

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA**DIRECCION DE INVESTIGACION Y DESARROLLO****GERENCIA DE PROCESOS QUIMICOS****Departamento de Química**ENSAYOS DE ESPUMA CON AGUA DEL RIO PARANA Y H_2S

Por: N.R.STREHAR, R.APRILE y M.A. MOLINARI

ENSAYOS DE ESPUMA CON AGUA DEL RIO PARANA Y H_2S

Por: N.R.STREHAR, R.APRILE y M.A. MOLINARI

R E S U M E N

Se describen ensayos de observación de espuma en muestras de agua del río Paraná en Atucha (15/9/77 al 12/6/79), en contacto con sulfuro de hidrógeno circulando a presión atmosférica.

Se detectó un caso positivo de formación de espuma y ciertas tendencias crecientes con relación estacional, así como un efecto por contacto prolongado con H_2S .

DIVISION FISICOQUIMICA

JUNIO 1979

1.- INTRODUCCION.-

Como parte de un programa (1), (2), (3), (4) para evaluar las características del fenómeno de formación de espuma en las columnas de intercambio isotópico de la P.M.E.A.P. se encaró una serie de experiencias de contacto gas-líquido.

Su finalidad fue la observación directa de la posible formación de interfases estables. Para ello sólo pueden aceptarse con absoluta validez, condiciones de trabajo similares a las de planta, respecto de presión, temperatura, composición química, caudales, e incluso parámetros dimensionales.

Como algunas condiciones de la planta son muy exigentes para trabajos de laboratorio, (altas presiones, caudales y dimensiones) se optó por acercarse a las mismas en etapas sucesivas, empezando con equipos a presión atmosférica, de reducidas dimensiones y caudales, y llegando a la presión y caudales de proceso (aproximadamente 20 atm. y 1000 litros/minuto) en un equipo de aproximadamente 30 cm de diámetro. (6)

Una variable a introducir en estos estudios es la calidad del agua. Esta debería coincidir con distintas posibilidades de agua de proceso, según el agua original y el tratamiento usado.

En este informe se incluyen las experiencias a presión atmosférica con agua sin tratar y filtrada, que dada su relativa simplicidad y mientras no se disponía del equipo para 20 atm, se realizaron en forma sistemática con muestras periódicas (aproximadamente 1 vez/mes) a lo largo de más de 1 año y durante un período aproximadamente 3 meses (Diciembre 1978 a Febrero 1979) diariamente. A estos datos se le

asigna valor comparativo entre sí y presuntivo del comportamiento en planta. Se consideró que un resultado marcadamente positivo de formación de espuma sería de importancia como señal de alarma sobre el problema, aún cuando a resultados negativos o de escasa magnitud no pueda asignárseles inmediata significación.

Esta serie de experimentos se inició en un equipo de 3 cm de diámetro con una placa de vidrio poroso como dispersor de gas y luego de modificaciones sucesivas se adoptó un aparato de placa perforada de 6 cm de diámetro y caudal de H_2S de hasta aproximadamente 13 l/minuto.

La relación de las conclusiones aquí informadas con otros trabajos paralelos sobre el tema se hace en otro Informe. (7)

2.- PARTE EXPERIMENTAL.

2.1.) APARATO:

Consiste en un circuito de circulación de gas (H_2S) a través de un plato perforado, ubicado en la parte inferior en un tubo de vidrio, como se muestra en la Figura 1 y 2. La circulación se logra con una bomba a diafragma (KNF, Neuberger, Tipo NK 07K) y posee un caudalímetro, manómetro y válvulas necesarias para introducción de agua y gas, regulación de caudal y vaciado de equipo.

El diseño del plato perforado (Ver Figura 3) no está destinado a realizar correlaciones con los de planta.

En equipos anteriores de menores dimensiones se constataron características de operación que finalmente condujeron al diseño mencionado. Los resultados de medi-

ciones realizadas, con esos otros aparatos son compatibles con las que siguen, pero igualmente no se informan por no ser estrictamente comparables.

