



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

INTEGRACION DE UNA INDUSTRIA DE AGUA PESADA

A LA INDUSTRIA NACIONAL DEL NH_3

314

NORA LINA MONTES DELGADO

INGENIERO QUIMICO

1976



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas

Tesis Digitales

Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©

PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

7454
1970
162
305



UNIVERSITY OF ILLINOIS AT CHICAGO

JURADO:

PRESIDENTE:	LUIS GALVEZ CRUZ
VOCAL:	JUAN LARTIGUE GORDILLO
SECRETARIO:	RUBEN ORTEGA CARMONA
1er. SUPLENTE:	LUIS CABRERA MASQUEDA
2o. SUPLENTE:	GUILLERMINA BURILLO AMEZCUA

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA: Centro de Estudios
Nucleares de la U.N.A.M.

SUSTENTANTE: Nora Lina Montes Delgado

ASESOR: Prof. Juan Lartigue Gordillo

Agradezco al Instituto Nacional de Energía Nuclear
la Beca que me otorgó para la elaboración de ésta
tesis y por el financiamiento para la impresión de
la misma.

A la Institución Plaquets, A. C., que con su ayuda
económica contribuyó a la realización de ésta carrera.

A todas las personas de ésta Institución con quien
tuve el placer de tratar.

Al Sr. Macario Sánchez por su inapreciable ayuda
y consejos a través de éstos años.

Gracias al M. en C. Juan Lartigue por su
asesoría y valioso apoyo.

Al Centro de Estudios Nucleares por las
facilidades de trabajo que me brindó.

Con todo mi amor a mis hijos Ricardo y Edgar
que han sido la causa de todos mis logros.

A mi leal amiga y querida prima Lulú.

A mi esposo por su apoyo decidido e inquebrantable.

A mi madre con profundo agradecimiento.

I N D I C E

Capítulo I

Antecedentes	1
--------------------	---

Capítulo II

Teoría de la Separación de Isótopos	15
---	----

Capítulo III

Métodos de Fabricación del Agua Pesada	29
--	----

Capítulo IV

Industria Básica	44
------------------------	----

Capítulo V

Problemas de Acoplamiento	56
---------------------------------	----

Consideraciones Generales	91
---------------------------------	----

Bibliografía.

CAPITULO I

ANTECEDENTES

Las técnicas nucleares empleadas para la generación de energía eléctrica se presentan como una alternativa viable en la sustitución de las fuentes tradicionales generadoras de dicha energía. En 1973, cuando a niveles internacionales se resiente la crisis energética mundial esta alternativa se va a ver incrementada en su importancia debido, entre otros factores a los siguientes: en primer término, se presenta en igualdad de condiciones en cuanto a -- costos, dado el encarecimiento de las fuentes tradicionales; en segunda instancia, una de estas fuentes, --el petróleo-- puede redituar mayores beneficios si se le utiliza en actividades más rentables como es la petroquímica, y, en tercer lugar, pero no menos importante, la problemática político-económica que a nivel mundial ha originado esta crisis.

Como se observa por lo expuesto en el párrafo anterior, el uso de las técnicas nucleares al igual que las geotérmicas e hidráulicas, para generar energía eléctrica, se presenta, en nuestra época, como una necesidad, como una solución a la problemática planteada en cuanto a energéticos se refiere, -- por la crisis actual.

Por lo tanto, la industria nucleoelectrónica se presenta con una -- gran proyección futura dando como consecuencia, una aceleración en la inves-

tigación y ampliación de programas nucleares, sobre todo en países de escasos recursos petroleros.

Pero, dado que esto presenta una cierta competencia a las industrias energéticas ya establecidas, se empieza a producir en 1975 una crisis nuclear basada sobre todo, en el aumento en el costo de capital de las plantas nucleares y menor grado la especulación del precio del uranio. Esto genera un aumento en los costos de la industria nuclear.

Todo esto da como resultado que la generación de electricidad por medios nucleares puede presentar un costo más elevado que el tradicional; además se dice, consume más energía que la que produce, y presenta grandes riesgos para la seguridad pública. Como apoyo a todo esto, las compañías eléctricas americanas han hecho una reducción en sus programas nucleares influyendo así en la reducción o atraso en los programas de los países Latinoamericanos, y en especial México. No es así en Europa que debido a sus escasos recursos petroleros están prácticamente obligados a generar su energía por medios que los haga menos dependientes de este energético.

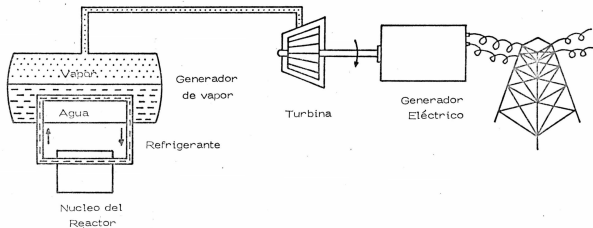
Ahora, considerando la procedencia de los argumentos en contra de la industria nucleoelectrónica, podemos darnos cuenta que no están debidamente fundamentados, ya que al considerar los costos de capital es necesario tomar en cuenta la mayor rentabilidad que a largo plazo tendrá esta industria, y por otro lado, la especulación del uranio se presenta similar o en menor grado que

la que actualmente se hace con el petróleo; además, sabiendo que ambos combustibles, uranio e hidrocarburos, son elementos no renovables, podemos emplearlos más favorablemente si cada uno se utiliza donde presentan mayores beneficios: el uranio en la industria nucleoelectrónica, y los hidrocarburos en la Petroquímica. En cuanto a la seguridad pública, sabemos que toda industria presenta riesgos, sin embargo, en la nuclear estos riesgos se van minimizando por las estrictas normas que cada día se dictan al respecto, siendo a la fecha en esta industria la que menor número de accidentes ha presentado.

Antes de continuar, sería conveniente hablar del elemento principal que se emplea en la generación de electricidad por medios nucleares, esto es, el reactor nuclear. El principio básico de los reactores nucleares puede exponerse en forma simplificada en la Fig. 1. Dicho principio podemos explicarlo de la siguiente manera: la fisión del combustible en el núcleo del reactor produce una gran cantidad de calor el cual es removido por medio de un refrigerante generando vapor que se transmite a un turbogenerador obteniéndose así energía eléctrica.

Los reactores pueden ser clasificados de muchas maneras, ya que no existe un criterio específico para ello. Así por ejemplo, puede hacerse por el tipo de refrigerante, por su moderador, por su tipo de combustible, por el uso al que se destina, etc. Ahora bien, para los fines del presente trabajo hablaré brevemente sobre los tipos de reactores según el combustible que utilizan. Al hacerlo así nos encontramos con tres tipos: a) de uranio enriquecido, b) una

FIG. 1



nio natural y c) plutonio.

Dentro del primer grupo nos encontramos con varios tipos, de los cuales sólo mencionaré los más comerciales:

PWR (Pressurized Water Reactor: Reactor de Agua a Presión) --

Combustible: uranio enriquecido al 3,3%, moderador y refrigerante: agua natural (ligera). En este reactor el agua se mantiene a una presión lo suficientemente elevada para evitar la ebullición del agua, de tal modo que en el núcleo del reactor nunca existe vapor.

BWR (Boiling Water Reactor: Reactor de Agua Hirviente) Uranio

enriquecido al 2,7%. Aquí el agua también sirve como moderador y refrigerante, sólo que su presión es menor permitiendo su ebullición y por lo tanto la -- formación de vapor en el núcleo del reactor.

HTGR (High Temperature Gas-cooled Reactor: Reactor de Alta

Temperatura enfriado por Gas). Emplea uranio enriquecido al 93%; su refrigerante es gas (helio generalmente) y su moderador grafito. Usan torio como material fértil.

Estos reactores presentan la ventaja de que a la fecha son los más comercializados y en consecuencia el conocimiento que se tiene sobre ellos es mayor que en los otros grupos. Sin embargo, para nuestro país se presenta -

una gran desventaja, el uso en estos reactores de uranio enriquecido implica su compra a las grandes transnacionales con lo cual acentuaríamos más nuestra dependencia y su posibilidad de producción se nos presenta a un costo muy elevado. Sin embargo, existen posibles soluciones a este respecto: la implantación de pequeñas plantas de enriquecimiento con el método de centrifugación el cual se presenta más accesible a nuestro país; la creación de consorcios latinoamericanos de enriquecimiento, o bien, el uso de reactores de agua pesada.

Del segundo grupo hablare principalmente del conocido más genéricamente como CANDU, aunque mencionaré otro de menor importancia comercial:

Reactores Magnox. Se usa el uranio metálico en su concentración natural, sólo que se encuentra en forma de varillas encamisadas en una aleación de magnesio llamada "magnox" de donde se deriva el nombre del reactor. Su moderador es grafito y su refrigerante anhídrido carbónico gaseoso.

CANDU (PHWR, Pressurized Heavy Water Reactor: Reactor de Agua Pesada a Presión). El utilizar como combustible uranio natural implica el empleo de un moderador más eficiente que el agua ligera; dicho moderador es el agua pesada, la que también se utiliza como refrigerante. En este tipo de reactor, como en el caso del PWR no existe vapor en el circuito primario, sino que tiene un generador de vapor que transfiere el calor a un circuito secundario. - Estos reactores no utilizan vasija de presión, sino unos tubos llamados "tubos

de presión", los cuales son muy prácticos en la recarga del reactor. El conocimiento de este tipo de reactores (PHWR), no es tan amplio como el de los -- mencionados con anterioridad, sin embargo, los existentes han demostrado sus ventajas, dentro de las cuales una de las más importantes es el uso del uranio natural como combustible.

El uso del agua pesada aparentemente podría ser una desventaja, pero para nuestro país se presenta más accesible técnica y económicamente que el uranio enriquecido, ya que la compra de tecnología de enriquecimiento de deuterio es más factible además de que nuestro país presenta ya las condiciones - industriales necesarias para estos procesos.

En el tercer grupo consideraré a los llamados reactores rápidos. Estos reactores se denominan así, porque usan neutrones rápidos para la fisión del combustible, lo que evita el empleo de un moderador. Dichos neutrones, en caso de ser excesivos, pueden usarse también para irradiar núcleos de U-238 que por una serie de reacciones nos dan Pu-239 que es un material fisible; por esto también es denominado reactor de cría.

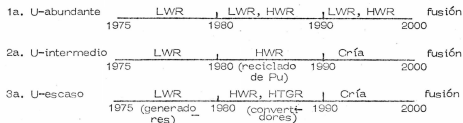
Dentro de este grupo está el FBR (Fast Breeder Reactor; Reactor Rápido de Cría). Estos reactores se alimentan con plutonio 239, son enfriados con sodio líquido y usan U-nat o empobrecido como material fértil. En éstos, su mayor ventaja, además de evitarse el empleo del moderador, es que presen tan una mayor eficiencia, esto es, una mejor capacidad de producción eléctrica y mejor aprovechamiento del uranio. Sin embargo, debido a que su tecnología

no esta aún lo suficientemente desarrollada, y que el costo de su producción es muy elevado, sólo se ve posible en algunos de los países más adelantados en la actividad nuclear.

Si analizamos lo anterior vemos que si decidimos generar energía eléctrica por medios nucleares nos encontramos con varias opciones respecto al plan nucleoelectrico a seguir. Dicho plan en el caso de nuestro país está en función de muchas variables, de las cuales, las más importantes a mencionar son:

a) Económico. Este aspecto es uno de los más determinantes en una selección. Para el caso de México, una evaluación de mayor validez sólo puede hacerse bajo ofertas formales de compañías constructoras. Una evaluación menos formal pero que da una idea aproximada, puede hacerse basándose en los precios vigentes en el mercado libre, lo cual nos lleva a una primera conclusión: la tecnología de enriquecimiento y la fabricación de vasijas de presión son mucho más caras que la fabricación de agua pesada.

b) Ciclo de combustible. Dentro de este renglón podemos ver varios aspectos. Uno de acuerdo al panorama de reservas de mineral de uranio lo que da tres diferentes estrategias de selección de reactor:



Basándose en este primer punto de vista y considerando más el aspecto del ciclo de combustible, tenemos dos opciones: ciclo de U-enriquecido, y ciclo de U-natural. Como ya dijimos, el primero resulta mucho más caro y se ve más afectado a fluctuaciones en el precio de enriquecimiento y reprocesamiento.

c) Seguridad. Este aspecto, como ya dijimos, está salvado por las reglas de seguridad vigentes tanto de tipo general como específico para cada tipo de reactor. Además, puede y debe establecerse un sistema de seguridad local.

d) Máxima Independencia. Esto lleva asociado una participación nacional y una máxima utilización de los recursos naturales. Para que esto sea lo más alto posible, la selección debe inclinarse al reactor de tipo Candú que es el que más ventajas ofrece, pues sus técnicas asociadas, fabricación de combustible y agua pesada, son más accesibles, lo mismo que la fabricación de algunas partes estructurales de industria convencional.

e) Agua Pesada. Este es un punto muy importante si se selecciona el reactor Candú. Su fabricación es altamente accesible a nuestro país, tanto por lo convencional de su equipo como por nuestra gran industria petroquímica a la que puede asociarse esta fabricación.

Por todo lo anterior, la selección óptima a nuestro país se inclina hacia los reactores tipo Candú. Esto además de estar favorecido por lo antes expuesto, presenta ventajas de tipo técnico, como la de ser un reactor genera-

don (produce Pu) y consume del orden de 40% menos uranio que los reactores
(15)
de uranio enriquecido.

Si nos apoyamos en todo esto y seleccionamos un reactor Candú,
un punto clave es el agua pesada, por lo que enfocaré este trabajo a analizar
los diferentes métodos de fabricación y seleccionar el que puede ser más ade-
cuado a nuestras condiciones industriales.

Ahora bien, antes de hablar específicamente sobre el agua pesada
es necesario destacar la importancia que tiene un moderador en el funciona-
miento de un reactor, y cuáles son las propiedades básicas que debe reunir un
buen moderador. Primero, un moderador tiene la función de frenar mediante
choques elásticos a los neutrones rápidos que se producen en la fisión con el
fin de que estos puedan ser absorbidos más fácilmente por otros núcleos y man
tener así la reacción en cadena; interesa por lo tanto que el moderador se limi
te a frenar los neutrones y sólo capte el menor número de ellos.

Dentro de las propiedades que debe reunir un buen moderador pode
mos citar:

- 1.- Baja sección eficaz de absorción de neutrones, de lo contrario si es una
sección alta puede hacerse inservible el combustible.
- 2.- Elevada sección eficaz de difusión, permitiendo así movimientos molecu-
lares.
- 3.- Que la pérdida de energía de los neutrones en cada choque sea grande.

- 4.- Gran estabilidad térmica y frente a la radiación.
- 5.- Si el moderador es un material sólido, debe poseer las cualidades que se requieren en los materiales estructurales; es decir, resistencia mecánica, estabilidad frente a la radiación, resistencia a la corrosión y facilidad de fabricación.
- 6.- Bajo costo.
- 7.- Buenas propiedades de transmisión de calor, pudiéndose utilizar también como refrigerante.

De un análisis comparativo entre las características señaladas y -- las propiedades que se mencionan en las tablas I y II puede verse que el agua -- pesada ofrece grandes ventajas como moderador, principalmente en el caso de reactores de uranio ntural, e incluso en los de U-enriquecido resulta conveniente su empleo.

Ya en este marco de referencia, presentado a través de lo tratado en todo lo anterior, me evocaré a entrar de lleno en lo que constituye el tema central de este trabajo: el agua pesada.

