económicamente comparable con otros métodos.
- 4) Se deben continuar los estudios posteriores de ingeniería por detalle sobre el método.

Baertschi y Kund (8) describieron algunos experimentos que realizaron con una columna de diseño propio de alta eficiencia. La columna de Kund consiste en un gran número de tubos delgados paralelos de fraccionamientos con un complicado dispositivo para distribuir la alimentación en las columnas individuales. La figura 55 ilustra el diseño y operación de la columna.

El agua de alimentación se evapora continuamente en la caldera (1) y el vapor se distribuye por medio de capilares sobrecalentados (2) en varios tubos de fraccionamiento. El agua en la parte superior (3) se distribuye igualmente mediante capilares como reflujo en los tubos de fraccionamiento; (5) es un manostato diferencial para mantener las relaciones de presiones adecuadas.

La parte inferior de los tubos de fraccionamiento es sobrecalentada por medio de vapor que entra en la cámara de calentamiento (6) proveniente del generador de vapor (7). Puesto que la destilación se lleva a cabo a presión reducida y mantenida por medio de manostato (13), toda el agua que fluye hacia abajo es completamente evaporada a lo largo de las paredes internas de los tubos de fraccionamiento en la región (6), mientras la cantidad correspondiente del vapor calefactor se condensa en la superficie externa de los tubos. Los extremos inferiores de los tubos están casi cerrados por capilares sobrecalentados, a través de los cuales, la pequeña cantidad de agua pesada enriquecida al estado de vapor, es introducida en la cámara común (8), y a través de la válvula de control de flujo (9) se condensa en el recipiente de almacenaje (10).

El vapor que asciende en los tubos de fraccionamiento sale de los mismos por sus extremos superiores abiertos en (4) y se condensa completamente en (11). El condensado, agotado en (12), se bombea al interior del recipiente (3) de donde una cierta cantidad de alimentación abandona la columna por un escape controlado barométricamente, (14).

Se ha sugerido, para reducir los costos de capital que ocasionan la utilización de una torre de fraccionamiento, reemplazar el condensador en una planta de potencia, como por ejemplo un reactor nuclear de 1.000 MWe proporcionaría alrededor de 2.600 MWt como vapor de escape a baja presión (0,17 a 0,24 atm). Esta energía térmica sería suficiente para una planta de 200 t/a de D₂O por destilación de agua.

La figura 56 muestra dos esquemas de utilización de esta energía térmica para producir D₂O.

En el caso de alimentación directa (A) el vapor de escape proveniente de la turbina se envía a una gran torre con relleno. El vapor la atraviesa hacia arriba en contracorriente a la alimentación (agua destilada). El condensado en el fondo de la columna estará enriquecido en deuterio. Una porción se saca como producto y el resto se devuelve al sistema. El vapor agotado en la parte superior de la torre se condensa en una columna barométrica y se desecha, (a menos que pueda ser usado para otros fines).

En el esquema de calentamiento indirecto (B) el vapor de escape forma parte de un ciclo pasando a través de la columna en un serpentín o serie de tubos. La alimentación (agua tratada) se calienta, vaporiza, y fracciona en la columna.

En cualquiera de las dos variantes, la columna con relleno y el condensador barométrico reemplazan al condensador usual de descarga. La primera variante es más eficiente, con un diseño de torre más simple, pero requiere alimentación más costosa.

Debería hacerse un detallado estudio económico actualizado del proceso de destilación de agua, para poder determinar cuando, la tecnología más reciente y la utilización de vapor de bajo costo harán a este

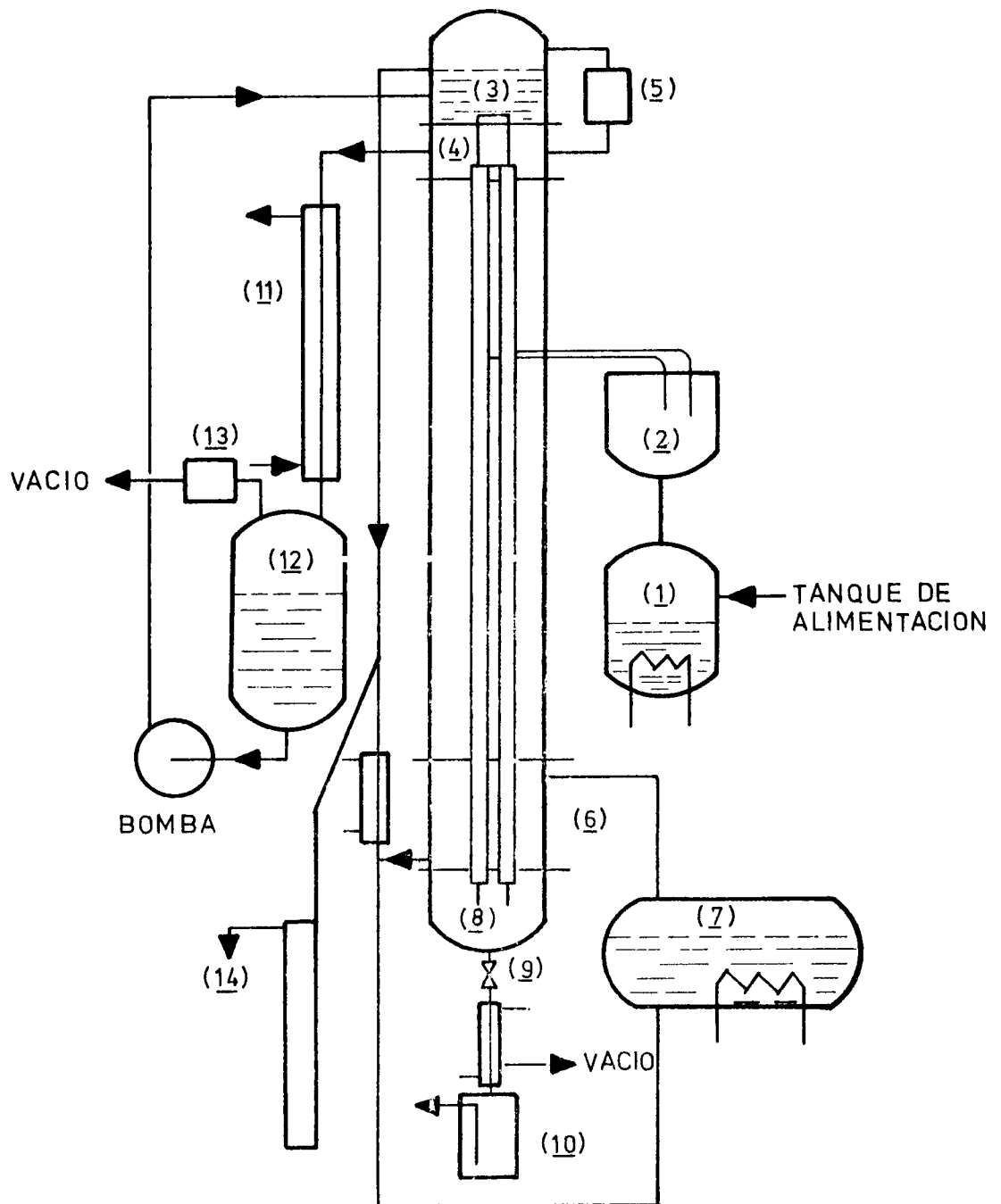


FIG. N° 55 PLANTA PILOTO USADA POR BAERTSCHI Y KHUN PARA LA CONCENTRACION DE OXIDO DE DEUTERIO POR DESTILACION FRACCIONADA DE AGUA.

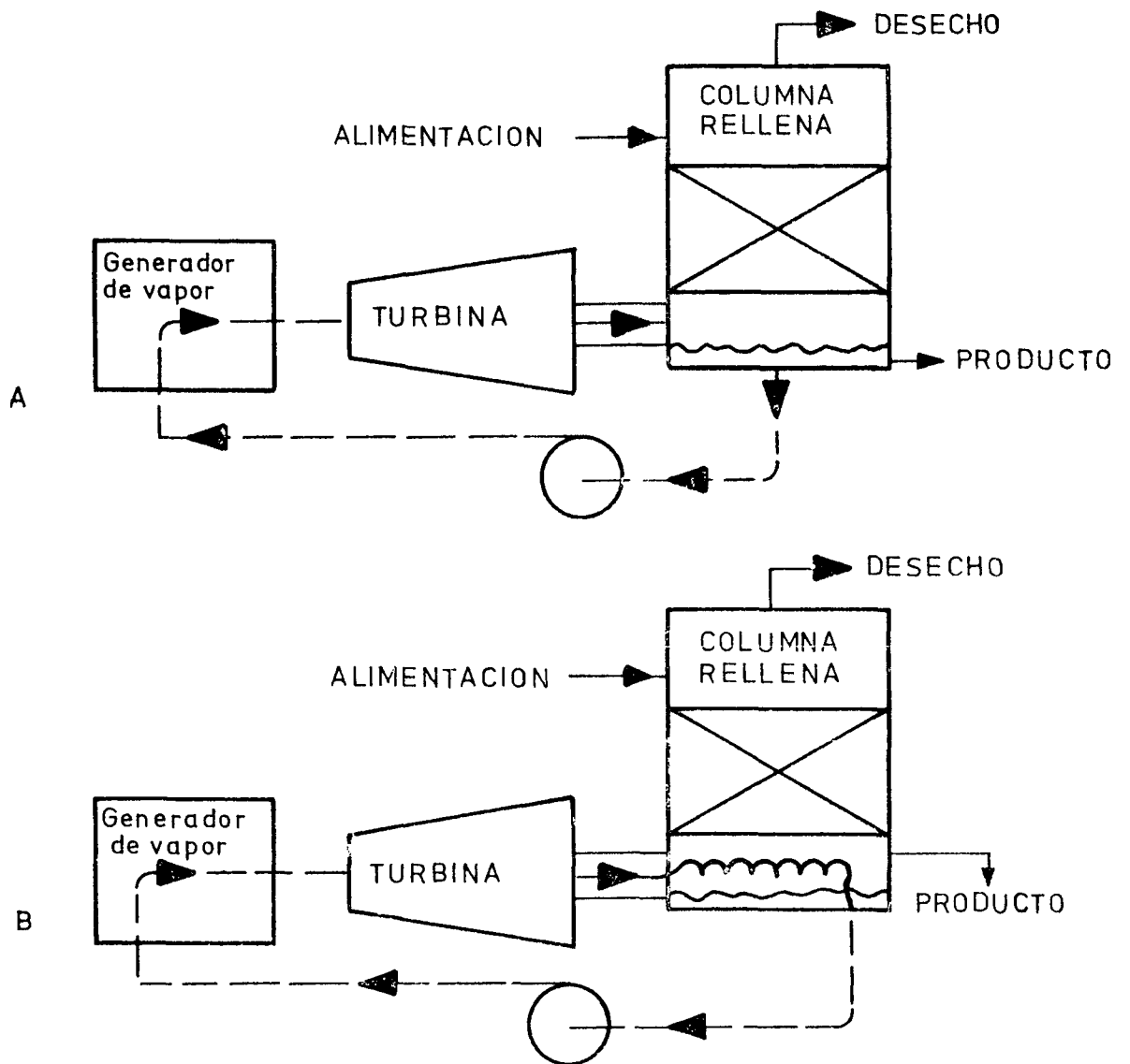


FIG.Nº56: ESQUEMAS ALTERNATIVOS PARA PRODUCIR D_2O POR DESTILACION DE AGUA CON EL CALOR DE DESECHO DE UNA CENTRAL DE ENERGIA

A: CON ALIMENTACION DIRECTA DE ESCAPE DE TURBINA

B: CON ALIMENTACION INDIRECTA DE ESCAPE DE TURBINA

proceso competitivo.

5.3.3. DESTILACION DE AGUA PARA TRATAMIENTO DE AGUA PRE-ENRIQUECIDA

Una columna de destilación para este fin debe tener una retención de líquido lo más baja posible, puesto que, el D_2O es extremadamente cara comparada con otros materiales.

En consecuencia, las características de una instalación de este tipo deberán ser:

- 1) Infimas pérdidas de carga.
- 2) Gran número de platos teóricos por metro.
- 3) Pequeña retención de líquido.

En colaboración con el Profesor Kuhn, la firma Sulzer Brothers Ltd. ha conseguido adaptar a escala industrial, una columna con relleno de tela mecánica ordenado que cumple con estas condiciones (9).

Inicialmente, se empleaban columnas con anillos Dixon (anillos Raschig pequeños de tela mecánica), mientras que desde 1966 se están usando columnas con relleno Sulzer.

Este tipo de columnas tiene tres aplicaciones diferentes:

- a) Enriquecimiento final en instalaciones de producción de D_2O .
- b) Reconcentración de D_2O diluída, de las centrales nucleares.
- c) Extracción del H_2O contenida en el D_2O de las centrales nucleares.

Debido a que en el presente estudio se trata plantas de producción, sólo se considerará el caso a).

5.3.3.1. Enriquecimiento final

Para el enriquecimiento primario en gran escala se usan principalmente los procesos de intercambio H_2O/H_2S y H_2/NH_3 . Con ellos se puede enriquecer el D_2O hasta una concentración de 3 a 30% en moles. Como este enriquecimiento influye en un gran porcentaje del costo total, en la elección del procedimiento para el enriquecimiento final, deben tenerse en cuenta la simplicidad, estabilidad, flexibilidad y seguridad, parti-

cularmente con respecto a las pérdidas por fugas, que los costos mínimos por sí mismos.

La destilación del sistema H_2O/D_2O satisface estas cuatro condiciones ya que se trata de un proceso conocido y suficientemente probado que se realiza a temperaturas moderadas (50 a 100°C) y presiones que varían entre 100 y 760 mm Hg.

La capacidad de las instalaciones industriales destinadas a la producción de agua pesada varían, en la mayoría de los casos, entre 50 y 400 t de D_2O por año, lo que implica columnas de respetables dimensiones. Para que el volumen de la columna y su altura puedan ser mantenidos lo más pequeño posible, se les diseña frecuentemente en forma de cascada en dos etapas.

La planta de Savannah River usa la destilación de agua para el enriquecimiento final partiendo de soluciones con el 15% de D_2O . Como las columnas de destilación operan al vacío, se evitan pérdidas de agua pesada. El costo del enriquecimiento final representa solo 3-6% del costo total (10).

El tren de destilación de Savannah River contiene seis torres de 24,4 m de altura cada una que contienen 70 platos. Actualmente, se prefieren para el enriquecimiento final las columnas "Kuhn" diseñadas por la Sulzer. En la tabla 17 se muestra una comparación de la performance de las columnas Sulzer y las de platos perforados de Savannah River (9). Como ambas columnas son muy distintas, la comparación se lleva a cabo por conversión de los datos en una magnitud conveniente de referencia.

La comparación demuestra que la columna de Kuhn es muy superior en cuanto se refiere al número de platos teóricos a la retención de líquido en la columna (hold-up) y a la caída de presión, mientras que su capacidad específica de carga es, en cambio, algo mejor.