2.2.) PROCEDIMIENTO UTILIZADO:

2.2.1.) Llenado y vaciado del aparato

Las operaciones que se realizan son las siguientes:

- a) Limpieza general de los componentes con desengrasantes y armado del aparato.
- b) Evacuación con bomba mecánica, a través de la llave F, hasta presión constante ($< 0,1$ torr) y ausencia de pérdidas.
- c) Llenado con N_2 a través de la llave (A) hasta 760 torr.
- d) Repetición de la evacuación y llenado con N_2 , 2 veces. Ajustar la presión a aproximadamente 750 torr.
- e) Introducción de la muestra de agua a través de (B). Ajustar la presión al valor de operación.
- f) Puesta en marcha de la bomba de gas y ajuste del caudal con la llave (c).
- g) Medición de la altura de espuma (ver detalles en 1.2.2.).
- h) Parar bomba de gas y verificar la constancia de la presión inicial.
- i) Conectar el cilindro H_2S a la entrada A y evacuar el aparato y conexión rápidamente hasta presión < 1 torr. Llenar de inmediato con H_2S hasta la presión de trabajo.

- j) Poner en marcha la bomba de gas y ajustar la presión de H_2S con otros agregados hasta presión constante. Ajustar finalmente el caudal de la determinación.
- k) Medición de la altura de espuma (Ver detalle en 1.2.2.)
- l) Parar la bomba de gas y verificar la constancia de la presión inicial y la altura de líquido en reposo.
- m) Barrer el aparato con una corriente de N_2 (aproximadamente 0,5 l/min) entrando por A, conectando una trampa con sol. de NaOH a la salida (D) y cerrando la llave (E), hasta eliminación total del H_2S .

Las operaciones f) y g) se dejaron de realizar después de algunas experiencias.

Sólo en el caso de ser agua destilada la muestra anterior, se procede a vaciar el aparato y llenar con nueva muestra. En caso contrario se desarma y se limpia cuidadosamente antes de otra operación.

2.2.2.) Método de medición de altura de espuma

El dato que nos interesa es el exceso de altura debido a la formación de espuma, en relación a la altura de líquido y burbujas de gas en el líquido puro.

Para ello se determina previamente la altura que alcanza el líquido y la zona de burbujas en el

caso de agua destilada y H_2S en las mismas condiciones de operación ("Blanco"). Este valor se resta de la medición similar realizada con la muestra de agua.

Para un equipo y condiciones determinadas los valores de "Blanco" debieran ser constantes.

Sin embargo se decidió repetir esta medición antes de cada muestra, para eliminar pequeñas variaciones atribuidas a factores aleatorios, del equipo y del operador. Por ejemplo, siempre permanece una pequeña cantidad de líquido (1-2 ml) debajo del plato de burbujeo, que no es constante. Como control se mide la altura de líquido en reposo, en el momento de reducir hasta cero el caudal de gas y antes que caiga debajo del plato.

Como el límite entre la zona de líquido y burbujas y el seno del gas es irregular y fluctuante resulta difícil por simple apreciación visual asegurar un valor preciso de esa altura. Al respecto se han propuesto técnicas fotográficas más exactas pero también más costosas y complicadas.

El procedimiento adoptado fue promediar varias observaciones de 2 operadores y usar un criterio constante de lectura, descartando burbujas excepcionales.

En experiencias preliminares se comparó el valor "blanco" con uno similar obtenido con nitrógeno. No se observaron diferencias significativas en el caso de agua destilada con caudales bajos. Se encontraron en cambio diferencias en el caso de otras muestras de agua, que justificaron seguir las experiencias usando H_2S tanto para "blanco" como para muestras.

Las mediciones se realizaron para distintos caudales de gas, hasta el máximo obtenible en el equipo y para dos cantidades de líquido distintas, correspondientes a 15 mm y 40 mm de líquido en reposo (aproximadamente 40 y 100 ml de muestra).

Se ensayó agua natural, a pesar de que será tratada en la planta, esperando detectar así cualquier agente espumante originalmente presente, en su máxima concentración. Como ejemplo de agua tratada se ensayó también agua filtrada por papel banda blanca.

2.3.) ENSAYOS DE PERMANENCIA EN CONTACTO CON H_2S

Algunas muestras se mantuvieron en contacto prolongado en reposo, con H_2S dentro del equipo de la figura 1, constatándose periódicamente la altura de espuma obtenida, después de ajustar todos los valores de operación. Igual procedimiento se siguió con agua destilada ("blanco").

