

A ELECTRÓLISE DA ÁGUA COMO PROCESSO INDUSTRIAL DE FABRICAÇÃO DE ÁGUA PESADA

M. GASPAR DE BARROS

Engenheiro Químico (I. C. T.)

J. M. PEIXOTO CABRAL

Engenheiro Químico (I. S. T.)

AMONÍACO PORTUGUÊS, S. A. R. L.

A descoberta do deutério foi anunciada em Janeiro de 1932 e deve-se aos físicos americanos UREY, BRICKWEDDE e MURPHY. Pouco tempo depois WASHBURN e UREY propunham o uso do processo de electrólise da água para efectuar a separação do deutério e LEWIS, utilizando este processo, preparava as primeiras porções de água pesada no estado puro.

Em 1935 a Noruega iniciava a exportação de pequenas quantidades de água pesada praticamente pura, a qual era fabricada pelo processo de electrólise da água, como sub-produto da grande instalação electrolítica de Rjukan, pertencente à Norsk Hydro Co. A fábrica produzia em 1939 mais de 1 kg/dia de água pesada. Estava-se na altura em que se começava a pensar seriamente na possibilidade de dar realização prática à reacção de fissão do urânio, na qual a água pesada pode desempenhar papel muito importante como moderador de neutrões.

Em 1942 o primeiro reactor nuclear entrava em funcionamento e com ele iniciava-se a fabricação de plutónio, que viria mais tarde a ser utilizado nas primeiras bombas atómicas. O moderador empregado nos reactores de produção de plutónio de Hanford foi, porém, a grafite e não a água pesada, principalmente por não ter sido possível obtê-la nessa altura em quantidades suficientes para fazer funcionar esses reactores.

Na verdade, a fábrica de Rjukan caíra nas mãos dos alemães e só em 1942 é que os americanos iniciavam a montagem da instalação de Trail, no Canadá, que iria dispor de uma electrólise da água, a que se associaram torres de permutação isotópica entre o hidrogénio e a água, com capacidade para produzir cerca de seis ton de água pesada/ano.

UREY e TAYLOR foram os investigadores que mais contribuíram para o desenvolvimento deste processo na América, o qual tinham proposto em 1941, simultaneamente com HARTECK, HOYER e SUESS, investigadores alemães. A fábrica só começou a funcionar em meados de 1943¹. À fábrica de Trail seguiram-se mais três em 1943, todas elas situadas no distrito de Manhattan, mas aqui o processo adoptado foi a destilação da água e o projecto esteve a cargo do grupo da Dupont de Nemours.

Os alemães tentaram, por sua vez, aumentar a produção de água pesada da fábrica de Rjukan, a qual atingia em 1942 o valor de 1,7 ton/ano. O processo de permutação isotópica, proposto por HARTECK e colaboradores, foi nesse ano adaptado à instalação de electrólise e, com esta medida, previa-se que a produção aumentasse para cerca de 5,5 ton/ano. A fábrica foi contudo destruída pelos Aliados em 1943 e só voltou a ser reconstruída depois da guerra.

A decisão de escolher a grafite para moderador dos reactores de fabricação de plutónio trouxe como consequência a baixa na procura de água pesada. Por este motivo e porque o preço de custo da água produzida nas instalações de Manhattan era muito superior ao da fabricada em Trail, essas fábricas foram fechadas em 1945, depois de terem produzido apenas 20 toneladas daquele produto.

A água pesada veio outra vez a despertar grande interesse no meio industrial em 1950, quando a Comissão de Energia Atómica dos Estados Unidos

¹ Esta fábrica foi encerrada em 1956, por motivos de ordem económica. O preço de custo da água pesada assim fabricada é, com efeito, bastarte mais elevado do que o obtido com outros processos mais recentes

da América decidiu montar instalações gigantescas para o seu fabrico. Este projecto, que tem sido rodeado de grande segredo, parece destinar-se à fabricação de bombas de hidrogénio.

A produção americana atinge actualmente algumas centenas de toneladas por ano e o processo empregado é o de dupla permutação isotópica (ou permutação a duas temperaturas) entre o ácido sulfídrico e a água.

Ultimamente também se tem dispendido, na Europa, grande actividade no estudo de alguns processos industriais de fabrico de água pesada, principalmente da destilação do hidrogénio líquido e da dupla permutação isotópica entre o hidrogénio e a água, com vista na sua aplicação a reactores nucleares. O processo americano de permutação entre o gás sulfídrico e a água está também a ser estudado, sobretudo na Alemanha. Contudo, ainda não há na Europa outra instalação a funcionar além da de Rjukan².

