

PQ-Q-FQ-45

03.79.1b

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

DIRECCION DE INVESTIGACION Y DESARROLLO

GERENCIA DE PROCESOS QUIMICOS

Departamento de Química

DETERMINACION DE SULFURO DE HIDROGENO EN EFLUENTES
LIQUIDOS DE LA PLANTA MODELO EXPERIMENTAL DE
AGUA PESADA CON DETECTOR EN FASE GASEOSA
A.D.Zonis y E.A.Rojo

MAYO DE 1979

DETERMINACION DE SULFURO DE HIDROGENO EN EFLUENTES
LIQUIDOS DE LA PLANTA MODELO EXPERIMENTAL DE
AGUA PESADA CON DETECTOR EN FASE GASEOSA

A.D.Zonis y E.A.Rojo

R E S U M E N

Mediante el empleo de un medidor de H_2S en aire, se ha construido un aparato capaz de medir concentraciones de este gas entre 0.1 y más de 100 ppm en efluentes líquidos. El H_2S es extraído del líquido en una columna rellena de bolitas de vidrio mediante una corriente de aire, en la cual se realiza la medición.

Se presentan las curvas de respuesta del instrumento obtenidas en diferentes condiciones de funcionamiento y calibración.

Se discuten, finalmente, las ventajas y limitaciones del aparato construido.

I N D I C E

	Pag.
1. INTRODUCCION	1
2. DESCRIPCION DEL INSTRUMENTO DE BRUCE	1
3. MODIFICACIONES ENSAYADAS	2
4.1 APARATO	3
4.2 ENSAYOS PRELIMINARES DE FUNCIONAMIENTO	4
a) Columna de extracción	4
b) Calibración	4
c) Ensayos del equipo	5
d) Pruebas de funcionamiento	7
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	7
TABLA 1	9
TABLA 2 .. .	10
FIGURAS DEL N° 1 AL N° 7	

1.- INTRODUCCION

La determinación de H_2S , en efluentes líquidos provenientes de plantas de agua pesada por el proceso GS, puede realizarse mediante el empleo de medidores basados en electrodos específicos. Sin embargo los resultados obtenidos por este método en mediciones continuas no han sido satisfactorios. Por otra parte existen medidores de H_2S en aire, cuya performance ha resultado confiable durante largos períodos de funcionamiento.

Empleando un medidor de este último tipo, la empresa Ontario Hydro ha desarrollado para la planta de agua pesada de Bruce, un instrumento capaz de medir la concentración de H_2S , en efluentes líquidos, en forma continua con resultados satisfactorios. Sobre el particular disponemos de un informe preliminar, del cual haremos una breve descripción y luego indicaremos las modificaciones y ensayos de funcionamiento por nosotros realizadas.

2.- DESCRIPCION DEL INSTRUMENTO DE BRUCE

La operación de este aparato se basa en que la concentración de H_2S en el aire, que ha sido puesto en contacto con agua, con una determinada concentración de H_2S , es proporcional a su concentración en el agua.

El instrumento consiste en una columna de vidrio, rellena de bolitas del mismo material, en la cual fluye agua, (300 ml/min) desde su parte superior, mientras que una corriente de aire, (250 ml/min) circula en contracorriente desde la parte inferior del tubo. Parte del H_2S contenido en el agua pasa al aire, el cual es medido con el detector colocado en la parte superior de la columna. Mediante una calibración del instrumento con soluciones de H_2S se registra directamente la concentración en el agua.

La concentración de las especies H_2S , SH^- y S^{2-} , que existen en el agua con H_2S disuelto depende del pH de ésta, como puede verse en la figura 1. Por este motivo la concentración a obtenerse en el aire a partir de una determinada concentración en el

agua es función de este factor. Al pH normal de salida del agua de planta, entre 8 y 9, sólo una pequeña fracción del H_2S se encuentra como tal, y además varía fuertemente en ese estrecho ámbito de pH (fig. 1). En estas condiciones la relación de concentraciones aire:agua es del orden de 0,5:1, y las variaciones producidas por el cambio de pH, hacen que el instrumento sólo sea de utilidad para indicar errores groseros en el funcionamiento de la planta.

