

D/Q/FQ-93

03.86.04

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

DIRECCION INVESTIGACION Y DESARROLLO

GERENCIA DESARROLLO

Departamento Química

ESTUDIO DE ANTIESPUMANTES DE BASE SILICONADA PARA EVITAR LA FORMACION DE ESPUMA EN PLANTAS DE AGUA PESADA.

Cristina A. Delfino

Micia

1986

DIRECCION INVESTIGACION Y DESARROLLO
GERENCIA DESARROLLO
DEPARTAMENTO QUIMICA
DIVISION FISICOQUIMICA

ESTUDIO DE ANTIESPUMANTES DE BASE SILICONADA PARA EVITAR LA
FORMACION DE ESPUMA EN PLANTAS DE AGUA PESADA.

Cristina A. Delfino

RESUMEN

Las plantas de producción de agua pesada que operan por el método GS (H_2S-H_2O) presentan el inconveniente que el sistema es inherentemente espumante lo que ocasiona una inestabilidad del proceso. Con el fin de asegurar la estabilidad de la planta, se recurre al empleo de sustancias que reúnan características anti-espumantes. En el presente trabajo se estudian y ensayan materiales antiespumantes de base siliconada como paso previo a su estudio más exhaustivo en el L.E.C.S. (Lazo Experimental de Circulación de Sulfuro de Hidrógeno) en el cual es posible simular las condiciones reales de planta con una mayor aproximación que en el laboratorio.

I N D I C E

1. INTRODUCCION
2. MATERIALES
3. PARTE EXPERIMENTAL
4. RESULTADOS
 - 4.1. Altura de espuma
 - 4.2. Volatilidad
5. CONCLUSIONES

1. INTRODUCCION

Según datos bibliográficos¹ y tal como se mencionó en un informe previo², el fenómeno de producción de espuma es uno de los mayores problemas en la industria del agua pesada. En las primeras plantas que operaron en USA ya se evidenció la necesidad del empleo de un agente antiespumante para controlar la formación de espuma. El uso de un antiespumante es también esencial para mantener la estabilidad de la planta.

Como ya fue aclarado en informes anteriores^{2y4} algunos de los materiales que pueden emplearse pueden ser susceptibles al ataque por H₂S o bien tener problemas de volatilidad en las condiciones de operación de la planta acumulándose en distintos puntos del proceso hasta concentraciones tales que pueden ocasionar inestabilidad. En este trabajo se describen ensayos y resultados de estabilidad química y térmica realizados con anti-espumantes siliconados como paso previo a su posterior estudio en el L.E.C.S. (Lazo Experimental de Circulación de Sulfuro de Hidrógeno).

2. MATERIALES

En un comienzo, según datos bibliográficos¹, basado en las primeras experiencias de planta de USA, se emplearon anti-espumantes convencionales agregados al agua de alimentación del proceso, estos materiales consisten en:

- aceite de siliconas de baja tensión superficial e insoluble en agua.
- relleno de sílice sólida capaz de proveer una superficie activa de carácter hidrofóbico.
- emulsificante orgánico.

Se han elaborado varias teorías sobre el papel que

desempeñan cada uno de estos componentes en el mecanismo anti-espumante. Una explicación reciente³ atribuye la capacidad de romper la espuma a las partículas de sílice sólida; el aceite de siliconas actuaría como un portador cuya función sería la de impedir que las partículas de sílice se contacten con el agente que produce la espuma antes de alcanzar la superficie de la burbuja. En este punto, o sea sobre la superficie de la burbuja, el portador de silicona se desparramaría dejando expuesta a la sílice a la acción del agente espumante, el que se adsobería sobre las partículas ocasionando la rotura de la burbuja y trayendo como consecuencia una pérdida de la capacidad antiespumante de las partículas de sílice pues se tornarían hidrofílicas.

Por último, el papel del emulsificante orgánico en estas formulaciones, sería el de actuar como agente dispersante y estabilizador de la emulsión agua con sólidos en suspensión-aceite.

En plantas de producción de agua pesada canadienses se utilizaron estos antiespumantes convencionales los que ocasionaron inconvenientes en el proceso que se evidenciaron sólo después de varios años de operación. Aparentemente el emulsificante, presente en el antiespumante, se hidroliza bajo las condiciones de torre caliente formando ácidos grasos que debido a su volatilidad se acumulan en el proceso. Estos ácidos grasos se combinan con los hidrocarburos de los aceites lubricantes de los sellos mecánicos dando lugar a grasas semisólidas que se acumulan en los intercambiadores de calor ocasionando bloqueos y problemas de espuma en los platos.

A pesar de los inconvenientes que han causado los antiespumantes en planta, como estos ocurren luego de varios años de operación es importante su estudio y ensayo. En nuestro país se obtuvieron varias muestras para ser probadas en el laboratorio a través de la firma DARMEX S.A.C.I.F.I. (Franco 3429- (1419) Bs. As.).

Los antiespumantes de tipo siliconado obtenidos responden a los siguientes nombres comerciales:

AP-10
AP-30
AP-7830
AP-202
U -21
10-H

No fue posible obtener las fichas técnicas de estos productos, pero se sabe que tienen una fecha de vencimiento, pasada la cual comienzan a perder efectividad como antiespumantes, la duración varía según los materiales y sería de aproximadamente un año. En el laboratorio se dispone de muestras de AP-10, AP-30 y AP-7830 de aproximadamente tres años de antigüedad, las que también fueron estudiadas para tener una idea aproximada de esa pérdida de capacidad antiespumante con el tiempo

3. PARTE EXPERIMENTAL

El objeto de este trabajo es el de comprobar, como paso previo al ensayo en el L.E.C.S., si alguno o varios de los anti-espumantes convencionales obtenidos resisten las condiciones drásticas de planta, las que se simulan con tratamientos térmicos bajo presión de H_2S .

En un informe anterior² se describen los ensayos realizados para comprobar la estabilidad química de los materiales en estudio, se efectuaron determinaciones de altura de espuma antes y después de someter al antiespumante a las condiciones de planta siguiendo las indicaciones que constan en el mencionado informe. La única variación sobre la técnica descrita y que es conveniente aclarar aquí, es que los surfactantes que se estudiaron eran naturalmente espumantes en las condiciones del ensayo mientras que estos materiales no lo son, de modo que para realizar las curvas de altura de espuma Vs. concentración del antiespumante en estudio

se adiciona una cantidad de espumante de concentración y altura de espuma conocidas.

En otro informe⁴ se describen los pasos seguidos para estudiar la volatilidad y estabilidad térmica de surfactantes, ese mismo procedimiento es el que se emplea para el caso de anti-espumantes convencionales. Como en el caso anterior las temperaturas usadas para estos ensayos son de 130°C y 230°C.

4. RESULTADOS

4.1. Altura de espuma

Como se mencionó anteriormente, al describir los materiales (punto 2) con el tiempo se evidencia una pérdida de la capacidad antiespumante. En la Figura 1 se observan las curvas de altura de espuma Vs. concentración para el AP-10 de los años 1985 y 1982, como agente espumante se usó el TERGITOL NP-10 (al 0,5%), se aprecia claramente que la altura de espuma es mayor en el caso del material vencido.

La Figura 2 muestra el mismo efecto empleando el AP-30 de 1985 y de 1982. Pero observando la Figura 3, correspondiente al AP-7830, se aprecia un comportamiento extraño tanto para el material nuevo como para el viejo, debido a esto se ensaya el AP-7830 utilizando otro agente espumante, el RENEX 300 al 0,5%, en la Figura 4 se puede ver que también en este caso el material presenta un comportamiento extraño. Algo similar ocurre con el anti-espumante 10-H el cual fue ensayado con ambos agentes espumantes tal como puede verse en la Figura 5. A efectos de comparación se utilizó el AP-10 (1985) también con RENEX 300 y en la Figura 6 se aprecian las curvas obtenidas utilizando ambos agentes espumantes, las curvas son similares aunque el efecto antiespumante es más notorio sobre el RENEX 300 que sobre el TERGITOL NP-10.

Luego de estas consideraciones previas en los gráficos siguientes se verán las diferencias obtenidas entre los antiespumantes usados sin tratar y los tratados con presión de H_2S y temperatura. El material AP-202 no es soluble en agua por lo tanto no se pudo determinar su altura de espuma en función de la concentración.

En la Figura 7 se observan los resultados obtenidos usando TERGITOL NP-10 (0,5%) y como antiespumante AP-10 (de 1985) tratado y sin tratar, se aprecia una pérdida de la capacidad anti-espumante de este material luego de ser sometido a las condiciones similares a las de planta. Lo mismo puede verse en la Figura 8 correspondiente al TERGITOL NP-10 (0,5%) con AP-30 (de 1985).

La Figura 9 muestra los resultados obtenidos usando AP-7830 (de 1985) tratado y sin tratar usando TERGITOL NP-10 (0,5%) como agente espumante, no se observan diferencias en este caso ya que el antiespumante sin tratar ya evidenciaba un comportamiento extraño. Aproximadamente lo mismo ocurre al utilizar el 10-H-TERGITOL NP-10 (0,5%) tal como se aprecia en la Figura 10.

La Figura 11 correspondiente al antiespumante U-21 con TERGITOL NP-10 muestra los resultados obtenidos con el material sin tratar.

4.2. Estabilidad térmica

Como ya se dijo anteriormente los ensayos de volatilidad y estabilidad térmica se realizan a dos temperaturas diferentes y para ambas se registra el tiempo que demoran los materiales en recuperar su peso luego de eliminar el agua absorbida al estar en un ambiente saturado de humedad por un lapso de aproximadamente 24 horas.