TABLA 17
COMPARACION DE LA COLUMNA DE KUHN CON UNA EXISTENTE EN SAVANNAH RIVER

	Columna de Savannah River	Columna Sulzer
Presión en la cabeza de la columna	100 mm Hg	100 mm Hg
Carga específica (boilup) $\frac{\text{g}}{\text{cm}^2/\text{h}}$	120	100
Número de platos teóricos por metro	3	50
Caída de presión por plato	2,8 mm Hg	0,4 mm Hg
Retención por cm^2 y por plato	4,8 cm^3	0,34 cm^3
Peso por cm^2	24,2 g/cm^2	11,2 g/cm^2

5.3.3.1.1. Columna de destilación en la planta de Port Hawkesbury Canadá (11)

En dicha planta se enriquece el agua natural mediante el procedimiento de intercambio $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{S}$ hasta 30% en moles de D_2O .

Luego de una purificación de esta solución, se efectúa el enriquecimiento final de 30 a 99,75% en moles. La columna ha sido diseñada para una producción anual de 381 toneladas.

La instalación comprende dos columnas conectadas en cascada pero sin condensador intermedio, un esquema se muestra en la figura 57

El fluído de alimentación se bombea desde un gran depósito de almacenamiento a uno de los tanques de alimentación y, tras haber sido evaporado y condensado para su purificación, llega en forma líquida a la primera columna. Una parte del reflujo líquido de esta columna, se bombea a la cabeza de la segunda columna, mientras que el resto se evapora en el hervidor y fluye por la primera columna hacia el condensador de cabeza de ésta, donde se condensa. Parte del condensado se extrae de la cabeza con un contenido de 25% en moles de D_2O y es de-

vuelto a la planta de H_2S . El resto retorna hacia abajo y se evapora en el fondo de la segunda columna, desde donde se extrae con un contenido de 99,75% de D_2O en moles. El vapor fluye hacia la cabeza de la segunda columna y de allí, aún en forma de vapor, vuelve al pie de la primera columna.

La misma tiene un diámetro de 1,5 m, está equipada con relleno Sulzer del tipo c y está dividida en siete secciones; en cada una de ellas se encuentra un colector y un distribuidor del reflujo para asegurar la distribución uniforme de este líquido sobre toda la sección transversal. La altura total es de 28 m.

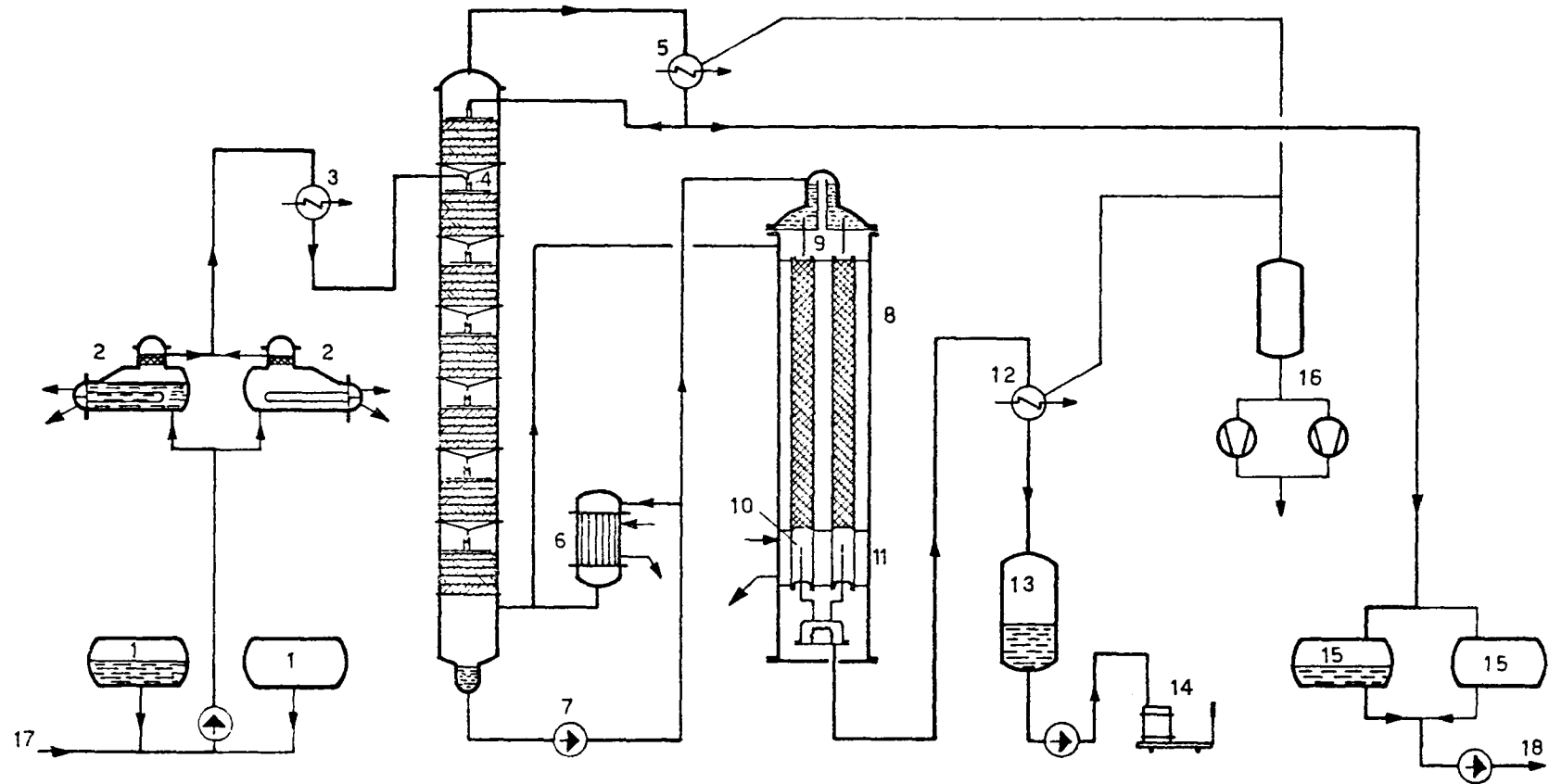
La 2° columna se compone de un haz de 164 tubos conectados en paralelo que están rellenos con anillos Dixon activados. Tubos de dosificación calibrados distribuyen el reflujo uniformemente. Los tubos individuales que se extienden hasta el fondo actúan como evaporadores de fondo. El producto de cola se extrae igualmente en forma de vapor, mediante tubos de dosificación calibrados, desde el fondo de los tubos individuales.

Hoy día, en una instalación de este tipo se construiría la 2° columna como la 1°, es decir, reemplazando los anillos Dixon por los rellenos Sulzer pues cuando se fabricó esta instalación no se habían finalizado los ensayos con rellenos Sulzer de gran diámetro.

Al construir la columna y sus accesorios se prestó gran atención a la protección contra fugas para garantizar la magnitud de pérdida de D_2O . Los intercambiadores de calor fueron, sometidos también a rigurosas pruebas de estanqueidad con el fin de localizar los puntos por donde el agua de refrigeración o el vapor podrían llegar a mezclarse con el agua pesada. Como toda la instalación está al vacío es prácticamente imposible que el agua pesada salga al ambiente.

El control de la instalación se efectúa en forma completamente automática. Sólo se necesita personal de servicio para el arranque y parada de la instalación, la carga y descarga de los depósitos y el llenado de los tambores de D_2O .

FIG. Nº 57. ESQUEMA DE UNA INSTALACION PARA EL ENRIQUECIMIENTO FINAL DE D_2O



- 1 Depósito de alimentación
- 2 Evaporador de alimentación
- 3 Condensador de alimentación
- 4 Primera columna de rectificación
- 5 Condensador de cabeza de columna

- 6 Hervidor
- 7 Bomba de circulación
- 8 Segunda columna de rectificación
- 9 Tubos de dosificación del reflujo
- 10 Tubos de dosificación de la extracción

- 11 Camisa de calefacción
- 12 Condensador de extracción
- 13 Depósito del producto final
- 14 Estación de trasiego
- 15 Depósito del producto de cabeza

- 16 Grupo de bombas de vacío
- 17 Alimentación de la instalación de H_2S
- 18 Producto de cabeza de retorno a la instalación de H_2S

Los valores de régimen más importantes como: temperaturas, presiones, niveles y contenidos de D_2O , se controlan a intervalos regulares mediante una computadora electrónica. Si se sobrepasan los valores límites prefijados, una alarma avisa al personal de servicio y, según la urgencia, se realizan ciertas funciones automáticamente para restablecer el estado de seguridad operacional en la planta. Como la extracción del producto final se regula automáticamente con un espectrofotómetro de infrarrojo (mide la concentración de D_2O), queda asegurado un contenido constante de D_2O en el producto final, aún cuando haya una cierta fluctuación en el contenido de D_2O en el fluido de alimentación. En caso de importantes modificaciones en las condiciones de operación, la computadora electrónica calcula las nuevas condiciones en base a una columna modelo.

Una interrupción de la operación ocasiona pérdidas en la producción por ejemplo una detención de 15 minutos representa una pérdida equivalente a 6-8 horas de funcionamiento normal. Por eso al diseñar los equipos se tuvo muy en cuenta su seguridad de funcionamiento, particularmente de las instalaciones de mando y de regulación. Los dispositivos más importantes (bombas, sistemas de medición de D_2O , etc.) existen por duplicado y una gran parte del circuito de regulación puede ser reemplazado, en caso de emergencia, por un control manual. Se deben evitar fallas en el suministro de servicios (vapor, energía eléctrica, aire comprimido) puesto que conducen también a una interrupción con las consecuencias ya enunciadas.

La importante relación que existe entre la pérdida de producción y el tiempo de interrupción, se debe a la mezcla del líquido retenido en la columna, ya que se acumula en el fondo. Esta es la principal razón de pérdidas de producción.

Esta instalación para el enriquecimiento final de D_2O está en funcionamiento desde fines de 1970. Merece destacarse el hecho que durante la puesta en marcha de la instalación de H_2S , cuando el contenido de alimentación era de sólo 4 a 15% en moles en lugar del 30%, se obtuvo y hasta se excedió la concentración deseada de 99,75% de D_2O en el producto final.

5.3.4. BIBLIOGRAFIA

- 1) L. Merlivat, R. Botter y G. Nief, Isotopic Fractionation During the Distillation of Water, J. Chim. Phys. 60, 56, 1963.
- 2) M. Benedict y T.H. Pigford, Survey of heavy water processes, Proc. 1st Int. Conf. on the PUAE, Geneva, 1955.
- 3) Murphy, Production of Heavy Water, Mc Graw Hill, 1955, Nueva York.
- 4) Mc Williams, H. Pratt, F. Dell y D. Jones, Spraypak: A New Industrial Distillations and Absorption Tower Packing, Trans. Inst. Chem. Engrs. 34, 17, 1956.
- 5) S. Villani, Produzione dell'acqua pesante, Parte 1a. Energía Nuclear, 21 (2), 84, 1974.
- 6) A. Seleck: Natural Water Distillations Plant: A New Technical Approach, Atti. Simposio Torino, 1970, p. 229, C.N.E.N., Roma, 1971.
- 7) W. Scott, New Zealand Looks Again A Geothermal Energy Sources, Energy International 11, (7), 27, 1974.
- 8) P. Baertschi y W. Kund, Final Concentration of Heavy Water by Rectification, Proc. 1st Int. Conf. on the PUAE, Ginebra 1954, 8, 411-413 Naciones Unidas, Nueva York, 1955.
- 9) M. Huber, Columnas de rectificación Sulzer Technical Review 42 (2), 25-34, 1960.
- 10) Bebbington W. y Thayer V., Production Heavy Water, Chem. Eng. Prog. 55 (9), 70-78, 1959.
- 11) R. Zmasek, Sulzer Rectifying Plants for Enriching Heavy Water, Reprint from the Sulzer Technical Review, Special Number "Nuclex 72".

II. 5.4. DESTILACION DE NH_3

5.4.1 DESTILACION DE AMONIACO

La destilación de amoníaco presenta ciertas ventajas con respecto a la del agua a saber:

- a) El calor latente molar del amoníaco es un 40% del correspondiente agua, por lo que las cargas en la caldera y condensador son considerablemente menores.
- b) A presiones de 1 atm. y superiores, el factor de separación es mayor que el del agua. Para aumentar la densidad del vapor y reducir los tamaños de torre es conveniente el funcionamiento a varias atmósferas de presión.
- c) El amoníaco posee un 50% más de hidrógeno que el agua. Las velocidades de flujo de vapor se reducen consecuentemente.

Drews (1) y Gami y col. (2) estudiaron la economía de la destilación de amoníaco. Drews consideró dos tipos de plantas: una instalación parásita que opere conjuntamente con una de amoníaco, o una planta que contara con una etapa de reposición de deuterio en la alimentación, a través de la reacción de intercambio $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$. Los requerimientos de energía para una planta parásita fueron estimados en 3.400 Kw/h por kg de agua pesada.

La Tabla 18 muestra los resultados de los estudios de costos realizados. Aún, en los casos más optimistas, la producción de amoníaco no es competitiva. Barr y Drews (3) determinaron que la destilación de amoníaco únicamente sería de interés, si el factor de separación no estuviera dado por la raíz cúbica de la relación de presión del vapor de las especies isotópicas puras, (NH_3 y ND_3) según lo establecieron en su trabajo. Los resultados posteriores indicaron que esta suposición era correcta (Petersen and Benedict (4), Benedict (5)). Sin embargo, es interesante realizar la destilación de amoníaco como operación final por las mismas razones que lo es la destilación de agua en el proceso GS.

La destilación de amoníaco se empleó para producir ND_3 con una concentración del 99,75% a partir de alimentación al 1-2%, que provenía de la planta de intercambio NH_3/H_2 de Mazingarbe (Francia) (Le Chatelier) (6).

TABLA 18

RUBROS	DREWS (1955)			Gami y col. (195)
	Etapas de reposición de deuterio en la alimentación	Planta Parásita	Planta parásita. Cálculo optimista	Planta parásita 9t/a
Inversión en u\$s/kg. de D ₂ O anuales	400	320	275	337
Costo de producción u\$s/kg. de D ₂ O	138	90	66	81

5.4.2 BIBLIOGRAFIA

- 1) Drews, W.P. (1955)- Deuterium Separation Study, Progress Report N°2 NYO-6085 (Rev).
- 2) Gami, D.C., Gupta, D., Prasad, N.B. and Sharma, K.C. (1958)- Production of Heavy Water in India, Proc. 2nd Int. Conf., on Peaceful Uses of Atomic Energy, 4 :534-39.
- 3) Barr, F.T. and Drews, W.P. (1960)- The Future of Cheap Heavy Water, Chem. Eng, Progr. 56, (3): 49-56.
- 4) Petersen and Benedict (1963)- Deuterium Enrichment in the Distillation of Ammonia. Nucl. Sci. and Eng. 15: 90-97.
- 5) Benedict, M. (1965)-Deuterium Separation by Ammonia Distillation and Hydrogen-Water Exchange MIT-2249-2.
- 6) Le Chatelier, J. (1968)- Heavy Water Plants Based on the $\text{NH}_3\text{-H}_2$ Process. Bull, Inf. Sci. Tech. (Paris) N°123: 21-26 (Translation: AAEC Report Lib/ Trans 167).