Não se fará aqui a apreciação de todos os processos que acabamos de enunciar, o que saíria fora do âmbito da revista onde se publicam estas notas. As linhas que se seguem têm por única finalidade analisar sumariamente o processo de electrólise da água e definir as suas limitações.

Processo de electrólise da água

Quando se faz a electrólise da água, verifica-se que o hidrogénio libertado contém uma percentagem de deutério ligeiramente menor do que a da água que permanece no electrolisador.

A electrólise da água dá assim lugar ao enriquecimento do electrolito em deutério, até se atingir o estado estacionário no electrolisador, que é definido pela igualdade das quantidades de deutério que entram e saem do electrolisador, por unidade de tempo.

Não se conhece com exactidão o mecanismo deste enriquecimento. Sabe-se, todavia, que há certas variáveis que afectam o factor de separação do deutério³, entre elas a temperatura, a natureza do cátodo e o seu grau de contaminação. Com efeito:

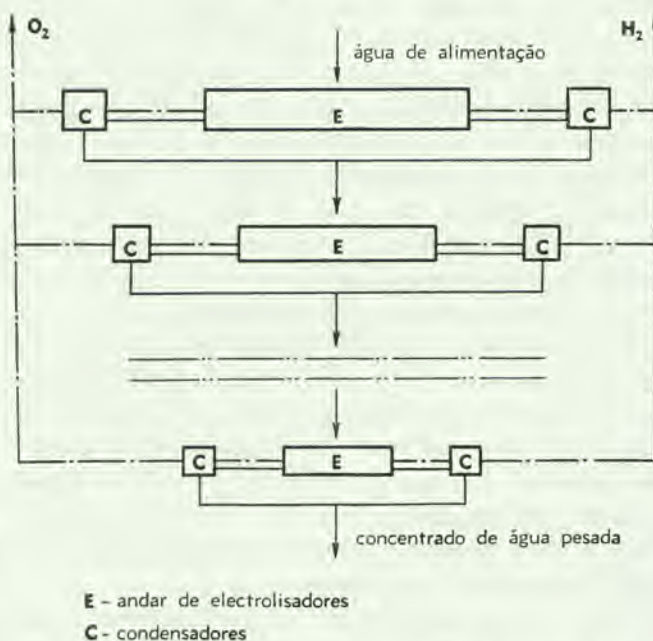
- (i) O factor de separação diminui à medida que a temperatura aumenta. À temperatura de cerca de 80 °C, por exemplo, à qual se realiza a electrólise da água nos electrolisadores industriais do tipo filtro prensa, o factor de separação oscila regra geral entre 3 e 8. Por outro lado, obtiveram-se em ensaios laboratoriais factores de separação da ordem dos 20, para temperaturas de electrólise mais baixas. Deduz-se daqui que

seria vantajoso trabalhar a temperaturas baixas, para realizar a concentração de água pesada, mas isso não é praticável por diminuir grandemente o rendimento da electrólise

- (ii) O factor de separação varia também com o material de que é feito o cátodo. Verificou-se, por exemplo, que os factores de separação mais elevados se obtêm com cátodos de ferro ou de aço
- (iii) Sabe-se ainda que a aglomeração de impurezas no cátodo faz diminuir o factor de separação.

O enriquecimento do electrolito em deutério é, na verdade, relativamente pequeno. Se se fizer o balanço da quantidade de deutério que entra e sai dum dado electrolisador na unidade de tempo, imediatamente se deduz que o factor de enriquecimento do electrolito nunca é superior a α , isto é, $x/x_0 < \alpha$ ⁴. Assim, tomando para α o valor 7 e para x_0 o valor 0,015 % (molar), conclui-se que a concentração de deutério do electrolito será, nestas condições, sempre inferior a 0,1 %.

Torna-se necessário, portanto, efectuar a distribuição dos electrolisadores por andares, para se produzir água pesada mais concentrada. Na instalação primária da fábrica de Rjukan os electrolisadores estavam distribuídos em 9 andares, conforme se mostra na figura que se segue⁵.



Cascata de electrolisadores, sem recirculação de hidrogénio

As células eram do tipo Pechkranz, com diafragmas, para evitar a mistura do oxigénio com o hidrogénio, e os cátodos eram de aço. Os electro-

lisadores de cada andar estavam ligados em paralelo e o seu número decrescia à medida que se subia no número de andares e que aumentava a concentração de deutério dos electrólitos de cada andar. Os diversos andares estavam ligados em série, constituindo o que se chama uma cascata. Da água de alimentação de cada andar 73% era electrolisada e 27% era arrastada nos gases produzidos, no estado de vapor, e condensada. O condensado produzido ia depois alimentar as células electrolíticas do andar seguinte. Esta instalação estava prevista para produzir concentrados de água pesada a 15%.