En la Figura 12 se observan los resultados de variación de peso porcentual en función del tiempo obtenidos para el AP-10 (de 1985) se observa que las diferencias entre las curvas a distintas temperaturas son prácticamente inexistentes; por otro lado

este material viene de fábrica como una suspensión en agua y los resultados de recuperación de peso luego de la absorción de agua demuestran que el tiempo requerido es de media hora, por lo tanto esa gran variación en el peso que se observa al comienzo del gráfico se debe a la eliminación de agua y no a la volatilidad del material. Debido a esa gran proporción de agua presente originalmente en este antiespumante, los ensayos a 230°C se realizaron luego de dejar la muestra una hora en estufa a 130°C con el fin de evitar proyecciones.

En cuanto a la observación visual se puede decir que a 130°C no ocurre ningún cambio en la coloración pero que luego de media hora en estufa a 230°C el material se torna ligeramente amarillento y se va ennegreciendo cada vez más al proseguir con el calentamiento.

En la Figura 13 correspondiente al AP-30 se puede apreciar un resultado totalmente análogo al anterior, el tiempo requerido para la eliminación del agua absorbida es también de media hora, pero la proporción de agua con que se comercializa al AP-30 es menor que la del AP-10 lo cual se evidencia en la variación de peso porcentual sufrida en la primera media hora de calentamiento. En lo que respecta a la observación visual, los resultados son los mismos que los obtenidos al usar el AP-10.

Del estudio de la Figura 14 correspondiente al AP-7830 surge que hay una brusca variación del peso en media hora de calentamiento y otra brusca variación a las dos horas luego de lo cual la pérdida de peso es más gradual, este efecto es el mismo para las dos temperaturas de trabajo. El tiempo requerido por este material para eliminar el agua absorbida es de media hora. La variación de coloración es la misma que para los antiespumontes AP-10 y AP-30.

La Figura 15 muestra los resultados obtenidos utilizando AP-202, se puede apreciar una pequeñísima variación de peso a 130°C y una variación más apreciable al trabajar a 230°C. El tiempo requerido para la eliminación del agua absorbida es de media hora

para las dos temperaturas de trabajo. La única observación visual es que el material se torna ligeramente amarillento luego de dos horas y media de calentamiento a 230°C.

Los resultados obtenidos utilizando el antiespumante U-21 pueden apreciarse en la Figura 16, se ve que la variación de peso es muy pequeña para ambas temperaturas de trabajo y el tiempo requerido para la recuperación de peso luego de la eliminación del agua absorbida es de media hora para las dos temperaturas. Luego de dos horas y media de calentamiento a 230°C comienza el ennegrecimiento del material el cual se va acrecentando con el tiempo.

Por último en la Figura 17 se observan los resultados obtenidos utilizando el antiespumante 10-H, el cual demora media hora en eliminar el agua absorbida, cuando se trabaja tanto a 130°C como a 230°C, lo cual es coincidente con la brusca variación de peso que se evidencia en el gráfico en la primera media hora de calentamiento a ambas temperaturas. Luego de dos horas y media en estufa a 230°C el material comienza a ennegrecerse y esto se va acentuando con el tiempo transcurrido.

5. CONCLUSIONES

A la luz de los resultados obtenidos se podría intentar una clasificación de los distintos antiespumantes estudiados. Se podría descartar el AP-202 por su insolubilidad en agua aún en bajas concentraciones.

Los materiales AP-7830 y 10-H presentaron comportamientos erráticos en los ensayos de alturas de espuma y los antiespumantes más aconsejables serían los AP-10, AP-30 (de los que si bien no se conoce su composición química se sabe que se trata del mismo material con distinta proporción de agua) y U-21.

Ese sería un orden de prioridad aproximado para su posterior estudio en el L.E.C.S., el cual brindará sin duda alguna

resultados más concluyentes pues en él se pueden simular con más precisión las condiciones de planta.