II.6. ELECTROLYSIS

II.6. DESTILACION

6.1. INTRODUCCION

6.2. FUNDAMENTOS DEL PROCESO

6.3. ELECTROLISIS EN LA PRODUCCION DE D_2O

6.3.1. Generalidades

6.3.2. Descripción de plantas

6.3.2.1. Planta de Rjukan

6.3.2.2. Planta de Trail y Morgantown

6.3.2.3. Planta en Chalk River

6.3.2.4. Planta en Nangal

6.3.2.5. Proceso E, Planta de Dana y Savannah River

6.3.3. Factores de seguridad

6.4. DESARROLLOS PARA MEJORAR EL METODO

6.5. CONCLUSIONES

6.6. BIBLIOGRAFIA

6.1. INTRODUCCION

La electrólisis fue uno de los primeros métodos utilizados para obtención de D_2O , empezando por la preparación de G.N.Lewis en la Universidad de California en 1934, poco después de la primera separación por destilación de hidrógeno hecha por Urey en 1931.

Su elección se basó en el alto coeficiente de separación -5/20- y en la existencia de instalaciones grandes de electrólisis en lugares de bajo costo de energía eléctrica.

La demanda de D_2O en esa época justificaba su producción en pequeña escala, generalmente como subproducto de la obtención de H_2 y O_2 electrolíticos, estando, hasta 1943, toda la producción mundial basada en la electrólisis.

Así, se instalaron las plantas de Trail B.C., en Canadá, Morgantown W.Va (MOW) en EE.UU. y Rjukan en Noruega.

Después de 1940 aumentó el interés por el agua pesada, y se pusieron en marcha trabajos de investigación y desarrollo, de los que surgieron otros métodos de obtención, pero igualmente, y en especial en un principio, se siguió aplicando el proceso electrolítico (a veces en combinación con destilación o intercambio químico).

Las plantas en EE.UU fueron posteriormente cerradas, aunque parte de sus instalaciones de electrólisis fueron transferidas a etapas de concentración final de las plantas GS de Dana y Savannah River. En fecha posterior se instalaron plantas en Nangal, India, y en Chalk River, Canadá.

Además de la electrólisis de agua (o de soluciones acuosas diluídas) a que nos hemos referido, también se ha sugerido la electrólisis de amoníaco o de sales amoniacaies, indicándose excelentes factores de separación -15/20- lo que podría constituir un método de pre-enriquecimiento para la alimentación de métodos basados en NH_3 (NH_3/H_2 o destilación de NH_3). Sin embargo, no se han realizado desarrollos posteriores.

El coeficiente de separación de esta última reacción tiene valores cercanos a 4, de manera que algunos de los otros procesos son también de importancia fundamental, como lo demuestra la comparación entre coeficientes obtenidos con distintos electrodos. (Ver Tabla 19)

TABLA 19

COEFICIENTES DE SEPARACION PARA DISTINTOS ELECTRODOS

ELECTRODO	Pt	Ni	Fe
α (20°C)	5,3	7	10

Teniendo en cuenta la alta movilidad iónica de los iones hidrógeno, se asigna escasa importancia al proceso 1 de migración en el electrolito, habiéndose comprobado una concentración normal en las cercanías del electrodo.

La transferencia de electrodos del cátodo a los iones hidrógeno (proceso 2) se efectúa en función de una barrera de energía o sobretensión que es distinta para H^+ y D^+ . Igualmente hay diferencias en las energías de activación de los procesos de adsorción (3) y recombinación molecular de ambos isótopos (4).

El alto valor de α se debe probablemente a la contribución de los procesos 2,3 y 4, sumados al valor ya mencionado de α del proceso 5.

El valor de α varía con la temperatura, aun cuando ello depende en parte del material del cátodo. En general, α aumenta al bajar la temperatura (cátodos de Pt, Ni, Fe), aunque para cátodos de aleaciones de Sn/Fe se observa que la $d\alpha/dt$ es positiva debajo de 39% de Sn y se hace negativa para valores altos de Sn.

La importancia de este método para la producción en gran escala ha sido ampliamente superada por los métodos de intercambio químico, pero se sigue investigando el proceso con la intención de reducir la incidencia de su alto consumo energético.

6.2. FUNDAMENTOS DEL PROCESO

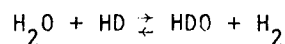
El proceso consiste en la descomposición por pasaje de corriente eléctrica de soluciones conductoras que contienen H_2O y D_2O , produciéndose O_2 y una mezcla de H_2 y D_2 cuya concentración isotópica es distinta a la de la solución acuosa original. Como la velocidad de descomposición electrolítica del H_2O es mayor que la del D_2O , la solución remanente se enriquece en D_2O y las últimas porciones de gas producido son más ricas en D_2 que las primeras.

Como en los demás procesos de separación isotópica, se puede definir un coeficiente de separación α , como la relación entre el contenido isotópico en la fase líquida y en la fase gas.

Se alcanzan altos valores de α , entre 5 y 30, según las condiciones de operación, (temperatura, concentración, parámetros eléctricos) y la constitución o diseño de electrodos, electrolito, celda, etc.

La separación isotópica se debe a diferencias de velocidad de varios procesos que tienen lugar durante la electrólisis:

- 1.- Transporte de iones en el electrolito
- 2.- Neutralización eléctrica de iones hidrógeno secos o solvatados
- 3.- Adsorción de átomos de hidrógeno sobre el cátodo
- 4.- Formación de hidrógeno molecular a partir de átomos y su liberación en forma de gas
- 5.- Intercambio entre átomos y moléculas de hidrógeno con la gase acuosa sobre la superficie del electrodo, catalizada o no por el mismo, o sea:



Cuando se usa cátodo de níquel se debe proveer un enfriamiento adecuado, ya que el proceso genera calor.

La corriente necesaria para que la electrólisis tenga lugar depende de:

- 1.- Potencial de descomposición del agua.
- 2.- Sobretensión de los gases y polarización de las superficies de los electrodos.
- 3.- Resistencia del electrolito.
- 4.- Resistencia de las líneas de conducción y conexiones.

En base a ello, el voltaje requerido por celda es de 2,5 a 3,5 voltios. Un exceso de voltaje se traduce en mayor evolución de calor, mayor evaporación de agua y menor coeficiente de α .

La relación entre concentraciones isotópicas, volúmenes de cada fase y coeficiente de intercambio α está dada por la fórmula de Rayleigh:

$$\frac{[H_o]}{[H]} \left(\frac{[D]}{[D_o]} \right)^\alpha = \left(\frac{V_o}{V} \right)^{\alpha-1}$$

donde V, [H] y [D] representan respectivamente volumen de solución, concentración molar de H y D en cada instante, y el subíndice o corresponde a condiciones iniciales.

Con esta fórmula o bien con su representación gráfica para determinados valores de α (ver Figura 58), se puede deducir la concentración isotópica a obtener, después de electrolizar cierta porción de un volumen inicial de electrolito.

Así por ejemplo, partiendo de agua con 140 ppm de deuterio y con un $\alpha=10$, se debe reducir el volumen a 1/1500 del volumen inicial, para alcanzar una concentración de 10% de D_2O .

Se puede ver que los volúmenes y el número de etapas de una cascada no son muy grandes, dado el alto valor de α

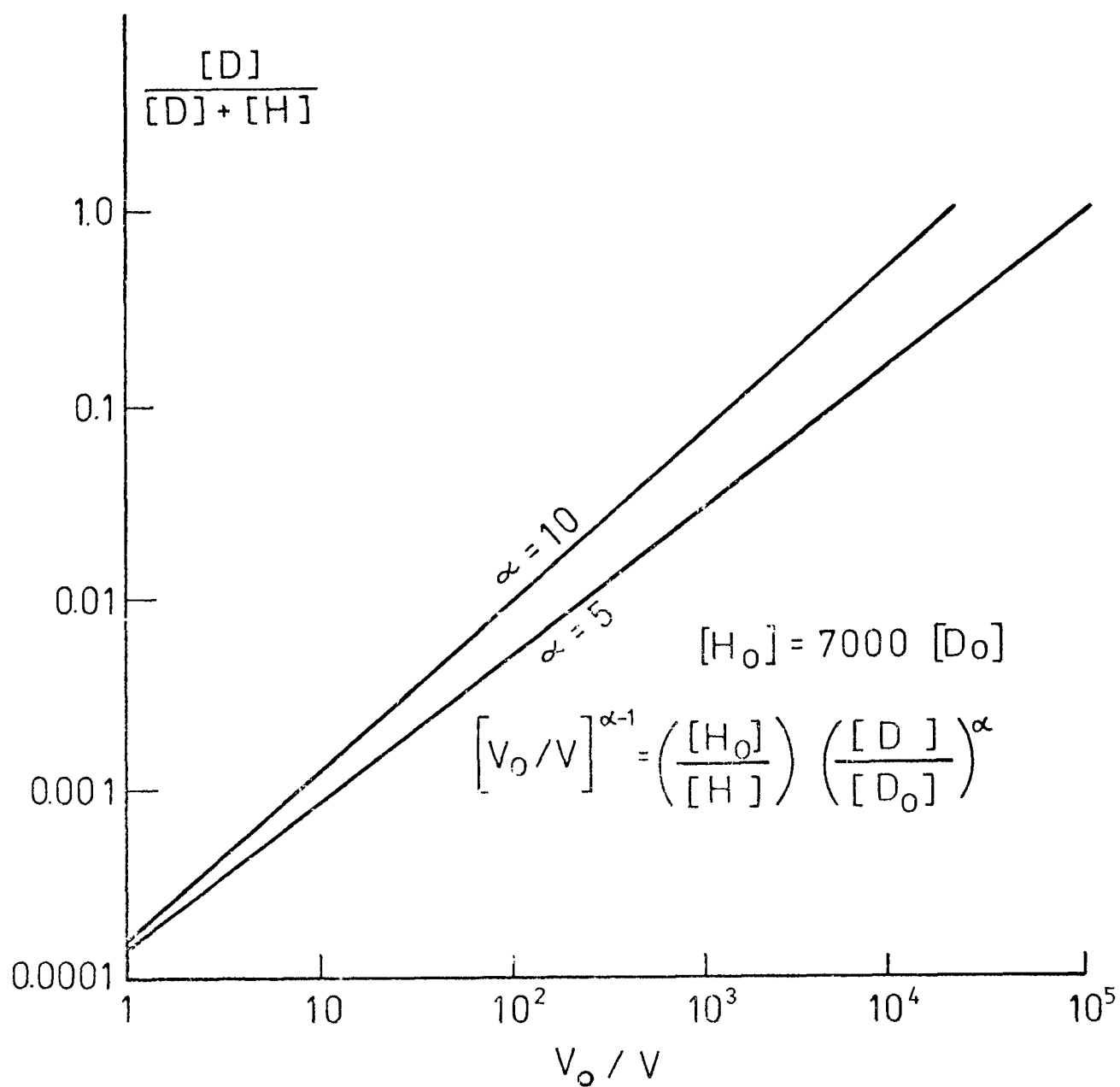


FIG. N° 58 Representación de la fórmula de Rayleigh.

6.3. ELECTROLISIS EN LA PRODUCCION DE D_2O

6.3.1. Generalidades

El proceso de electrólisis puede llevarse a cabo reduciendo el volumen de electrolito contenido en las celdas hasta que se enriquezca lo suficiente en deuterio. Esto tiene el inconveniente de que el proceso es discontinuo, y que el hidrógeno que se desprende después de un cierto tiempo de trabajo está también bastante enriquecido y no es conveniente desecharlo.

Resulta necesario, por lo tanto, quemar el hidrógeno desprendido y volver a introducir en la celda de electrólisis el agua formada. Se puede así hacer funcionar un sistema de manera que el nivel de electrolito permanezca constante. Las plantas diseñadas para realizar la etapa de concentración final son de este tipo.

En las plantas diseñadas para utilizar como alimentación agua natural, la circulación de electrolito se hace en cascada, de manera que la entrada y salida de líquido es continua.

Para evitar variaciones de concentración de ONHa ó OHK en los baños de electrólisis, se puede utilizar para la transferencia de líquido el vapor de agua que acompaña a los gases desprendidos, ya que la temperatura de las celdas alcanza a 60-80°C y a esa temperatura la cantidad de vapor de agua desprendido es bastante grande.

Teniendo en cuenta que parte del volumen del electrolito se retira continuamente, por ejemplo para alimentar una etapa posterior de concentración o como producto final, la concentración en deuterio de la fracción retirada $[D]$ es:

$$[D] = \frac{[D_o] \alpha}{1 + \phi (\alpha - 1)}$$

donde $[D_o]$ es la concentración de la solución original, α es el coeficiente de intercambio y ϕ es la relación entre volumen que sale y volumen que entra en la celda.

El rendimiento en deuterio del electrolizador ρ , o sea la relación entre la cantidad de deuterio que sale y la cantidad que entra es:

$$\rho = \frac{\alpha \cdot \phi}{1 + \phi (\alpha - 1)}$$

Con estas ecuaciones se puede calcular el número de etapas necesarias para obtener un cierto enriquecimiento si se conoce α y ϕ .

En general se procura que ϕ sea el máximo que permita la cantidad de vapor de agua arrastrado por el hidrógeno desprendido.

Para tener la máxima eficiencia, el diseño de las celdas se hace de manera de optimizar los siguientes factores:

- a) Uniformidad de composición de electrolito.
- b) Enfriamiento del cátodo.
- c) Selección del material de electrodos.
- d) Limpieza de la superficie de electrodos.
- e) Prevención de pérdidas de líquido y gas.

Otras condiciones necesarias son las siguientes:

- Máxima seguridad de operación respecto de accidentes eléctricos, químicos y explosiones.
- Posibilidad de recibir variaciones de alimentación.
- Óptimo balance económico.

6.3.2. Descripción de plantas

6.3.2.1. Planta de Rjukan. Noruega

Operada por la Compañía "Norsk Hydro Elektrisk Kuelstofkieselskab", fue la primera y hasta 1943 la única fuente comercial de agua pesada.

Las últimas estadísticas publicadas indican que sigue actualmente

en producción, con aproximadamente 20 t/a.

La planta primaria consistía en 9 etapas de celdas en cascada en serie, que funcionaban en flujo continuo, sin reciclo (ver figura 59). El producto de esta planta con 15% de D_2O alimentaba a una planta secundaria, también de 9 etapas y flujo continuo, para dar D_2O de 99,8% de pureza; el hidrógeno formado, parcialmente enriquecido, se quemaba y con el agua alimentaba la etapa posterior.

6.3.2.2. Plantas de Trail, B.C., Canadá y Morgantown, W. Va., EE.UU. (MOW)

La primera fue operada por la empresa Consolidated Mining and Smelting Co. (Cominco), en base a una planta existente de electrólisis para producir H_2 como materia prima para síntesis de HN_3 .

La producción de agua pesada fue concebida como dependiente de esa planta. El hidrógeno producido se hacía pasar por una primera etapa consistente en una cascada de unidades alternadas de unidades de intercambio catalítico (H_2-H_2O) y celdas electrolíticas, que producía D_2O de 2,4%. Este producto alimentaba una segunda etapa que consistía enteramente en celdas electrolíticas, para dar una concentración de 99,8% de D_2O (figura 60).

La primera etapa es descripta en más detalle en el capítulo correspondiente al método H_2/H_2O .