¿Qué es el agua pesada?. Los primeros conocimientos que se tuvieron sobre el gua pesada fueron en 1932 por tres científicos estadounidenses que quienes encontraron espectrográficamente evidencia de un isótopo del hidrógeno, al cual llamaron Deuterio, que en combinación con el oxígeno formaba agua, con la diferencia de que esta molécula de agua era más pesada (peso superior en --

TABLA I

Propiedades de algunos moderadores.

moderador	σ_{ef} en barns	colisiones necesarias para moderarse
H ₂ O	0.33	18
D ₂ O	0.00046	20
C	0.0045	114
Be	0.01	92

TABLA II

Propiedades del agua pesada

Abundancia Natural	1 D ₂ O / 7000 H ₂ O
Peso Molecular	20.03
Densidad a 25° C (g/cm ³)	1.1079
(g/ml)	1.1060
Punto de Ebullición	101.42°C
Punto de Congelación	3.82°C
Producto Iónico a 25° C	0.3×10^{-14}
Tensión Superficial	67.8 dy/cm
Calor de Fusión	1516 cal/g mol
Forma Cristalina	hexagonal
Índice de Refracción	1.33844
Estado Físico	líquido incoloro
Sección Eficaz	0.00046 barns
Promedio logarítmico de la pérdida de energía por colisión	0.508

10% aproximadamente) al del agua ligera, de aquí su nombre de agua pesada. Esta característica física es su principal distinción y por lo tanto, la que se emplea para su separación. Su concentración en agua ordinaria es muy pequeña (0.015%) o sea una proporción aproximada de 1 por 7,000.

La primeravez que se preparó agua pesada pura fue en 1933 utilizando el método electrolítico y con fines experimentales. Fue en Noruega donde por primera vez se obtuvo agua pesada, aunque como subproducto, en una cantidad de 500 Kg/año.

En mayo de 1939, el grupo llamado PARIS, estudiando como moderador el agua ordinaria y no obteniendo resultados positivos, continuó sus experimentos con agua pesada encontrándola altamente satisfactoria. De aquí se empezó a considerar al agua pesada como elemento moderador altamente eficiente en reactores nucleares.

Durante la Segunda Guerra Mundial, una planta de agua pesada situada en Noruega fue bombardeada y destruido completamente; sin embargo, el grupo PARIS logró sacar toda la cantidad existente, siendo esta de 185 Kg. Se estableció un laboratorio en Montreal, Canadá, donde con especialistas de diferentes nacionalidades continuaron los estudios. Puesto que la cantidad existente era pequeña para su uso en reactores nucleares, Canadá proyectó y construyó una planta de obtención usando en ella diversos procesos.

Desde entonces el desarrollo e investigación sobre obtención del agua pesada ha tomado mucho auge, conociéndose ahora gran variedad de métodos, de los cuales hablaré más adelante, que por separado o en combinación se emplean en gran escala en la fabricación de esta agua.

CAPITULO II

TEORIA DE LA SEPARACION DE ISOTOPOS

La utilización de isótopos es de gran trascendencia para muchas de las actividades humanas más importantes.

Se han empleado con éxito enorme en la medicina, en la agricultura, en la industria, etc., ya que algunos de los diversos isótopos que se conocen hasta la fecha poseen ciertas propiedades que los hacen de gran utilidad para cada caso específico.

Ahora bien, el objetivo que va a cumplir un determinado isótopo implica un método para separarlo, esto es, dependiendo del uso a que se destine el isótopo podemos utilizar un método de separación determinado. No obstante que son muy variados, estos métodos de separación tienen el mismo fundamento teórico. Esta teoría básica consta de diversos conceptos y relaciones que expongo a continuación.

El elemento más pequeño de una planta en la cual se efectúa la separación del material procesado, es llamado unidad de separación.

Un grupo de unidades conectadas en paralelo, todas alimentadas a una misma concentración de la que se obtiene una corriente de producto parcialmente separada a una concentración, es denominado "paso". En algunos casos una unidad sirve como paso; pero cuando se trata de unidades de baja capacidad, es necesario conectarlas en paralelo.

Cuando el grado de separación de un paso, llamada "factor de - separación α ", definido básicamente para mezclas de dos componentes, está expresado como:

$$\alpha = \frac{\xi'}{\xi''} \quad (1)$$

donde ξ' y ξ'' son las relaciones de abundancia en las corrientes de producto y desecho respectivamente. Esta relación de abundancia está definida a su vez como:

$$\xi = \frac{x}{1-x} \quad (2)$$

donde x es la fracción átomo del isótopo de interés. Por lo tanto α puede expresarse también de la siguiente forma:

$$\alpha = \frac{x'(1-x)}{x(1-x')} \quad (3)$$

α en operaciones simples, a excepción del hidrógeno, varía ligeramente de la unidad. Definir α de esta manera es útil, pues resulta independiente de la composición, lo que no sucede en relaciones como x'/x'' que varía grandemente con la concentración.

Es importante conocer el concepto de corte de la unidad Φ definido como la fracción de la alimentación que se extrae como producto, o sea en una unidad donde entra una alimentación con un flujo L y sale una corriente de cabeza L' y otra de cola L'' la relación Φ se expresa como:

$$\Phi = \frac{L'}{L} \quad (4)$$

y en función de la composición:

$$\Theta = \frac{x - x''}{x' - x''} \quad (5)$$

Otro factor útil en la medición del grado de separación, es el factor β o "factor de separación de cabezas" definido como:

$$\beta = \frac{\xi'}{\xi} \quad (6)$$

siendo ξ la relación de abundancia en la alimentación.

Una relación entre α , β y Θ puede obtenerse de la definición de dichos conceptos:

$$\beta - 1 = \frac{(\alpha - 1)(1 - \Theta)}{1 + \Theta(\alpha - 1)(1 - x')} \quad (7)$$

En una unidad o paso podemos establecer tres corrientes: de entrada o alimentación, una corriente parcialmente enriquecida llamada cabeza, y otra parcialmente agotada llamada cola, cada una con un flujo y composición determinada: F , P , W , x_p , x_f , x_w . Estas cantidades, al aplicarse a una cascada, se denominan variables externas. Aparte, podemos distinguir dos tipos de cascada: simple, donde la corriente de producto de un paso es la alimentación del siguiente y las colas no tienen interés para reprocesarse; y de recirculación a contracorriente donde las colas tienen suficiente valor para garantizar su reproceso, aquí la alimentación de cada paso consiste: de la cabeza del paso inmediato inferior y las colas del inmediato superior. Estos flujos internos, con sus correspondientes composiciones, son las llamadas variables internas.

La parte de una cascada entre la alimentación y el producto, es

y sustituyendo estas composiciones en la ecuación de alfa tenemos:

$$\alpha = \frac{y_n (1 - x_n)}{x_n (1 - y_n)} = \frac{x_{n+1} (1 - x_n)}{x_n (1 - x_{n+1})} \quad (16)$$

lo cual se sostiene para cualquier valor de n.

Si multiplicamos para todos los N pasos de la cascada, notaremos que las relaciones mol de pasos adyacentes se cancelan y obtenemos:

$$\alpha^N = \frac{y_n (1 - x_1)}{x_1 (1 - y_n)} \quad (17)$$

$$\alpha^N = \frac{y_p (1 - x_w)}{x_w (1 - y_p)} \quad (18)$$

y resolviendo para N:

$$N = \frac{\ln y_p (1 - x_w)}{x_w (1 - y_p)} \cdot \frac{1}{\ln \alpha} \quad (19)$$

la relación de concentraciones que aparece en el numerador suele llamarse "separación global" de la cascada, ω :

$$\omega = \frac{y_p (1 - x_w)}{x_w (1 - y_p)} \quad (20)$$

El mínimo número de pasos se incrementa conforme la separación global se incrementa y alfa se aproxima a la unidad. En este caso la ec.(15) -- puede escribirse:

$$N = \frac{1}{\psi} \ln \omega \quad (21)$$

donde ψ es el factor de enriquecimiento y para valores de alfa cerca de la unidad es igual a $(\alpha - 1)$.

Con la sustitución apropiada de los índices, también puede calcu-

larse el número mínimo de pasos entre la alimentación y los puntos finales de la cascada.

En condiciones de reflujo total, la diferencia en composición entre corrientes correspondientes a pasos adyacentes es máxima. Conforme decrece esta relación, la diferencia en composición decrece hasta hacerse cero a un reflujo mínimo. En estas condiciones:

$$y_{n+1} = y_n \quad (22)$$

y una correspondiente ecuación para reflujo mínimo en función de concentración de cabeza es:

$$(L/P)_{\min} = \frac{(y_p - y_n) (y_n + \alpha(1 - y_n))}{(\alpha - 1) y_n (1 - y_n)} \quad (23)$$

y en términos de composición de colas:

$$(L/P)_{\min} = \frac{y_p (\alpha x_{n+1} - x_{n+1}) - x_{n+1} \alpha}{(\alpha - 1) x_{n+1} (1 - x_{n+1})} \quad (24)$$

y en casos donde y_n es mucho menor que la unidad:

$$(L/P)_{\min} = \frac{y_p - y_n}{y_n} \cdot \frac{\alpha}{\alpha - 1} \quad (25)$$

Esta ecuación es aplicable para todos los isótopos excepto para los del hidrógeno, donde α varía mucho de la unidad.

En la mayoría de las plantas industriales de separación, se acostumbra seleccionar un reflujo un poco mayor al obtenido en el punto de alimentación y se usa este valor a través de toda la sección tanto de enriquecimiento como de agotamiento. Sin embargo, plantas de separación isotópica, mucho puede economizarse en el tamaño del equipo o en los flujos, reduciendo el reflujo en in-

tervalos entre la alimentación y los puntos finales de la cascada, lo cual se hace casi siempre.

En términos de requerimientos límites y demanda de poder, la cascada de mayor eficiencia es aquella donde existe el mínimo de flujos internos y la mezcla de corrientes de diferente composición se evita. A esta cascada se le denomina "cascada ideal" en la que encontramos que:

- a) el factor de separación de cabeza β permanece constante en todos los pasos,
- b) las corrientes de cabeza y cola que alimentan cada paso tienen la misma composición, o sea que:

$$x_{n+2} = y_n \quad (27)$$

bajo estas condiciones tenemos que $\beta = \sqrt{\alpha}$ siendo esta ecuación una propiedad clave de la cascada ideal. En los casos donde $(\beta - 1)$ y $(\alpha - 1) \ll 1$;

$$\beta - 1 = \frac{\alpha - 1}{2} \quad (28)$$

Si sustituimos las condiciones de la ecuación (23) en la ecuación de alfa tenemos:

$$\alpha = \frac{x_{n+2}(1 - x_n)}{x_n(1 - x_{n+2})} \quad (29)$$

y resolviendo para los N números de pasos de la cascada bajo las condiciones de reflujo total:

$$N = \ln \frac{y_p(1 - x_w)}{x_w(1 - y_p)} \cdot \frac{1}{\ln \beta} - 1 \quad (30)$$

$$N = 2 \frac{\ln \omega}{\ln \alpha} - 1 \quad (31)$$

lo cual es exactamente el doble del número mínimo de pasos menos uno.

Para la sección de agotamiento encontramos:

La ec. (35) también puede expresarse en función de alfa:

$$J = \frac{4}{(\alpha - 1)^2} (P V_p + W V_w - F V_f) \quad (37)$$

donde: $V(x) = (2x - 1) \ln \frac{x}{1-x}$ (38)

es llamado "potencial de separación" que está en función exclusiva de la composición y es adimensional.

El trabajo realizado en una etapa sobre una alimentación determinada, debe ser independiente del contenido isotópico de dicha alimentación, por lo que podemos expresar dicho trabajo en otros términos:

$$\Delta = L / 8 \psi^2 \quad (39)$$

y el trabajo total realizado en toda la cascada será la suma de los trabajos de -- las etapas que la constituyen, por lo tanto:

$$\Delta_{total} = \frac{1}{8} \sum L_i \psi^2 \quad (40)$$

El delta (Δ) y por lo tanto el costo de la separación isotópica, es proporcional a la integración de L con respecto al número de pasos globales de la cascada:

$$\Delta = \frac{4}{\psi^2} \int L \, dn \quad (41)$$

y en función de la composición:

$$\Delta = P V(y_p) + W V(x_w) - F V(x_f) \quad (42)$$

Este trabajo de separación es también importante pues es una medida directa del costo de una planta. Si las condiciones de una cascada se conocen, puede evaluarse el trabajo de separación; si éste se trata como una propie-

dad constante de la cascada puede representarse otra nueva cascada en función de otro conjunto de condiciones. Esto se mantiene cierto si bajo las condiciones de cambio el número de unidades de separación en serie o paralelo son rearmadas de tal modo que se evite la mezcla de corrientes de diferente composición.

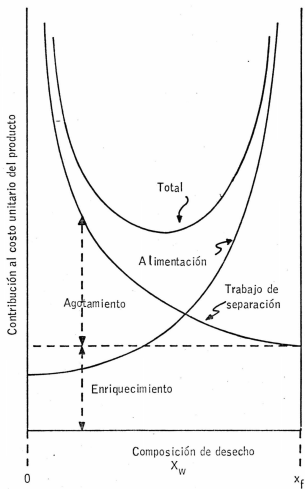
Otra importante aplicación del trabajo de separación, es que se encuentra el tamaño óptimo de la sección de agotamiento en una cascada ideal, diseñada para obtener un producto al mínimo costo. Cuando no existe costo de alimentación, no se requiere sección de agotamiento; pero conforme aumente el costo, es necesario, desde el punto de vista económico, extraer más cantidad del isótopo que nos interesa siempre y cuando el valor del trabajo utilizado para ello no sea mayor que el valor del isótopo recuperado, o sea, mantener los costos de alimentación a un nivel económico.

Por lo tanto, para cada valor de C_f y C_A se establece un óptimo de recuperación, o lo que es igual, un valor óptimo de colas x_0 .

En la fig. (2) se muestra la contribución del trabajo de separación y de alimentación a los costos de producción y el tamaño de la sección de agotamiento en función de la composición de desecho. En la sección de enriquecimiento estos factores son independientes de la composición por lo que se obtiene un valor constante. De la figura, en el punto de cruce se obtiene la x_w óptima lo que implica un costo mínimo.

En muchas plantas, el costo inicial es proporcional al trabajo de separación y los costos anuales de operación son proporcionales a la cantidad de

FIG. 2



trabajo efectuado durante el año. En tal caso, la inversión y operación de las cargas anuales exclusivamente de la alimentación son EC_E , donde E es el trabajo hecho en el año y C_E el costo unitario del trabajo. Si M_f son las moles alimentadas por año y C_f su costo, el costo total anual esta dado por:

$$C = EC_E + M_f C_f \quad (43)$$

si M_p son las moles del producto a un costo C_p este último puede calcularse:

$$C_p = \frac{E}{M_p} C_E + \frac{M_f}{M_p} C_f \quad (44)$$

y en función del potencial de separación la ecuación anterior se transforma:

$$C_p = (V_p - V_f) - (x_p - x_f) \frac{V_f - V_w}{x_f - x_w} \quad (45)$$

Para el caso donde las colas no tienen ningún valor, el costo del producto puede calcularse:

$$C_p = \frac{F}{P} C_f + \frac{E}{P} C_E \quad (46)$$

Estos valores estarán definidos, primero, C_f por la situación del mercado y el segundo, C_A por las características económicas de la planta de enriquecimiento.