FIGURA 1

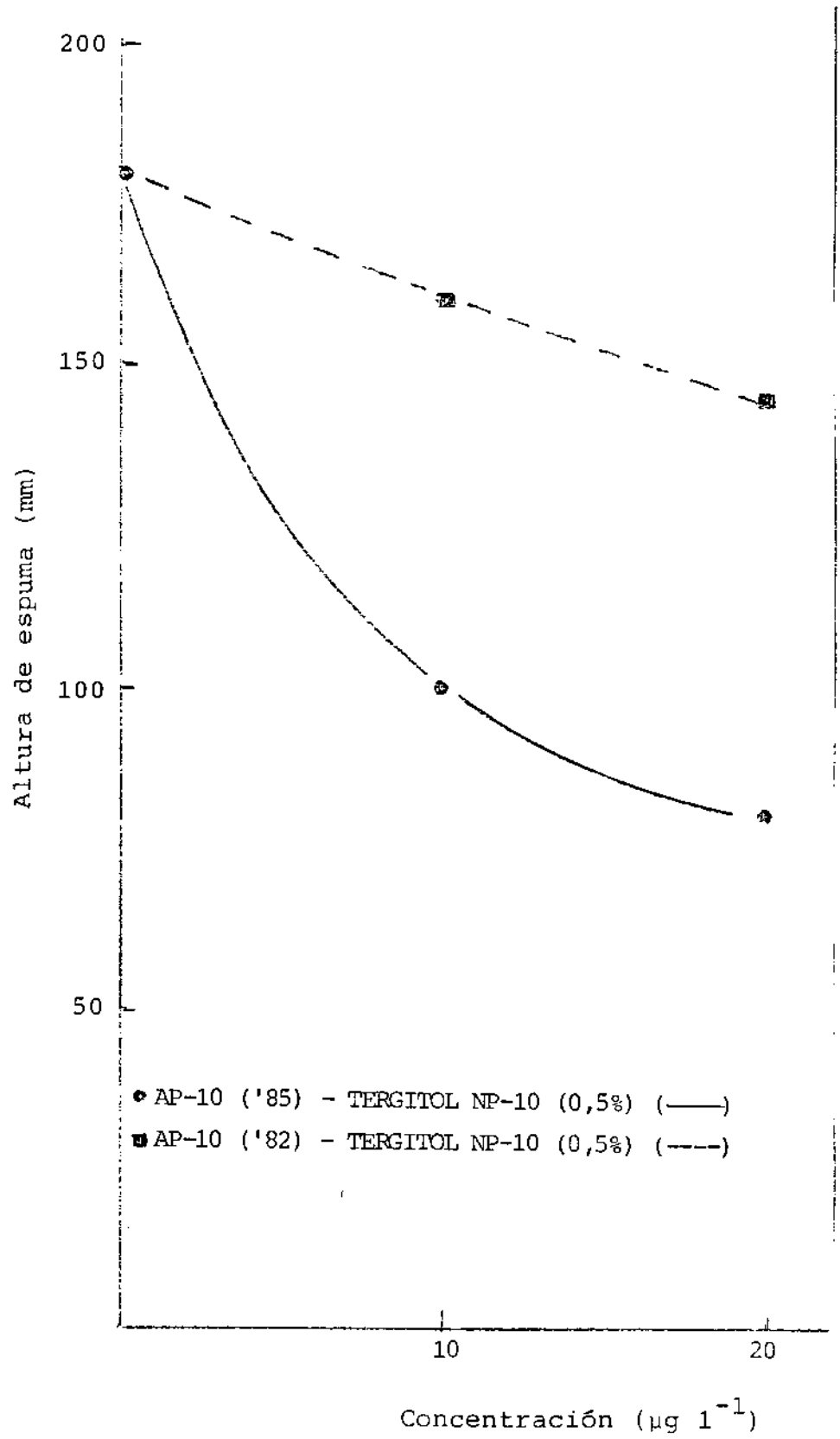


FIGURA 2

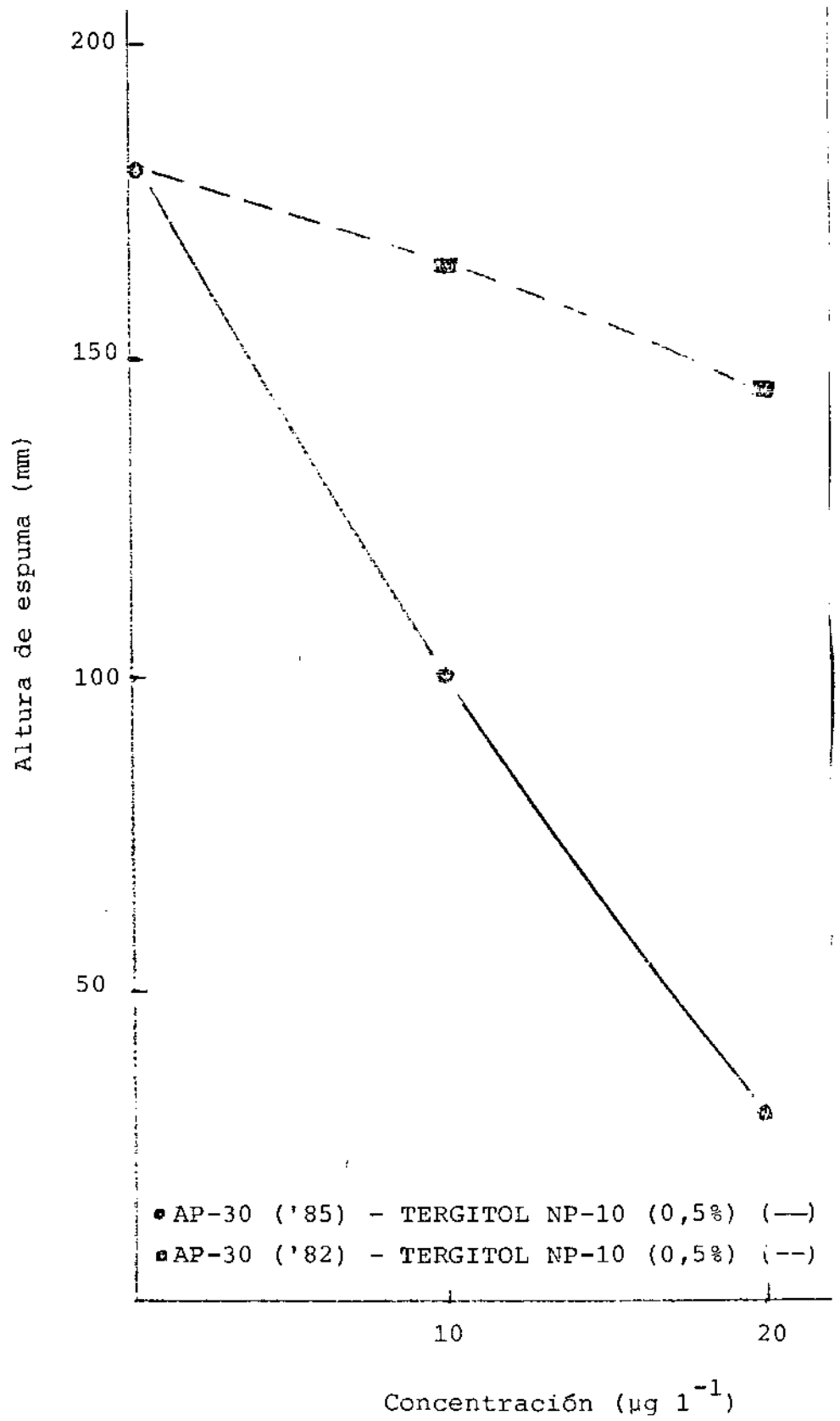


FIGURA 3

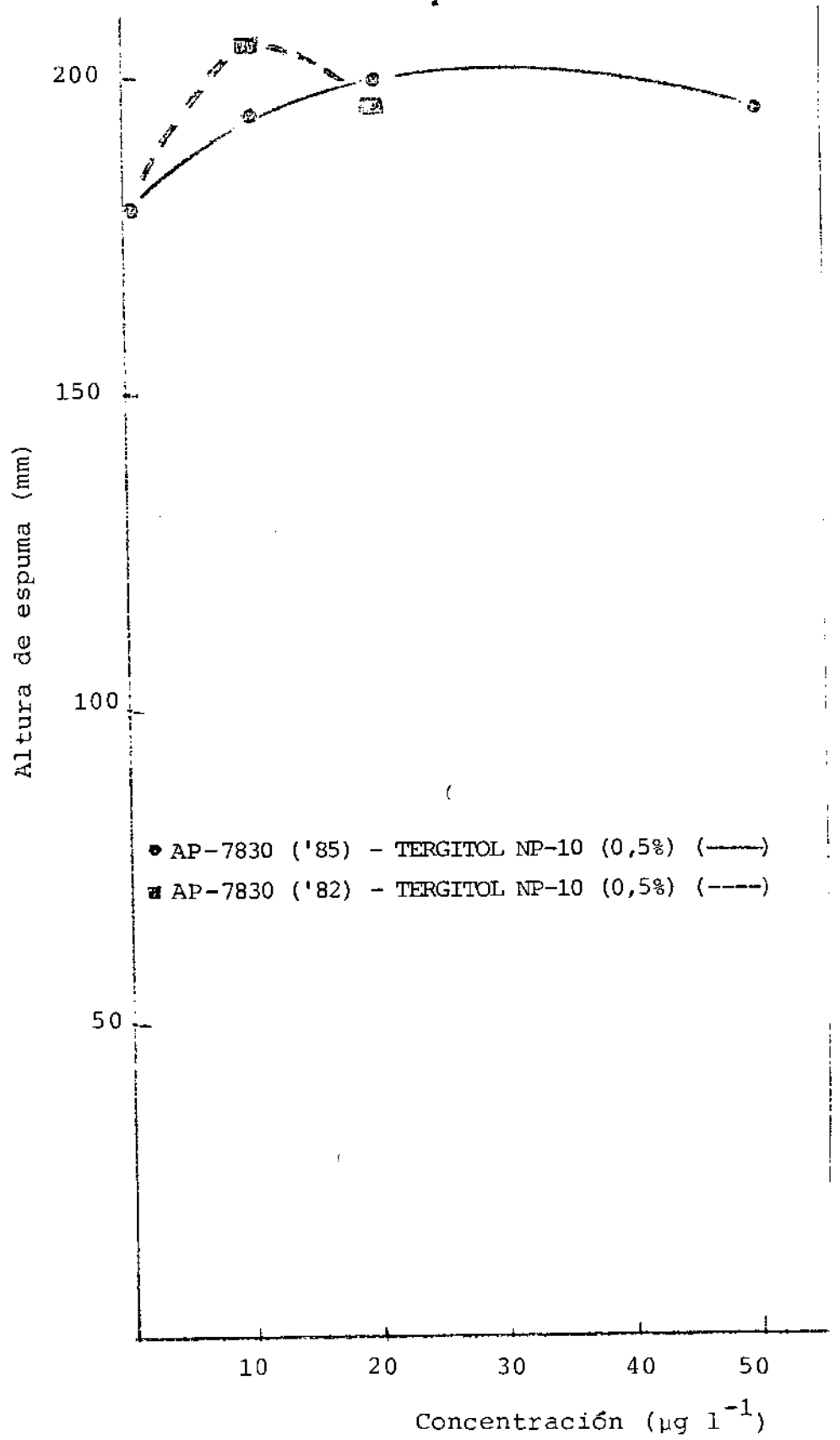


FIGURA 4

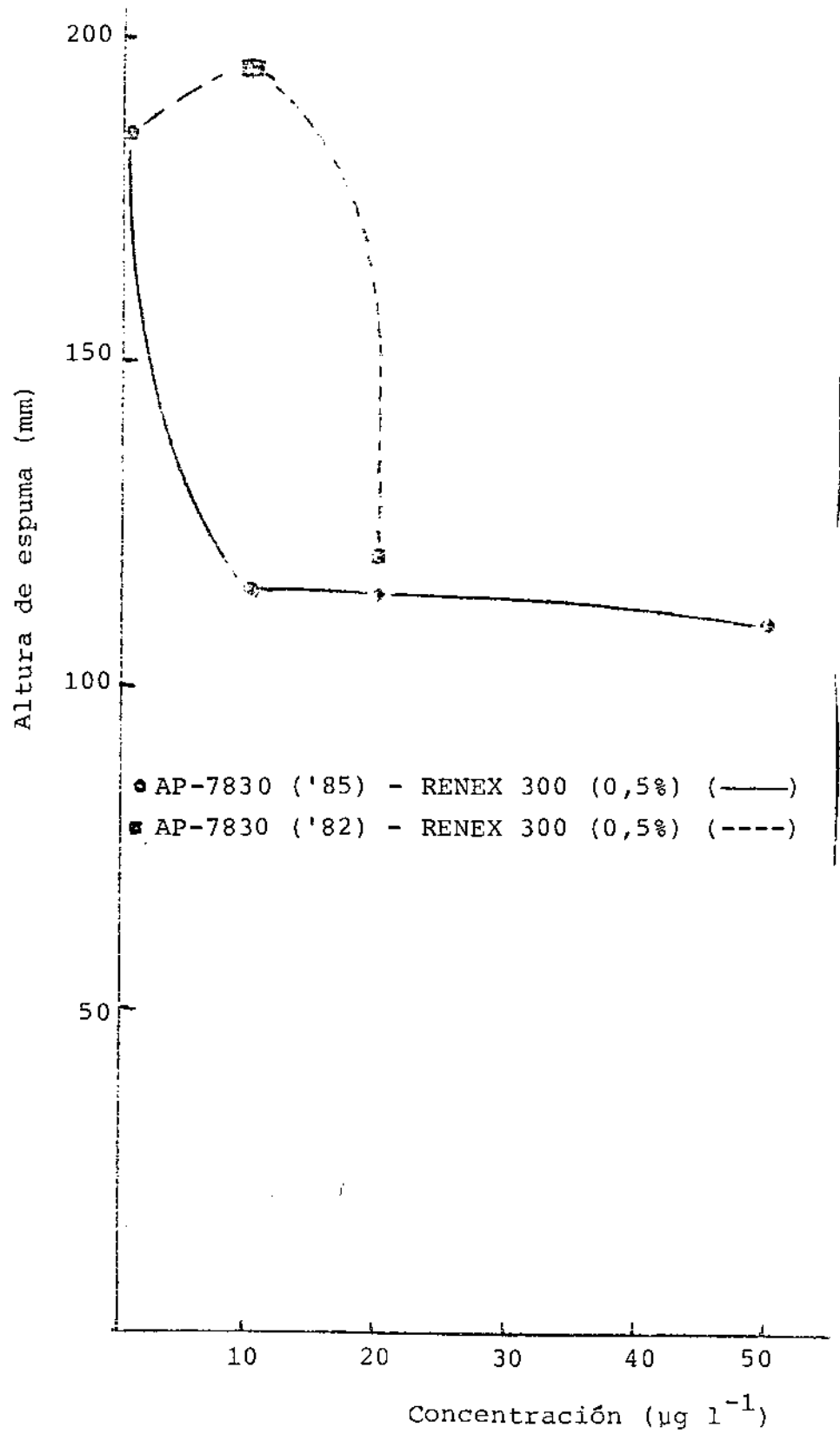


FIGURA 5