La segunda etapa era de tipo continuo, con 3 unidades consistentes cada una de un tanque de alimentación, celdas electrolíticas, tanque de carbonatación, quemador de hidrógeno y evaporador. La alimentación se llevaba a una concentración de 0,5 M en OHK y se electrolizaba hasta 15% del volumen inicial. Los gases se combinaban en el quemador y con el agua producida se alimentaba la primera etapa.

La solución residual de electrolito se carbonataba para formar K_2CO_3 y se evaporaba, reciclándose el destilado, una parte a la misma celda desde donde proviene y otra a la celda siguiente.

El condensado final se acidificaba ligeramente con H_2SO_4 y se destilaba para dar el producto final con un rendimiento de 67 t/a. Actualmente no está en operación.

Una planta similar se usó en Morgantown, EE.UU., para concentración final desde 90 a 99,7%, con una producción de aproximadamente 14 t/a, en conexión con una etapa primaria de destilación de agua. Esta planta fue cerrada en 1945 después de operar unos 2 años.

6.3.2.3. Planta en Chalk River, Ontario, Canadá

Consiste en 4 celdas con cátodos de hierro y ánodos de níquel, conectados en serie (ver figura 61) y está compuesta de 3 unidades, para producir hasta 20 t/a a partir de la alimentación de concentración variable.

La planta sigue en operación actualmente para procesar agua degradada proveniente de distintos reactores nucleares y opera por lo tanto con cierto contenido en tritio. El proceso incluye un pretratamiento alcalino y ácido, electrólisis y recombinación de los gases.

6.3.2.4. Planta en Nangal, India

Esta planta enriquece hidrógeno como materia prima para otra planta de destilación de hidrógeno. El hidrógeno, producido primariamente para síntesis de NH_3 , pasa por 3 etapas de electrólisis, concentrándose por un factor de 3 (ver figura 62).

6.3.2.5. Proceso E. Planta de Dana y Savannah River

Esta planta fue diseñada con la capacidad necesaria para procesar soluciones de agua pesada originadas en etapas previas de los procesos GS (SH_2/H_2O) y DW (destilación). La producción de D_2O de 99,75% de pureza, variaba según la alimentación: cuando el proceso GS y DW funcionaban al máximo alcanzaba a 2.800 libras/día (≈ 550 t/a)

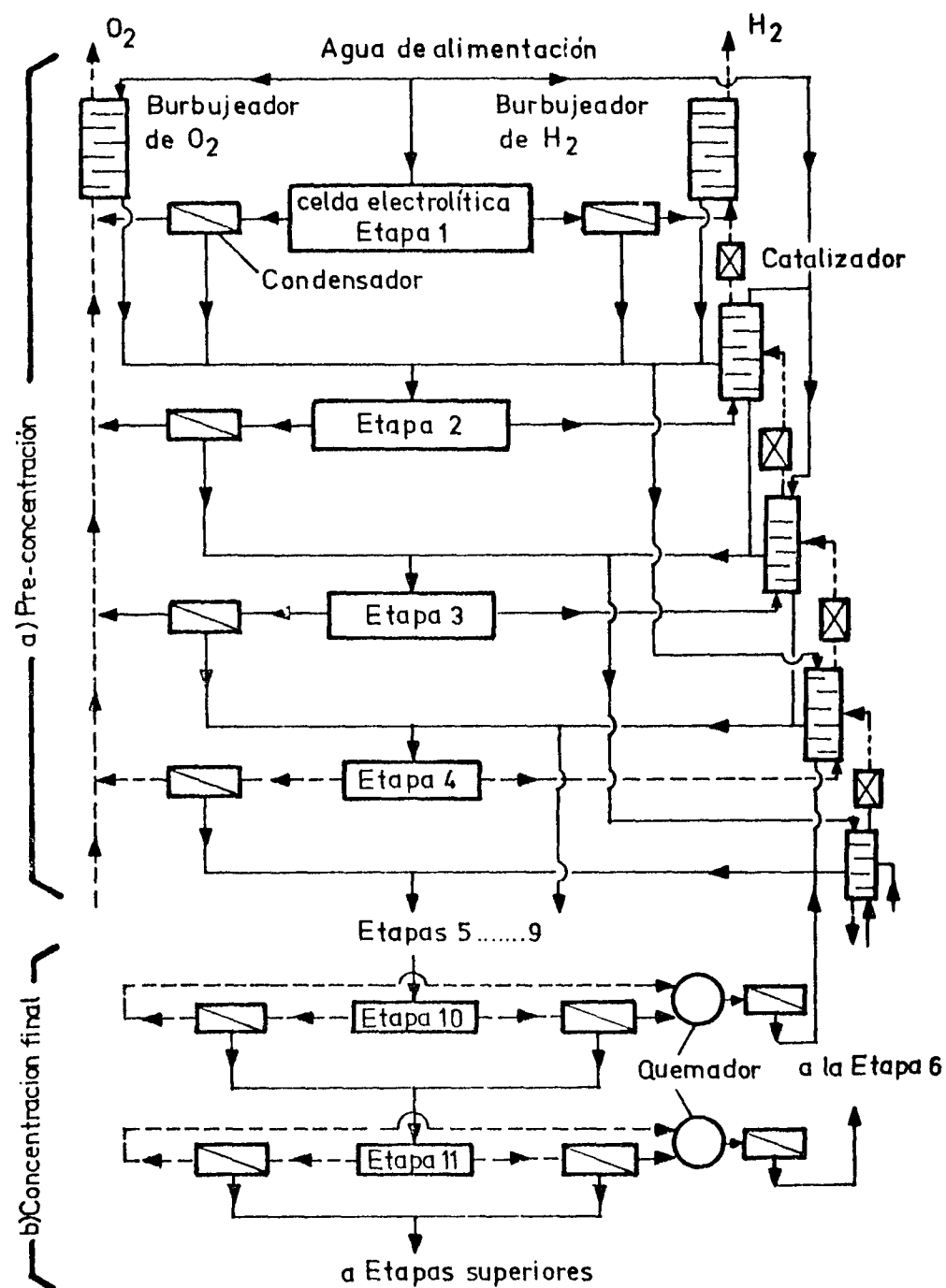


FIG N°59: PLANTA NORSK-HYDRO PARA PRODUCCION DE D_2O POR ELECTROLISIS.

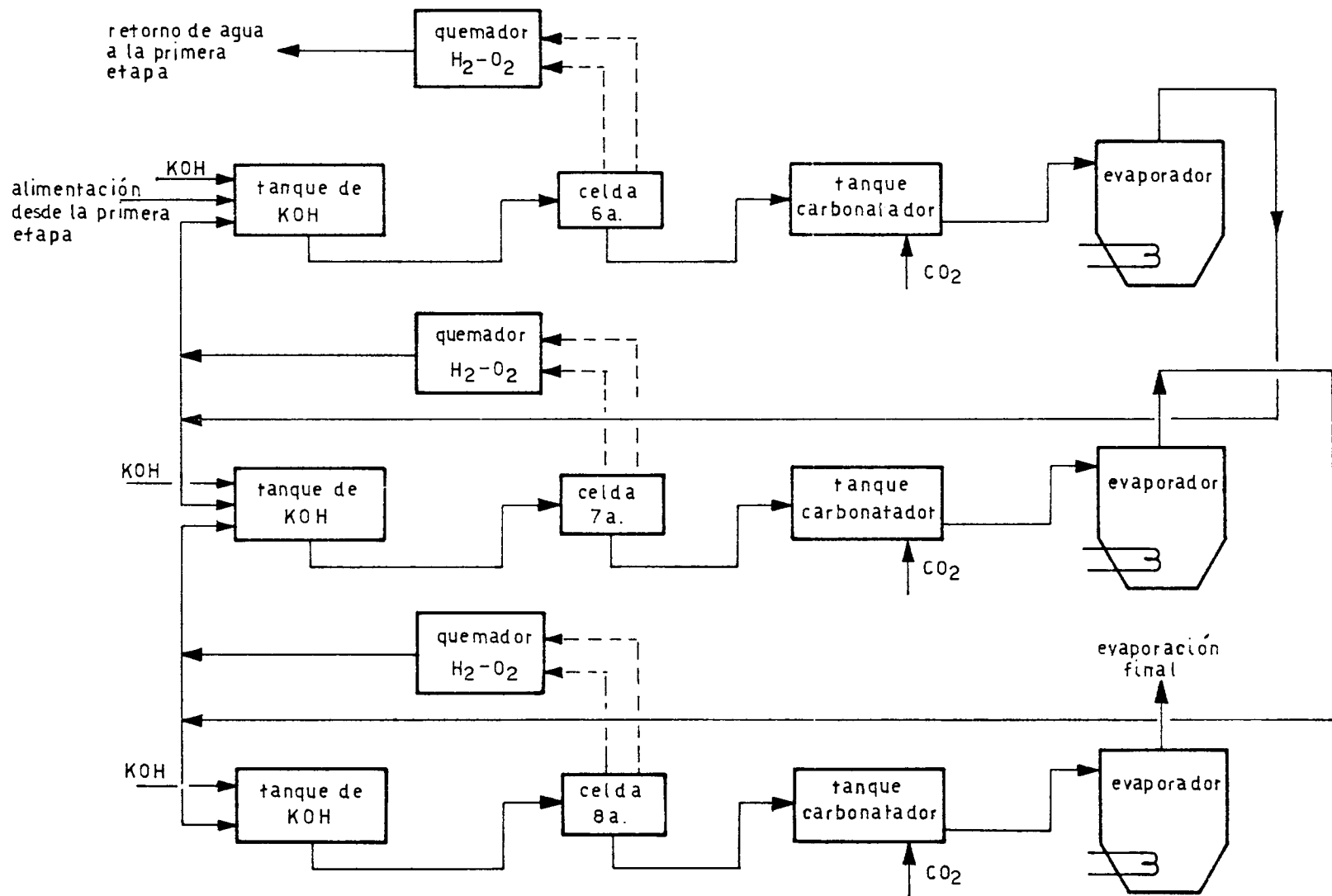


Fig. Nº 60 DIAGRAMA DE LA PLANTA DE TRAIL (2a. etapa electrolisis)

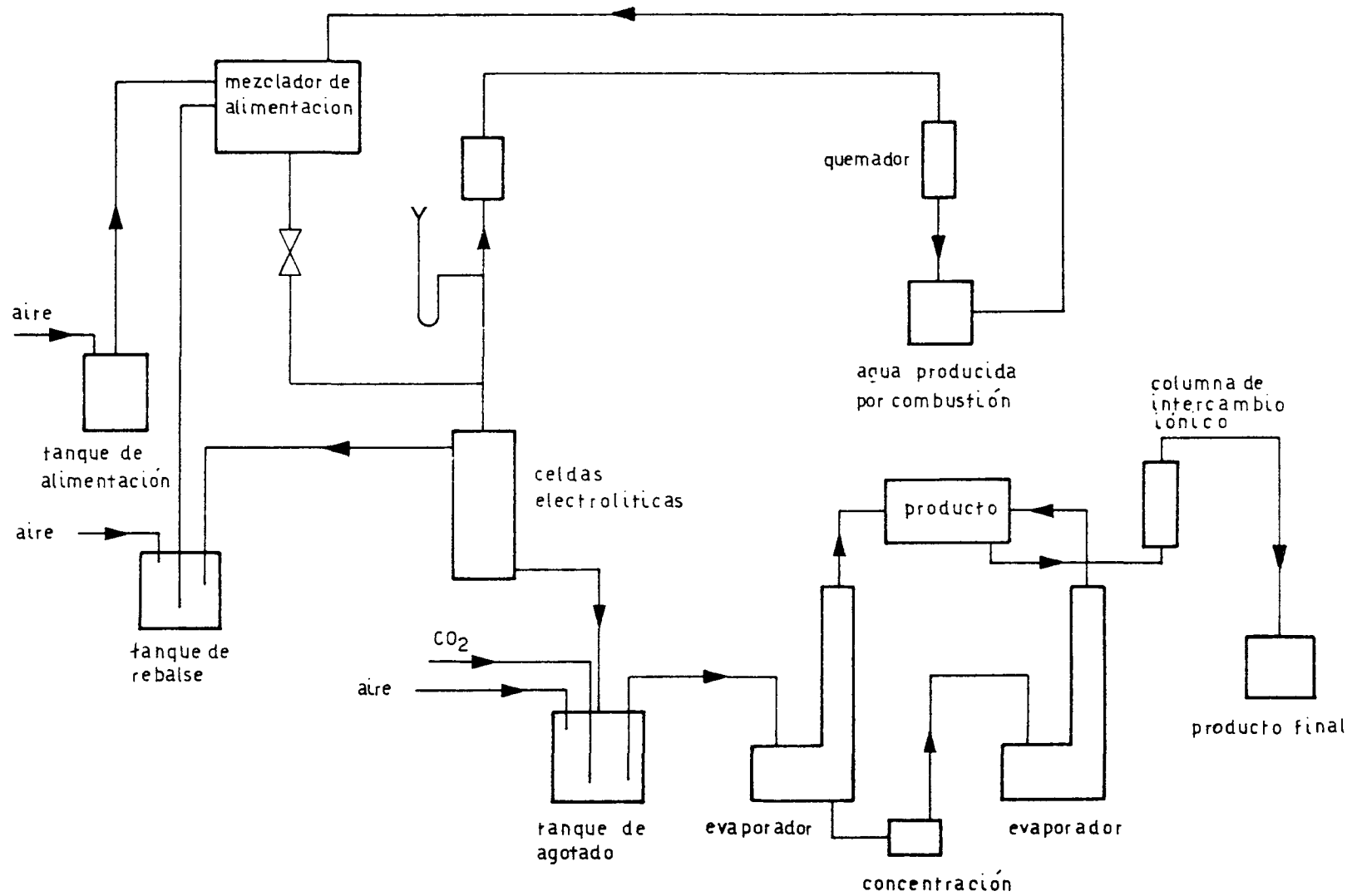
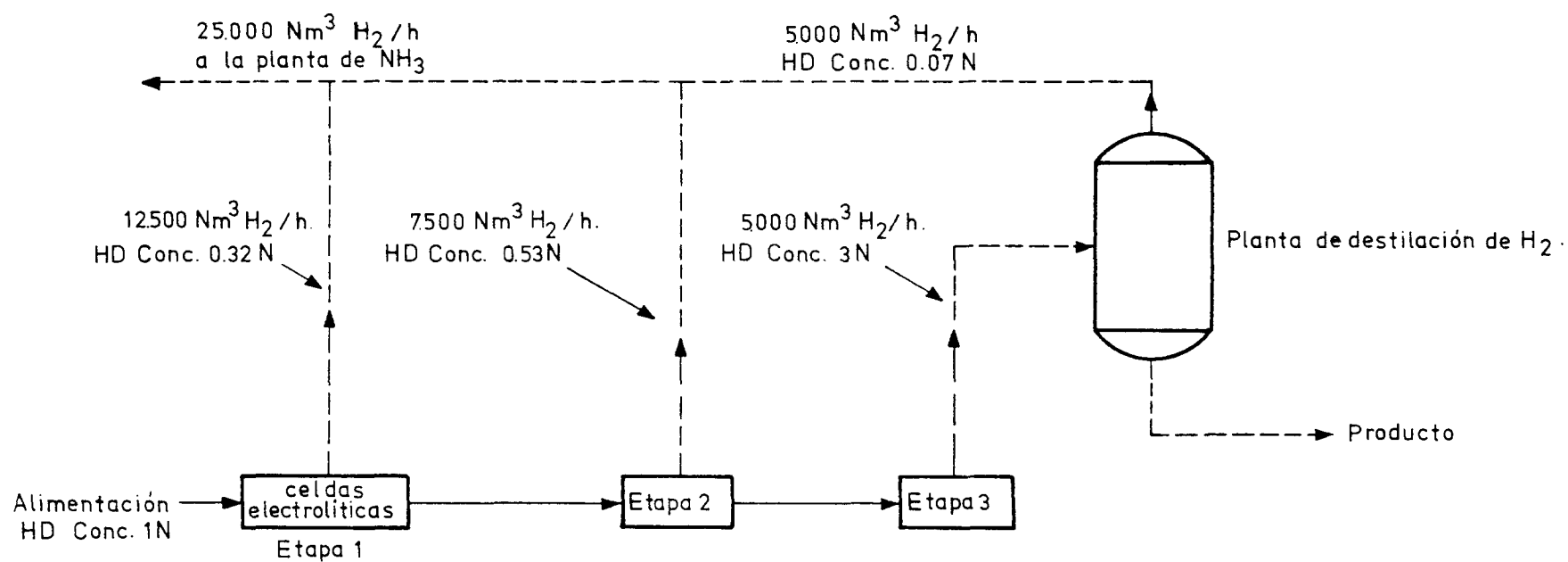


Fig. N° 61 DIAGRAMA DE LA PLANTA ELECTROLITICA DE CRNL, CANADA



N = Concentración normal de HD (como HDO) en agua = 300 ppm.