Es importante establecer un valor de C_p mínimo para un valor determinado de C_f y C_A . Este valor dependerá principalmente de la concentración de las colas.

Para una composición óptima en el desecho x_o , donde el costo unitario del producto sea mínimo, es necesario que:

$$\frac{d C_p}{d x_w} = 0 \quad (47)$$

Si se conoce el costo de la alimentación C_f y el costo unitario del trabajo de separación C_E la composición óptima x_o esta dada por la siguiente expresión:

$$C_f = C_E \left[(2x_f - 1) \ln \frac{x_f (1 - x_o)}{x_o (1 - x_f)} + \frac{(x_f - x_o) (1 - 2x_o)}{x_o (1 - x_o)} \right] \quad (48)$$

Por lo que el costo del producto en estas condiciones de composición puede calcularse:

$$C_p = C_E \left[(2x_p - 1) \ln \frac{y_p (1 - x_o)}{x_o (1 - y_p)} + \frac{(y_p - x_o) (1 - 2x_o)}{x_o (1 - x_o)} \right] \quad (49)$$

Esta ecuación se llama "ecuación de precio teórico" y nos da el costo óptimo para obtener un producto de un enriquecimiento específico.

Cuando no existe costo de alimentación como es el caso de las plantas de deuterio donde se alimenta agua natural, sólo se usa la ec.(49). Entonces si el costo de fabricación del agua pesada a una composición es conocida, un valor para C_E puede ser derivado y el costo del agua pesada a cualquier otra composición puede trabajarse fuera de esta ecuación.

CAPITULO III

MÉTODOS DE FABRICACIÓN DEL AGUA PESADA

Ya he mencionado la importancia que en tecnología nuclear tiene el agua pesada. Ahora mencionaré los diferentes métodos de fabricación de la misma.

La fabricación del agua pesada implica la separación del isótopo del hidrógeno, el deuterio, que en su forma de óxido (agua) presenta como ya - dijimos excelentes propiedades moderadoras y refrigerantes. También tiene -- gran importancia futura para usarse como combustible, si al establecer condiciones semejantes a las del sol se puede controlar la fusión del deuterio.

Por estas razones, el agua pesada ha adquirido últimamente una gran demanda, cerca 4000 ton/año para 1980, calculadas tanto como reposición de los reactores ya en operación, como para carga de los que se proyecta poner en funcionamiento a corto y largo plazo.

De aquí que la selección del método de fabricación del agua pesada sea un renglón muy importante en la política energética de cada país ya que esta determina en gran medida su futura dependencia o independencia tecnológica.

Esta selección deberá estar orientada a producirla en gran escala y al mínimo costo, basándose en las necesidades y condiciones industriales del país. Pero, la mayor importancia de la selección radica en el método a emplearse en el primer paso de enriquecimiento. Este primer paso es el que va a determinar

minar el precio del producto, dado que los costos de los subsiguientes enriquecimientos vienen a ser casi nulos comparados con el primero.

Por lo tanto, un análisis técnico y económico de los diferentes métodos todos se hace necesario para una mejor selección del mismo.

Dentro de las consideraciones técnicas se puede mencionar el reflujo del que depende en gran medida la eficiencia del proceso. Puesto que el reflujo se obtiene muchas veces por una conversión química, la cual tiene en ocasiones un costo tan alto como el proceso mismo, se ha sugerido y usado con grandes ventajas los procesos a temperatura dual, donde el reflujo es provisto por un segundo intercambiador de contacto que opera a diferente temperatura y factor de separación que el primero.

En estos procesos a temperatura dual, la relación entre el factor de separación a menor temperatura y el factor de separación a mayor temperatura, es un índice de la facilidad de la separación; entre más se aleje esta relación de la unidad, menor número de pasos son requeridos, lo mismo que la cantidad de flujo total y los requerimientos de energía.

De la observación de la relación de los factores de separación, - tabla III, deducimos que los procesos que son mejores, desde este punto de vista, son los de intercambio $\text{NH}_3\text{-H}_2$ y $\text{H}_2\text{O-H}_2$.

Las consideraciones económicas son determinadas por el proceso mismo y sobre todo por las condiciones de cada país al tratar de aplicar el proceso seleccionado.

TABLA III

Reactivos		Productos		Rel.	Factores de Separación T en °C					Rel.
líq.	gas	líq.	gas	$\frac{\alpha}{K}$	0	25	100	125	227	$\frac{\alpha_{100}}{\alpha_{25}}$
H_2O	+ NH_2D	=====	$HDO + NH_3$	3/2	1.02	1.00	0.99		0.98	1.01
H_2O	+ HDS	=====	$HDO + H_2S$	1	2.52	2.3	1.92			1.22
H_2O	+ DCI	=====	$HDO + HCl$	1/2	2.87	2.51	1.98	1.87	1.59	1.27
H_2O	+ DBr	=====	$HDO + HBr$	1/2	3.57	3.07	2.34	2.17	1.79	1.31
H_2O	+ DI	=====	$HDO + HI$	1/2	4.55	3.80	2.78	2.56	2.05	1.37
NH_3	+ HD	=====	$NH_2D + H_2$	2/3	4.56	3.98	2.73			1.42
H_2O	+ HD	=====	$HDO + H_2$	1	4.69	3.87	2.69	2.47	1.94	1.44

En este capítulo sólo mencionaré los procesos más usados actualmente y uno, que aunque poco usado y aún en estudio, parece ofrecer las mejores ventajas principalmente para las condiciones de nuestro país. Estos procesos son:

- a) Electrólisis del agua,
- b) Destilación del agua,
- c) Destilación del hidrógeno,
- d) Procesos de intercambio isótopico:
 - i) agua - hidrógeno
 - ii) agua - ác. sulfhídrico
 - iii) amina - hidrógeno.

a) Electrólisis del agua.

Es el fenómeno por el cual se produce la descomposición de una sustancia a consecuencia del paso de una corriente eléctrica en una solución. - Este método al usarse en la obtención del agua pesada, presenta la gran desventaja de su alto costo, que resulta de la gran cantidad de energía eléctrica y agua natural de proceso necesarios para su efecto. Esto lo hace poco competitivo, económicamente hablando, comparado con otros procesos.

Sin embargo, por su alto factor de separación y su relativa facilidad y confiabilidad de control y operación en producciones a pequeña escala, este método es muy útil en el paso de enriquecimiento final. O sea, obtenida una cierta concentración (ejem. 20%), puede por electrólisis alcanzarse la concentración final de 99.8%.

Este método fue el primero en usarse en Noruega en la obtención de agua pesada. Tiene, como ya mencioné un alto factor de separación que puede variar desde 3 a 10 dependiendo del tipo de celda que se emplee.

El hidrógeno que se produce por electrólisis en el cátodo se va agotando en deuterio permaneciendo éste en el agua remanente. Conforme la electrólisis avanza, el enriquecimiento va siendo mayor, pudiéndose obtener hasta una concentración de 99.8%. El hidrógeno obtenido, a pesar de estar agotado en deuterio, todavía es de gran valor pues posee una concentración mayor que el agua alimentada, por lo que se recombina y recircula.

b) Destilación del agua.

La destilación del agua natural para separar deuterio se basa como en todo tipo de destilación industrial, en las pequeñas diferencias en el punto normal de ebullición de los componentes; para el caso del agua pesada existe una diferencia de 1.3°F entre el H_2O y HDO . De las especies moleculares isotópicas que se presentan en el agua: H_2O , HDO y D_2O , se encuentran en una relación de $1 : 3 \times 10^{-4} : 2 \times 10^{-8}$, o sea, la concentración de D_2O es casi despreciable, por lo que el factor de separación está definido para H_2O y HDO . Obtenida una concentración de HDO se puede establecer para otro proceso un factor de separación entre HDO y D_2O . Estas mismas consideraciones se aplican a otros compuestos que contengan más de un átomo de hidrógeno, así como el metano, amoníaco y la molécula de hidrógeno.

Ahora, en este proceso de destilación la relación de vapor reevaporado es extremadamente alta y su consumo de calor por unidad de producto es

enorme. Esto se debe a las pequeñas diferencias de temperatura entre los puntos de ebullición, aunque de hecho estas diferencias de temperatura son ocasionadas por las condiciones del proceso como puede ser la caída de presión a través de la columna y no por las diferencias en los puntos de ebullición.

Su alto consumo de energía calorífica y las grandes cantidades de agua de proceso que hay que suministrar hacen que este método sea sumamente caro. Pero a pesar de sus severos requerimientos este proceso a tenido interés por la simplicidad de su equipo.

El factor de separación en este método es dependiente de la temperatura y no es ni cercanamente tan favorable como en los procesos de intercambio isotópico.

Es interesante hacer notar que el factor de separación alcanza la unidad (no la separación) a 227°C y arriba de esta temperatura el deuterio se concentra en el vapor.

Si cambiamos las condiciones de operación, podemos aumentar el factor de separación, o la eficiencia del proceso. Por ejemplo, si la destilación se efectúa bajo un vacío parcial, se obtiene un factor mayor, sólo que a expensas de la cantidad total de producto de salida.

Por tanto, una operación económica requiere que la gran cantidad de calor necesario, deba proveerse lo más cercanamente reversible como sea posible con la mínima pérdida de aprovechamiento. Por ejemplo el calor del re-hervidor puede suministrarse con una buena eficiencia termodinámica y minimi-

zarse la caída de presión a través de la columna. Otras posibles mejoras en este proceso de destilación pueden ser:

- i) mayor eficiencia en la utilización de calor, generando vapor de 150 psig exclusivamente para la planta de destilación, y
- ii) el uso de torres internas con mayor capacidad por unidad de volumen que incrementen la capacidad de la planta en el mínimo capital invertido.

Este método por lo tanto, solo puede ser recomendable para enriquecimientos posteriores partiendo de una concentración inicial de deuterio que lo haga económicamente competitivo.

C) Destilación del hidrógeno.

En 1932 fue descubierto el deuterio durante una evaporación fraccionada del hidrógeno líquido. Desde entonces se conoció la utilidad de este proceso como método de enriquecimiento, sólo que no fue aplicado comercialmente primeramente por la escasa experiencia industrial en grandes plantas que operaran a la temperatura del hidrógeno líquido.

Estudios posteriores sobre este método demostraron las grandes ventajas que éste ofrecía.

Su gran desventaja es el alto costo del hidrógeno por pie cúbico, lo que no lo hace económico para utilizarse solamente como alimentación de una planta de destilación; además de que para este fin es necesario grandes producciones de hidrógeno lo cual todavía no se alcanza.

De aquí que una planta de hidrógeno debe ser necesariamente pa-

rásita, o sea, tomar una corriente de hidrógeno producido para otro propósito, extraer el deuterio y regresar la corriente a la planta.

Una de la principales fuentes de materia prima se encuentra en el gas de síntesis de una planta de amoníaco (75% H_2 , 25% N_2). Para utilizar este gas y obtener una producción de deuterio al mínimo costo, es necesario que la producción de amoníaco no sea menor de 3 000 ton/día.

Puesto que la cantidad de deuterio en el hidrógeno proveniente de una planta de síntesis es menor que el natural, puede tratarse lo mismo que -- las colas de la planta de destilación, con vapor de agua en un intercambio isotópico catalítico, enriqueciendo la corriente de hidrógeno y volviendo a alimentar la corriente a la planta de destilación.

El gas de coke es otra posible fuente de hidrógeno pero es menos adecuada por el alto costo de purificación.

También puede hablarse con futuras posibilidades industriales de destilación de amoníaco y metano, de hecho en el proceso de intercambio isotópico NH_3-H_2 , una de las formas de recuperar el deuterio es por destilación de amoníaco.

Estos procesos de destilación, partiendo de las concentraciones naturales solo son consideradas como una posible alternativa futura, pues actualmente presentan bastantes impedimentos técnicos y económicos para utilizarse a escala industrial. Sin embargo, no dejan de presentarse como una posibilidad que pudiera ser óptima en lo futuro.

En la tabla IV, vemos como varían los valores del factor de separación en los diferentes procesos de destilación.

d) Procesos de Intercambio Isotópico.

Las diferencias isotópicas en los elementos son frecuentes, pero su comportamiento químico es idéntico aunque existan pequeñas diferencias en sus propiedades químicas y físicas. Estas diferencias dan como consecuencia diferentes velocidades en el equilibrio de las reacciones químicas, lo cual se usa para lograr su separación.

Este método se basa en la diferencia de la unidad que existe en las constantes de equilibrio en reacciones de intercambio isotópico. Conforme aumenta el número de átomos, decrecen estas diferencias, por lo que este método únicamente se recomienda con elementos ligeros.

Estos métodos presentan grandes eficiencias termodinámicas y los que más comunmente se usan son los que intercambian gases y líquidos.

En estos, los pasos de separación no consumen energía por lo que su principal costo de separación está en función del consumo de los materiales y el reflujo.

Esto sugiere que existen dos rutas económicas: una es encontrar el proceso con las relaciones de reflujo más económicas, y la otra, encontrar una reacción con el mejor factor de separación en un simple paso. Este último ofrece la ventaja de menor requerimiento de pasos y bajas relaciones de reflujo por lo que se reduce el costo de instalación y el consumo de materiales.

TABLA IV

sustancia	punto normal de ebullición	punto triple
H ₂	1.7	3.6
H ₂ O	1.026	1.12
NH ₃	1.036	1.08
CH ₄	0.997	1.0016

El intercambio químico es especialmente apropiado para la separación de isótopos del hidrógeno por lo que expondré brevemente los principales métodos de enriquecimiento de deuterio que usan estos procesos de intercambio.

t) Intercambio hidrógeno-agua.

Este proceso fue propuesto por primera vez en 1941 y se han estudiado desde entonces diversos catalizadores para favorecer esta reacción, que catalizada es la que ofrece uno de los más altos factores de separación.

El hidrógeno proveniente de plantas electrolíticas sale bastante enriquecido (arriba de la concentración natural) en deuterio, por lo que este puede recuperarse económicamente por este proceso de intercambio, lo que evita que se queme el hidrógeno y pueda así ser utilizado en otro proceso. Esto puede ser aplicado a cualquier hidrógeno que contenga más de 1/2.8** de la abun-

** Reacción de intercambio $\text{HD} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{HDO}$, $K_{\text{eq}} = 2.8$ a 80°C

dancia natural para que pueda ser transferido al agua.

Este proceso tiene poco uso y sólo se recomienda para enriquecimientos finales para garantizar el alto costo del catalizador, el cual se envenena fácilmente con las impurezas propias del hidrógeno. Evitar esto por medio de una purificación saldría todavía más costoso.

ii) Intercambio agua - ác. sulfhídrico. (Método GS).

Este proceso usa contactores convencionales y se lleva a cabo en fase líquida. Tiene como materia prima agua y una recirculación de H_2S . La reacción de equilibrio es:



Se aplica el proceso a temperatura dual. El agua natural alimentada es enriquecida por un flujo a contracorriente de vapor de H_2S en la torre - fría. En este punto (en la salida de la torre fría) se obtiene la mayor concentración de agua deuterada por lo que gran parte se quita como producto y lo demás se agota en la columna caliente con un flujo también a contracorriente de H_2S , - el cual se enriquece en deuterio. Esto es posible porque el factor de separación para transferir deuterio del ácido sulfhídrico al agua es menos favorable a altas temperaturas. Esto es lo que provee el reflujo del proceso.