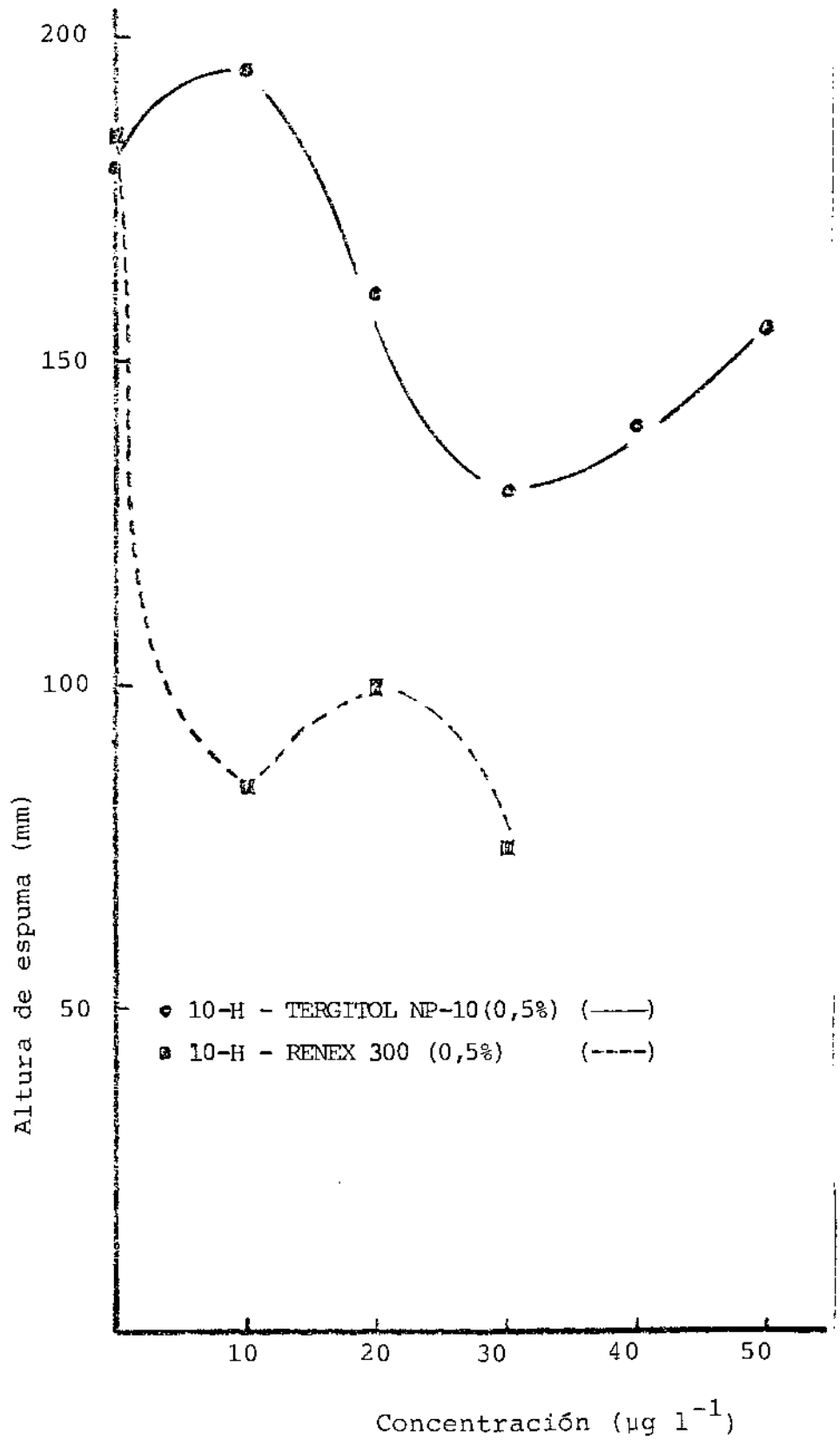


FIGURA 6

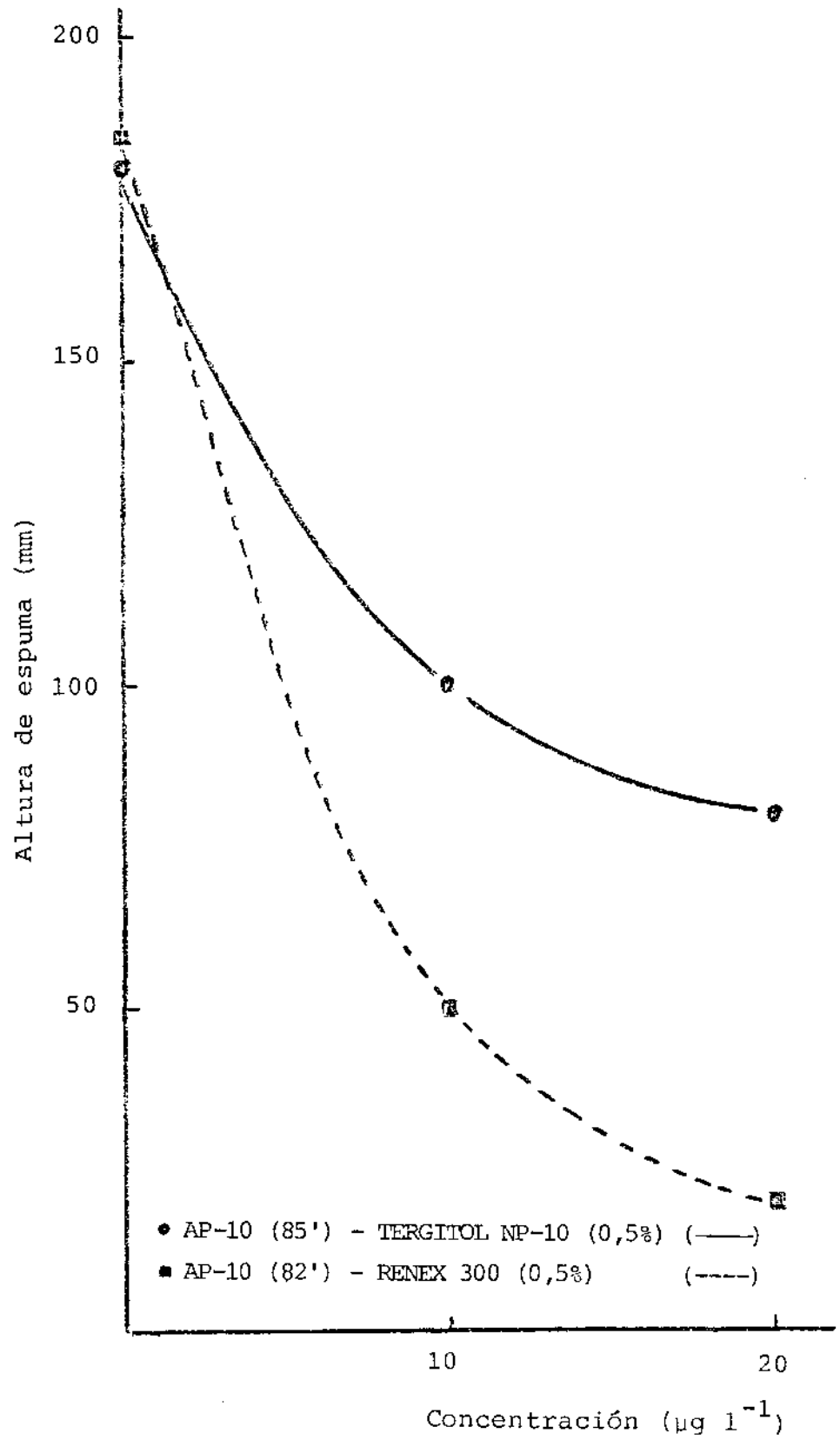


FIGURA 7

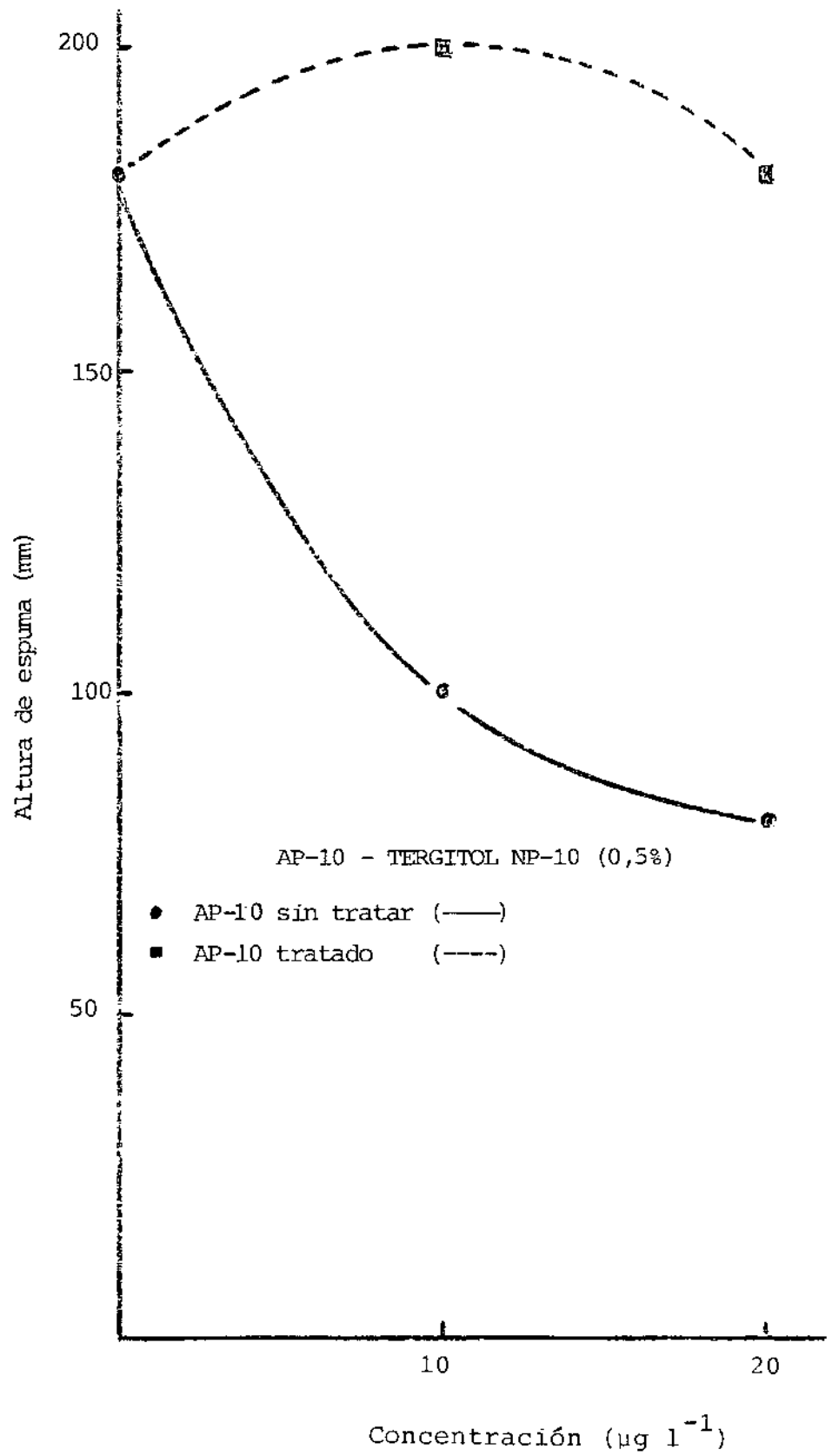


FIGURA 8

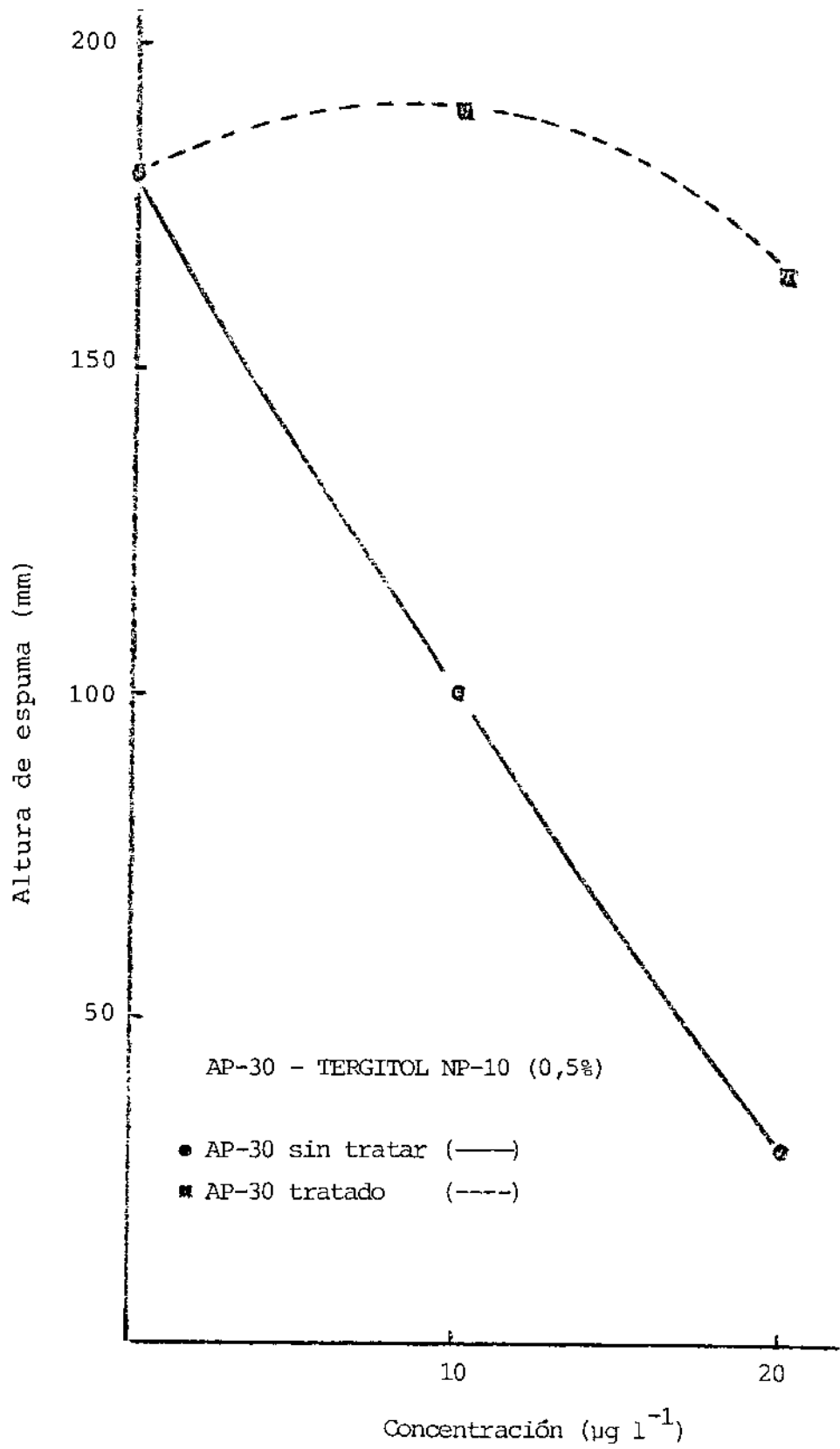


FIGURA 9

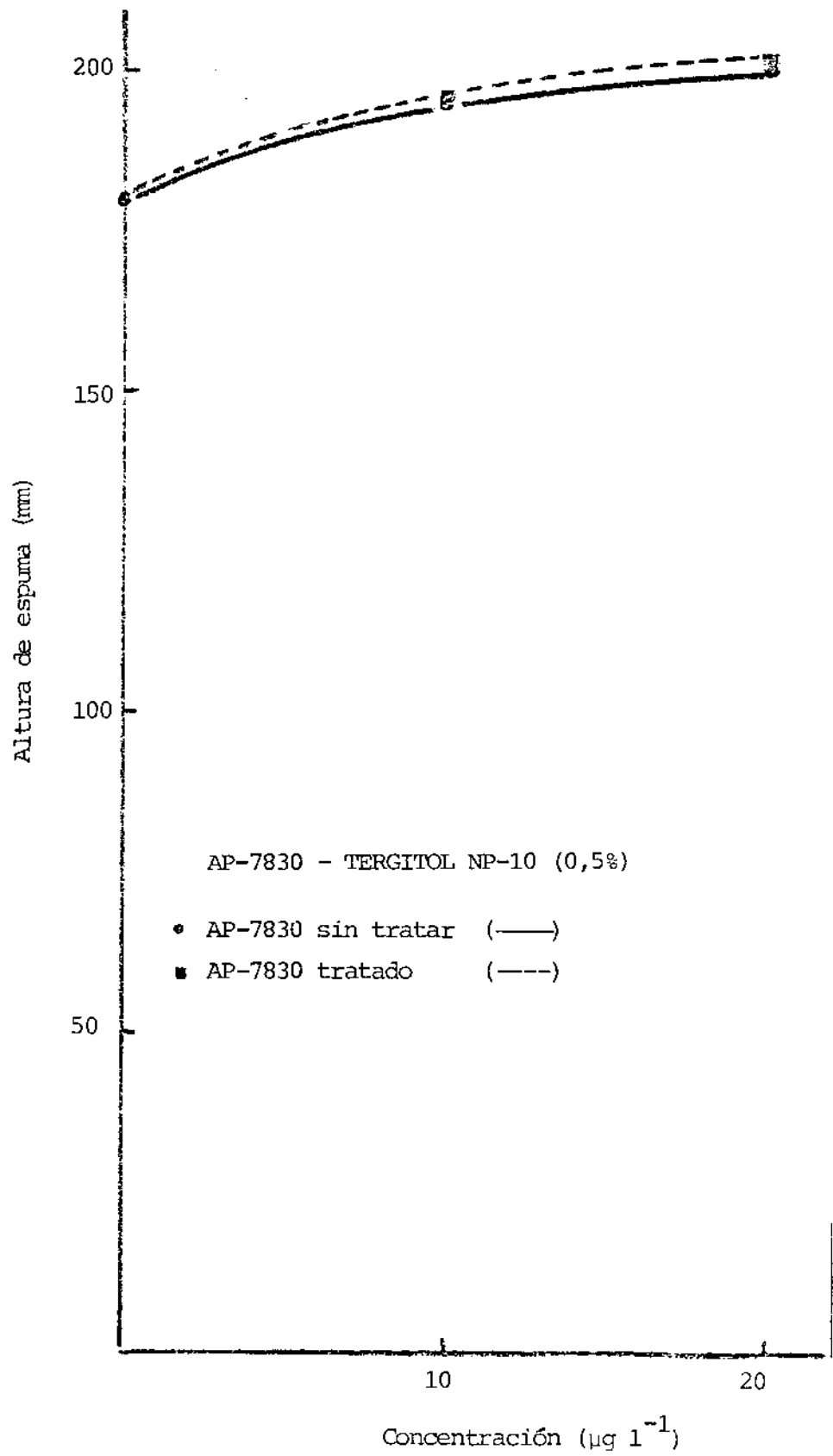


FIGURA 10