Para evitar este problema, se modificó el procedimiento empleándose una mezcla de aire con 10 % de CO_2 . La acidificación producida por este gas reduce el pH a alrededor de 6, independientemente del pH del agua de salida. Como puede verse en la figura 1, a pH 6 el equilibrio de las especies sulfuro se desplaza, haciendo que prácticamente sólo exista H_2S . Manteniendo la relación de flujos antes indicada, la relación de concentraciones aire:agua se hace del orden de 500:1.

De esta manera si bien se soluciona el problema ocasionado por las variaciones del pH, el detector del instrumento se ve expuesto a concentraciones de H_2S mucho mayores que las de diseño, las que deben ser compensadas por ajustes de calibración. Este hecho es reconocido por los autores del informe de Bruce.

Debe tenerse en cuenta que en una columna de gran eficiencia, que realice la extracción total del H_2S del agua, la relación de concentraciones aire:agua debe ser de 720:1. Las concentraciones en el líquido se expresan en mg/litro, y en el gas en microlitros/litro. 1 mg de H_2S tiene a 25° y presión atmosférica, un volumen de 720 microlitros.

3.- MODIFICACIONES ENSAYADAS

Las modificaciones que hemos ensayado para evitar una exposición excesiva del detector a altas concentraciones de H_2S , y al mismo tiempo hacer el instrumento más versátil, en cuanto a ampliar el ámbito de medición, son las siguientes:

- 1) Cambiar la relación de flujos aire:agua de 2,5:1 a apro-

ximadamente 720:1, reduciendo el de líquido a pocos ml por minuto y aumentando algo el de aire. La eficiencia de la columna debe aumentar hasta realizar una extracción total del H_2S , resultando la concentración en el aire similar a la del agua a analizar. Se evita así una alta concentración de H_2S en el detector, haciendo que los ajustes de calibración resulten mínimos respecto a la calibración realizada para su uso normal de medición en aire.

Para analizar concentraciones menores de 10 ppm puede reducirse el flujo de aire 10 veces, es decir una relación de 72:1. La escala del instrumento de 1-100 ppm queda así transformada en 0,1-10 ppm, debiéndose dividir sus lecturas por 10 para hallar la concentración correcta.

2) Acidificar la muestra con una solución diluida de ácido sulfúrico (0,05 %), en cantidad igual a la muestra, empleando dos cabezales idénticos de una bomba peristáltica que trabajar acoplados. La acidificación se mantiene constante aunque cambie el flujo de líquido. El pH resultante es netamente ácido, aproximadamente 2,5, con lo que no existe en solución otra especie que no sea H_2S .

3) Emplear para la calibración soluciones ligeramente alcalinas de Na_2S en vez de H_2S . Estas son mas fáciles de preparar y evitan la pérdida de H_2S . El exceso de ácido asegura también en este caso valores muy bajos de pH.

4.1 APARATO

En la figura 2, 2a y 2b se muestra un esquema y los detalles del aparato empleado que hace innecesaria una descripción más extensa.

El medidor de H_2S es un instrumento Dictaphone modelo 710, con ámbito de medición de 1 a 100 ppm e indicador digital. Dispone de dos niveles de alarma que pueden fijarse a cualquier valor de concentración deseado; proporciona además una señal que puede emplearse para accionar alarmas audibles u otro dispositivo en for-

ma automática. Este instrumento se empleó por ser el único disponible para la medición de H_2S en aire.

La bomba peristáltica empleada es una Masterflex de Cole-Parmer, modelo 7546-10, con dos cabezales N° 7014, uno para hacer circular la muestra y el otro la solución de acidificación. Con la combinación de bomba y cabezales elegida pueden obtenerse flujos en forma continua entre 1 y 21 ml/minuto.

4.2 ENSAYOS PRELIMINARES DE FUNCIONAMIENTO

a) Columna de extracción.

Luego del armado y nivelado del aparato, se hizo circular por ambos canales una solución diluida de NaOH, con un exceso de fenolftaleína para lograr un color rosado intenso; se observó una gran canalización del líquido, que circulaba empleando sólo una parte de la sección del tubo. Este problema se solucionó mojando previamente con un exceso de agua las bolitas de vidrio que se encuentran debajo de la entrada de muestra, el líquido circula entonces empleando toda la sección del tubo.