FIG. N°62 DIAGRAMA DE LA PLANTA DE NANGAL, INDIA.

La producción actual de la planta de Savannah River, única que si gue en operación, es de 180 t/a y la sección de electrólisis fue cerrada en 1958.

La alimentación pasaba primero por una etapa de oxidación con permanganato de potasio para eliminar materia orgánica y una destilación para separar sólidos disueltos. Luego se agregaba carbonato de potasio (electrolito) y se pasaba a las celdas de electrólisis. Los gases formados ($H_2 + O_2$) se quemaban en una cámara enfriada y el agua producida era condensada y reciclada según su contenido en deuterio.

El producto final se extraía como residuo de las celdas y se destilaba para separar el electrolito e impurezas existentes.

Las celdas no tenían dispositivos para separación de los gases formados en el ánodo y en el cátodo, ya que ello no era necesario. Esto representaba una ventaja respecto del tipo a diafragma en lo que se refiere a consumo de energía, factor de separación, simplicidad de diseño y costo del equipo.

El diagrama del proceso se muestra en la figura 63 y una descripción detallada del mismo está incluida en el Informe DP-400, "Production of Heavy Water" por W.P.Bebbington, V.R.Thayer y J.F.Proctor (1959).

6.3.3. Factores de seguridad

Los peligros principales derivan del uso de:

- 1) Corriente continua de hasta 600 V, en algunos casos mediante conductores desnudos.
- 2) Manipulación de mezclas explosivas de H_2 y O_2 .

Las medidas de seguridad incluyen el uso de guantes, zapatos y anteojos especiales, equipos de alarma visual y audible, protecciones transparentes contra explosión, etc.

Las celdas, quemadores y cañerías son diseñadas para resistir la explosión de mezclas de H_2-O_2 y son frecuentes los estampidos producidos en quemadores que ocasionalmente operan en forma inestable.

6.4. DESARROLLOS PARA MEJORAR EL METODO

Se han sugerido en la literatura varias ideas con el fin de perfeccionar el proceso o mejorar su balance energético y económico.

Algunas de las proposiciones son las siguientes:

- a) Combinar el proceso de electrólisis con destilación de agua, usándose el hidrógeno para síntesis de amoníaco sin reciclo o quemado del mismo. Este sistema está condicionado al costo y consumo de energía eléctrica y al uso del hidrógeno.
- b) Electrólisis combinada con un proceso de alta eficiencia para la recombinación del H_2 y O_2 generados, como en una celda de combustible (fuel cell). La energía eléctrica recuperada compensaría en parte el alto consumo del proceso.
- c) Electrólisis de otros electrolitos no acuosos, habiéndose mencionado ya la electrólisis de NH_3 y sales amoniacales fundidas.
- d) Electrólisis selectiva de D_2O con formación de D_2 y quedando agua liviana como residuo. En el proceso que se usa actualmente se electrólizan 6.999 partes de H_2O para obtener una parte de D_2O . El método propuesto consistiría en electrólizar sólo esa parte de D_2O a partir de 7.000 partes de agua natural. Se propuso un método para conseguir este fin; sería la superposición de una corriente alternada sobre la corriente continua para excitar selectivamente los iones D^+ , basado en las distintas frecuencias de resonancia de D y H. Esta idea no fue ensayada en el laboratorio.
- e) Ensayo de nuevos electrodos, condiciones de electrólisis y naturaleza de electrolitos.

Estudios de este tipo se siguen realizando, por ejemplo en la Universidad de Ottawa, Canadá (c.f. AECL 4828, p.92) con electrodos de Hg, Fe, uso de urea y medios no acuosos como electrolitos, etc.

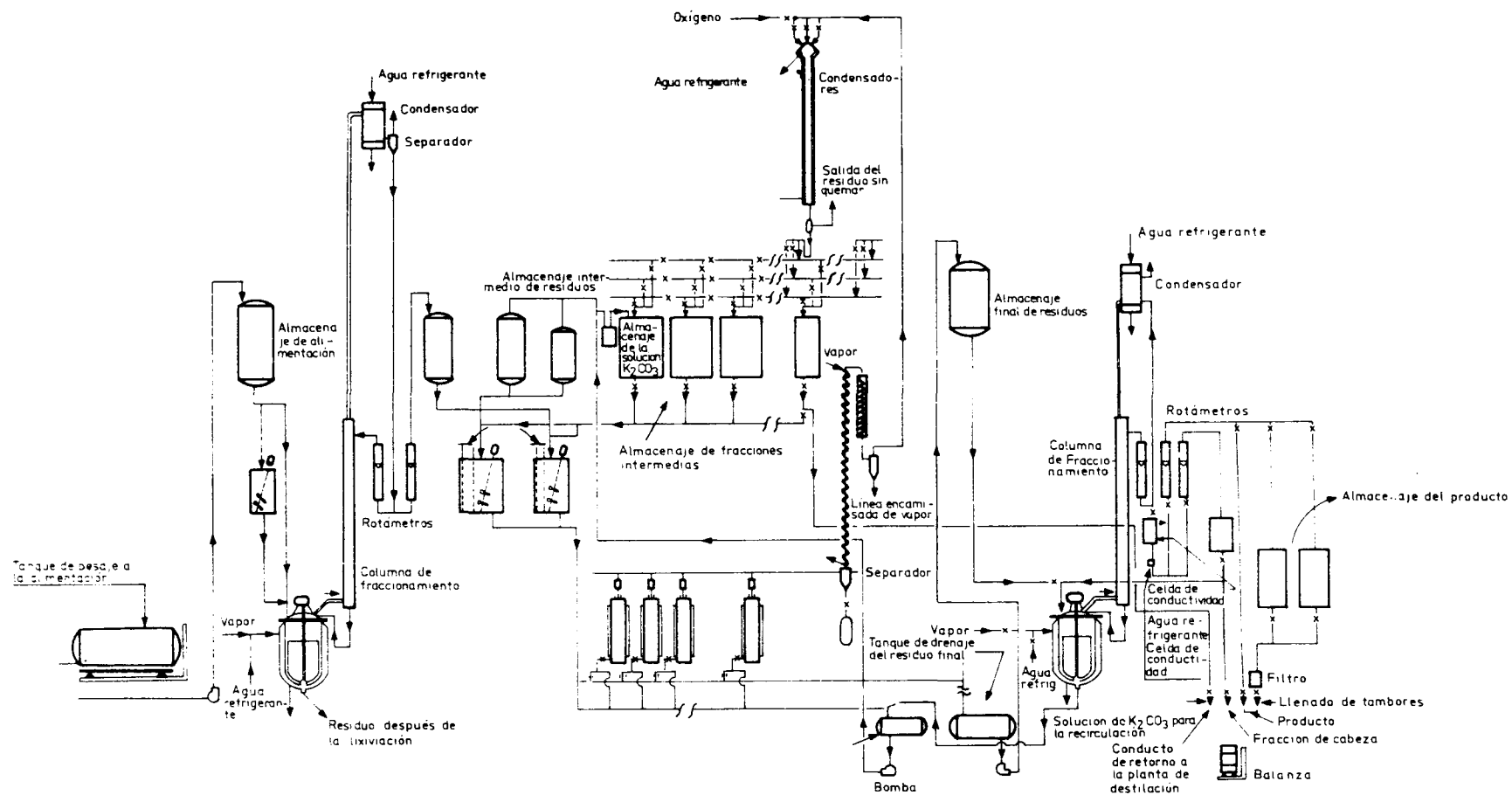


Fig N° 63 : Diagrama de flujo del Proceso Electrolítico.

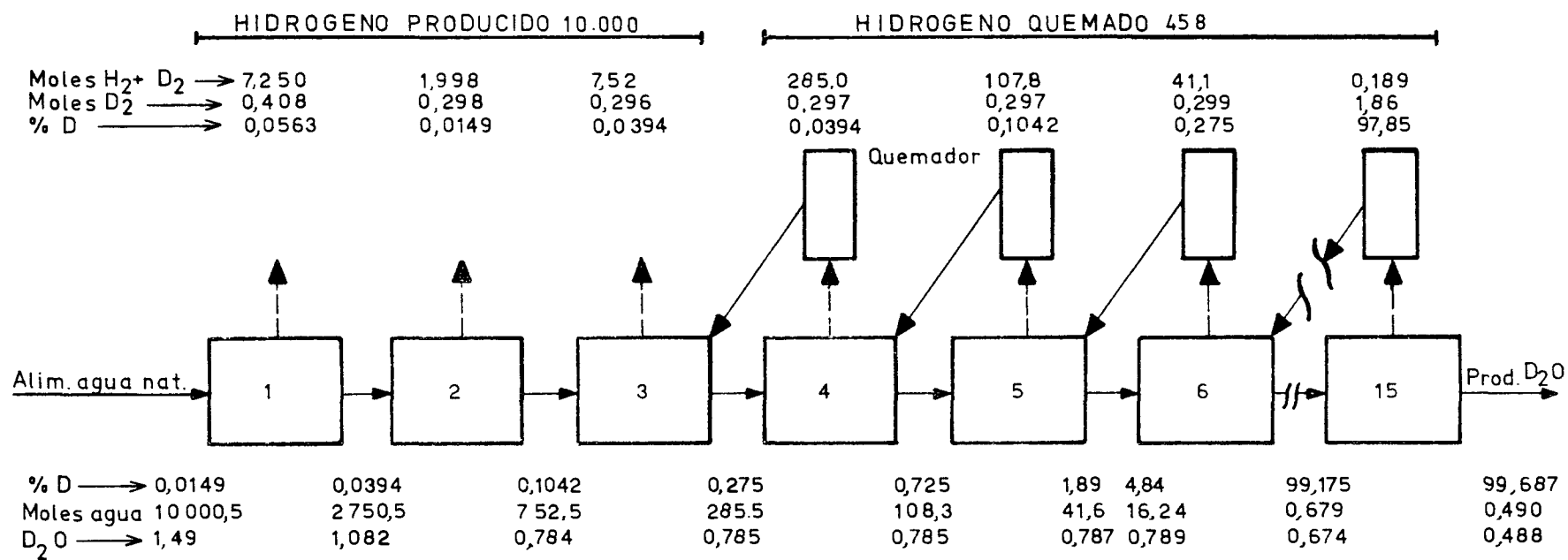


FIG. N°64: CASCADA ELECTROLITICA OPTIMIZADA

6.5. CONCLUSIONES

Un estudio de los factores económicos de la electrólisis fue hecho por Benedict en 1955 y, aunque los valores monetarios no son válidos a la fecha, la mayoría de las conclusiones retienen validez.

Este autor parte de un diagrama óptimo de proceso de 15 etapas, con una alimentación de agua con 140 ppm de D y un α de 7, para dar un producto de 99,7% de D (ver figura 64).

Las fracciones de hidrógeno de las primeras 3 etapas contienen bajo D_2 y no es económico quemarlo para reciclarlas; en cambio, los gases de las etapas 4 a 15 son recombinados y realimentados a una etapa anterior. La recuperación de D_2 es de 32% de la alimentación y así se requiere un total de 127.000 kWh por kg/ D_2O producido.

Si se supone que el hidrógeno se vende, sólo 5.500 kWh se deberían asignar directamente a la producción de 1 kg/ D_2O .

Esto indica que en áreas con corriente eléctrica de bajo costo puede ser atractivo el método, siempre que exista un mercado suficiente para el hidrógeno producido. Por lo tanto, la magnitud de la producción de agua pesada estaría condicionada también por el consumo de hidrógeno.

6.6. BIBLIOGRAFIA

- 1) J.A. Ayres. BNWL-884 (1969), p. 122-135
- 2) J.F. Proctor. DP-400 (1959), p. 110-124
- 3) E. Roth. Genie Atomique. Vol. 11, C VI, p.21
- 4) AECL 4828 (1974), p. 92-96
- 5) M. Benedict, Proc. Int. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy. Geneva, 1955. Vol. VIII, p. 377 (1956)
- 6) D.C. Gammi, D. Gupta, N.B. Prasad, K.C. Sharma. Proc. Int. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy. Geneva 1958. Vol. IV, p. 534-9 (1959)
- 7) R.P. Bell. Theory of the Electrolytic Separation of Isotopes. J. Chem. Physics. Vol. 11, p. 164-166 (1934)
- 8) B. Topley and H. Eyring. Electrolytic Separation of Hydrogen Isotopes and the Mechanism of the Cathode Process. J. Am. Chem. Soc. Vol. LV, p. 5058-5059 (1933)
- 9) M.S. Raman, R. Kumar, R.S. Datta. Electrolytic Separation of Deuterium. Effect of Temperature. Z. Naturforsch. Vol. XVIII. A, p. 347-350 (1963)
- 10) B.E. Conway. Kinetics of Electrolytic Hydrogen Deuterium Separation Factor and Reaction Mechanism. Proc. Roy. Soc. London. Vol. A 247, p. 400-419 (1958)
- 11) B.E. Conway. Kinetics of Electrolytic Hydrogen and Deuterium Evolution. Proc. Roy. Soc. Vol. A 250, p. 128-144 (1961)
- 12) J. Morrison, M.H. Thomas, L.C. Watson y L.W. Woodhead. The Management of Heavy Water for Research and Power Reactors. Proc. of the Third International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy. Geneva, 1964. Vol. XII, p. 373-379. Nueva York (USA), 1965
- 13) A. Kinsel. Physical and Technical Aspects of Reducing the Energy Required for the Electrochemical Production of Deuterium. Chem. Ingr. Tech. Vol. XXXV, p. 379-385. Alemania (1963)

- 14) E.Justi. Method for the Enrichment of Heavy Water. German Patent DAS 1.051.820, 5/3/1969. To Ruhrchemie Akt.Ges. and Steinkohlen Elektrizitats Akt.Ges.