3.- RESULTADOS OBTENIDOS Y DISCUSION

En la tabla 1 se dan los datos obtenidos en una experiencia típica.

En la tabla 2 se dan los valores de diferencia de altura respecto del "blanco" para las distintas muestras y condiciones ensayadas.

Los resultados de contacto con H_2S (ver 1.2.3.) se dan en la Tabla 3.

Se puede advertir de inmediato la considerable dispersión de datos, que se atribuye tanto a factores propios del sistema (muestra y equipo), como a errores experimentales. Debe recordarse que la finalidad de estas experiencias fue sólo tener datos semi-cuantitativos de comparación y detectar casos importantes de aparición de agentes espumantes.

Esta última finalidad se cumplió en una sola ocasión (muestra del 28/12/77), cuando la altura de espuma excedió las dimensiones del aparato aún con bajos caudales. Este caso se observó también presuntamente el 2/12/77 (experiencia suspendida por rotura del aparato) y se analiza además en el punto 5.

El resto de los datos muestra sólo muy pequeñas diferencias, que sólo alcanzan al orden de 10-15 mm.

Se pueden señalar débiles tendencias crecientes en función de la época de muestreo, con máximos en Diciembre 1977, Marzo 1978, Agosto 1978, Noviembre 1978 y Marzo 1979. Esto indicaría una cierta relación estacional variable o desplazable, según las condiciones imperantes cada año, de acuerdo al complejo régimen de vertientes del río Paraná.

La relación entre caudal y altura de espuma no puede analizarse exactamente con los datos obtenidos, pero parece indicar una correlación de orden superior a uno, lo que estaría de acuerdo con las teorías aceptadas sobre el fenómeno de espuma.

Comparando los datos de muestras filtradas y originales se observan pequeñas diferencias en ambos sentidos que pueden corresponder sólo al error de la medición.

La altura de líquido (15 o 40 mm) en el aparato de ensayo, presenta en varias experiencias una relación inversa con la altura de espuma. Este efecto será estudiado con mayor extensión en experiencias futuras.

Del análisis de la Tabla 3 (ver punto 3) se destaca un importante aumento de la altura de espuma especialmente para tiempos prolongados de permanencia con H_2S (hasta 24 horas) y caudales más altos.

Estos aumentos son evidentes, a pesar de las fluctuaciones experimentales que se tuvieron en estos resultados, similares a los de las Tablas 1 y 2.

De ello se deduce que:

- a) Pueden agravarse efectos espumantes por permanencia del agua dentro del equipo con H_2S .
- b) Con el sistema usado es posible detectar como se propuso, efectos marcadamente positivos de acción espumante.

4.- RELACION ENTRE ALTURA DE ESPUMA Y DATOS DE ANALISIS FISICO QUIMICO

A todas las muestras ensayadas se les efectuó como parte de un estudio general del río, un análisis completo que incluye: conductividad, pH, temperatura, CO_2 libre, sólidos suspendidos, consumo químico de oxígeno (CQO), alcalinidad, dureza total, calcio, magnesio, sodio, potasio, hierro total, cloruros, sulfatos, fósforo total, nitratos, nitritos, sílice, color, nitrógeno, oxígeno disuelto, turbiedad y contenido isotópico (H/D).

En vista de la aparición de un caso de espuma el 28/12/77 y de un pequeño máximo en Marzo/78, se decidió tomar una muestra diaria desde el 13/11/78 hasta el 31/3/79. A todas estas muestras se les determinó color, turbiedad y contenido de materia orgánica (método u.v.). (8)

Muchos de estos valores analíticos sufren escasa variación estacional y no pueden relacionarse con la formación de espuma.

Las variaciones más evidentes son máximos en las siguientes determinaciones en los meses indicados:

Sólidos suspendidos:	Mayo 1977, Marzo/Abril 1978, Noviembre 1978 y Marzo/Abril 1979.
Conductividad:	Abril/Mayo 1978 y Marzo/Abril 1979.
C.Q.O.:	Enero/Febrero 1978 y Diciembre/Enero 1979.
Cl ⁻ :	Marzo/Abril 1978 y Marzo/Abril 1979.
NO ₃ ⁻ :	Diciembre 1977, Julio 1978, Setiembre 1978 y Abril 1979.
Turbiedad:	Marzo/Mayo 1978 y Enero/Abril 1979.