Con el aparato funcionando en estas condiciones se comprobó la eficiencia del mezclado haciendo circular por uno de los canales una solución diluida de ácido sulfúrico. La gota que se forma en la unión de los tubos capilares pierde el color rosado antes de caer y toda la columna se decolora en un tiempo de alrededor de un minuto para flujos de 2 a 3 ml/minuto. No se observaron restos de solución coloreada en el tubo, indicando que no se forman zonas "muertas" con menor circulación de líquido.

b) Calibración

El procedimiento normal de calibración del medidor de H_2S consiste, en hacer pasar por el cabezal de medición una corriente de aire conteniendo 10 ppm de H_2S , obtenida mediante un tubo de permeación y el equipo de circulación de aire adecuado; luego de estabilizada la lectura del instrumento, se ajusta con el tornillo de calibración correspondiente. A continuación, bajando el flujo

de aire, se lleva la concentración de H_2S a un valor entre 35 y 50 ppm, y con el tornillo de calibración indicando "expansión" se ajusta al valor correspondiente. De esta manera queda calibrado el instrumento.

El procedimiento empleado por nosotros consiste en substituir el sistema de permeación por soluciones patrón de SNa_2 con las concentraciones antes indicadas.

Las soluciones patrón se prepararon por dilución de una solución de aproximadamente 1000 ppm expresado como H_2S . La concentración exacta de la solución concentrada se determinó por el procedimiento indicado en Vogel A.J. (Q.A.C.) Kapelusz B.A. p. 476 (III, 104). El agua empleada en la dilución se llevó a pH entre 9 y 10 por el agregado de solución diluida de NaOH hasta viraje con fenolftaleína; de esta manera se asegura que el equilibrio de las especies de sulfuro está desplazado en un 100 % hacia S^{2-} , evitándose así pérdidas de H_2S . Estas soluciones diluidas deben prepararse inmediatamente antes de su empleo; la solución de 10 ppm permanece estable 30 a 40 minutos y las de 40 ppm 20 minutos. A partir de estos tiempos las lecturas del instrumento comienzan a decaer lentamente. Consideramos que no es necesario recurrir al empleo de antioxidantes, tales como el ácido ascórbico, ya que los tiempos indicados son mas que suficientes para realizar la calibración.

c) Ensayos del equipo

Luego de calibrado el instrumento se hicieron pocas otras soluciones patrón de concentraciones diferentes con el fin de verificar la linealidad de respuesta del instrumento.

Como puede verse en las figuras 3, 4 y 5, la respuesta del equipo no es lineal, obteniéndose curvas cuya forma depende de los puntos elegidos para la calibración. Por lo tanto la lectura directa proporcionada por el instrumento sólo puede ser empleada en un estrecho entorno de los puntos de calibración, debiéndose recurrir en otros casos a la curva de calibración obtenida previamente.

En la tabla 1 figuran las diferentes relaciones de flujo ensayadas. Con todas ellas la curva de calibración mantiene la mis-

ma forma, dependiendo como ya hemos dicho, de los puntos elegidos para calibrar.

En la figura 6 se observa una curva de calibración, y las variaciones en las lecturas obtenidas por los cambios de flujos de líquido y gas. La concentración de H_2S en el aire, se calculó a partir de los patrones empleados, considerando que es proporcional al flujo de líquido e inversamente proporcional al de aire. La coincidencia de estos puntos dentro de la curva de calibración, hace que ésta pueda obtenerse empleando sólo dos patrones, variando luego de la calibración los flujos de líquido y aire.

Se verificó que la falta de linealidad en la respuesta, es responsabilidad del instrumento de medición, y no del conjunto del sistema, realizando pruebas de calibración solamente con este instrumento. Se prepararon diluciones de H_2S en aire, en recipientes de plástico de un litro de capacidad, agregando cantidades de H_2S medidas con jeringas de gases. Se colocó la boca del recipiente, ajustando sobre el cabezal de medición, luego de estabilizada la lectura se procedió a realizar la calibración del instrumento según el procedimiento normal. A continuación se midió una serie de diferentes concentraciones, obteniéndose la curva de calibración que se muestra en la figura 7 y que es coincidente con las obtenidas con el empleo de patrones líquidos y el aparato completo.

La única ventaja que presenta la falta de linealidad en la respuesta del detector, es que permite extender el ámbito de medición. Debido al achatamiento de la curva, aunque por este mismo motivo se produce una disminución de la sensibilidad para las concentraciones más altas.