Convém notar que não são só os condensados, obtidos nos diversos andares da cascata, que se vão enriquecendo em deutério. A concentração de deutério no hidrogénio vai também aumentando e, para que o rendimento de extracção de água pesada seja aceitável, é necessário recircular o hidrogénio em alguns dos andares da cascata. Com efeito, na instalação de refinação da fábrica de Rjukan, constituída também por uma cascata de electrolisadores com 9 andares, o hidrogénio produzido em cada andar era queimado e a água obtida era reenviada para o andar anterior. Esta instalação destinava-se a produzir água pesada a 99,8%, a partir dos concentrados obtidos na instalação primária.

A recirculação do hidrogénio, embora permita aumentar o rendimento de separação do deutério, implica, porém, a diminuição da quantidade disponível daquele gás para a síntese de amoníaco, o aumento do consumo de energia por unidade de água pesada produzida e, consequentemente, o aumento do preço de custo deste produto. Há, portanto, que calcular, para cada caso, em que ponto da cascata convirá iniciar a recirculação do hidrogénio para se produzir a máxima quantidade de água pesada, justificável do ponto de vista económico.

BENEDICT apresentou este cálculo para o caso duma instalação electrolítica destinada a produzir cerca de 4 545 Kmoles/dia de hidrogénio, arbitrando os seguintes valores: 7 para o factor de separação, 0,0149% para a concentração de deutério da água de alimentação, 99,687% para a concentração da água pesada que se pretende produzir como sub-produto da instalação e 17,67 dólares para o preço de 1 000 m³ tanto de hidrogénio como de oxigénio.

Começa por determinar o número de andares que deverá ter a cascata de electrolisadores, admitindo que se trata duma cascata ideal, isto é, duma cascata em que a concentração de deutério na água de recirculação proveniente dum determinado andar tem o mesmo valor que na água de

alimentação do andar anterior para onde é recirculada. Parte ainda da hipótese que o factor de enriquecimento por andar é igual em todos eles, mesmo quando não há recirculação de hidrogénio. Esta determinação dá como resultado 15 andares.

Calcula depois as concentrações de deutério no hidrogénio e na água dos diversos andares. Dos números obtidos conclui-se imediatamente, como era de esperar, que para os dois primeiros andares a concentração de deutério no hidrogénio libertado é mais baixa do que na água de alimentação da cascata. Esse hidrogénio não deve ser, portanto, recirculado.

Determina em seguida o número de moléculas de hidrogénio queimado e de água pesada produzida, nos diferentes casos de se iniciar a recirculação de hidrogénio no terceiro andar, quarto, quinto, etc., tendo em consideração que a produção de hidrogénio que se não queima é sempre igual a 4 545 Kmoles/dia.

Calcula finalmente o preço unitário da água pesada, suplementar, obtida em cada um desses casos.

Verifica-se deste modo que, nas condições enunciadas, a água pesada suplementar, devida à recirculação do hidrogénio no terceiro andar da cascata, custa 205 dólares/kg. Como este preço está longe de poder concorrer com o da água pesada obtida por outros processos ⁶, será antieconómico começar a recircular o hidrogénio nesse andar. A recirculação, porém, é justificável no quarto andar, pois o preço de custo da água pesada suplementar é agora da ordem dos 77 dólares/kg. O rendimento de extracção do deutério é igual a 32,7%, neste caso. Já é económico iniciar a recirculação no quinto andar, visto o preço da água

² Parece que a «Air Liquide» já tem a funcionar a sua instalação piloto de destilação de hidrogénio líquido, de Toulouse, com capacidade para produzir cerca de 2,5 toneladas de água pesada a 99,8%, por ano. A notícia ainda não foi confirmada oficialmente.

³ Se for x a fracção de deutério no electrólito, num dado instante, e y a fracção de deutério no hidrogénio libertado, no mesmo instante, o factor de separação é definido por $\alpha = \frac{x}{1-x} / \frac{y}{1-y}$, expressão que pode substituir-se por $\alpha = x/y$, sem erro apreciável, para fracções de deutério inferiores a 0,02.

⁴ x é a fracção de deutério no electrólito e x_0 é a fracção de deutério na água de alimentação. x_0 é aproximadamente igual a 0,00015 para a maior parte das águas naturais.

⁵ Estes dados foram fornecidos por M. BENEDICT em 1955, na sua comunicação à conferência de Genebra, e dizem respeito à instalação electrolítica antes de ter sido associada com o processo de permutação isotópica entre o hidrogénio e a água. Proc. Internat. Conf. on Peaceful Uses of Atomic Energy, 1955, 8, 377.