Como se ve existe sólo coincidencia parcial de los máximos de espuma (mencionados en 4) con algunos de esos períodos, pero en ningún caso hay una correlación completa entre ambas.

En particular, el caso de espuma del 28/12/77 coincide con datos ligeramente altos (aunque no máximos) de sólidos suspendidos, CQO y NO_3^- que podrían relacionarse con la presencia de impurezas espumantes, o bien corresponder sólo a variaciones accidentales.

Los resultados del estudio de aproximadamente 150 muestras diarias (13/11/78 - 8/4/79) respecto de turbiedad, color y CQO no aportan correlaciones entre sí o con el fenómeno de espuma. Se observaron máximos de turbiedad en Enero - Febrero (150 - 200), de CQO en Diciembre-Enero (20 - 30 ppm) y de color en Noviembre (30) que corresponden a excesos de aproximadamente 200, 50 y 100% de los valores normales. Esas fechas no coinciden con incrementos en la altura de espuma y durante ese período no se produjo ninguna observación excepcional como la Diciembre de 1977.

5.- CONCLUSIONES.

- 1.-) Sólo se observó un caso evidente de formación de espuma el 28/12/77.
- 2.-) Las demás determinaciones dieron valores erráticos y bajos.
- 3.-) Se podrían señalar pequeñas tendencias crecientes en Diciembre 1977, Marzo, Agosto y Noviembre de 1978 y Marzo de 1979, que indicarían una posible relación estacional variable.
- 4.-) No se han encontrado correlaciones definidas entre espuma y los datos de análisis físico químico estudiados.
- 5.-) Son posibles aumentos del poder espumante del agua por permanencia dentro de un equipo con H_2S .

RECOMENDACIONES

- 1.-) Continuar estudios en equipos más evolucionados, perfeccionando el sistema de observación y manteniendo el muestreo periódico.

6.- BIBLIOGRAFIA

- 1) FQ - I-17
FORMACION DE ESPUMA EN EL PROCESO G.S.
M.A. Molinari
- 2) PQ-Q-FQ-25
ESTUDIO PRELIMINAR DE EFICIENCIA DE ANTIESPUMANTES.
E.A. ROJO y C.A. DELFINO
- 3) PQ-Q-FQ-33
METODOS PARA ESTUDIO DE CONTAMINANTES ORGANICOS EN
AGUAS NATURALES.
Daniel Buscemi y Enrique A. Rojo.
- 4) PQ-Q-FQ-30
FORMACION DE FASES MIXTAS EN TORRES DE INTERCAMBIO
GAS/LIQUIDO.
N.R. Strehar , M.A. Molinari y E.A. Rojo.
- 5) PQ-Q-FQ-35
PROPIEDADES ESPUMANTES DE MATERIA ORGANICA NATURAL.
Daniel Buscemi, Cristina A. Delfino y Enrique A. Rojo
- 6) PQ-Q-FQ-31
SISTEMA DE RECIRCULACION DE SULFURO DE HIDROGENO A ALTA
PRESION PARA EL ESTUDIO DE SU INTERACCION CON SOLUCION
ACUOSA.
N.R. Strehar, P. Bruzzoni, A.H. Lammirato y M.A. Molinari.

7) PQ-Q-FQ- 36

EVALUACION DE DATOS SOBRE LA POSIBILIDAD DE
FORMACION DE ESPUMA EN LAS TORRES DE LA PLANTA
MODELO EXPERIMENTAL DE AGUA PESADA.

Enrique A.Rojo y Marcelo A.Molinari.

8) PQ-Q-FQ-28

CORRELACION ENTRE DEMANDA QUIMICA DE OXIGENO Y
ABSORCION u.v. EN AGUA.

E.A.Rojo, D. Buscemi y C.A. Delfino.