Este proceso tiene como ventajas el bajo costo de la materia prima y que se lleva a cabo sin catalizador; además de que esta planta es independiente de cualquier otra.

En contraposición a esto, tenemos: bajo valor del factor de separación

ración, bajo % de extracción, alta corrosión y toxicidad del ácido sulfhídrico y la solidificación del hidrato del ácido en la torre fría, por lo que es necesario - material muy especial en la construcción de las columnas y elevadas medidas de seguridad.

iii) Intercambio amina - hidrógeno.

Este proceso se basa en la habilidad de algunas aminas para intercambiar hidrógeno por deuterio; de aquí que no se obtiene directamente el agua pesada, sino la amina deuterada que con un tratamiento posterior que mencionare más adelante, el deuterio es recuperado.

Aquí mencionaré únicamente dos aminas que, como líquidos de intercambio son los más adecuados en este proceso.

Así tenemos el aminometano y el amoníaco. El primero por ser la amina que mejores ventajas ofrece para este tipo de intercambio, y el segundo que aunque con menor eficiencia es más accesible y de mayor uso a la fecha en este proceso.

Principalmente se usa el proceso bitérmico, ya que el monotérmico presenta una eficiencia muy baja. Como materia prima se tiene el hidrógeno que puede provenir de cualquier fuente, sólo que por razones económicas es más comunmente empleado el gas de síntesis de una planta de NH_3 .

En este tipo de proceso bitérmico, el gas es agotado en la torre fría por un flujo a contracorriente de la amina empleada. Aquí, el contrario del proceso anterior (GS) es necesario un catalizador, el cual se encontró como el

más adecuado la amida de potasio. Este va mezclado en el líquido de intercambio.

La corriente de gas debe estar lo más pura posible, pues las impurezas que vienen en esta corriente, sobre todo en el caso en que se emplea gas de síntesis, como agua y óxidos de carbono, destruyen el catalizador formándose productos precipitados.

El gas a gotado es en parte regresado a la planta de síntesis, a las condiciones de alimentación previa purificación para evitar daños al catalizador de la producción de amoníaco. El resto se usa como recirculación a la torre caliente.

Este proceso tiene como principales desventajas, en primer lugar ser una planta parásita y en segundo, es necesario que la producción de amoníaco sea mayor de 1000 ton/día para que el proceso resulte económico. Aquí no consideraré el uso del aminometano como líquido de intercambio, principalmente por su elevado costo y por el poco conocimiento de sus propiedades químicas y físicas, aunque presenta mejores ventajas técnicas como su alto factor de separación, su velocidad de reacción que es de 5 a 10 veces mayor que para el amoníaco, su baja presión de vapor lo que va en mejora de las condiciones del proceso.

Así, las desventajas que antes mencionaba, no son necesariamente un obstáculo insalvable ya que pueden superarse satisfactoriamente y volverse hasta cierto modo en ventajas.

La primera puede salvarse planeando el acoplamiento de la planta

de agua pesada de tal forma que resulte independiente de la de amoníaco, o sea, instalando válvulas y compresoras que aislen ambas plantas en caso de desperfectos en cualquiera de ellas.

La segunda para el caso de México, está prácticamente salvada, ya que Pemex tiene un programa de expansión de sus plantas de amoníaco que alcanzará en 1982 una producción de 10 000 ton/día.⁽⁹⁾

Hay que hacer notar que aunque en este proceso se alcanza una eficiencia de recuperación de deuterio de hasta un 85%, esto no afecta en lo más mínimo la producción de amoníaco.

Considerando los diferentes procesos, vemos que los que ofrecen mejores ventajas son los de intercambio isotópico, y dentro de estos los dos últimos son los más adecuados para el primer paso de enriquecimiento.

Así pues, el objetivo de esta tesis es encontrar cual de estos dos métodos es más conveniente, por su accesibilidad y economía, para adoptarse en México.

La necesidad de saber cual es el mejor método para el país de fabricación de agua pesada se apoya en dos puntos:

- 1) Si la selección al desarrollar el plan nucleoelectrónico nacional se inclina por reactores tipo Candú, la necesidad de satisfacer la demanda del agua pesada es inminente.
- 2) Actualmente sólo E. U. y Canadá fabrican agua pesada en escala industrial, - sin embargo su capacidad de producción sobre todo la de Canadá a pesar de te

ner un plan de expansión para su obtención, apenas satisfaría sus propias ne
cesidades.

Por lo tanto, previendo una posible escasez de tal moderador, es
absolutamente recomendable pensar en la fabricación de éste en México.

Además, la selección del método para su obtención, al igual que
la selección de reactores, está supeditada a casi las mismas variables:

a) Económica. Factor muy importante en cualquier tipo de decisión industrial.

Para este caso, cada dolar que se ahorra en su producción representa un --
gran ahorro en el capital de inversión.

b) Máxima independencia. Esto debe entenderse como el máximo aprovecha-
miento de los recursos nacionales, o sea, capacidad de fabricación de equi-
po, uso de nuestra infraestructura con posibilidades de desarrollo tecnológi-
co propio, abrir fuente de trabajo y aprovechamiento de materias primas na
cionales.

CAPITULO IV

INDUSTRIA BASICA

Hasta ahora hemos visto que, de los diferentes métodos de fabricación de agua pesada, los de intercambio isotópico son los que ofrecen mayores ventajas técnicas y dentro de éstos, el GS y el de intercambio amoníaco y amina-hidrógeno, también presentan ventajas económicas.

Ahora bien, para poder seleccionar un método adecuado a las condiciones de México, hay que analizar un punto muy importante del cual pudiera depender en gran medida la selección. Este punto es, la situación nacional de la industria básica de la que depende cada método.

METODO GS

Sus materias primas básicas son el agua y el ácido sulfhídrico. El agua existe en diferentes variedades isotópicas, y su concentración natural de deuterio es, como ya dijimos, del orden de 140 ppm, pudiendo variar desde 120 a 150 e inclusive hasta 250 ppm en las aguas madres del proceso de extracción de sal. Estas diferencias de concentración dependen de la zona y condiciones climatológicas en las que se encuentre dicha agua, la cual puede ser de ríos, lagos o mares. Su principal condición para su empleo en este proceso, es que debe ser de alta pureza para evitar problemas en el funcionamiento normal de la planta.

Por su bajo contenido en deuterio son necesarios grandes volúmenes de agua para poder obtener una cierta concentración inicial (ejemplo 20%), -

por lo que la localización de la planta queda supeditada a la necesidad del aprovisionamiento de grandes cantidades, teniendo suma importancia el saber que agua ofrece mayor contenido de deuterio ya que cada ppm de diferencia representa un gran ahorro en el costo final del agua pesada (se calculaba del orden de --- U\$S 0.30/kg en 1972)⁽³⁰⁾.

Otro factor que debe considerarse, es el no utilizar aguas duras ya que su tratamiento tiene un costo muy significativo en el costo total del proceso.

Se concluye por lo tanto, que el agua de proceso debe reunir las siguientes características:

- a) ser lo más blanda posible, con impurezas que puedan eliminarse con un tratamiento simple, rápido y barato;
- b) con el menor contenido de contaminantes orgánicos, especialmente los que pudieran actuar como promotores de espuma;
- c) debe mantener sus condiciones lo más constantes posibles en el tiempo y contemplar la contaminación potencial futura;
- d) que contenga la mayor concentración de deuterio y que la misma se mantenga relativamente constante en el tiempo.

En cuanto al ácido sulfhídrico, es una materia prima que no tiene mayor dificultad para su aprovisionamiento. Con la primera carga y pequeñas cantidades de reposición es suficiente debido a que esta corriente se recircula y prácticamente no existen pérdidas.

En México este ácido se obtiene de los pozos petroleros al endul-

zar el gas natural y se encuentra en una proporción media de 5%. Es un subproducto de poca importancia y se emplea principalmente en la fabricación de azufre.

Actualmente se procesan $2\,157.1 \times 10^6 \text{ ft}^3$ de gas natural por año, lo que significa una cantidad aproximada de 2.3×10^4 toneladas de H_2S por año. Ahora bien, si se considera una planta de agua pesada de 400 ton/año, son necesarias de 400 a 600 toneladas de H_2S por año⁽²²⁾ y se calculan de 40 a 80 toneladas por año de reposición.

Esto da una idea más o menos clara de que, respecto a materias primas, en México este proceso de fabricación de agua pesada no representa ninguna dificultad.

METODO AMONIACO-HIDROGENO.

En este proceso las materias primas básicas requeridas son el - hidrógeno, el amoníaco y el amidoro de potasio. Las dos primeras como corrientes de intercambio y el último como catalizador.

Como fuente de hidrógeno, teóricamente se tienen todos los compuestos que lo contengan, pero industrialmente solo los siguientes métodos han sido empleados para su fabricación: electrólisis del agua; a partir de carbón mineral (producción de gas de agua); a partir de hidrocarburos ligeros (producción de gas de aire); a partir de Fe (producción de magnetita).

El uso específico de cada método dependerá de las condiciones locales y del empleo al que se destinará el hidrógeno.

En México, debido a estas dos anteriores consideraciones, el método más usado es la disociación del metano que se emplea en la fabricación de amoníaco. Un esquema simplificado de este proceso puede verse en la fig. 3.

Ahora bien, por tratarse el gas natural de un producto no renovable, además de que puede utilizarse en producciones más rentables como la fabricación de plásticos y materiales sintéticos; se presenta la alternativa de fabricar el amoníaco por otro método como puede ser la electrólisis del agua asociada a la destilación del aire.

Esta alternativa, en nuestro país no ha sido muy considerada por las grandes reservas de gas natural calculadas ultimamente, además de que, en la actualidad a pesar del bajo costo de la energía eléctrica, todavía no se presenta, la electrólisis, como un método competitivo para utilizarse en este proceso de fabricación. Pero, si se encontrara un amplio mercado para el subproducto de esta electrólisis, el oxígeno, resultaría la producción del hidrógeno a un costo casi nulo.

La utilización del gas natural en México, no sólo está afectada por la fabricación de amoníaco, sino también por otros usos del gas. En las tablas V y VI se ve de los hidrocarburos extraídos lo que en % representa el gas natural y su distribución con respecto a los diferentes usos (tabla VII).

Es importante mencionar que la cantidad de gas que actualmente se procesa ⁽¹⁹⁾ representa del 50 al 60% del gas extraído, esto es, el resto debido a nuestra poca capacidad de procesarlo, se quema a la atmósfera sin nin-

FIG. 3

Diagrama de Flujo simplificado de la preparación del gas de síntesis

(The MW Kellogg Co. Flowsheet-Hydrocarbon Refining 46 11, p. 148 (1967))

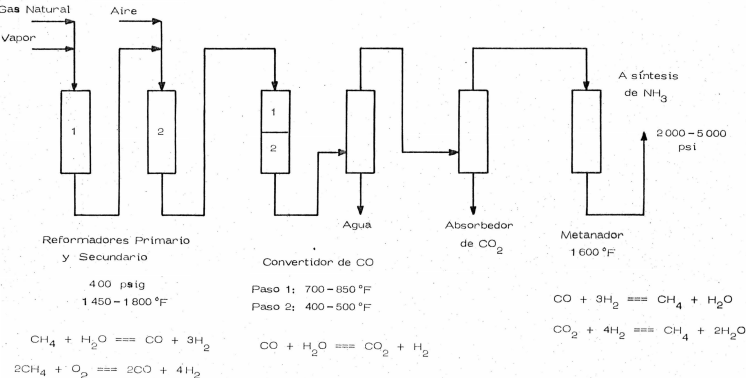


TABLA V

Hidrocarburos (1973)	%
gas natural	29.5
combustóleo	20.4
gasolinas	22.0
diesel	15.5
gasavión y turbosina	1.9
gas licuado	6.5
kerosena	4.2
	<u>100.0</u>

TABLA VI

Gas Natural	%
Industria	54.4
	Siderurgica 12.4
	Mín.-Met. 3.3
	Química 7.4
	otros 12.9
Energía	49.1
	Pemex 33.3
	C.F.E. 15.5
Doméstico	2.2
Comercio, etc.	0.8

guna utilización práctica.

Si a esto añadimos los años de reserva calculados de petróleo y gas natural (tabla VIII) se ve necesario poner vital interés en este punto tan importante dentro de la situación energética nacional.

Volviendo al agua pesada, tenemos entonces que las materias primas básicas para su fabricación por este método de intercambio $\text{NH}_3\text{-H}_2$ las encontramos dentro de una misma industria, la de amoníaco de aquí que se habla de que este tipo de plantas son parásitas.

Teóricamente, una producción de agua pesada de 20 ton/a ya resulta económica, pero entre mayor sea la capacidad de la planta, los costos se van abatiendo.

Si consideramos una producción sólo para satisfacer las cantidades de reposición (aproximadamente 70 ton/a) es necesaria una producción de amoníaco de 1000 ton/día. Si ahora tratamos de producir la cantidad necesaria para una carga inicial (~ 600 ton) sería necesaria una industria de amoníaco de una capacidad aproximada de 3600 ton/día.***

En el mundo pocos países poseen reservas de gas natural en cantidad suficiente para alcanzar la producción de amoníaco requerida; es por esto que este proceso no ha sido muy bien aceptado, debido a esta limitación.

En nuestro caso, la situación se presenta más favorable, ya que nuestras reservas calculadas de gas natural, han dado como consecuencia un

***Dato extrapolado.

TABLA VII

CONSUMO DE HIDROCARBUROS (1974)
En billones de Kilocalorías

Kilocalorías	Sector de Actividad	Combustible	Participación %
89.77	Vehículos Automotores	Gasolina	20.0
72.56	Sector Petrolero	Gasolina, Gas Natural Combustóleo Diesel Gas L.P. Kerosina Turbosina	16.1
64.17	Industria	Gas Natural	14.3
63.56	Sector Eléctrico	Combustóleo y Diesel	14.1
63.54	Ferrocarriles, otros transportes e Industria	Diesel	14.1
44.47	Sector Industrial	Combustóleo	9.9
27.16	Consumo Doméstico	Gas L.P.	6.0
16.14	Consumo Doméstico	Kerosinas	3.6
8.35	Aviación	Turbosina	1.9

Fuente: Comisión de Energéticos.

TABLA VIII
AÑOS CALCULADOS DE RESERVAS DE PETRÓLEO
CRUDO CONDENSADO Y GAS NATURAL

Millones de barriles

Año	Reservas de crudo condensado y gas natural	Producción de crudo condensado, líquidos de absorción y gas natural	Años de reserva
1938	1 240.41	43.64	28
1940	1 224.93	50.90	24
1946	1 437.23	54.74	26
1952	2 240.65	97.62	23
1958	4 070.31	153.17	27
1963	5 149.51	206.13	25
1964	5 227.29	226.50	23
1965	5 077.94	280.76	22
1966	5 356.96	240.85	22
1967	5 485.83	254.48	21
1968	5 530.38	257.85	20
1969	5 570.09	289.97	19
1970	5 567.50	310.64	18
1971	5 428.31	305.94	18
1972	5 387.81	317.04	17
1973	5 431.70	326.83	17
1974	5 773.44	350.45	16

Fuente: Petróleos Mexicanos.

gran proyecto de expansión para fabricar amoníaco, el cual se preve de la siguiente manera: (tabla IX).