II.7. METODOS A PARTIR DE GAS NATURAL

II.7. METODOS A PARTIR DE GAS NATURAL

7.1. INTRODUCCION

7.2. ANTECEDENTES SOBRE PROCESOS CON METANO

7.2.1. Consideraciones generales

7.2.2. Destilación

7.2.3. Procesos de adsorción o de cromatografía

7.2.4. Intercambio

7.2.4.1. Intercambio Metano/Hidrógeno

7.2.4.2. Intercambio Metano/Agua

7.2.4.2.1. Constante de equilibrio o coeficiente de intercambio y datos científicos

7.2.4.2.2. Datos experimentales

7.2.4.3. Otros Hidrocarburos/Agua

7.3. ENSAYOS Y PROYECTOS EN MARCHA EN LA CNEA

7.4. DISPONIBILIDAD DE GAS EN LA ARGENTINA Y SU RELACION CON LA PRODUCCION DE D₂O

7.5. CONCLUSIONES

7.6. BIBLIOGRAFIA

7.1. INTRODUCCION

El gas natural ha sido mencionado frecuentemente en la bibliografía como posible fuente de Deuterio. En lo que sigue se hace una descripción de la información disponible hasta el presente sobre el tema, incluyendo también datos preliminares y proyectos de estudio elaborados en la Comisión Nacional de Energía Atómica al respecto.

El presente trabajo tiene un carácter distinto al de los que se refieren a procesos de fabricación, e incluye sólo proposiciones, fundamentos teóricos y algunos datos experimentales de laboratorio, ya que no se ha llevado a la práctica ningún método basado en estas ideas.

7.2. ANTECEDENTES SOBRE PROCESOS CON METANO

7.2.1. Consideraciones generales

La información sobre la posibilidad de utilizar metano, o más específicamente gas natural, como fuente de Deuterio para obtención de agua pesada, no es escasa, pero no hay datos concretos sobre su aplicabilidad inmediata.

Existen numerosas menciones en diversos artículos, patentes y trabajos científicos vinculados al tema. Una recopilación de bibliografía hasta 1949 se encuentra en el libro de Kirshenbaum y Kimball (1) donde hay datos sobre intercambio D_2/CH_4 , datos espectroscópicos y termodinámicos, preparación de CD_4 , etc. Esta bibliografía no se refiere a la obtención de D_2O pero aporta algunos datos básicos de interés.

Los conceptos en que se basa la proposición de extraer deuterio o agua pesada del gas natural, ya señalados por Barr y Drews (2), Law (3)(4), Bancroft (5), etc. son los siguientes:

- 1) Respecto de la cantidad disponible como fuente natural, ocupa el segundo lugar después del agua, lo que permitiría producciones relativamente altas de agua pesada.
- 2) Una vez empobrecido en Deuterio, el gas natural sigue siendo un material

valioso, con múltiples aplicaciones. El agua en un caso similar, es generalmente devuelta a sus fuentes sin darle uso inmediato.

- 3) El contenido en hidrógeno del metano es aproximadamente 25% en peso, mientras que en el agua es de 11%.
- 4) Los procesos de enriquecimiento isotópico a partir del gas natural no son imposibles, aunque los propuestos hasta ahora presentan bajo coeficiente de separación o son de baja velocidad de extracción.

En resumen, en estas consideraciones de carácter general, se destaca la importancia y algunas de las ventajas del metano, pero se señala al mismo tiempo la carencia de un método adecuado de extracción.

El contenido del resto de la información (patentes, trabajos científicos, etc.) se trata en los párrafos siguientes y dentro de cada tema específico.

7.2.2. Destilación

La destilación de gas natural fue considerada entre los 98 procesos potenciales evaluados para la Comisión Nacional de Energía Atómica de los Estados Unidos en 1953/55 y fue considerada menos atractiva que la destilación de NH_3 (ver cita (2) pág. 54. N°91, Tabla 1).

Esta idea no coincide sin embargo con lo sostenido por Law (4), quien era optimista sobre la instalación de una planta de destilación, con ventajas incluso en el costo de producción, basada en diversas patentes (6). Estas patentes mencionan procesos de destilación a baja temperatura o adsorción, en presencia de aditivos especiales.

En el libro de Kirshenbaun (7) se indica que la relación de presiones de vapor $P_{\text{CH}_4}/P_{\text{CH}_3\text{D}}$ es de sólo 1,0016 a la temperatura de punto triple ($-185,2^\circ\text{C}$) y 0,9965 a la temperatura del punto de ebullición (-162°C) a 1 atm. El coeficiente de separación a 1 atm. es menor que el del agua en 1 ó 2 órdenes de magnitud.

De acuerdo a estos datos, J.A. Ayres (8) señala que el costo de pro-

duccion de D_2O por destilación de metano sería muy alto. Sin embargo, se refiere luego a las patentes antes mencionadas (6), con los siguientes datos favorables:

"La relación P_{CH_3D}/P_{CH_4} aumenta con la presión y a $-85^\circ C$ alcanza un valor de 1,031 (ver tabla 1). Lo mismo sucede en el sistema H_2O/D_2O , pero la inversión ocurre para una relación de presiones mucho menor (a $255^\circ C$ y 43,5 atm. $P_{D_2O}/P_{H_2O} = 1,007$). La presión de vapor aumenta en varios órdenes de magnitud si el sistema es perturbado, por ejemplo en un sistema ternario $\alpha = 1,22$ (ver figura 65). Estos valores de α son muy atractivos, aún en comparación con la destilación de agua, a lo que se agrega la ventaja de que el producto tiene una presión de vapor mayor y por lo tanto aparecerá en el destilado". Al respecto se reproducen la figura 65 y Tabla 20 extraídas del trabajo de Ayres.

El problema de la relación de presiones de vapor de los metanos no está sin embargo suficientemente claro. Los valores para CH_4 líquido entre $-173^\circ C$ y $-73^\circ C$ han sido determinados por Itterbek y colaboradores (9) y existía una compilación anterior de G.T.Armstrong (10) y otro trabajo del mismo autor sobre metanos (11). Más recientemente, un trabajo de Grigov y Steele (13) se refiere a CD_4 en estado líquido. Tanto las determinaciones experimentales como su concordancia con los valores calculados presentan diferencias considerables.

Bigeleisen (12) indica que todos los datos de presión de vapor pueden representarse por ecuaciones del tipo:

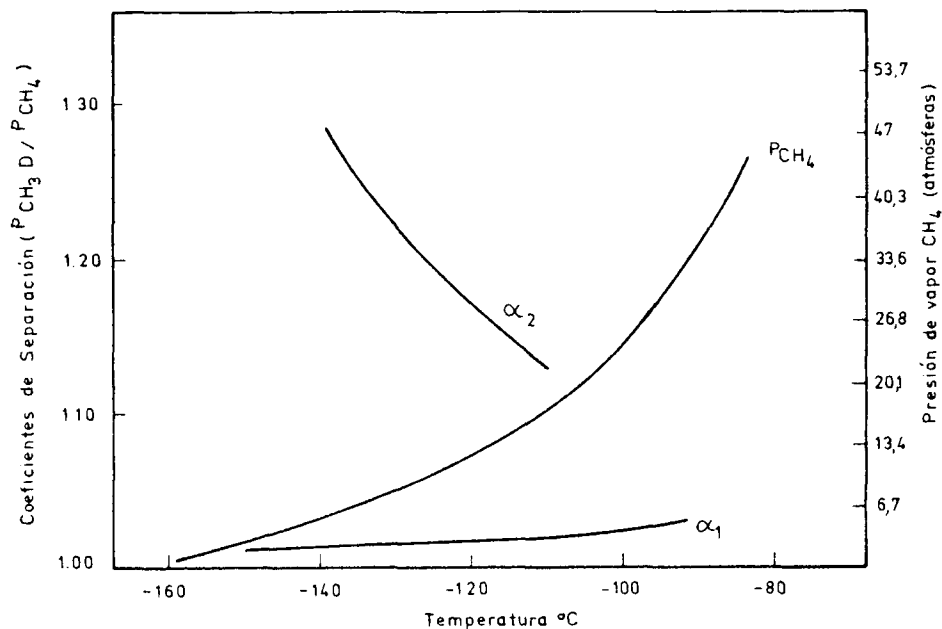
$$\ln \frac{p'}{p} = \frac{A}{T^2} - \frac{B}{T} \quad (T = ^\circ K)$$

donde p y p' son las presiones de vapor de los compuestos con isótopo liviano y pesado respectivamente y A y B son constantes que tienen una significación física de acuerdo a la teoría de efectos isotópicos en medios condensados. Aún cuando esta teoría presenta una descripción simplificada del fenómeno, se puede sin embargo indicar que su aplicación coincide en general con los datos experimentales conocidos y no permite explicar algunas de las previsiones de las patentes antes mencionadas.

TABLA 20: DESTILACION DE METANO

TEMPERATURA °C	PCH ₄ (psi)	$\Delta_P(P_{CH_3D} - P_{CH_4})$ (psi)		COEFICIENTES DE SEPARACION	
		Sistema Binario	Sistema Ternario	Sistema Binario (α_1)	Sistema Ternario (α_2)
-160	17,1	despreciable			
-155	24,5				
-150	34,9	0,55		1,014	
-145	48,2				
-140	65,0	1,1	18	1,018	1,28
-135	85,5				
-130	110,2	2,1	24	1,019	1,22
-125	139,7				
-120	174,4	3,6	28	1,021	1,16
-115	215,2				
-110	273,1	6,0	36	1,022	1,13
-105	317,3				
-100	379,6	9,7		1,026	
-95	449,6				
-90	546,0	15,3		1,028	
-85	620,4	19,5		1,031	

FIG. N°65 COEFICIENTES DE SEPARACION DE $\text{CH}_3\text{D}/\text{CH}_4$ POR DESTILACION EN UN SISTEMA BINARIO (α_1) Y EN UN SISTEMA TERNARIO (α_2)



7.2.3. Procesos de adsorción o de cromatografía

Este tipo de procesos no han adquirido, en general, gran desarrollo para separación isotópica preparativa.

En el caso del hidrógeno se han mencionado varias posibilidades (2) y existen numerosos trabajos con finalidad fundamentalmente analítica, pero también algunos se refieren a su extensión a escala preparativa, inclusive para operación continua. (17a)

Respecto del CH_4 también existen algunos trabajos analíticos cuyo traslado a método preparativo puede seguir el mismo razonamiento arriba señalado. Una buena recopilación se da en el artículo de Van Hook sobre cromatografía gaseosa, presentado en el Simposio de Efectos Isotópicos de 1967 (17b)

Existen trabajos de Liberti (29) sobre la separación de deuterometanos (y otros deuterio-alcanos) en columnas de vidrio de 47m de longitud tratados

con OHNa e hidrógeno, y otros (30) en columnas recubiertas interiormente de grafito y también con relleno "porapak" así como también de otros autores (32). También se han correlacionado conclusiones de la teoría de estadística de efectos isotópicos en sistemas condensados, con datos experimentales de separación sobre sílice (vidrio poroso) (33) y existen cálculos teóricos de base termodinámica. (34)

Todos estos trabajos son de intención analítica, pero existen también separaciones en mayor escala (35). La extensión de los mismos para el desarrollo de métodos de preparación parece ser posible.

7.2.4. Intercambio

7.2.4.1. Intercambio Metano/Hidrógeno

Es en este campo donde existe el mayor volumen de información respecto de reacciones con deuterio-metanos, ya que es un tema de gran interés científico y de abundantes aplicaciones prácticas. Se trata además de un problema de carácter básico y que como tal ha sido estudiado a fondo, tanto experimental como teóricamente.

Ya en 1949 existían importantes datos sobre este intercambio (1) y hasta el presente se sigue trabajando sobre el tema.

Su inclusión en este trabajo, que se refiere a la producción de D_2O , se basa en:

- 1) La posibilidad de acoplamiento de una reacción de este tipo a otra de traspaso de deuterio al agua o a cualquier otro camino para convertir en D_2O el compuesto enriquecido en deuterio.
- 2) La conveniencia de disponer de la mayor información posible sobre el comportamiento del CH_4 en reacciones de intercambio isotópico, para lo cual sus reacciones con los compuestos más simples son de particular utilidad.

El valor del coeficiente de intercambio para este tipo de reacciones es muy alto (aproximadamente 3), o sea semejante al del intercambio NH_3/H_2 y mayor que para $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2\text{O}$. Sin embargo, hay que señalar que el intercambio isoto-

pico entre hidrocarburos y deuterio no procede a velocidades apreciables en ausencia de catalizadores y es así que su estudio se ha convertido en un tema importante en el campo de la catálisis.

Resulta de excelente referencia el capítulo sobre este tema de C. Kemball en "Advances in Catalysis". (18)

Dada su gran extensión, sólo nos referiremos a algunos datos sobre el intercambio metano/deuterio. Este ha sido establecido en presencia de películas de níquel (19), rhodio-platino (23), paladio y tungsteno (20), de catalizador de Co-Th (Fischer-Tropsch) (21) y de catalizadores homogéneos (fase gaseosa) (22).

En general se forman los 4 deuterometanos posibles como productos iniciales y su proporción en los productos finales varía algo según el catalizador de que se trate. (Ver Tabla 21).

TABLA 21

CATALIZADOR	PROPORCIÓN DE ESPECIES ISOTÓPICAS			
	D ₁	D ₂	D ₃	D ₄
Rh	0,21	0,045	0,29	0,45
Ni	0,12	0,03	0,24	0,61
Pt	0,36	0,12	0,25	0,27
Pd	0,95	0,006	0,02	0,02

El aumento de la relación de deuterio a metano reduce la cantidad de CH₂D₂ y CHD₃ lo que indica que los otros dos productos (CH₃D y CD₄) son los principales productos iniciales.

Sobre el mecanismo y cinética de esta reacción existen numerosos datos que indican que se trata de un proceso complejo, con, por lo menos, dos mecanismos simultáneos y donde tanto actúan procesos disociativos como asociativos. (24)

Otros trabajos sobre el tema se indican en la bibliografía. (25)

7.2.4.2. Intercambio Metano/Agua

Esta reacción de intercambio es sin duda la más interesante desde el punto de vista de la obtención de agua pesada, ya que presenta un camino directo entre el deuterio contenido en el gas natural y el compuesto deuterado que se busca.

Sin embargo, al respecto existe mucho menor información que sobre el intercambio metano/hidrógeno y algunos de los datos no son del todo favorables.

7.2.4.2.1. Constante de equilibrio o coeficiente de intercambio y datos científicos

Los únicos datos que existen son los consignados por Varshavskii en 1955 (26). Este ha calculado coeficientes de distribución de Deuterio entre pares de compuestos, expresados como la relación entre dos valores que son propios de cada uno de ellos y que se pueden calcular en base a datos espectroscópicos de los mismos. Existe además una relación simple que permite conocer la variación con la temperatura. Este es un procedimiento de cálculo conocido y descrito también por otros autores (27) y que para este tipo de reacciones da la mejor coincidencia conocida hasta ahora entre datos teóricos y valores experimentales de constantes de equilibrio. El error depende de los datos espectroscópicos y de las aproximaciones que se usen y es, en general, del orden del 10-20%.