TABLA 1.
ENSAYO DE ALTURA DE ESPUMA

19/3/79	A	B			
	ALTURA MUESTRA en mm.	CAUDAL l/món.	ALTURA LIQ. BURBUJAS en mm.	ALTURA BURBUJAS en mm. (B-A)	DIFERENCIA ALTURA CON BLANCO
AGUA DESTILADA	14	4,55	16	2	
		8,25	19	5	
		9,7	22	8	
		11,7	24	10	
		13,1	26	12	
	39	4,55	41	2	
		8,25	45	6	
		9,7	50	11	
		11,7	58	19	
		13,1	65	26	
AGUA DESTILADA FILTRADA	14	4,55	16	2	
		8,25	18	4	
		9,7	21	7	
		11,7	23	9	
		13,1	26	12	
	38	4,55	40	2	
		8,25	44	6	
		9,7	47	9	
		11,7	55	17	
		13,1	62	24	
MUESTRA	14	4,55	17	3	1
		8,25	25	9	4
		9,7	30	16	8
		11,7	36	22	12
		13,1	41	27	15
	39	4,55	44	5	3
		8,25	57	18	12
		9,7	63	24	13
		11,7	68	29	10
		13,1	76	37	11
MUESTRA FILTRADA	15	4,55	17	2	0
		8,25	20	5	1
		9,7	31	16	9
		11,7	37	22	13
		13,1	41	26	14
	39	4,55	43	4	2
		8,25	54	15	9
		9,7	60	21	12
		11,7	69	30	13
		13,1	75	36	12

T A B L A 3

TIEMPO Hs.	CAUDAL 1/min			
	4,55	8,25	9,7	11,7
0	5	8	9	15
1	5	11	14	18
2	5	8	14	17
3	4	10	13	22
4	7	15	13	38
5	5	16	14	45
6	12	18	22	71
7	9	17	20	87
23,5	10	21	FUERA DE ESCALA	

Diferencia de altura de espuma entre blanco y muestra en función del tiempo de permanencia con H_2S .