TABLA IX

año de iniciación	Producción total en ton x 10 ³ / a.
1973	575.0
1974	734.0
1975	864.0
1976	1,337.25
1977	1,831.50
1978	1,950.50
1979	2,069.50
1980	2,429.0
1981	2,826.0
1982	2,914.0

Esta producción se verá incrementada con las siguientes plantas:

1975	300.0
1976	832.0
1980	400.0

O sea, para 1980 se prevé una producción diaria de aproximadamente 10 000 ton de NH_3 y se planea duplicarla en los siguientes diez años.

Vemos entonces que, de considerarse este método y usarse el —
100% de la producción de amoníaco para 1982, se alcanzaría una producción de

agua pesada de aproximadamente 700 ton/a y se duplicaría en los siguientes -- diez años. Esto, aún en el caso de que se llegara para esta fecha a una velocidad de instalación de 800 MW/a y estos fueran suministrados por reactores -- Candú, según la tabla X sería no sólo suficiente para satisfacer nuestras necesidades, sino que cabe la posibilidad de exportarla.

Ahora bien, al hablar del catalizador, puede considerarse su costo despreciable en comparación con el costo total del proceso. La obtención -- del KNH_2 se hace disolviendo potasio metálico en amoníaco. Aquí, el potasio tiene un costo elevado pero no lo suficiente para ser considerado, pues la cantidad que se utiliza es muy pequeña debido a que las concentraciones requeridas de catalizador son bajas ($\sim 0.5 \text{ mol/l}$)⁽³⁹⁾ (6 kg de K por cada 100 toneladas de gas a tratar)⁽²²⁾, además de que este catalizador se recupera por destilación y se recircula. Sólo hay que considerar pequeñas cantidades por pérdidas.

Podemos concluir por lo tanto, que la selección del método dependerá de factores como el económico, del factor de separación, desarrollo de -- tecnología, etc., ya que, por lo que respecta a la materia prima, ninguno de -- los procesos presenta para México dificultad.

TABLA X

- Programa nucleoelectrico supuesto. Instalación de 27 reactores de uranio natural de 650 MW, cuya distribución con respecto al tiempo se muestra en la siguiente tabla.

AÑO*	UNIDADES	NECESIDADES DE D ₂ O		
		carga inicial	reposición	total
0	2	1 054.3	29.52	1 083.82
1	1	527.15	44.28	571.43
2	1	527.15	59.04	586.19
3	1	527.15	73.80	600.93
4	2	1 054.3	103.32	1 157.62
5	2	1 054.3	132.84	1 187.14
6	3	1 581.5	177.12	1 755.62
7	2	1 054.3	206.94	1 260.94
8	2	1 054.3	236.16	1 290.46
9	3	1 581.5	280.44	1 861.94
10	4	2 105.6	339.48	2 445.08
11	4	2 105.3	398.52	2 504.12

De aquí en adelante sólo será necesaria la cantidad para reposición -- (398.52 ton D₂O/año) la cual se calculó como 2.8% de la carga inicial y ésta, como 0.811 ton D₂O/MW.

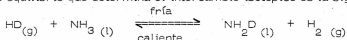
* Año de entrada en operación de las primeras unidades.

CAPITULO V

PROBLEMAS DE ACOPLAMIENTO

Sobre la base de que el proceso de intercambio isotópico amoníaco-hidrógeno se presenta como una alternativa óptima en la fabricación del agua pesada, un análisis más detallado acerca del proceso en sí puede darnos un mejor punto de apoyo para determinar si su implantación en México, suponiendo un plan nucleoelectrónico a base de reactores Candú, es la más adecuada a las necesidades que se presenten.

Empezaré el análisis a partir de los aspectos fisicoquímicos. La ecuación de equilibrio que determina el intercambio isotópico es la siguiente:



cuya constante de equilibrio está definida como:

$$K_{eq} = \frac{[\text{NH}_2\text{D}][\text{H}_2]}{[\text{HD}][\text{NH}_3]}$$

donde [] es la concentración molar.

Como se indica en las flechas, el sentido de la reacción está en función de la temperatura; a temperaturas bajas la reacción se desplaza a la derecha y en sentido inverso a altas temperaturas.

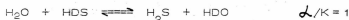
La constante de equilibrio también puede expresarse en términos de fracción mol, y en ciertas regiones o cuando $y = y^*$ toma la siguiente forma:

$$K_{eq} = x/y \quad y^* = y_{eq}$$

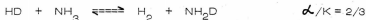
El valor de K no sólo depende de la composición, sino también de la temperatura, y en este proceso de intercambio se expresa de la siguiente manera:

$$\log K = -0.0667 + 237 / T \quad T \text{ en } ^\circ K$$

K también puede relacionarse con el factor de separación. En moléculas con igual número de átomos de hidrógeno, $K = \alpha$, por ejemplo:



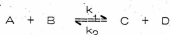
Si el número de átomos es diferente, $\alpha = K m/n$, como es el caso de la siguiente ecuación:



El estudio termodinámico de una reacción química no solamente suministra información sobre la viabilidad de la misma, sino que aporta datos de gran interés para el conocimiento general del sistema. La determinación del calor de reacción y de la conversión de equilibrio, son etapas previas fundamentales en cualquier estudio de una reacción química.

Conviene señalar que la presencia de un catalizador en el medio de reacción, se limita a aumentar la velocidad de la transformación, pero en modo alguno, modifica las variables termodinámicas.

El valor de la constante de equilibrio de una reacción química es independiente de cualquier fenómeno catalítico. Considerando al sistema reversible elemental:



en el equilibrio se tendrá:

$$K_{eq} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

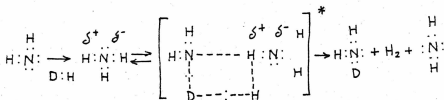
Dado que el valor de la constante de equilibrio K no se altera por la presencia de un catalizador, éste debe aumentar la constante de velocidad k_1 y de forma proporcional la correspondiente a la reacción inversa k_2 .

Es así que el estudio de los factores que influyen en la constante de velocidad (k) son de primordial importancia para conocer la velocidad de la reacción.

La reacción de intercambio amoníaco-hidrógeno tiene una velocidad de reacción muy lenta por lo que se requiere de un catalizador para acelerar el proceso y es obvio que su influencia es de las más determinantes.

La reacción catalizada se encuentra dentro de la clasificación de reacciones homogéneas o sea el catalizador forma parte de una de las fases; en este caso va disuelto en el amoníaco líquido.

Un mecanismo propuesto para este intercambio es el siguiente;⁽⁹⁾



Hay que hacer notar que el tipo de amina influye en la velocidad del proceso, siendo las primarias mejores debido a que el efecto estérico de las secundarias limita la solubilidad del ión amídico.

Ya mencioné que la amida usada como catalizador es la de potasio (KNH_2); pero se ha establecido que las amidas de Cs y Rb son catalizadores -- más efectivos, además de que son más seguros de manipular y su solubilidad en el amoníaco es mayor. Sin embargo, su uso está limitado por el alto costo del Cs y Rb.

Seleccionada una amina determinada como catalizador, su concentración obviamente influye en la velocidad de intercambio: a mayor concentración, mayor será la velocidad.

Esto no es linealmente creciente. Tiene un punto máximo a partir del cual, aunque aumente la concentración del catalizador, la velocidad disminuye. Esto puede deberse a la saturación de la solución que impide la estabilidad del gas, o también se atribuye al efecto negativo del incremento de viscosidad sobre el proceso de difusión.

La temperatura es otro factor muy importante en la velocidad de reacción. En un proceso bitérmico, determinar las temperaturas óptimas de las torres fría y caliente, es un paso primordial del cual dependerá la extracción global del deuterio. Entre más separados estén los valores de estas temperaturas, la transferencia neta de deuterio será mayor. Este paso, de fijar las temperaturas, está limitado en la torre fría por el punto de congelación

del amoníaco (-78°C), por los requerimientos de refrigeración y por la velocidad de intercambio, pues se ha visto que esta velocidad es demasiado baja a -- temperaturas cercanas al punto de congelación mencionado aunque el factor de separación sea muy alto. Esto último se debe a la energía de activación necesaria para que se verifique el proceso. Se han reportado energías desde 3.9 hasta 8 Kcal/mol. Por lo tanto, se establece como las temperaturas más favorables entre -40 y -30°C .

La temperatura de la torre caliente deberá establecerse lo más alto posible, considerando las siguientes limitaciones: primero, la presión de vapor del amoníaco es demasiado alta, dando como consecuencia un aumento en el volumen del equipo y el problema de remezclado de isótopos. Y segundo, entre más alta sea la temperatura los requerimientos de vapor serán mayores.

Un estudio económico que considere la situación local de estas limitaciones determinará la temperatura óptima. En general esta se ha establecido entre 50 y 70°C .

La solubilidad del hidrógeno en el amoníaco es un problema que influye mucho en la velocidad de la reacción. Un aumento en la presión parcial del hidrógeno aumenta la solubilidad, o sea, la presión está en relación lineal con la velocidad. Esto se debe a que al aumentar dicha presión se aumenta la concentración del soluto HD en el líquido. Estas consideraciones son válidas para hidrógeno puro pero sabemos ya que es gas de síntesis, mezcla H_2 y N_2 . lo que se usa como corriente gaseosa; por lo tanto, la presencia de este gas internte N_2 tiene influencia en el proceso. Primeramente, dada una presión, dista

minuye la velocidad de reacción debido a que baja la concentración nominal del hidrógeno. Por otro lado, si aumentamos esta concentración aumentaremos el volumen total de gas dando como resultado la necesidad de un equipo mayor.

La solubilidad nos lleva a otro punto muy importante como es el diseño de las columnas y el tipo de contactores gas/líquido que deben emplearse ya que de él depende el área interfacial y en consecuencia el coeficiente de transferencia. Del tipo de contactor usado dependerá la eficiencia y ésta puede aumentarse colocando rellenos de malla en las columnas o utilizando eyectores especiales que al aumentar la turbulencia logren un íntimo contacto entre las fases; o también el uso de aminas como aditivos.

Ya que los platos son el principal artefacto en las columnas de intercambio, su diseño juega un papel muy importante en el mismo diseño general de las columnas. Varias posibilidades de modificación pueden adaptarse para mejorar su eficiencia; estas son:

- a) cambiar la eficiencia de mezclado alterando su geometría, el diámetro de los hoyos o el espaciamiento entre ellos, y
- b) cambiando el tiempo de residencia en los platos por modificación de la altura de la presa de líquido.

En la siguiente expresión vemos cómo están relacionados el tiempo de residencia con esta altura, o más directamente con la relación L/G:

$$t = \left[\frac{(HD)_2 - (HD)_1}{(HD)} \right] \frac{L}{G} \frac{[NH_3]}{[H_2]} \frac{K}{k a}$$

donde: K = constante de equilibrio
 k = coeficiente de transferencia de masa
 a = área interfacial

Hay que mencionar también que existen otras propiedades del líquido de intercambio que intervienen en la velocidad de la reacción, como son la viscosidad, tensión superficial, densidad, etc.

Por lo tanto, entre mayor sea la eficiencia de los contactores -- (platos) el número de pasos será menor y viceversa. Por lo que también aquí un balance económico podrá decirnos que conviene más.

Hasta aquí he hablado del proceso en general; ahora es necesario saber de una forma más explícita como se lleva a cabo dicho proceso y sobre todo como se obtiene el D_2O .

Existen diferentes formas partiendo del mismo proceso básico de intercambio de obtener agua pesada, dependiendo de que corriente, gaseosa o líquida, sea la enriquecida.

Si la corriente que se toma para enriquecer es la gaseosa, o sea, obtenemos una corriente de HD a un determinado porcentaje, tenemos varias alternativas para obtener el agua pesada, a la concentración final requerida de -- 99.8%. Estas pueden ser las siguientes:

1o. El producto gaseoso obtenido de la primera etapa de enriquecimiento se -- quema, obteniéndose agua parcialmente enriquecida, luego se destila hasta la concentración final de 99.8%. Esta alternativa ofrece la ventaja de --

que el proceso de destilación del agua es muy conocido y fácil de efectuar.

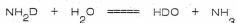
2o. Una segunda alternativa es destilar el HD y luego quemarlo para obtener el agua pesada. Esto, como es obvio, presenta el problema técnico como de seguridad que lleva consigo el trabajar con un gas tan peligroso como es el hidrógeno.

3o. Otra alternativa más es que, ya obtenida una cierta concentración de HD, se haga un intercambio isotópico con agua, y después la destilación de esta última a la concentración deseada. Aquí la ventaja del uso del intercambio H_2-H_2O es que se lleva a cabo más rápidamente que cuando se emplean ambas corrientes a su concentración natural, obteniéndose por lo tanto, mejores resultados por este método. De cualquier forma, el uso de un catalizador es necesario generalmente de tipo coloidal o caracol de Pt.

Quando la corriente enriquecida es la fase líquida, o sea, el amoníaco que ya va como NH_2D , las diferentes maneras de obtención del agua pesada son:

1o. Destilación de NH_2D hasta obtenerlo como ND_3 . Se descompone después en sus elementos y el deuterio obtenido se quema. El producto, agua, se destila. Esto tiene una gran desventaja: el elevado costo de la disociación térmica del amoníaco.

2o. Ya obtenido el NH_2D a una concentración inicial (de 15-30%) y previa separación del catalizador, se efectúa un intercambio isotópico con agua donde el equilibrio



se establece espontáneamente y su constante de equilibrio es cercana a la -

unidad. Se destila después el agua a su concentración final.

Parece ser que, de todas las alternativas anteriores, la mencionada en último término es la mejor, tanto por sus facilidades técnicas como por ser de las más económicas.

Las figuras 4 y 5 muestran el diagrama de flujo de cada uno de los casos. En la figura (a) de cada diagrama se representa un paso simple de un sistema frío-caliente de enriquecimiento. La corriente gaseosa que entra a la torre caliente es enriquecida en deuterio debido a que, como ya dijimos, a altas temperaturas el equilibrio se desplaza a la izquierda. A la salida de la torre es donde obtenemos la máxima concentración en ambas corrientes (gas y líquida) y es en este punto de donde se toma la corriente que nos interesa enriquecer para el siguiente paso. El resto del flujo entra en la torre fría en donde ahora el sentido de la emigración de deuterio es inverso al de la torre caliente, o sea, aquí se enriquece la corriente líquida. En la fig. 6 puede verse esto mediante un diagrama de McCabe-Thiele.

En un sistema simple frío-caliente, hipotéticamente el 100% del deuterio puede recuperarse, pero existen limitaciones prácticas como la altura de las torres, la eficiencia de los platos, etc., que restringen dicha recuperación. La máxima alcanzable teóricamente puede calcularse de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\eta_t = \frac{K_1 - K_2}{K_1} = \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{\alpha_1}$$

donde K es la constante de equilibrio, α el factor de separación y los sub

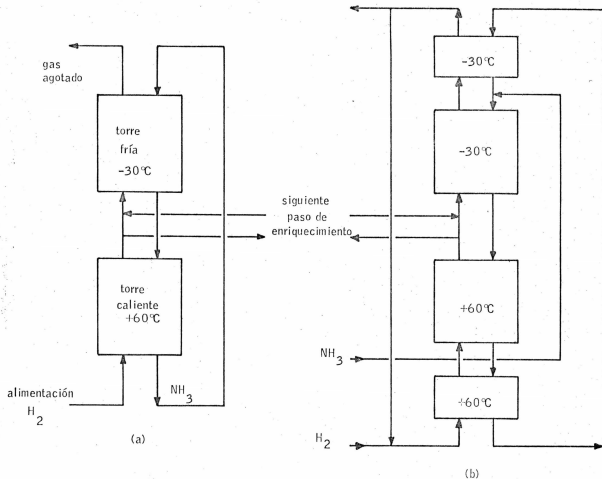
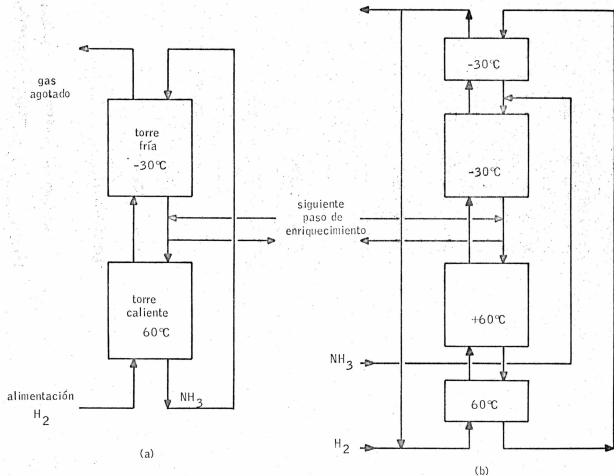


FIG. 4



índices 1 y 2 representan estos valores a la temperatura fría y caliente respectivamente.