Este autor da una tabla para distintos compuestos (expresándolos sólo como compuestos hidrogenados) y para el caso " $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ " da un valor de $\alpha = 1,08$ para 20°C y los datos necesarios para calcularlos a otras temperaturas. Este valor es bastante bajo y su variación con la temperatura tampoco es favorable.

Sin embargo, debido a que la información consignada en la publicación no es exhaustiva, estos datos adolecen de varios inconvenientes:

1) La definición de α usada por el autor no es suficientemente clara.

- 2) No puede asegurarse a qué reacción en particular entre los posibles compuestos isotópicos de metano y agua se refiere, aún cuando menciona da-tos espectrofráficos de CD_4 , CH_4 , H_2O y D_2O .
- 3) Algunas de las aproximaciones y datos usados pueden ser suplantados al presente con ventajas en exactitud y rigurosidad conceptual.

No existen otros cálculos de equilibrio o cinéticos, pero puede decir se que tratándose de una reacción de carácter no-iónico y dada la gran afinidad de la unión C-H del metano, la velocidad de reacción será lenta y se requerirá el uso de catalizadores.

7.2.4.2.2. Datos experimentales

La única información consiste en un trabajo reciente de Metcalf y Vickers (28), donde se dan datos cinéticos y de mecanismo del intercambio CH_4/D_2O sobre níquel finamente dividido. En base a determinaciones de velo-cidades de reacción se establece que hay dos posibles mecanismo: uno sobre la superficie limpia del metal y otra sobre la superficie contaminada con oxígeno. Sobre ésta última, la velocidad de intercambio es unas 10 veces menor.

La sustitución sobre níquel reducido parece ser de primer orden en metano y de orden cero en D_2O y es posible que ocurra directamente entre los compuestos adsorbidos sobre la superficie o bien por reacción entre CH_4 y pequeñas cantidades de D_2 formadas por reacción entre el D_2O y el Ni.

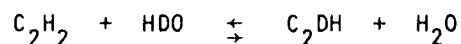
La distribución de productos de la reacción incluye los 4 posibles meta-nos deuterados con mayor proporción de CH_2D_2 y CHD_3 como productos finales. (Ver figura 66).

7.2.4.3. Otros Hidrocarburos/Agua

Se consignan en la bibliografía algunos datos sobre intercambio acetile-no/ H_2O , que pueden servir como analogía para el estudio del CH_4/H_2O debiéndose tener en cuenta sin embargo, la gran diferencia química entre ambos hidro-carburos.

Tanto para el acetileno como para algunos de sus alquil-derivados se ha estudiado el mecanismo de intercambio con agua, catalizado por OHNa (36) (amberlite IRA-400 y otras).

La reacción



tiene una constante de equilibrio $K = 0,687$ (25°C) y una velocidad razonable en presencia de esos catalizadores. Existe además excelente concordancia de los datos experimentales y calculados a partir de datos espectroscópicos.

7.3. ENSAYOS Y PROYECTOS EN MARCHA EN LA CNEA.

En función de la información consignada más arriba, se iniciaron en la Comisión Nacional de Energía Atómica algunos trabajos destinados a explorar la posibilidad de métodos de intercambio químico a partir del gas natural para obtención de agua pesada.

Los trabajos en marcha comprenden:

- 1) Ensayo de catalizadores para la reacción $\text{CH}_3\text{D}/\text{H}_2\text{O}$ en fase gas o en fase líquida, y estudios cinéticos.
- 2) Estudios de intercambio Hidróxido/ CH_3D
- 3) Cálculo y determinación experimental de constantes de equilibrio de reacciones de intercambio isotópico con deuterometanos.

Tanto los datos experimentales como teóricos obtenidos hasta la fecha, aún cuando son de carácter preliminar y deben ser completados y confirmados, permiten abrigar un relativo optimismo sobre la factibilidad técnica de este tipo de procesos.

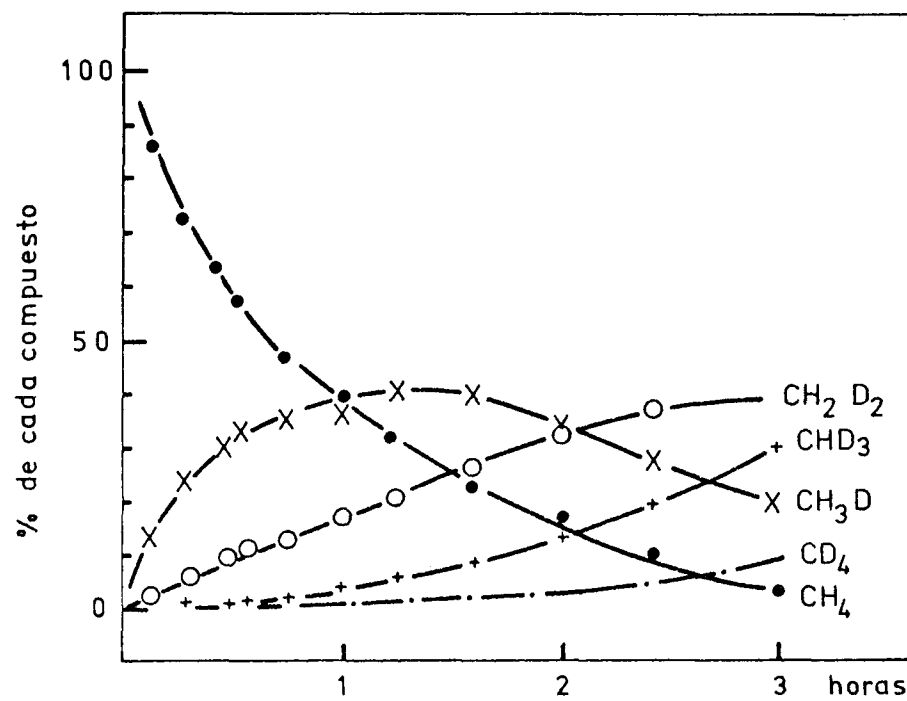


FIG. N° 66: DISTRIBUCION DE PRODUCTOS DE LA REACCION
 $\text{CH}_4/\text{D}_2\text{O}$ SOBRE Ni A 290°C .

7.4. DISPONIBILIDAD DE GAS NATURAL EN LA ARGENTINA Y SU RELACION CON LA PRODUCCION DE D_2O

Se utilizaron los datos consignados en la publicación "Recursos Energéticos Argentinos". Cap. 3. (38)

Las reservas totales del país (1974) son de aproximadamente 200.000 millones de m^3 (ver Tabla 22) con una gran preponderancia en la zona Oeste y Sur.

La producción en 1974 fue de aproximadamente 9.200 millones de m^3 (ver Tabla 23) y se estima un aumento de aproximadamente 10%/año, lo que llevaría la producción a unos 15.000 millones de m^3 en 1980.

La relación entre volumen de metano y cantidad de agua pesada extraíble a partir de los deuterometanos contenidos en el mismo es fácilmente calculable teniendo en cuenta un contenido de Deuterio aproximadamente 140 ppm (átomos de D/ 10^6 átomos de H) y una recuperación del 100%. A partir de estos datos se obtiene que para producir una t de D_2O se requieren 2.800 t (aproximadamente $4 \times 10^6 m^3$) de CH_4 . Si se supone una recuperación del 50% (que es un valor alto), se requerirá por lo tanto 5.600 t ($8 \times 10^6 m^3$) de CH_4 .

Esto coincide con los datos de Bancroft (Tabla III, pág. 7. en referencia 5), el que usa nuestras mismas hipótesis y difiere en aproximadamente un factor 2 con los consignados por Law (3), ya citado en 7.2.1. el que, aún cuando no lo especifica, debe considerar recuperación de D_2 de hasta 100%.

Teniendo en cuenta las reservas y producción anual de gas natural y suponiéndolo 100% de CH_4 , se puede deducir una reserva total de agua pesada de 25.000 t y una producción anual de unas 1.100 t (año 1974). Para llegar a estos valores se debería procesar la totalidad de la reserva existente de gas natural o la totalidad de la producción anual respectivamente. Teniendo en cuenta la diversidad de fuentes de producción y líneas de conducción (ver Tablas 22 y 23) esto no sería fácilmente realizable.

TABLA 22

RESERVAS COMPROBADAS DE GAS NATURAL AL 31/12/74*

C U E N C A	A Ñ O	
	1 9 7 1	1 9 7 4
NOROESTE	6.594	8.100
CUYANA	1.708	1.470
NEUQUINA	64.152	72.030
GOLFO SAN JORGE	43.955	44.790
AUSTRAL	73.472	75.340
T O T A L	189.881	201.730

* Datos extraídos de (38) expresados en
10⁶m³

TABLA 23

PRODUCCION ANUAL DE GAS NATURAL*

*Datos extraídos de (38)

Z O N A	A Ñ O S			
	1 9 7 1		1 9 7 4	
	10 ⁶ m ³ / año	%	10 ⁶ m ³ / año	%
NORTE	2.113	26	2.701	29,2
OESTE	2.642	32,5	3.285	35,6
SUR	3.361	41,5	3.248	35,2
T O T A L	8.116	--	9.234	--
D I F E R E N C I A	--	--	+1.118	+13,8

7.5. CONCLUSIONES

- a) El uso de gas natural como fuente de deuterio ha sido considerado y evaluado en otros países al estudiarse los métodos disponibles para obtención de agua pesada, y existe alguna información al respecto.
- b) Es indudable su importancia como materia prima, ya que sigue al agua en cantidad disponible y tiene la ventaja de contener más hidrógeno que el agua.
- c) Las reservas y la producción total de gas natural en la Argentina (1974), se corresponden con 25.000 t de D_2O de reserva y 1.100 t/año de producción de D_2O como máximo.
- d) No existen procesos comprobados de obtención de agua pesada a partir de metano (aún cuando hay patentes sobre la destilación)
- e) Las posibilidades de extracción incluyen 3 sistemas

- 1-Destilación
- 2-Cromatografía
- 3-Intercambio

respecto a los cuales existe un número limitado de antecedentes, los que señalan dificultades y algunas posibilidades de desarrollo.

7.6. BIBLIOGRAFIA

- 1) Kirshenbaun, Kimball. Bibliography on deuterium compounds. NNE-111-4C.
- 2) F.T. Barr, W.P. Drews. The future for cheap heavy water. Chem. Eng. Progress. 56, N° 3, 49 (1966)
- 3) Ch.Law. Why the GS Process still tops competitors?. Can. Nuclear Tech. 3, N° 1, 36 (1964)
- 4) Ch.Law. GS Process remains in D₂O production future. Can. Nuclear Tech., 5, N° 1, Jan-Feb 1966, p. 34
- 5) A.R. Bancroft. The canadian approach to cheaper heavy water. AECL 3044 (1968), p.6
- 6) G.T. Armstrong. Abstracts of canadian patents on the production of D₂O. AECL-2279 (1969), p. 7
- 7) I. Kirshenbaun, H.C. Urey. Physical properties and analysis of heavy water. NNE-111-4A
- 8) J.A. Ayres. Production of heavy water-status report. BNWL-884 (UC-80, Reactor Technology) (1969)
- 9) A. Van Itterbeek, K. Staes, O. Verbeke, F. Theeuwes, Vapor pressure of saturated liquid methane. Physica 30, 1896 (1964)
- 10) G.T. Armstrong. A compilation of vapor pressure data of deuterium compounds. NBS-2306 (1953)
- 11) G.T. Armstrong, E.G. Brickwedde, R.B. Scott. Vapor pressure of methanes. J. Res. NBS (USA) 55, 39 (1955)
- 12) J. Bigeleisen, C.B. Cragg, M. Jeevanandam. Vapor pressions of isotopic methanes-evidence for hindered rotation. J.Chem.Phys. 47, 4335 (1967)

- 13) A.F. Grigor, W.A. Steele. Physical properties of fluid CH_4 and D_4 . H. Phys. Chem. 48, 1032 (1968)
- 17a) D.M. Levins. Heavy water production. A review of processes. AAEC/TM 562 (1970), p. 27-29
- 17b) W.A. Van Hook. Isotope separation by gas chromatography. Adv. Chem. Series. N° 89 (1969) (A.C.S.) p. 99-119
- 18) C. Kemball. The catalytic exchange of hydrocarbons with D_2 . Advances in catalysis. Vol. XI, p. 233 (1959)
- 19a) C. Kemball. Proceedings Royal Soc. A207, u39 (1951)
- 19b) Rowlinson, Burwell, Tuxworth. The interaction of D_2 and saturated hydrocarbons. J. Phys. Chem. 59, 225 (1955), Ibid 60, 1043 (1956)
- 20) C. Kemball. Proc. Roy. Soc. A217, 376 (1953)
- 21) S.O. Thompson. J. Turkevich, A.P.J. AC.S. 73, 5213 (1951).
- 22) CA. 65, 9792
- 23) N.H. Sagert, R.M.L. Ponteau. The specific activity of silica supported platinum for the hydrogen-methane deuterium exchange, Can. J. Chem. 51, 3588 (1973) (AECL-4574)
- 24) T.I. Taylor. Hydrogen isotopes in the study of hydrogenation and exchange in catalysis. Vol. V, Cap. 5, p.257-404 (Ed. Emmett)
- 25) J. Botbol, A.M.G. La Gamma de Batistoni, R. Aprile. Informe CNEA 1/75. Buenos Aires. Febrero 1975.
- 26) J.M. Varshavskii, S.E. Vaisberg. La Distribución de D en el intercambio isotópico con hidrógeno. Zhur. Fiz.Khim 29, 523 (1955), en ruso. Chem. Abst. 50, 16301 f

- 27a) J. Bigeleisen, M.G. Mayer. Calculation of equilibrium constant for isotopic exchange reactions. J. Chem. Phys. 15, 261 (1947)
- 27b) The significance of the product and sum rules to isotope fractionation processes. Procs. Symp. Isotope Separation. Chapt. 9, 121-157. North Holland Publishing Co. (1958)
- 28) A. Metcalf y D.E. Vickers. The exchange of hydrogen between methane and deuterium oxide over nickel. J.of Catal. 30, 250-4 (1973)
- 29) F. Bruner, G.P. Cartoni, M. Passanzini. Separation of isotopic methanes by gas chromatography. Anal. Chem. 41, 1122 (1969)
- 30) G. Goretti, A. Liberti, G. Nota. Thick layer graphitized carbon black open tubular columns. Gas chromatography, 1968. Institute of Petroleum. London 19 9. p.22
- 31) M. Passanzini, A. Pela, A. Liberti y G.P. Cartoni. The gas chromatography separation of pairs of isotopic molecules by means of porous polymer beads. J. Chromat. 38, 492 (1968)
- 32) C.J. Czubryt, H.D. Gesser. Separation of CH_4 and CD_4 using porous polymer beads. J. Gas. Chromat. 6, 41 (1968)
- 33) J.T. Phillips, W. Van Hook. Gas chromatography of perdeuteromethane. Isotope effects on porous glass. J.Phys.Chem. 71, 3276 (1967)
- 34) D.P. Poshkus. Molecular statistical calculation of thermodynamic characteristics for separation of deuterated molecules by adsorption. J. Chromat. 49, 146 (1970)
- 35a) F. Bruner, A. Corcia. II. The semi preparative separation of isotopic mixtures. J. Chromatog. 49, 139 (1970)
- 35b) P.R. Norton. The preparation of methanes of high isotopic purity by gas chromatography. J. Chromatog. Sci. 8, 411 (1970)

- 36) Pyper, Long. Equilibrium in the D exchange of acetylene and water. J. Chem. Phys. 41, 1890 (1964)
- 37a) T.I. Taylor. Separation of isotopes. TID-19592 (1963) p.V-1 al 5
- 37b) NYO-755-1 (1964). CU-755-III B (1967)
- 38) Recursos Energéticos Argentinos. Datos suministrados por la Secretaría de Energía.