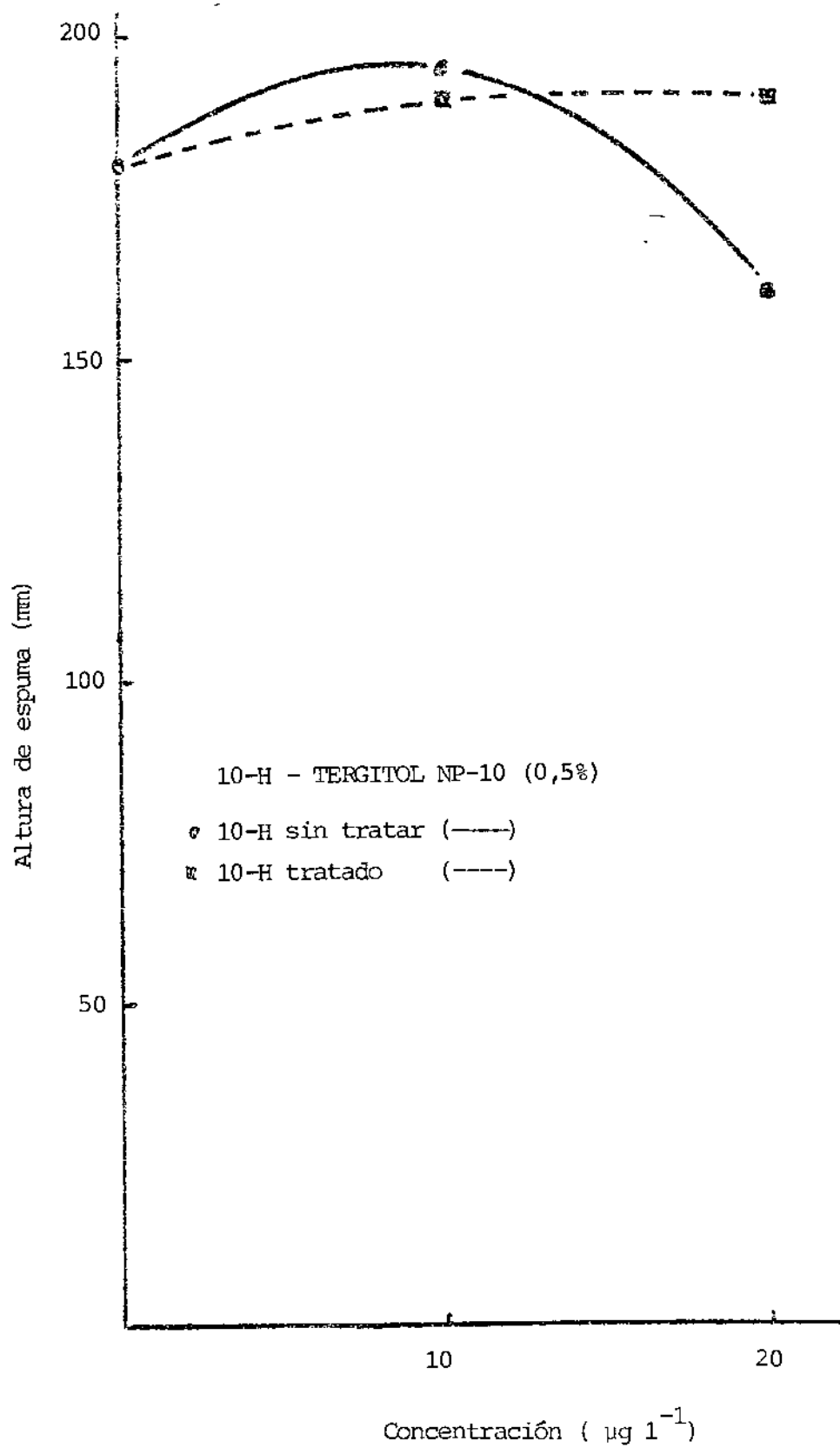


FIGURA 11

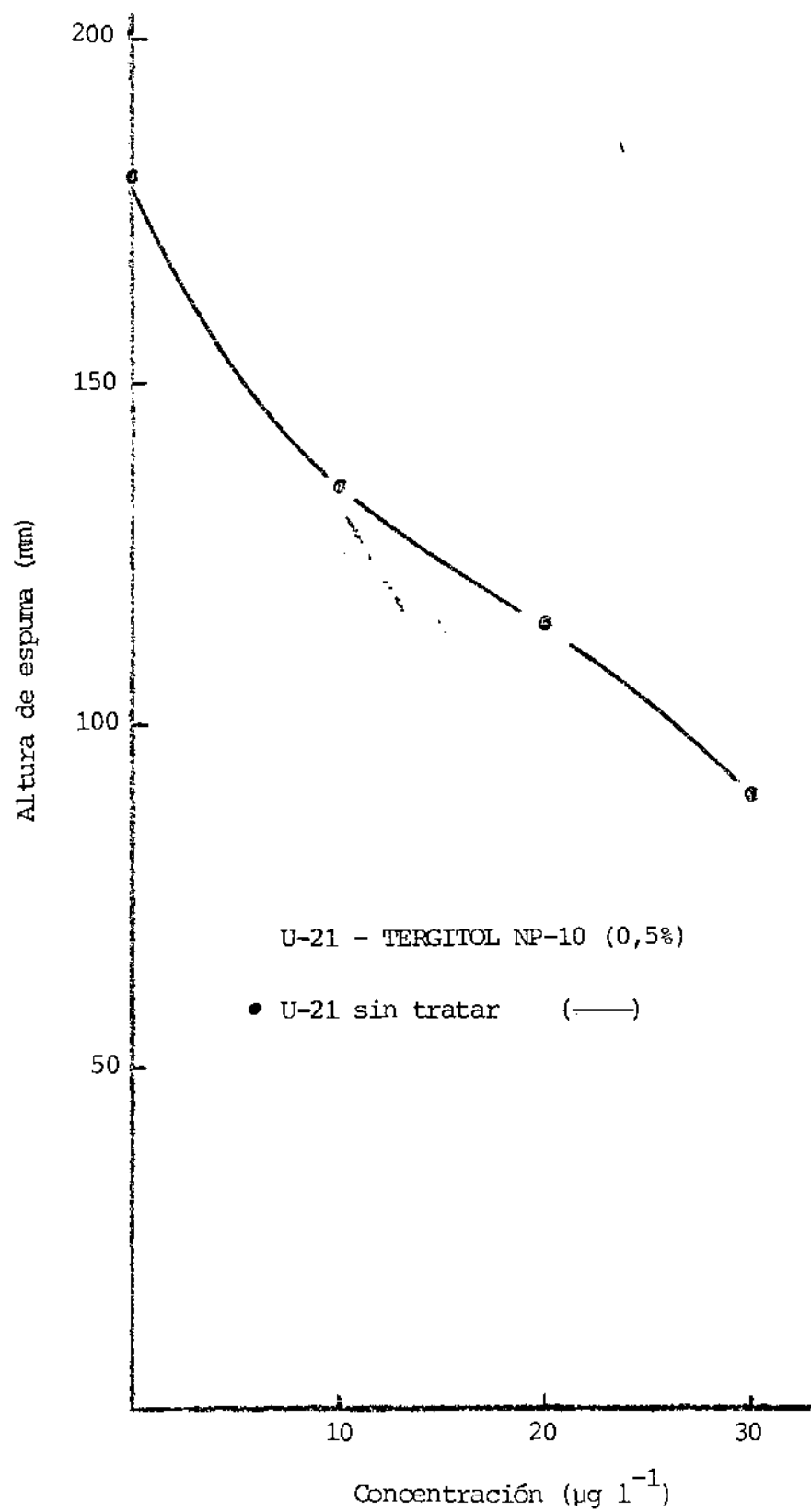


FIGURA 12

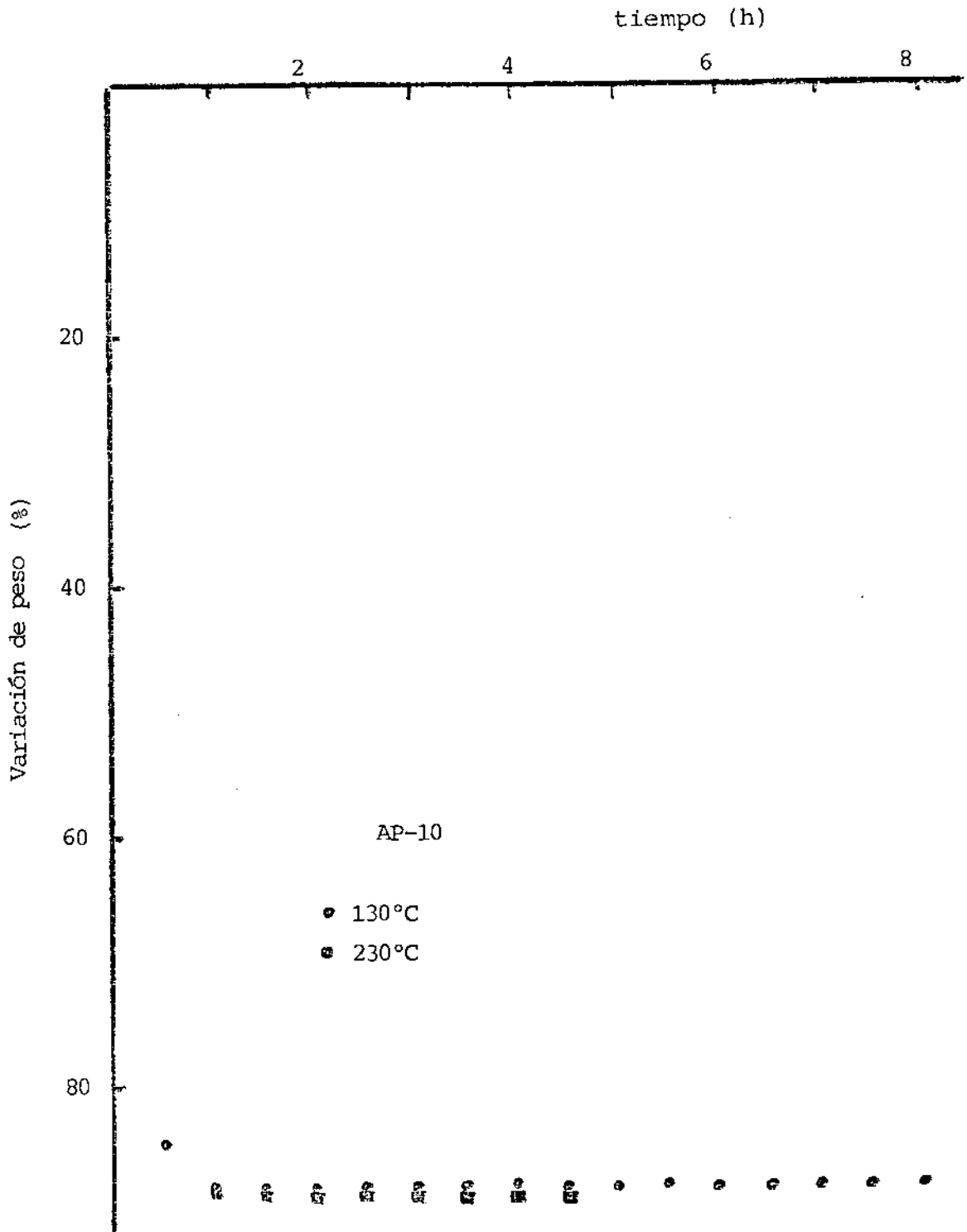


FIGURA 13

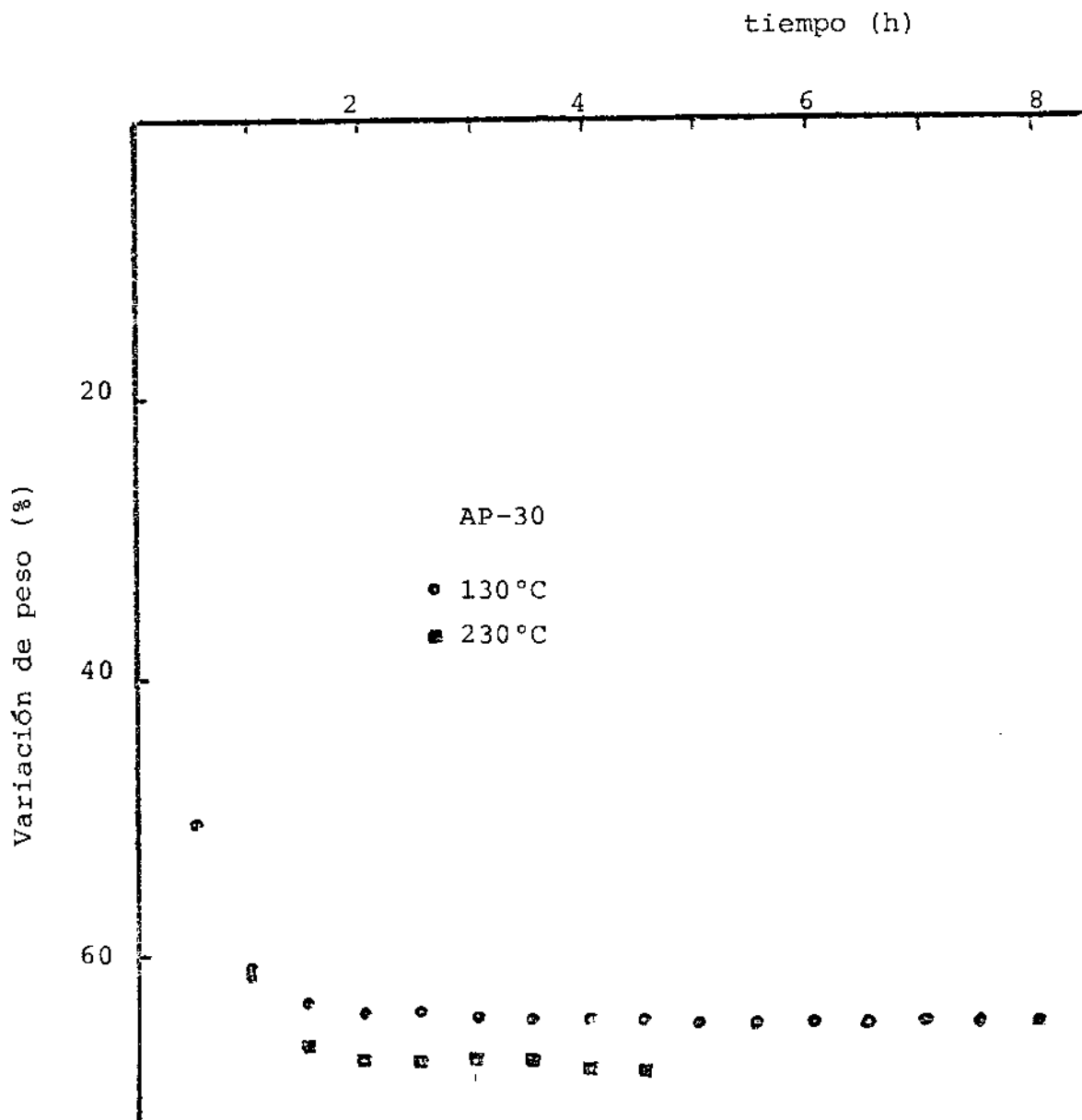


FIGURA 14

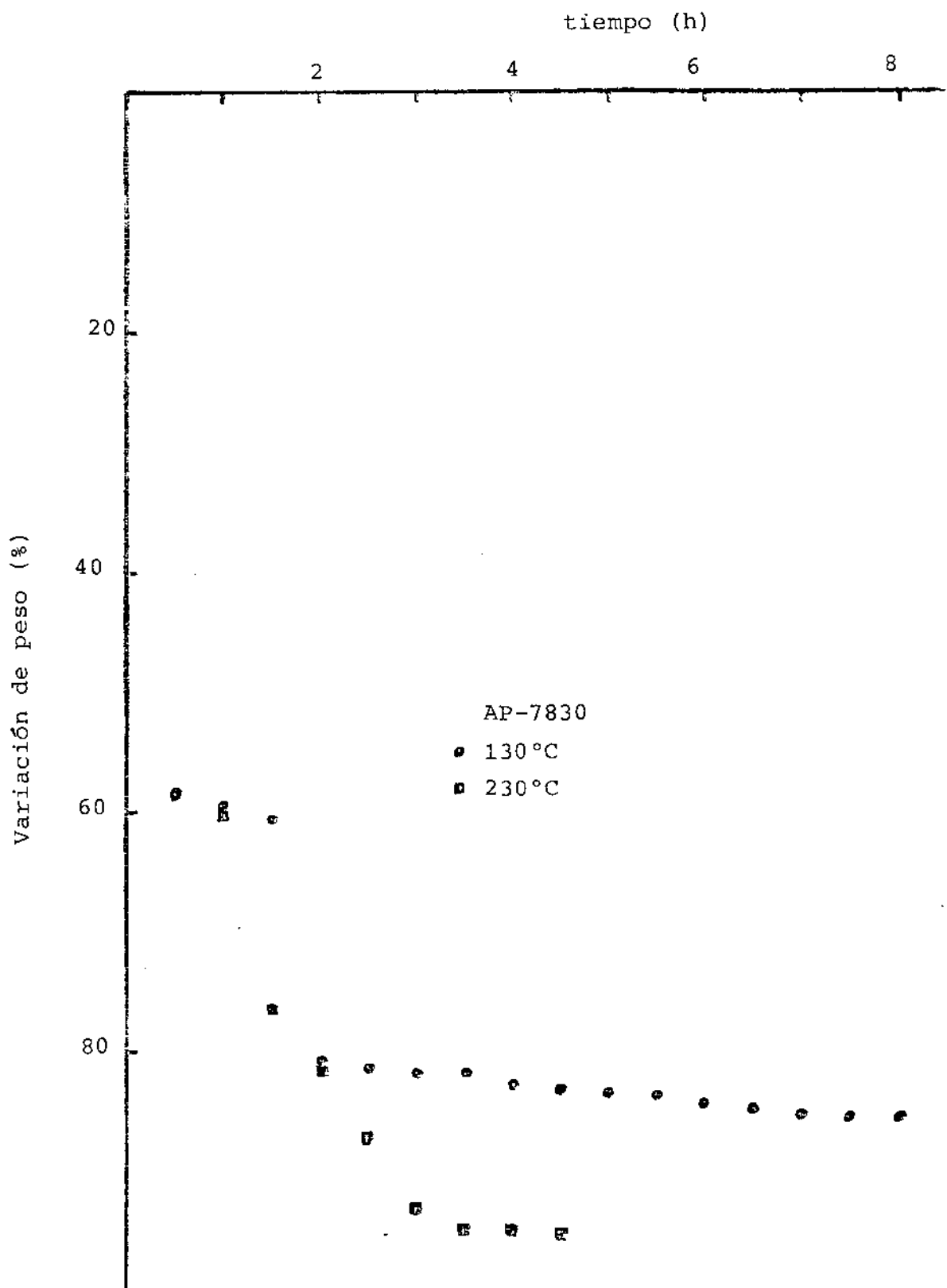