Es obvio que puede mejorarse la recuperación de deuterio mejorando las condiciones de los factores limitantes, como puede ser, seleccionando adecuadamente las temperaturas de las columnas, mejorando la eficiencia de los platos y ótras.

Una de las formas que más comúnmente se emplea, con muy buenos resultados, es combinar a un sistema frío-caliente, otro de agotamiento ("stripping"). En principio, este consiste también en un sistema frío-caliente sólo que en orden inverso, de tal manera que el agotamiento ocurra entre las columnas. Este sistema se conecta al de enriquecimiento y una corriente de gas se recircula a través de él. Las torres en este sistema trabajan a la misma temperatura de las torres de enriquecimiento por lo que no son necesarios equipos adicionales de calentamiento o enfriamiento.

En instalaciones industriales, esta sección de agotamiento puede tenerse como parte de las columnas del sistema de enriquecimiento. Un esquema simple se ve en las figuras 4b y 5b. Ahora, un diagrama de McCabe-Thiele da una idea más clara para el mejor entendimiento de esto, fig. 7.

Aquí, n_0 es la concentración de deuterio en la fase gaseosa en el punto de alimentación a la sección de enriquecimiento. Subimos por la línea de operación de la columna caliente hasta n_p . Puesto que en este punto es donde se obtiene la máxima concentración, cierta cantidad de la corriente se pasa al si-

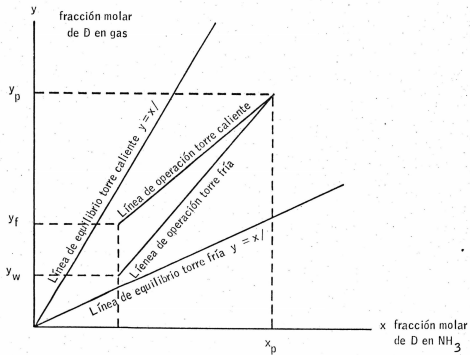


FIG. 6

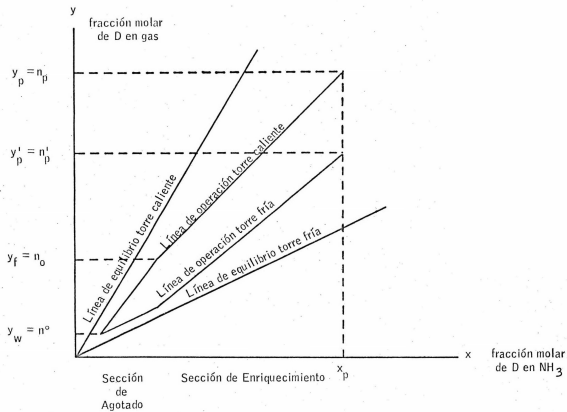


FIG. 7

guiente paso de enriquecimiento y otro se regresa y une a esta corriente. La concentración n_p entonces se baja hasta n'_p con la que entra la corriente a la columna fría y sigue por la línea de operación hasta el tope de la columna. Aquí llegamos a la sección de agotamiento y notemos que la relación líquido/gas cambia y una concentración n^* es alcanzada. Se recircula una corriente de gas a esta concentración y entra a la columna caliente alterando de nuevo la pendiente de la línea de operación y regresamos de nuevo al punto de alimentación. La concentración n^* , la cual es una medida de la recuperación del deuterio, solo está limitada por el número teórico de platos en la sección de agotamiento.

Otra posible mejora de diseño en la instalación es la llamada "columna de transferencia". Su empleo es muy útil cuando las presiones de operación de las plantas de amoníaco y agua pesada son diferentes, o cuando la presión de trabajo de esta última es demasiado alta comparada con la presión parcial del amoníaco líquido. Esta última situación es otro de los factores limitantes para la temperatura de la torre caliente, dando como consecuencia una menor eficiencia de transferencia.

Esta columna de transferencia se coloca fuera del sistema de enriquecimiento-agotamiento y opera a temperatura muy baja, igual a la del sistema de enriquecimiento; así, la presión parcial del amoníaco ya no tiene importancia.

La fig. 8 muestra una forma simplificada de acoplamiento de la columna. El deuterio de la fase gaseosa es transferido al amoníaco; este líquido enriquecido se levanta a la presión de operación de la planta de agua pesada y se alimenta. Cuando la planta de enriquecimiento tiene un sistema de agotamiento

es necesario en el primer paso tener dos ciclos cerrados de gas independientes.

Al considerar la integración de una planta de agua pesada a una de síntesis de amoníaco, no sólo se supone que esta última exista, sino que presenta las condiciones necesarias para dicho acoplamiento. Una de las principales condiciones que debe considerarse es la capacidad de la planta de amoníaco, esto no es un factor limitante si se vé desde el punto de vista de producción pero sí influye en el aspecto económico.

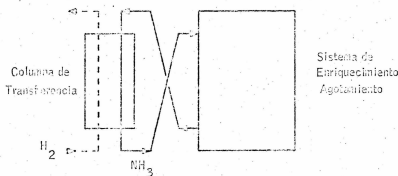


FIG. 8

Un arreglo simplificado se muestra en la fig. 9. Después del sistema de compresión, el gas de síntesis se pasa por medio de un by-pass a la planta de agua pesada y posteriormente se regresa a la línea de síntesis. Puesto que las condiciones de operación de ambas plantas se escogen similares, en general el gas que se regresa a la planta de síntesis no ocasiona ningún problema y muchas veces es benéfico, como es el caso de las temperaturas de trabajo.

jo de la planta de agua pesada que son tan bajas que ayudan en el ciclo de refrigeración de la planta de síntesis.

En el diagrama de la fig. 9 se ve que, en caso de problemas en cualquiera de las plantas, con sólo cerrar las válvulas, éstas plantas quedan separadas pudiendo por tanto trabajar independientemente.

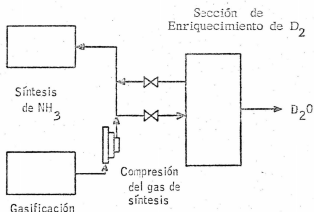


FIG. 9

Es importante hacer notar que, dada la similitud en las condiciones de operación muchos de los servicios para la planta de agua pesada puede suministrarlos la de síntesis. Esto varía en cada planta y es dependiente de la localización de la misma. Entre estos servicios podemos mencionar: los sistemas de refrigeración; suministro de vapor; equipo, mismo que no requiere ser especial para la planta de agua pesada, sino que es tan convencional como el usado en la producción de amoníaco. Entre estos equipos podemos mencionar -

tuberías, válvulas, compresores de alta presión, bombas y columnas entre otros.

Es obvio, que aunque el acoplamiento en general no ocasiona problemas a la planta de síntesis, es necesario considerar algunos factores que pudieran influir en cualquiera de los dos procesos y determinar posibles soluciones que eviten al máximo cualquier irregularidad.

Dentro de los principales factores que deben considerarse tenemos:

- a) Contenido de deuterio en el gas de síntesis,
- b) Pureza del gas de síntesis,
- c) Efecto del amoníaco en el gas de retorno,
- d) Caída de presión en la planta de agua pesada,
- e) Recuperación de energía.

a) El contenido de deuterio en el gas debe ser lo más alto posible.

Se considera como la concentración mínima aceptable 125 ppm aunque 130 ppm es lo más deseable. Se sabe que en el curso de la producción del hidrógeno, en la planta de amoníaco, ocurren pérdidas de deuterio en el gas. Estudios hechos en estas plantas han demostrado que en los pasos de la disociación del metano, en el convertidor de CO y en el metanador, debido a la presencia de agua e hidrógeno en la reacción, existe una transferencia de deuterio del gas al agua. En el convertidor de CO es donde ocurre la mayor pérdida, ya que el contenido de deuterio llega a bajar hasta 100 ppm. Para evitar esto se ha propuesto que el vapor de agua que sale de este paso, se recircule al paso de "reforming". Ello lleva consigo una modificación que no presenta gran dificultad a la planta de sín-

tesis.

Algo que en ocasiones se ha empleado es un intercambiador isotópico agua-hidrógeno antes de entrar al sistema de enriquecimiento propiamente dicho. Este paso sirve para llevar la concentración de deuterio en el gas por lo menos a la concentración natural, pero presenta el problema de uso de un catalizador (un coloide o caracol de Pt) el cual es sumamente caro, además de - sensible a las impurezas del gas, lo que hace casi prohibitivo su empleo, siendo preferible modificaciones como las que ya mencionamos en la planta de amoníaco.

b) La pureza del gas es importantísima. Las impurezas propias del gas de síntesis reaccionan con el catalizador de la planta de agua pesada, la amida de potasio, formando productos insolubles que obstruyen fácilmente los - platos, además esto hace que aumente la cantidad de catalizador necesario en el proceso. Por eso es necesaria una purificación efectiva del gas. Esta, dependerá del proceso empleado en la generación del gas. Si en la planta se tiene un paso de lavado con N_2 líquido, las impurezas vienen a ser prácticamente trazas y en tal caso un sistema de purificación de tres pasos es suficiente. Este consiste primero en pasar el gas por una unidad de de-oxo seguido de un lavado de amoníaco líquido el cual remueve el vapor de agua y el CO_2 ; consecuentemente el gas queda saturado con amoníaco. Si alimentamos así este gas será necesario quitar del sistema una cantidad igual de amoníaco al que va en el gas para - no alterar la relación líquido/gas. Este amoníaco que entra en el gas es más pobre en deuterio que el que debe sacarse. Esto representa pérdidas de deuterio. Para evitarlo, en el segundo paso de purificación, el amoníaco gaseoso (con ba-

jo contenido de deuterio) se ponen en contacto con amoníaco líquido de alto contenido de deuterio, reemplazando así el amoníaco pobre. La reacción de equilibrio es:



cuya constante de equilibrio es cercana a la unidad. Entonces, la relación de contracorriente, en este caso vinculada a la corriente de amoníaco gaseoso, debe ser cercana a la unidad para evitar pérdidas de deuterio. El hidrógeno se comporta aquí como un gas inerte.

Este principio, para evitar pérdidas, también se emplea al introducir el amoníaco adicional en la columna fría.

La tercera etapa de purificación consiste en un lavado con solución amoniacal de amida de potasio que remueve las trazas de CO , CO_2 y agua.

Estas tres etapas de purificación están combinadas en una misma columna de alta presión. Hoy en día, esta etapa de purificación resulta sumamente cara por el alto consumo de K si el gas contiene un alto porcentaje de impurezas, esto, por lo tanto, hace más alto aún el costo del agua pesada. Existen ya varios esquemas de trabajo para reemplazar el K, pero no hay muchos reportes disponibles al respecto.

Por otro lado, si en la planta de amoníaco no se emplea el lavado con nitrógeno líquido, entonces el nivel de impurezas es relativamente alto. En este caso es necesario instalar una unidad de metanación adicional para reducir al máximo posible el CO y CO_2 . Esto va seguido de un secador de cama de

alúmina que remueve el vapor de agua y finalmente un lavado con solución amoniacal de amida de K. Este paso de purificación, aparte de ser necesario en la planta de agua pesada, resulta benéfico a la planta de síntesis ya que aumenta la vida del catalizador de la producción de amoníaco.

c) El gas que regresa a la planta de síntesis va saturado con amoníaco, lo que incrementa su contenido en el convertidor de amoníaco reduciendo su capacidad de síntesis. Para minimizar esto puede considerarse el enfriar a más baja temperatura de la original, la línea de recirculación del gas del convertidor de manera de estar cerca o rebasar el punto de rocío del amoníaco.

d) El paso del gas por la planta de agua pesada da como consecuencia una pérdida en la presión del gas. Esta caída de presión se ha estimado entre 10 y 15 atms. Dependiendo del sistema de compresión usado en la planta de síntesis, será necesario o no una compresora extra en la planta de agua pesada, o simplemente se requerirá levantar la presión del gas en la planta de amoníaco, - más alta que la necesaria para la síntesis.

Algo que no se consideró en estos incisos son los requerimientos adicionales de gas o amoníaco líquido. Esto sólo adquiere importancia en el proceso monotérmico; en el bitérmico esta necesidad es despreciable y sólo resulta necesaria en caso de fugas.

Hemos hablado de los principales problemas técnicos que deben considerarse, ahora es importante mencionar algo acerca de los problemas de construcción.

Ya dijimos que el equipo empleado en una planta de agua pesada puede ser del mismo tipo que el empleado en la planta de síntesis ya que la única sustancia diferente que se presenta en la planta de agua pesada es la amida de potasio, la cual se ha comprobado tanto en laboratorio como en planta piloto que no presenta problemas de corrosión; por lo tanto, equipos tales como tuberías, compresoras, columnas de presión, bombas y otros, pueden usarse satisfactoriamente en la planta de agua pesada. La calidad del material empleado en los equipos estará en función del tipo de diseño y el grado de seguridad deseado.

Un aspecto que es nuevo, es la altura y en consecuencia el peso de los recipientes. Con alturas de más de 40 metros y pesos de cerca de 400 toneladas, el problema de transportación viene a ser un factor decisivo, lo mismo que la erección de las columnas. Se plantea así la alternativa de soldar primero las columnas y templarlas después en posición horizontal, o proveerlas de pestañas de tal manera que puedan apilarse una sobre otra. Lo anterior debe examinarse muy cuidadosamente antes de seleccionar la manufactura y el diseño de construcción.

Otro aspecto importante es el diseño de los platos, debido sobre todo a las extremas condiciones hidrodinámicas que presenta el amoníaco líquido, -baja viscosidad y tensión superficial-. Platos que han demostrado ser satisfactorios bajo estas condiciones, no han sido probados en columnas de presión; como este tipo de columnas no permite acceso de personal, la colocación de los platos en la columna debe optimizarse de tal manera que permita inspecciones posteriores.

Esto da una clara idea de algunos problemas de construcción que pueden presentarse aunque este proceso no tiene tantos cambios tecnológicos -- comparado con otros sistemas de intercambio isotópico (ejemplo, extracción de U-235). De hecho este proceso cae dentro de la tecnología de "alta presión", la cual es altamente conocida.

C O S T O S

Uno de los aspectos más importantes en el análisis de cualquier proceso es el económico, ya que determina en gran medida la factibilidad de dicho proceso.