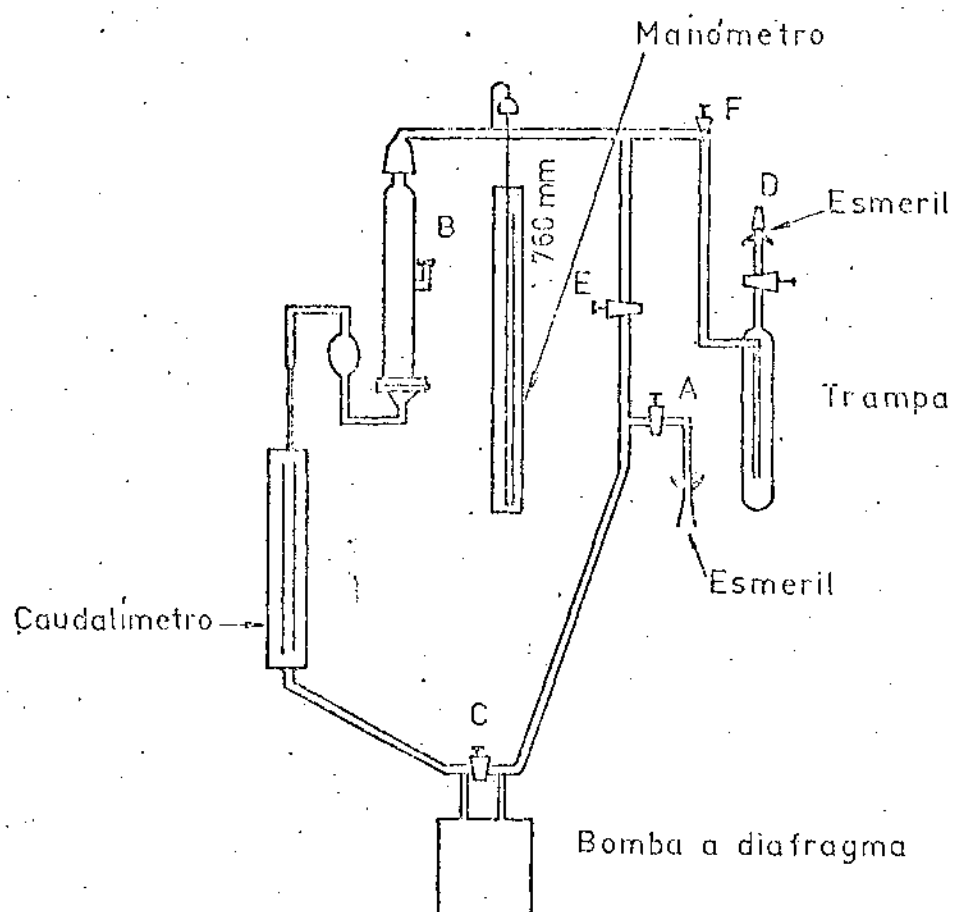


FIGURA 1

ESQUEMA DEL EQUIPO

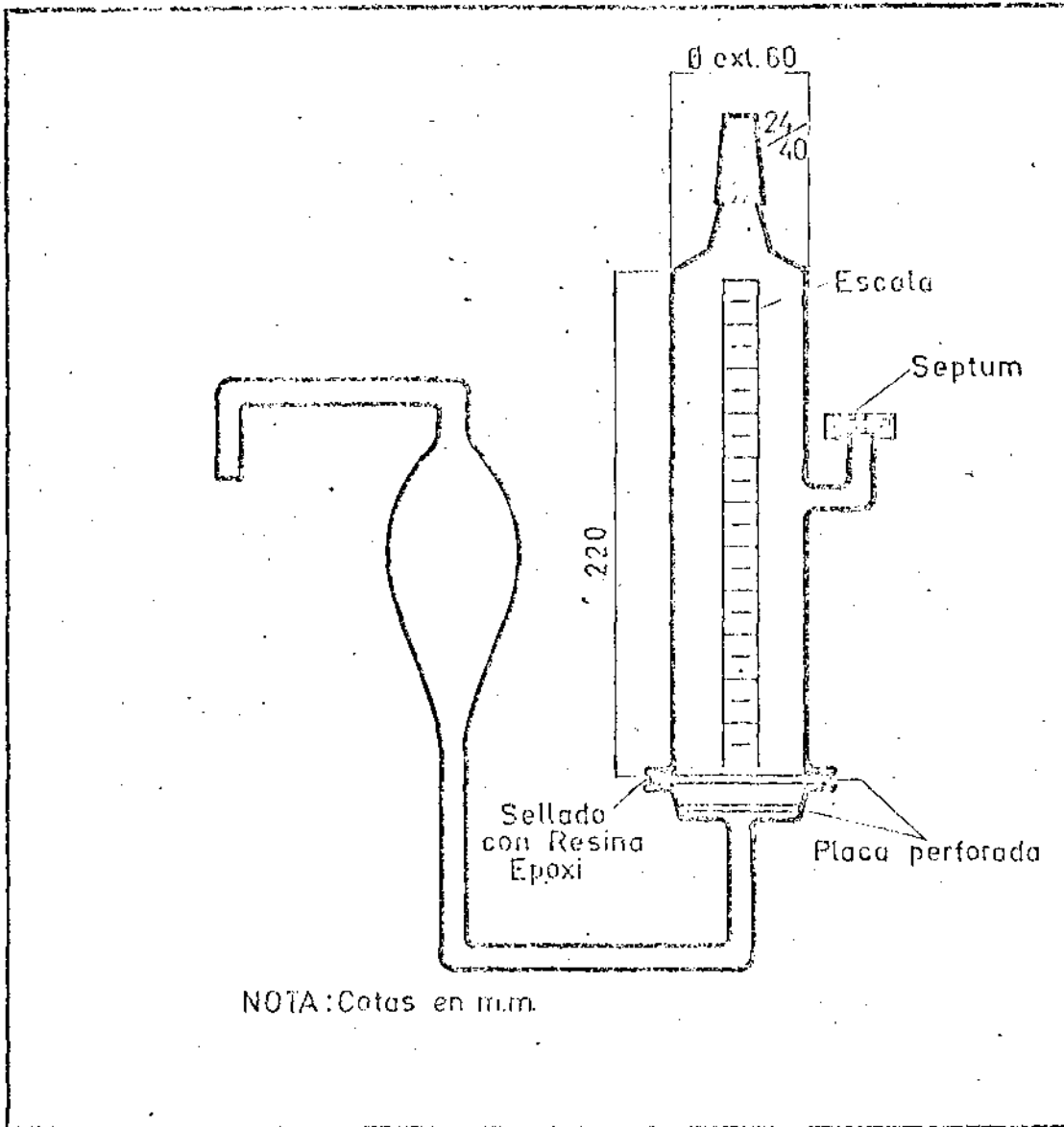
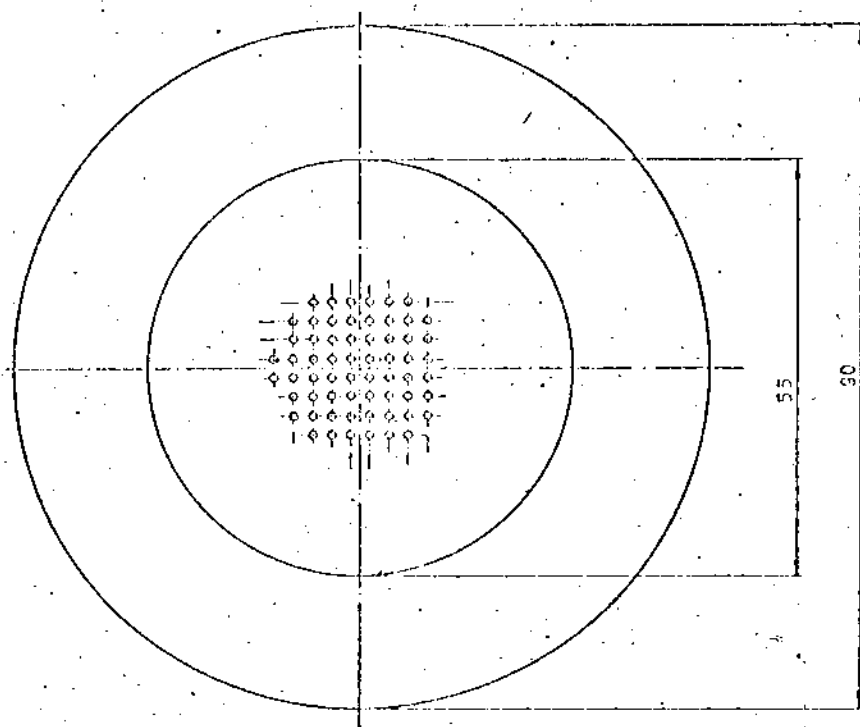
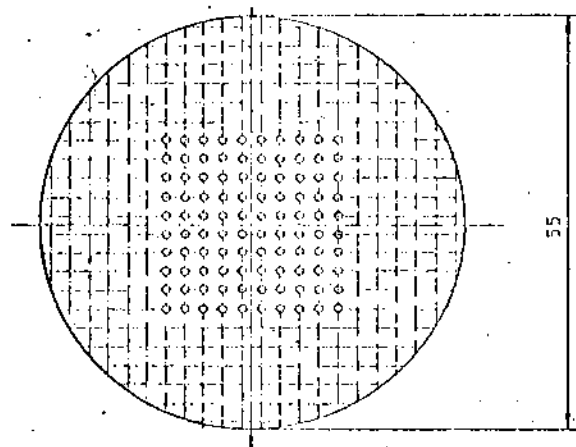


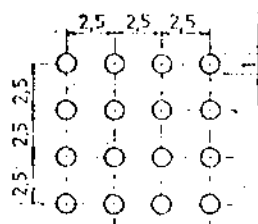
FIGURA 2
DETALLE DEL BURBUJADOR



Esc. 2:1



Medidas en mm



Esc. 5:1

FIGURA 3

DISEÑO DEL PLATO PERFORADO

<u>INDICE</u>	<u>PAGINA</u>
1) INTRODUCCION	1
2) PARTE EXP.	2
2.1. APARATO	2,3,4
2.2. METODO DE MEDICION	4,5,6
2.3. ENSAYOS DE PERMANENCIA EN CONTACTO CON H_2S	6
3) RESULTADOS	6,7,8
4) RELACION CON ANALISIS	8,9,10
5) CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	11,12
6) BIBLIOGRAFIA	13,14
TABLAS 1 al 3	15,17
FIG. 1	18
FIG. 2	19
FIG. 3	20