FIGURA 15

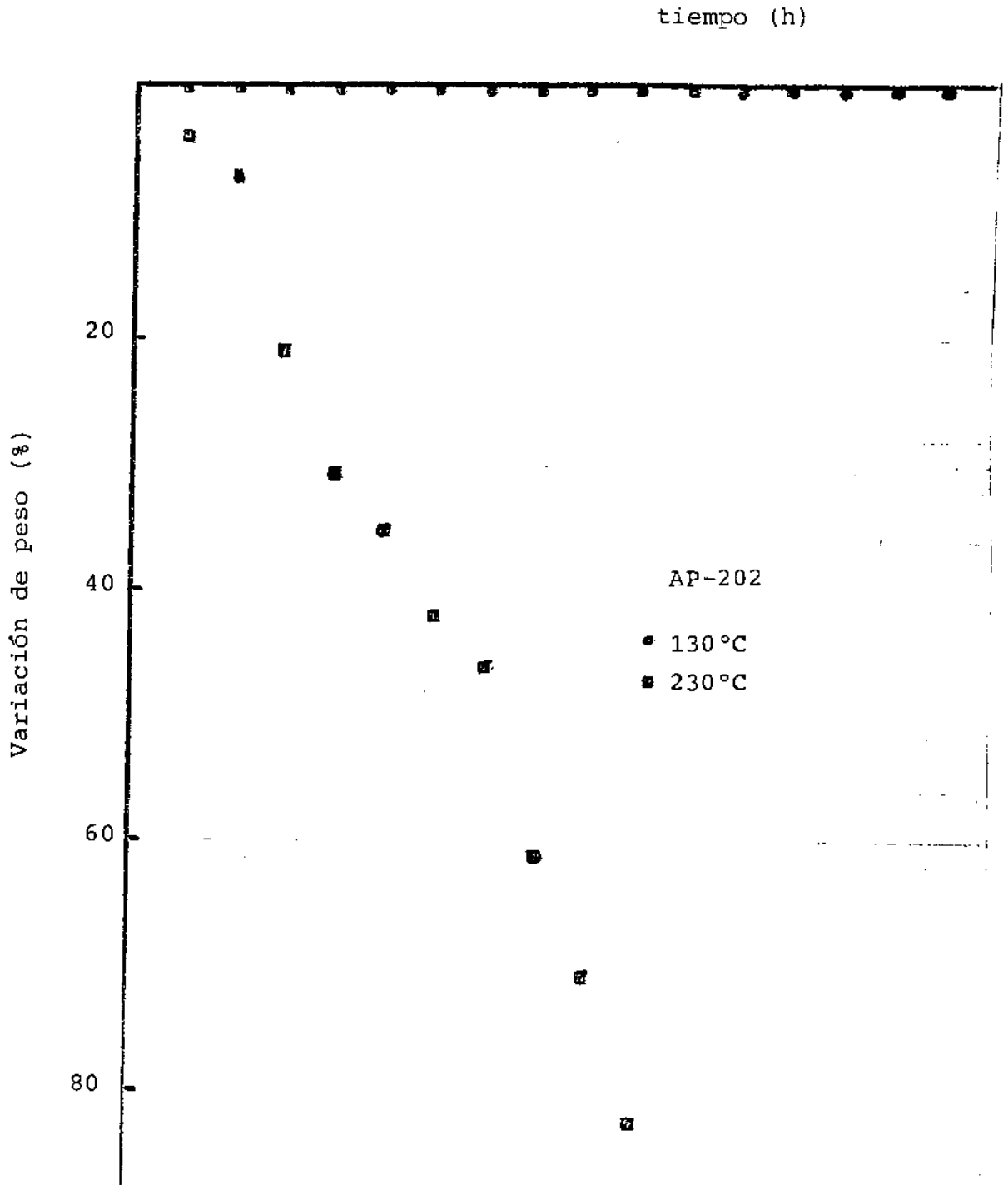


FIGURA 16

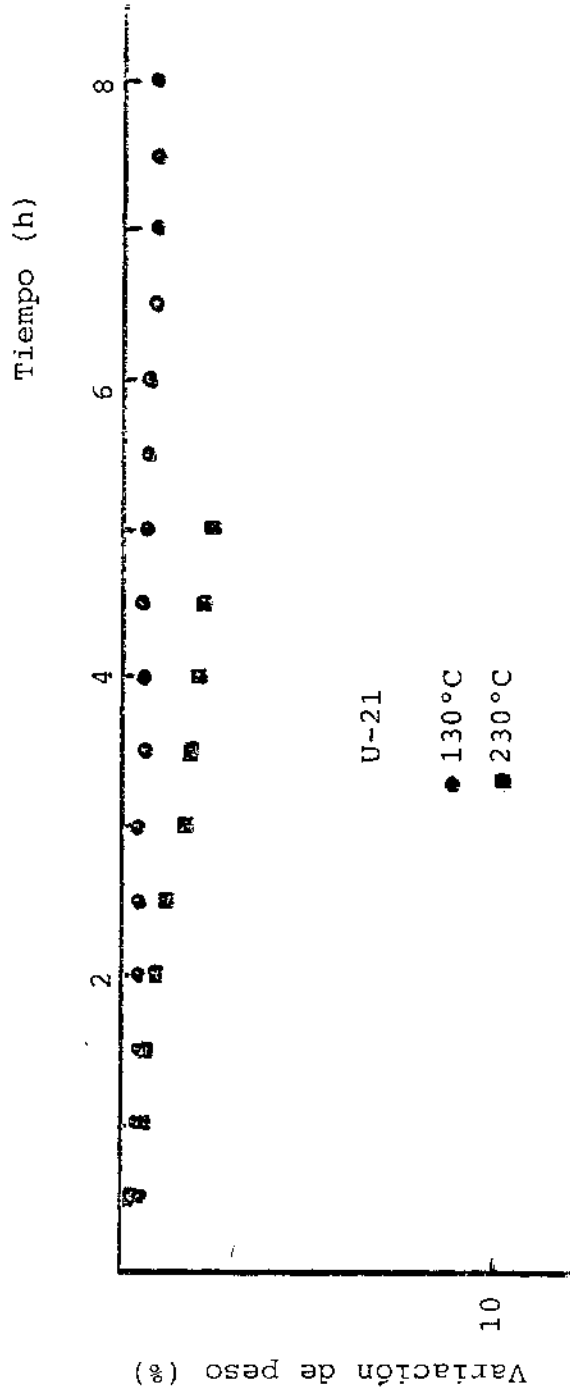
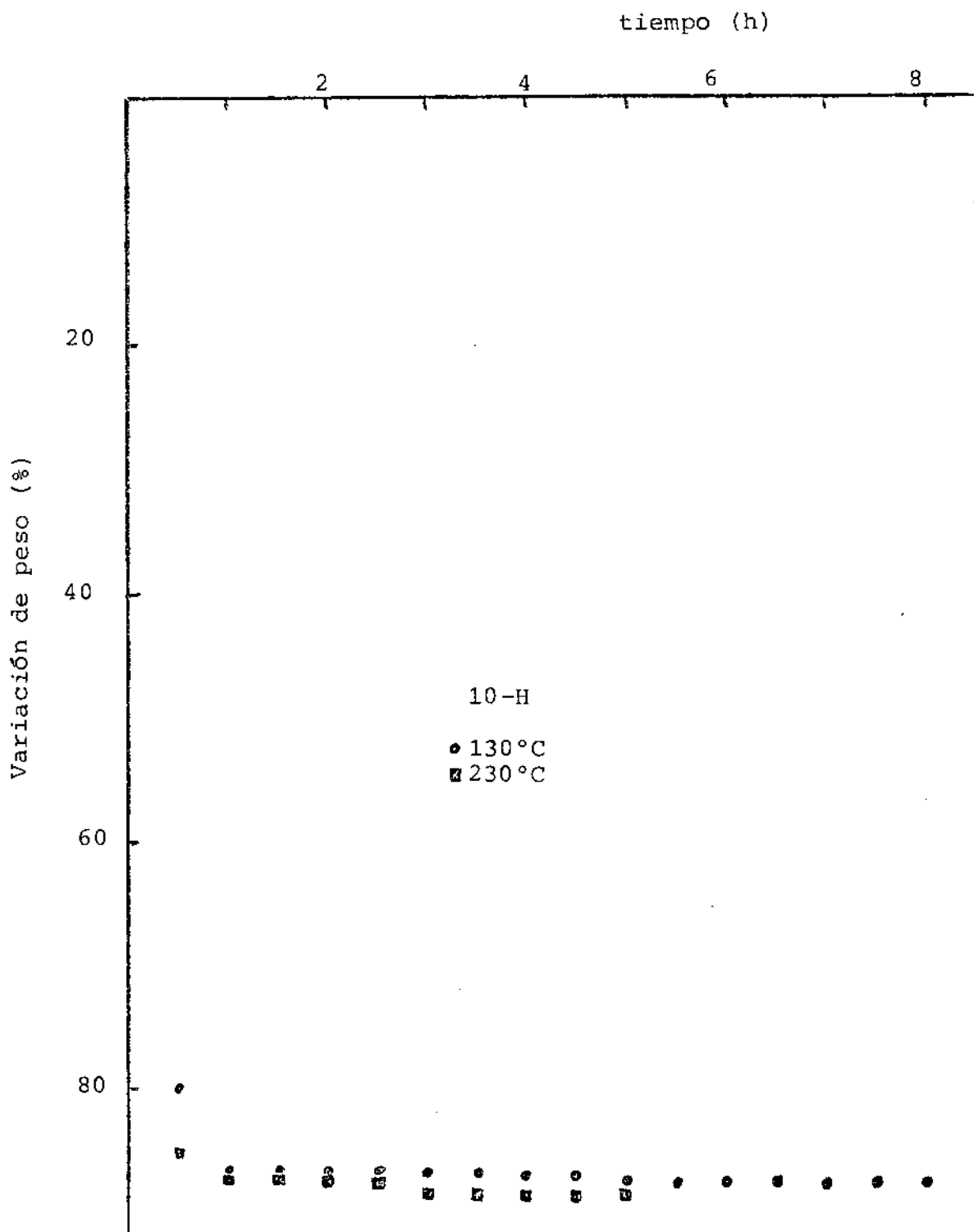


FIGURA 17



6. BIBLIOGRAFIA

1. "Antifoam for Heavy Water Plant Trays" D.A. Spagnolo and K.T. Chuang. 1981. AECL-7230
2. "Estudio de Materiales para evitar la Formación de Espuma en Plantas de Agua Pesada I Estabilidad Química". C.A. Delfino D/Q/FQ-89
3. "Mechanism of Antifoaming: Role of Filler Particle" R.D. Kulkarni, E.D. Goddard and B. Kanner. Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 16 (4) 472 (1977).
4. "Estudio de Materiales para evitar la Formación de Espuma en Plantas de Agua Pesada II Estabilidad Térmica". C.A. Delfino D/Q/FQ-90.