Para este caso específico, una evaluación real sólo puede hacerse, al igual que para los reactores nucleares, en base a ofertas formales hechas por las compañías constructoras, sólo así puede determinarse lo más confiablemente posible el costo de la inversión y el precio del producto final, teniendo -- muy en cuenta que las condiciones locales van a influir enormemente en el precio de dichas ofertas. Por lo tanto, concretizar algo al respecto es sumamente difícil; sin embargo, un somero análisis de los factores y situaciones que influyen en los costos nos ubicará en un plano real del valor de dichos costos.

Hecha una oferta, ésta puede optimizarse de acuerdo a las condiciones locales y la influencia de éstas en las variables que determinen los costos.

Ya he hablado de la influencia de la temperatura en los costos, lo mismo que el % de extracción. Ahora hay que mencionar otros factores importantes como son el número de pasos de la cascada, sección de agotamiento, co-

tubos de transferencia y otros.

La fig. 10 muestra la relación que existe entre el número de pasos y el costo del agua pesada. Cuando se pasa de un simple paso, a una cascada de dos pasos, el precio del agua pesada sufre un sensible decremento; esto se debe principalmente a que el tamaño de las torres decrece dando como consecuencia una reducción en los costos. Una cascada de tres pasos requiere más o menos los mismos costos de producción. Sin embargo, al seguirnos incrementando el número de pasos, los costos también se incrementan debido a que aumentan los requerimientos de instrumentación, control, tuberías, compresoras, etc.

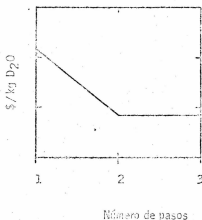


FIG. 10



Mencionamos ya que para aumentar la producción de deuterio, la cual en un sistema simple de enriquecimiento no excede del 45%, este sistema -

se combina con uno de agotamiento. Esto levanta el rendimiento de extracción de deuterio hasta un 83% dando como resultado un incremento en la capacidad de la planta, reflejándose en un decremento en los costos de producción. La fig. 11 muestra la relación entre la obtención de deuterio contra los costos del agua pesada y la capacidad de la planta.

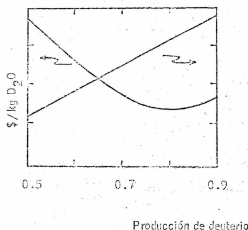


FIG. 11

A pesar de que la columna del sistema de agotamiento eleva ligeramente los costos, su decremento neto con respecto al % de extracción se debe al decremento de los costos de purificación de gas, energía, mano de obra, etc.

La columna de transferencia que puede combinarse a un sistema de enriquecimiento-agotamiento, tiene poca influencia en la reducción de los costos, sin embargo ofrece ventajas de ingeniería.

La capacidad de la planta de agua pesada que es consecuencia de la capacidad de la planta de síntesis a la que esta acoplada, tiene una influencia muy marcada en los costos. La fig. 12 muestra la relación entre los costos de producción y la capacidad de la planta de agua pesada. Nótese que el precio más bajo de producción se logra a una capacidad de 150 ton/año, lo cual corresponde a una producción de amoníaco de aproximadamente 2 500 ton/día, capacidad media de cada una de las plantas mexicanas.

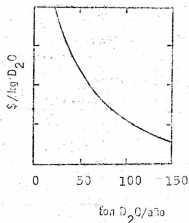


FIG. 12

Los requerimientos de energía eléctrica en este proceso son muy altos debido principalmente a las máquinas de refrigeración. Otra reducción en los costos puede alcanzarse en este renglón si se reemplazan los motores eléctricos por turbinas de vapor, empleando los desechos de vapor de otros procesos de calentamiento.

Aquí hay que hacer hincapié en lo que se refiere a la recuperación

de energía. Optimizar la transferencia de energía nos llevará a una sensible reducción en los costos, pues los requerimientos de vapor, refrigeración y energía de las máquinas frigoríficas serán mucho menores.

Por último, los costos de inversión para estos procesos son muy altos y están íntimamente relacionados a la capacidad de la planta. A mayor capacidad menor costo de inversión y viceversa. Otro factor que influye en este punto y muy determinadamente es el costo del equipo, sobre todo el de las columnas. Puesto que de la eficiencia de los platos depende el tamaño de las columnas, entre mayor sea esta eficiencia, la altura necesaria de las torres será menor y en consecuencia puede lograrse una gran reducción en los costos de inversión.

Por consiguiente, la optimización de una planta de agua pesada por intercambio isotópico $\text{NH}_3\text{-H}_2$ dará como resultado un proceso que se presenta en condiciones muy favorables para ser implantado en nuestro país.

Es importante hacer una breve descripción del proceso amina-hidrógeno que, aunque presenta gran similitud con el del amoníaco, tiene pequeñas diferencias que es preciso mencionar. Estas diferencias se deben principalmente a las distintas propiedades químicas y físicas entre la amina y el amoníaco.

Se han estudiado varias aminas como líquido de intercambio para este proceso. Sus principales propiedades se muestran en la tabla XI. De todas estas aminas se ha escogido el aminometano como la mejor, aunque recientemente han encontrado que una mezcla de diferentes aminas presenta propiedades de -

TABLA XI

Amina	Peso Mol	Átomos de H intercambiables	$\frac{\text{Peso Mol}}{\text{H intercambiables}}$	P _{vap} Bars a 25°C	Punto de Congela- ción en °C	Costo U\$S / kg	Solubilidad del H ₂ 70 bars, 25°C mol H ₂ / mol amina	Viscosidad (g seg / cm ²) x 10 ³
Amoníaco	17.03	3	5.7	9.8	-77.7	0.06	0.005	0.14
Aminometano	31.06	2	15.6	3.6	-93.0	0.35	0.015	0.21
Dimetilamina	73.14	1	73.1	2.0	-93.0	0.40		0.22
Trimetilamina	101.19	0		2.2	-117.0	0.33		0.18
Aminoetano	45.09	2	22.6	1.4	-81.0	0.80	0.015	0.25
1-Aminopropano	59.11	2	29.6	0.4	-101	0.70		
2-Aminopropano	59.11	2	29.6	0.8	-83	1.10		
1,2-Diaminoetano	60.10	4	15.0	0.002	+11.0	0.92	0.002	
1,2-Diaminopropano	74.13	4	18.5	0.002	-37.2	3.30	0.004	1.5

intercambio más favorables para este proceso. Parece ser, en base a estudios hechos de este proceso, que ofrece mejores ventajas económicas y operacionales sobre otros procesos de intercambio isotópico. Por lo que, los estudios se continúan a nivel de laboratorio y planta piloto hasta conocer ampliamente las propiedades físicas y químicas, el comportamiento del líquido en el proceso, etc., para poder aplicarlo industrialmente.

Los trabajos reportados a la fecha indican que estas ventajas se deben principalmente a que la velocidad de intercambio es mayor que para amoníaco; su factor de separación es de los más altos dentro de los procesos de intercambio; su presión de vapor es baja, lo que permite, además de presiones de trabajo menores, reducción del tamaño del equipo con las ventajas operacionales que esto representa, rebajando sustancialmente los costos de inversión; la solubilidad del hidrógeno a una misma concentración de catalizador, es mayor, etc., Una de las principales desventajas es el elevado costo de la amina; sin embargo la optimización del proceso dará como consecuencia uno de los mejores métodos de obtención de agua pesada por intercambio isotópico.

Aquí la corriente que se enriquece es la gaseosa la cual se quema y se destila el producto hasta la concentración nuclear. Esto presenta una parte relativamente cara que es la electrólisis del agua para producir el hidrógeno de retorno. Existe la posibilidad de enriquecer la amina y hacer un segundo intercambio isotópico con agua, la cual se destila a su concentración final. También, en caso de enriquecer la fase gaseosa, un intercambio hidrógeno-agua puede emplearse, con destilación posterior del agua.

COMPARACION DE LOS PROCESOS

Es difícil hablar comparativamente de los procesos de intercambio ya que sólo el proceso GS tiene experiencia a todo nivel (laboratorio, planta piloto, planta industrial), además se han hecho infinidad de estudios sobre todo los aspectos importantes de este proceso, eliminando al máximo las riesgos y problemas. En concreto, el el proceso mejor estudiado y el más optimizado.

Sin embargo y a pesar de que la experiencia de los otros métodos cuando más llega a planta piloto, compararlos es necesario para ver cual puede ofrecer mejores ventajas técnicas y económicas para el enriquecimiento del agua.

En la tabla XII se muestra comparativamente algunos parámetros para los tres procesos principales de intercambio isotópico y en la fig. 13 la variación de su factor de separación con la temperatura. Por la diferencia en la capacidad de las plantas de las que se tomaron estos datos, muchos de los parámetros están expresados por unidad de producto.

Vemos que los factores de separación para amoníaco y amina son mas favorables y por tanto su factor de separación global es mayor, lo que permite una mejor recuperación de deuterio, flujos menores y potencialmente, volúmenes más pequeños de las torres de intercambio.

Los rangos dentro de los cuales se pueden escoger las temperaturas de operación de las torres son muy amplios y están limitados aparte de las propiedades físicas de las corrientes, por un balance económico que está en fun-

TABLA XII

		AM-H ₂	NH ₃ -H ₂	H ₂ S-H ₂ O
<u>Condiciones del Proceso</u>				
Producción	ton/año	64	100	180
Temperaturas	°C	-40 70	-25 60	30 130
Factor de Separación		5.9 2.8	5.2 3.0	2.3 1.8
Fact. de Sep. Global		2.1	1.75	1.26
Presión	bars	65	300	20
Recuperación de Deuterio	%	85	80	20
Flujo de Alimentación	$\frac{\text{M mol}}{\text{kg D}_2\text{O}}$	0.47(H ₂)	0.51(H ₂)	2.0(H ₂ O)
Flujo de Gas reciclado	"	0.54	0.53	4.1
<u>Volumen de la Torre de Intercambio</u>				
Volumen Actual	m ³	600	1 000	5 900
Volumen Equivalente a 20 bars	m ³ y/t	31	150	33
<u>Requerimientos de Energía</u>				
Vapor	ton/kg D ₂ O	1.3	2.4	11
Electricidad	KWh/kg D ₂ O	750	560	550
Agua de Enfriamiento	m ³ /kg D ₂ O	40	160	170

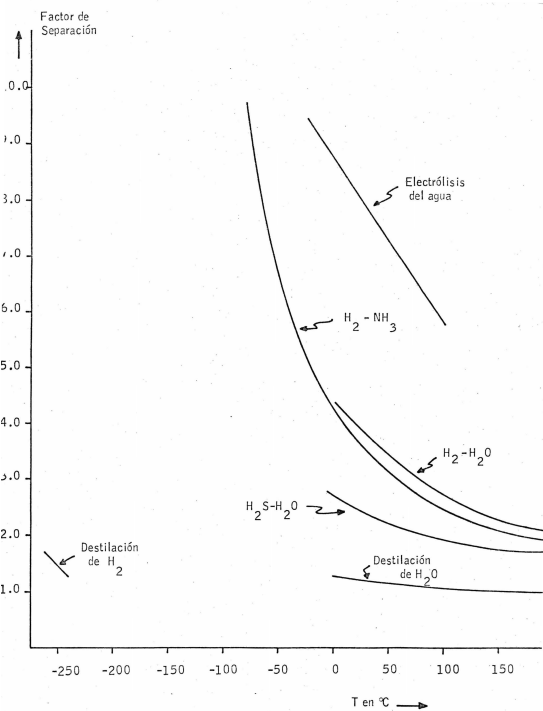


FIG. 13

ción de la recuperación de deuterio deseada, tamaño y tipo de material del equipo, requerimientos de energía y vapor, entre otras.

El escoger en el proceso de amina, la temperatura fría -40°C , no está basada en un riguroso análisis y puede ser reexaminada en base a datos de costos.

Las torres de intercambio, condensación y evaporación en una planta bitérmica representa entre 20-25% del costo del capital. Los volúmenes mostrados en la tabla no pueden ser comprados directamente por la diferencia en la presión de operación. Cuando se convierte a una presión común es claro que el volumen específico será mayor para el proceso de amoníaco. Esto se refleja en un lento intercambio a baja temperatura y gran volumen de la torre por paso teórico. El intercambio para la amina no es ni cercanamente tan rápido como en el proceso GS y la diferencia de volumen resulta del alto valor del factor de separación de la amina.

Los costos de estas torres no están sólo relacionadas al volumen específico por la diferencia en presión y el equipo interno de las torres, pero usando los costos dados en la referencia (28), el proceso del amoníaco aparece cerca del 50% más caro que los otros dos.

Los costos de capital, estimados por diferentes grupos, no son muy fidedignos por la diferencia en reglas y métodos usados. Sin embargo, el proceso amina-hidrógeno ofrece buenas perspectivas sobre todo en segunda generación, calculándose sus costos de inversión entre 10 - 30% que para amoníaco. En la fig. 14 se ven comparativamente los costos

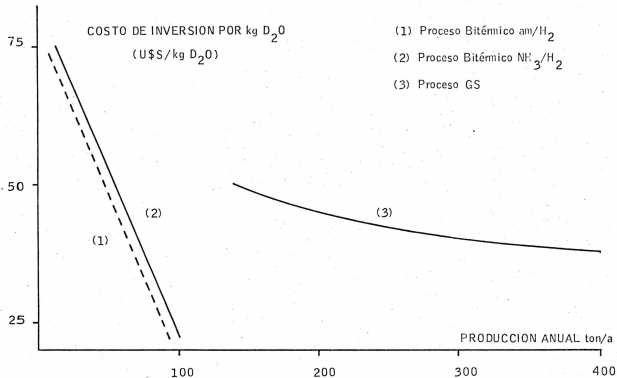


FIG. 14

sión por kg de agua pesada. La línea que representa el proceso amina-hidrógeno está en base al % mencionado anteriormente en relación con el amoníaco.

Sobre los requerimientos de energía vemos que son mucho más altos para GS que para amina o amoníaco porque los flujos con los que se trabaja son muy elevados. Entre estos dos últimos, el de amina tiende a ser menor entre un 60-80% que el de amoníaco.

Concretando, sabemos que cualquier diferencia química o física entre las propiedades del deuterio e hidrógeno en sus compuestos pueden ser usadas como base para la producción de agua pesada. Una exhaustiva lista incluye esquemas basados en procesos bacteriológicos o biológicos, intercambio iónico, cromatográficos, de adsorción, congelación del agua, difusión térmica, magnetohidrodinámica, efecto fotoeléctrico, destilación de metano y amoníaco y muchos otros. Muchos de estos esquemas se desechan por cuestiones económicas, factores de separación inadecuados o poco atractivos, requerimientos de energía altos, o porque el método no puede ser eficientemente adaptado todavía a escala industrial.

A la fecha, sólo los procesos de intercambio isotópico han ofrecido ser los más atractivos tanto por su alto grado de reversibilidad que puede alcanzarse, como por la facilidad de adaptación industrial. Hasta ahora, como ya mencioné, el proceso GS va a la vanguardia; sin embargo, los procesos de amoníaco y amina se presentan con grandes perspectivas para los países que los adopten.

El desarrollo de un eficiente proceso de intercambio de agua o va-

por con hidrógeno, que se acople a una unidad de enriquecimiento amina o amoníaco-hidrógeno, parece ofrecer mejores ventajas de estos procesos. Se espera que cada sección en este tipo de plantas contribuya casi igualmente a los costos y que los costos totales de capital sean apreciablemente más bajos que el proceso GS.