11.8. EXCITACION OPTICA

II.8. EXCITACION OPTICA

8.1. INTRODUCCION

8.2. FUNDAMENTOS

8.3. PERSPECTIVAS

8.1. INTRODUCCION

Existen procesos selectivos de separación isotópica, presumiblemente aptos para su aplicación en escala industrial, pero que se hallan aún en las etapas preliminares de desarrollo para determinar su factibilidad científica. Entre ellos se menciona el que se basa en la excitación selectiva de las moléculas de D_2O y HDO presentes en el agua natural, mediante radiaciones ópticas, que ocupan en el espectro la zona comprendida desde el ultravioleta y el infrarrojo, y que se generan por medio de láseres.

8.2. FUNDAMENTOS

Las radiaciones de origen extranuclear emitidas por una especie química y examinadas con espectrómetros de gran resolución, exhiben una estructura "hiperfina": las líneas espectrales aparecen desdobladas en componentes, debido a que el espectro de cada elemento resulta de la superposición de los correspondientes a cada uno de sus isótopos, cuyos respectivos niveles energéticos difieren ligeramente entre sí. Lo mismo ocurre con los espectros moleculares (véase Tabla 24).

Inversamente, si una sustancia se la irradia con la frecuencia apropiada, podrá lograrse que solamente los átomos de uno de los isótopos presentes la absorban. Desde luego, similar efecto se producirá irradiando un conjunto de moléculas químicamente similares, pero de diversas composiciones isotópicas.

Si el incremento de energía absorbida por las moléculas que contienen el isótopo buscado, fue lo suficientemente elevado, éstas habrán alcanzado un estado excitado inestable, en el que podrán reaccionar con una sustancia introducida al efecto. En esas condiciones, las moléculas que contienen el isótopo no deseado, aunque se hallen presentes en número mucho mayor, no intervienen en el proceso químico. A pesar de que es necesario satisfacer otras condiciones adicionales (por ejemplo, que las moléculas excitadas reaccionen químicamente antes de que puedan transferir su excedente energético, volviendo al estado inicial), la consecuencia tecnológica es evidente: en una sola etapa, la concentración del deuterio puede crecer varios órdenes de magnitud.

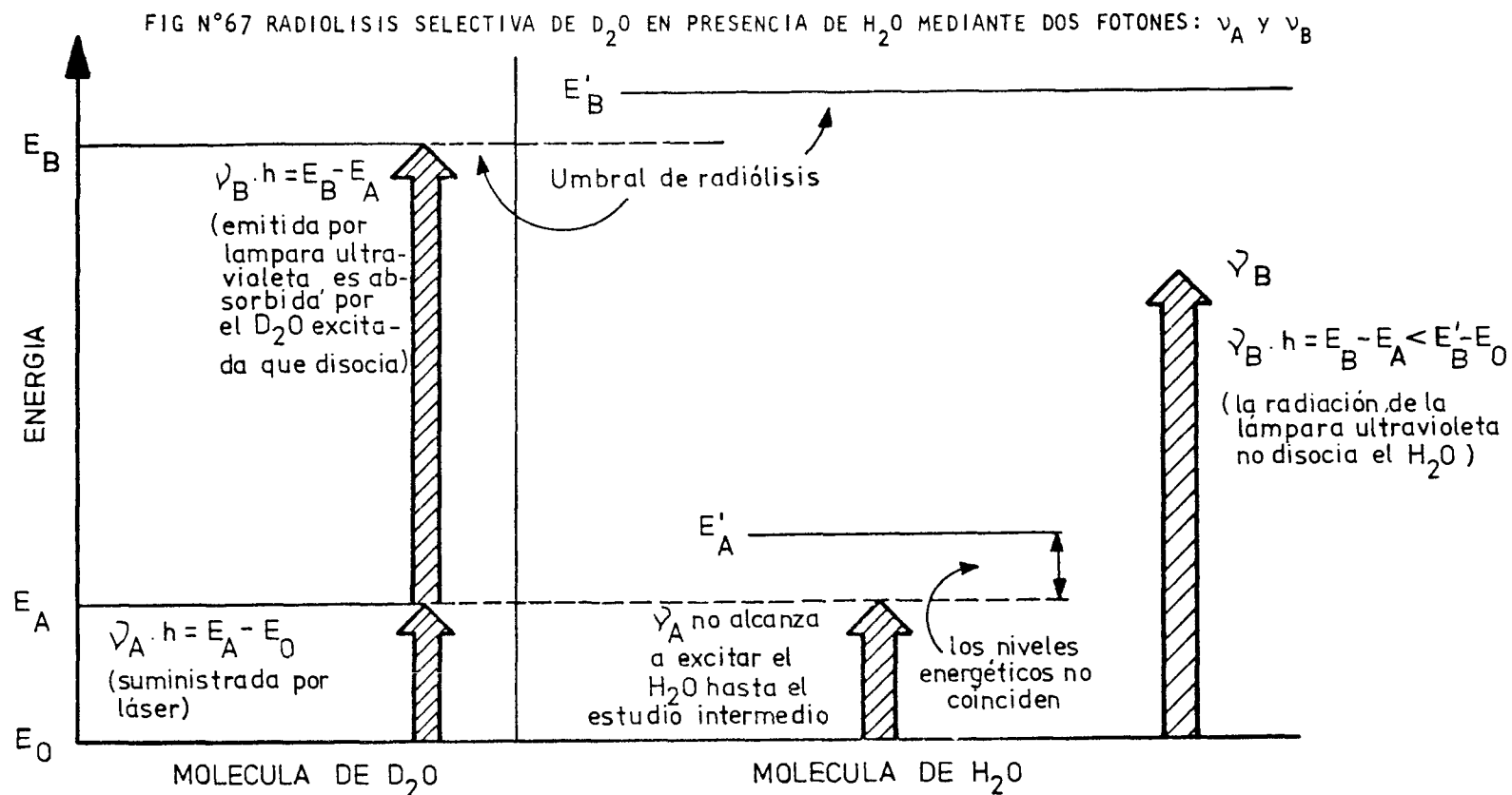
La sugerencia de aplicar estos procesos ópticos a la separación isotópica, hace casi cuatro décadas, no pudo ser llevada a cabo debidamente, pues se carecía de emisores apropiados, cuyas frecuencias pudiesen ser elegidas a voluntad, y perfectamente monocromáticas. Sin embargo, tiempo después se pudo comprobar que tales procesos eran practicables; así, fueron separados isótopos de mercurio, irradiándolos con luz emitida por lámparas con vapor de dicho elemento.

En 1970, disponiéndose ya del láser de hidrógeno, se lo empleó para irradiar una mezcla equimolar de metanol y deuterometanol, excitando así las moléculas que contenían protio. La consiguiente disociación de estas últimas permitió su inmediata eliminación haciéndolas reaccionar con bromo, con lo que la proporción de deuterio en la mezcla aumentó de 50 a 95% en una sola etapa.

Para aplicar la excitación óptica a la producción de agua pesada, parece conveniente irradiar el agua de composición isotópica natural, en estado de vapor, mediante una frecuencia tal que disocie solamente moléculas que contengan deuterio. El umbral energético para la radiólisis, es de 5,113 eV por molécula; es decir, que éstas deberían absorber fotones correspondientes a longitudes de onda no mayores que 0,242 μm .

Existen dos inconvenientes. En primer lugar, el agua comienza a absorber radiación de esta longitud de onda (ultravioleta) cuando la energía de los fotones es mayor que 6,66 eV, es decir, para $\lambda = 0,186 \mu\text{m}$. Por otra parte, aunque se absorbieran los fotones de energía coincidente con la de radiólisis, no se dispondría de emisores monocromáticos de longitudes de onda tan cortas, que pudiesen ser puestos en coincidencia con las moléculas que contienen deuterio, sin afectar las de protio.

Se recurre entonces a una irradiación doble, con fotones provenientes de dos emisores distintos. Un láser de iodo que emite pulsos cortos (120 ns) de radiación infrarroja ν_A , cuya longitud de onda (1,35 μm) puede ser ajustada para que coincida con una de las bandas del espectro de absorción de agua. Las moléculas de D_2O y - en menor proporción- de HDO , ascienden a un estado vibracional E_A (figura N° 67). Las moléculas de H_2O , en cambio, no alcanzan su correspondiente estado vibracional E_A . Simultáneamente, el

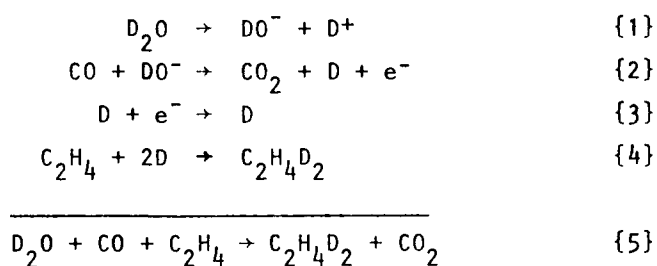


No se dispone de fotones monocromáticos de frecuencia $\nu_B = \frac{E_B - E_0}{h}$ (que corresponden al ultravioleta). En cambio, el láser de infrarrojo puede sintonizarse emitiendo fotones ν_A que son absorbidos por el D₂O pero no por el H₂O. Los fotones de la lámpara ultravioleta son filtrados para que sólo pasen los de λ mayores que cierto valor, tal que $\nu_B \cdot h < E_B < E_0$. Por lo tanto, no alcanzarán a disociar el H₂O.

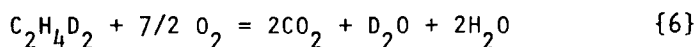
vapor de agua recibe un destello de mayor duración (10 μ s), emitido por una lámpara ultravioleta ($\lambda > 0,186 \mu$ m). Aunque no es posible obtener radiación monocromática con esta última, se la puede filtrar para asegurar que el sistema no reciba longitudes de onda menores. En otras palabras, este segundo pulso ν_B nunca alcanzará a tener energía suficiente como para elevar el estado energético de las moléculas de H_2O hasta el umbral de radiólisis, pero en cambio podrá hacer tal cosa con las moléculas que ya habían absorbido el pulso del laser y se hallaban en el estado vibracional E_A .

Las moléculas que, conteniendo deuterio, traspusieron el umbral E_B , liberan iones (de hidrógeno y oxhidrilos), que quedan dispersos dentro de la masa de vapor de agua. Estos, en gran parte, provienen del deuterio; los pocos que derivan del protio, son los originalmente presentes en las moléculas de HDO que se disociaron.

Antes que los iones provenientes de la radiólisis (ecuación {1}) puedan recombinarse, se eliminan los oxhidrilos por combinación con monóxido de carbono previamente introducido en el sistema (ecuación {2}). El deuterio que contienen, queda en forma de átomos neutros. A su vez los iones hidrógeno, en gran proporción deuterones, quedan neutralizados electricamente (ecuación {3}). Los átomos neutros de deuterio que aparecen como consecuencia de los procesos {2} y {3}, son recuperados por reacción con etileno, también presente en la mezcla gaseosa (ecuación {4}).



Al deuterio se lo recupera mediante combustión:



seguida de una destilación que permite obtener el D_2O .

Se pueden estimar las cantidades de reactivos que sería necesario usar:

$$\frac{M_{C_2H_4}}{M_{D_2O}} = \frac{28}{20} = \frac{1,4 \text{ kg } C_2H_4}{\text{kg } D_2O} \quad \{7\}$$

$$\frac{M_{CO}}{M_{D_2O}} = \frac{28}{20} = \frac{1,4 \text{ kg } C_2H_4}{\text{kg } D_2O} \quad \{8\}$$

Asimismo, a partir de la reacción {6}:

$$\frac{3 \times M_{CO_2}}{M_{D_2O}} = \frac{144}{20} = \frac{7,2 \text{ kg } CO_2}{\text{kg } D_2O} \quad \{9\}$$

En otras palabras, una planta capaz de producir por ejemplo, 400 t de D_2O /año consumiría unas 560 t de etileno.

El único subproducto sería un par de miles de toneladas anuales de CO_2 de escaso valor intrínseco, aunque en este caso se lo obtendría con gran pureza. Más significativo sería aprovechar el calor liberado en la combustión {6}; incluso, si el desarrollo de la técnica llegase a aconsejarlo, podría ser empleado para generar energía eléctrica aplicando, por ejemplo, pilas de combustible.

8.3. PERSPECTIVAS

Todavía resulta prematuro efectuar predicciones muy elaboradas respecto de la aplicación concreta de los procesos de excitación que aquí se consideran, a la producción de agua pesada.

Aunque recién se hallan en la etapa de desarrollo incipiente, cabe destacar otra ventaja: la de sus reducidos requerimientos energéticos.

En efecto, no sería necesario modificar continuamente el nivel entálpico de la gran masa de agua liviana en que están dispersos los óxi-

dos de deuterio. Bastaría con una sola vaporización, correspondiente a la única etapa en la que se irradia el agua de composición isotópica natural. El calor necesario para aquella puede ser recuperado eficientemente por intercambio térmico con subsiguientes cargas de materia prima. El grueso de los consumos energéticos es destinado a disociar el deuterio mediante radiólisis.

Admitiendo que la relación entre la energía eléctrica consumida por los láseres y la teóricamente necesaria para radiolizar los óxidos de deuterio tiene un valor estimativo de 100, resulta:

$$\frac{\text{energía consumida}}{\text{mol deuterio}} = \frac{6,4 \times 10^5 \text{ J}}{\text{mol de D}_2\text{O}} \times \frac{10^2}{1} = \frac{6,4 \times 10^7 \text{ J}}{\text{g de D}_2\text{O}} \quad \{9\}$$

$$\text{ó } 0,9 \frac{\text{kWh}}{\text{g de D}_2\text{O}}$$

El valor obtenido justifica las investigaciones que actualmente se realizan en métodos para separar deuterio por excitación óptica. Careciéndose todavía de datos numéricos precisos y no disponiéndose aún de instalaciones experimentales de elevada capacidad, puede suponerse que en un futuro, la aplicación masiva de láseres podría llevarse a una escala industrial.

TABLA 24

FRECUENCIAS FUNDAMENTALES ν_i DE MOLECULAS DE AGUA CON DIFERENTES COMPOSICIONES ISOTOPICAS (EXPRESADAS COMO LONGITUDES DE ONDA λ Y ENERGIAS E)

MOLECULA	ν_i	λ μm	E eV
H_2O	ν_3	2,541	0,488
	ν_1	2,614	0,474
	ν_2	6,046	0,205
HDO	ν_3	2,575	0,481
	ν_1	3,546	0,350
	ν_2	6,899	0,180
D_2O	ν_3	3,467	0,357
	ν_1	3,626	0,342
	ν_2	8,263	0,150