⁶ O actual preço americano de venda é de 62 dólares/kg, supondo-se que não inclui interesses de capital e amortização.

pesada suplementar descer então para 28,6 dólares/kg, mas, em contrapartida, o rendimento de extracção passa a ser 23,7%.

Deduz-se, portanto, que o processo pode prestar-se para produzir economicamente água pesada a 99,8% como sub-produto duma instalação de electrólise da água. Apenas o rendimento de extracção terá necessariamente que ser baixo, se bem que dependa das condições locais.

Emprego e limitações do processo

É óbvio que não convém montar uma instalação de electrólise da água com o único fim de fabricar água pesada. Na grande maioria dos casos ela nem sequer se justifica para fabricar hidrogénio, devido ao seu elevado consumo específico de energia.

O processo só pode utilizar-se nos casos de já haver instalações de electrólise da água (nas fábricas de adubos azotados). A água pesada assim fabricada não passa dum sub-produto de tais instalações. Por outro lado, como o rendimento de extracção é muito baixo para o processo ser viável do ponto de vista económico, a quantidade de água pesada que pode produzir-se é pequena.

A fim de elevar o rendimento de extracção da água pesada sem aumentar proibitivamente o seu preço de custo, associou-se à electrólise o processo de permutação isotópica entre o hidrogénio e a água, a que se fez atrás referência. Uma grande parte do deutério que acompanha o hidrogénio dos últimos andares da cascata de electrolisadores é, deste modo, recuperado mediante transferência do gás para a água que serve de alimentação a esses andares. Conseguem-se assim rendimentos de extracção da ordem dos 60%.

Este processo de permuta tem por base a reacção $HD + OH_2 \rightleftharpoons H_2 + OHD$, cuja constante de equilíbrio $K = [H_2] [OHD] / [OH_2] [HD]$ é igual a 2,74 à temperatura de 80 °C. A reacção necessita na prática de ser catalizada e, em virtude dos catalizadores empregados serem envenenados pela água em fase líquida, tem de realizar-se em fase gasosa, a temperaturas que oscilam pelos 60 a 80 °C. As torres de contacto são, por esse motivo, muito complicadas e, consequentemente, muito caras. O consumo específico de energia é também elevado. Nunca se chegou a saber oficialmente qual era o consumo da instalação de Trail, mas deve ter sido ele uma das causas fundamentais do encerramento da fábrica.

Faz-se notar que o preço de custo da água pesada depende essencialmente da primeira fase

de enriquecimento, desde 0,015% molar até uma concentração que pode estar compreendida entre 1 e 5%. O enriquecimento posterior não exerce praticamente influência naquele preço de custo, em virtude das quantidades de matéria a tratar serem então relativamente pequenas.

Assim, embora a electrólise da água implique um grande consumo de energia, o processo pode utilizar-se para fazer o enriquecimento final de água já parcialmente enriquecida. Neste caso, é até mais vantajoso do que qualquer outro, por ser o que tem o factor de separação mais elevado. Foi o processo adoptado para efectuar o enriquecimento final dos concentrados produzidos não só na instalação primária da fábrica de Trail, mas também nas de Manhattan.

Ultimamente tem-se procurado ainda aproveitar o processo para efectuar o preenriquecimento do hidrogénio produzido nas instalações de electrólise da água, das fábricas de amoníaco, e associar a essas instalações colunas de destilação de hidrogénio líquido, destinadas a fazer o enriquecimento final. Para isso, as instalações de electrólise são modificadas de forma que constituam uma pequena cascata de electrolisadores, sem recirculação de hidrogénio, e é hidrogénio do último andar da cascata, ligeiramente enriquecido em deutério, que serve de alimentação às colunas. Com esta medida reduz-se sensivelmente o tamanho das colunas de destilação e, porque o preço daquela modificação é reduzido, o custo da água pesada fabricada será mais baixo do que se o processo de destilação fosse aplicado isoladamente. O único inconveniente consiste em baixar o rendimento de extracção, devido às perdas de deutério na cascata da electrólise. Utilizando, por exemplo, electrolisadores Oerlikon distribuídos numa cascata de três andares, é possível obter concentrados de água pesada aproximadamente 7 a 8 vezes mais ricos do que a água natural de alimentação, com um rendimento de extracção de cerca de 60%. O processo de destilação do hidrogénio líquido, porém, não foi ainda experimentado à escala industrial⁷.

Fazemos notar, mais uma vez, que o processo da electrólise da água está forçosamente limitado pela capacidade das instalações das fábricas de amoníaco. Vários outros processos independentes têm sido, por isso, investigados, dos quais sobressaem o processo de dupla permutação isotópica entre o hidrogénio e a água e o de dupla permutação isotópica entre o ácido sulfídrico e a água, este último já em funcionamento na América.

⁷ Ver a nota 2