Como punto final, podemos esquematizar mediante un diagrama - de bloques, el proceso de producción de agua pesada (fig. 15). Consideraré que este proceso consta de tres pasos, los dos primeros basados en intercambio isotópico y el tercero en destilación.

Dicho proceso parte de uno de los pasos de compresión del gas de síntesis de la planta de amoníaco, de donde se toma la corriente de gas y se desvía hacia el primer paso de enriquecimiento de la planta de agua pesada.

Este primer paso consiste de un intercambio isotópico $\text{NH}_3\text{-H}_2$ - donde la corriente a enriquecer es la líquida. Esta última, que está a contracorriente con la fase gaseosa, se toma del tanque de almacenamiento de la planta de amoníaco.

La corriente gaseosa agotada se regresa a la planta de síntesis con un gasto igual al requerido para la producción nominal de amoníaco. La corriente líquida enriquecida a un cierto porcentaje, se extrae para el siguiente paso. Este, que es un paso de recuperación de deuterio, se basa en un sistema de intercambio isotópico a contracorriente $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ cuya eficiencia está en función de las condiciones propias del proceso. Aquí también la co-

corriente que se enriquece es la líquida, que en este caso será el agua.

Esta corriente es la que se toma para el siguiente paso. En este último paso de enriquecimiento se emplea el método de destilación de agua para obtener agua pesada y es aquí donde se extrae ésta a la concentración nuclear de 99,8% en deuterio.

Para dar una idea más realista de este proceso, los gastos mencionados en la figura se tomaron del dato experimental de que una producción diaria de 1 000 ton de NH_3 dará entre 60 y 70 toneladas de D_2O por año, y es este dato independiente de los dos últimos pasos de enriquecimiento considerado aquí, o de cualquier proceso que se emplee para recuperar y obtener el agua pesada a la concentración requerida. Es por esta razón - que los flujos internos no están mencionados, ya que en general no concuerdan con los datos reales considerados.

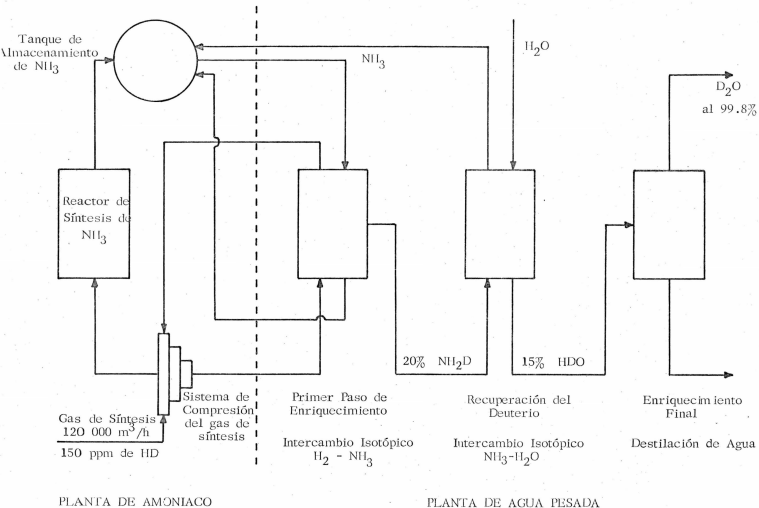


FIG. 15

CONSIDERACIONES GENERALES

El uso inadecuado de los energéticos llevó al mundo occidental a una crisis que obligó a los países altamente afectados a plantear soluciones que contrarrestaran dicha crisis.

En lo que concierne al renglón de energía eléctrica, se vió la necesidad de diversificar los medios de generación dentro de los cuales tomó gran importancia la energía nuclear.

En nuestro caso, a pesar de que los medios tradicionales de generación eléctrica todavía parecen ser los más adecuados para su abastecimiento, hay que considerar, además de la mayor rentabilidad que para el caso de los hidrocarburos representa su uso en la Petroquímica, los años de reserva reales, de seguirse el ritmo actual de crecimiento en su explotación.

Esto nos lleva a concluir que la creación de un plan nucleoelectrico en el país es inevitable y mientras más pase el tiempo más corto será el período para tomar decisiones atinadas y acorde a nuestras condiciones.

Por lo tanto, la decisión que se deberá adoptar en este caso, es la de escoger una tecnología que por sí sola implique la menor dependencia de los consorcios multinacionales y que ésta sea financieramente soportable a la economía del país, lo cual quiere decir que sean aprovechados al máximo nuestros recursos humanos, naturales y económicos.

Ahora, al considerar las diferentes opciones que se pueden seguir

en la implantación del plan nucleoelectrico, hay que tomar en cuenta los problemas que lleva asociada cada una de éstas y solucionarlos en base a los puntos mencionados anteriormente. De esta manera tenemos las siguientes tres alternativas:

- 1.- Reactores de uranio enriquecido y en consecuencia el enriquecimiento del uranio;
- 2.- Reactores de uranio natural y por lo tanto la fabricación del D_2O , y
- 3.- Reactores de Cría y su desarrollo de tecnología. Esta opción requiere previamente de alguna de las otras dos.

En base a estudios hechos en México^(10, 12, 17, 18) sobre la posibilidad de implantar cada uno de los casos, tenemos que son los reactores de uranio natural los que se presentan más favorables a las condiciones del país. De considerarse así, la fabricación de agua pesada se presenta como uno de los problemas más inmediatos a resolver.

De ello, la decisión sobre el método a emplearse en la producción de agua pesada deberá estar basada en los mismos puntos que para el caso de los reactores. Así tenemos entonces que de los métodos de fabricación de esta agua, los de intercambio isotópico H_2S-H_2O (GS), NH_3-H_2 y amina- H_2 tienen gran viabilidad de implantarse en México.

De estos tres procesos, los dos últimos se presentan más favorables que el proceso GS, y dentro de estos el de amina-hidrógeno tiene mayores ventajas técnicas y se considera que la optimización del mismo dará como consecuencia el proceso más económico. Esta aseveración esta basada únicamente

te en estudios a escala piloto, sin embargo se considera válida a pesar de la --
falta de experiencia industrial.

Visto así, parece ser el proceso de amina- H_2 el más adecuado de adoptarse en México, lo cual pudiera apoyarse también en que, dado que uno de los mayores obstáculos para estos procesos (amoníaco y amina) es su acopla--
miento a una planta de síntesis y la capacidad de ésta última es uno de los facto--
res más determinantes en los costos de fabricación del agua pesada, México tie--
ne salvada esta situación no sólo por la producción actual del NH_3 , sino por el
gran crecimiento que a corto y largo plazo tendrá esta industria.

La experiencia técnica obtenida a la fecha sobre el proceso de ami--
na presenta a este como el mejor método para la obtención de agua pesada. A--
hora, salvado el obstáculo de acoplamiento a una planta de síntesis, los proble--
mas principales a los que se enfrenta este método son: el costo elevado del inven--
tario de amina y el poco conocimiento que a nivel industrial se tiene sobre el --
comportamiento de esta como líquido de intercambio.

Estos problemas vienen a favorecer por el momento al proceso de amoníaco del que ya se tiene experiencia industrial en el proceso monotérmico, que los costos del NH_3 al considerarlo como una amina de intercambio es de los más bajos (tabla XI), que las materias primas necesarias se encuentran dentro de la misma planta de síntesis y, algo muy importante, que de adoptarse este proceso permitirá el cambio al de amina sin necesidad de modificación alguna --
en la planta de agua pesada.

De decidirse ahora sobre un plan nucleoelectrónico, lo cual lleva im-

plícito la creación de toda la infraestructura necesaria preferentemente nacional, de tal manera que no aumente más nuestra dependencia tecnológica, y que dicho plan este basado en reactores de uranio natural, la fabricación de agua pesada puede resolverse de la siguiente manera: considerar como una primera alternativa el uso simultáneo de los tres métodos. Esto traería grandes avances en el desarrollo tecnológico de esta fabricación, lo que nos permitiría una decisión posterior sobre cual método ofrece las mejores ventajas a nuestras condiciones.

De no ser así, y la decisión deba estar orientada desde un principio sólo a un método, este deberá ser el que ofrezca los mayores adelantos técnicos y ventajas económicas.

Tomando esta última consideración, el abastecimiento del agua pesada deber hacerse en el tiempo estipulado y es obvio que el proceso de amina no podrá satisfacer esta primera demanda. Pero como para plantas de segunda generación se presenta muy favorable, el proceso de amoníaco se ve entonces como una solución más adecuada, ya que no sólo satisfaría las primeras cargas, sino que permitiría el cambio al proceso de amina.

Ahora, la optimización del proceso de amoníaco tal vez pudiera presentar a éste tan competitivo como al de amina para plantas de segunda generación. Esto es, de los principales problemas que presenta este método, como es la elevada presión de vapor del NH_3 que origina un gran volumen en el equipo, puede contrarrestarse bajando la temperatura de trabajo, sin embargo, esto da como consecuencia una baja velocidad de reacción lo cual se mejora con

un diseño adecuado de los platos.

Entonces tenemos, que los puntos principales a considerar en la optimización son: la selección de las temperaturas de trabajo, el diseño de las torres y el abastecimiento y recuperación de energía. Para esto es importante tomar en cuenta las condiciones de operación de la planta de síntesis que por razones económicas y facilidades técnicas se adquieren similares para la planta - de agua pesada.

Algo que también ayudaría mucho a la economía de este proceso es que la planta de agua pesada se construyera al mismo tiempo que la de síntesis de amoníaco, lo cual va en beneficio del complejo industrial $\text{NH}_3 - \text{D}_2\text{O}$.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Bargalló M. Curso de Química Descriptiva. Ed. Marín, México 1959.
- (2) Benedict, M. y Pigford, A., Nuclear Chemical Engineering. McGraw-Hill Book Company, 1967.
- (3) Foster, A. y Wrihy, R. Basic Nuclear Engineering. Allyn and Bacon, Inc. Boston, 1973.
- (4) Kaplan, I. Nuclear Physics. Second Edition. Addison-Wesley Publishing Co. Inc., Massachusetts, 1969.
- (5) López Rodríguez, M. y Pascual, F., Materiales Nucleares. Tomo I. Servicio de Publicaciones de J.E.N., Madrid, 1971.
- (6) Murphy, Glen, Elementos de Ingeniería Nuclear. Compañía Editorial Continental, S. A. México, 1962.
- (7) Murray, R. Introducción a la Ingeniería Nuclear. Ediciones Palestra, Barcelona, 1957.
- (8) Peterson, S. y Wymer R. G. Chemistry in Nuclear Technology. Addison-Wesley Publishing Company, Inc. 1963.
- (9) Franco Amador A. Panorama Actual y Futuro de la Industria de los Catalizadores en México. Tesis. Fac. de Química, UNAM. (1974).
- (10) Fuentes Márquez L. P. y Roldán Rico M.A. Implementación del Ciclo del Combustible Nuclear en México. Tesis. Fac. de Química. UNAM (1976).
- (11) Orea Ramírez R. Modificaciones a la Torre KA-631 y Equipo Auxiliar para la ampliación de la planta de amoníaco-anhídrido de la refinería "Ing. Antonio M. Amor". Tesis. Fac. de Química, UNAM (1967).
- (12) Rivera Zarsosa L. F. Anteproyecto de una Planta de Enrichimiento de

Uranio. Tesis. Fac. de Química, UNAM (1975)

- (13) Suarez del Blanco E. Estudio de Viabilidad de la obtención de Agua Pesada en México. Tesis. Escuela de Ciencias Químicas de la Universidad Iberoamericana (1974).
- (14) Chávarri, J. M. Mi Caso contra Nacional Financiera, S. A. México 1957.
- (15) Lartigue G. J. Perspectivas de la Energía Nucleoeléctrica en México. Revista "Energía Nuclear", marzo de 1974. España.
- (16) Gálvez Cruz L. y Lartigue G. J. La Participación del Uranio en la Electrificación de México. ANS-INEN, Sep. 1975.
- (17) Morales, A. A. Modelo de Optimización de Alternativas de Reactores Nucleares. Junio de 1974.
- (18) Informe de la Comisión Tripartita del Programa Nucleoeléctrico Nacional. (CFE - INEN - SUTERM) 1975.
- (19) Ruiz Zubiaurre A. El Petróleo: estructura básica. "Panorama Nacional" marzo de 1976.
- (20) Memoria de Labores de 1974. PEMEX (Informe Anual)
- (21) Los Reactores de Potencia. SUTERM-Sección Centro Nuclear. Folleto. Febrero de 1975.
- (22) Estudio sobre la Fabricación de Agua Pesada. Comisión de Energía Atómica de Argentina. (1975).
- (23) Strelzoff Samuel. Rational Utilization of Energy in Large Ammonia and Methanol Plants. Division of Refining, Vol. 46 (1966).
- (24) Handi W. J. y Bruno A. J. International Shipping of Anhydrous Ammonia and Recommendations for Developing Countries. Ibid.

- (25) Axel Rod, M. Fertilizer and the Petroleum Industry. Ibid.
- (26) Walter, S. and Nitsche, E. Problems of the Design and Construction of a Plant for Heavy Water production using the dual temperature ammonia-hydrogen exchange system. From Symposium of the Technical and Economics aspects of Heavy Water Production. Turin, Italy. (sep.-oct. 1970).
- (27) Shindewolf, U. y Lang, G. Optimization of a Heavy Water production plant with amine-hydrogen dual temperature exchange system. Mismo Simposio.
- (28) Bancroft, A. R. y Rae, H. K. Heavy Water production by amine-hydrogen exchange. Mismo Simposio.
- (29) Rae, H. K. A Review of Heavy Water Production Processes. Atomic Energy of Canada Limited (AECL) Reporte 2503.
- (30) Bancroft, A. R. The Canadian Approach to Cheaper Heavy Water. (1967) AECL - 3044.
- (31) Jickling, R. S. Heavy Water Production using Amine-hydrogen exchange. Part I. AECL - 3787.
- (32) Holtslander, W. J. Mismo título. Part II. AECL - 3990.
- (33) Fareedudin, S. Production of Heavy Water in India. Bhaaha Atomic Research Center.
- (34) Dirian, G. Generalités sur la physico-chimie des procedes de production de l'eau lourde. Bulletin d'Informations Scientifiques et Techniques, Mai - 1960.
- (35) Hanny, J. Instalación a baja temperatura para producir agua pesada. Revista Técnica Sulzer, 2/1960.
- (36) Thayer, V. R. Heavy Water Production in USA. Nuclear Power, Feb. 1960.
- (37) Folli, E., Polastri, F., Vaccaro, G. Criteri Orientativi per il progetto

di un impianto bitermo NH_3/H_2 per la produzione di acqua pesante.
Energia Nucleare, vol. 17 / n. 12 / dicembre 1970.

- (38) Villani, S. Produzione dell'acqua pesante. Parte 2. Energia Nucleare, vol. 21 / n. 3 / marzo 1974.

- (39) Durante Valentini, P., Rebora, P. L. The Isotopic Exchange between gaseous hydrogen and liquid ammonia. Part I. Energia Nucleare, vol. 9 / n. 11 / nov. 1962.

- (40) Rebora, P. L. Mismo Título. Parte II. Energia Nucleare, vol. 9 / n. 7 luglio, 1962.

- (41) Roth, E. Recent Developments in Isotope Separation and Heavy Water preparation in France. CEN / SACLAY - DPC / SIS - BP N° 21 - 91. GIF SUR YVETTE (France).

- (42) Hugh-Mc Intyre. Natural Uranium Heavy Water Reactor. Scientific American. oct. 1975. vol. 233 - no. 4.