De la observación de las curvas de calibración puede deducirse que, si no se realiza una adecuada elección de los patrones empleados para calibrar, puede llegarse a cometer errores considerables. Por ejemplo, en la figura 4 se observa la curva obtenida por calibración con patrones de 10 y 80 ppm, la cual aparenta ser la mejor, ya que es la que más se aproxima a una recta. Sin embargo, para bajas concentraciones resulta muy inexacta, pues para una concentración de 5 ppm la indicación del instrumento es 0.

d) Pruebas de funcionamiento

En estas pruebas se adoptaron flujos de muestra de 2 a 3 ml/minuto, y de aire entre 1400 y 2200 ml/minuto respectivamente, en el caso de mediciones en el ámbito normal de mediciones del instrumento (1-100 ppm). Para soluciones más diluidas (0,1-10 ppm), se emplearon los mismos flujos de muestra y 140 a 220 ml/minuto de aire.

Luego de calibrado el instrumento se verificó su funcionamiento empleando soluciones de H_2S , preparadas por un procedimiento similar al de los patrones de SNa_2 . Los resultados obtenidos fueron satisfactorios, las diferencias de ± 1 ppm es la misma que las que se obtienen con los patrones de calibración.

El tiempo de respuesta del instrumento, hasta lograr una lectura estable, depende de varios factores. La respuesta del medidor de H_2S es función de la concentración a medir, y de si ha estado expuesto previamente a la medición, a un fondo de baja concentración de H_2S . En la tabla 2 figuran los datos proporcionados por el fabricante. Si se reduce en todo lo posible la longitud de los tubos de la bomba peristáltica, el tiempo total de respuesta del conjunto es apenas algo mayor que los que figuran en la tabla 2, debido a que el equilibrio en la columna de extracción se establece rápidamente.

La eficiencia de la columna respecto a la extracción de H_2S se comprobó haciendo pasar una solución de 100 ppm durante un cierto tiempo; el líquido de salida fué vuelto a pasar como si fuese muestra, no se detectó la presencia de H_2S . Puede considerarse que la eficiencia es prácticamente del 100 %.

La estabilidad del instrumento se comprobó dejando el detector en funcionamiento durante cinco días, aunque sin circulación continua de muestra y aire; las mediciones con los patrones realizadas diariamente no presentaron variaciones mayores de 2 ppm.

5.- CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- 1) El instrumento ensayado puede emplearse en forma confia-

ble para la medición de H_2S , en efluentes acuosos, en el ámbito 0,1 a más de 100 ppm, dependiendo de la forma de calibración y las relaciones de flujo empleadas.

2) La falta de linealidad en la respuesta del instrumento de medición, exige por parte del operador, el empleo de un criterio adecuado en cuanto a la elección de los patrones de calibración, según el ámbito de concentraciones a medir. De otra manera pueden cometerse errores considerables.

3) A pesar de lo expresado en el punto anterior, si se hace coincidir la concentración de los patrones, con los niveles de alarma disponibles, éstos serán accionados con exactitud. La señal producida podrá ser empleada para hacer funcionar otros dispositivos.

4) Puede substituirse el instrumento de medición aquí empleado por uno de General Monitors, del mismo tipo de los empleados en Bruce. Si este instrumento presenta una respuesta más lineal, las advertencias hechas en el punto 2 pueden dejar de tener vigencia.

T A B L A 1

Flujos de muestra y aire empleados

F_1	F_g	$\frac{F_g}{F_1}$	R
1.6	1200	750	1.04
1.6	100	62.5	0.87
1.6	500	312	2.30
3.0	500	166	4.32
3.0	200	66.5	1.07
3.0	600	200	0.36
3.0	100	33	21.7
3.0	2200	733	0.00

F_1 : Flujo de muestra

F_g : Flujo de aire

$\frac{F_g}{F_1}$: Relación de flujos

R: Concentración de H_2S en el aire en ppm por cada ppm en la muestra.

T A B L A 2

Tiempos de respuesta del detector de H_2S

CONCENTRACION DE H_2S	EXPOSICION PREVIA					
	Aire sin H_2S			Aire con 1 ppm de H_2S		
	Tiempo en segundos para llegar a una lectura de:			Tiempo en segundos para llegar a una lectura de:		
	10	25	50	10	25	50
50 ppm	80	110	240	10	25	50
100 ppm	60	90	180	7	15	40

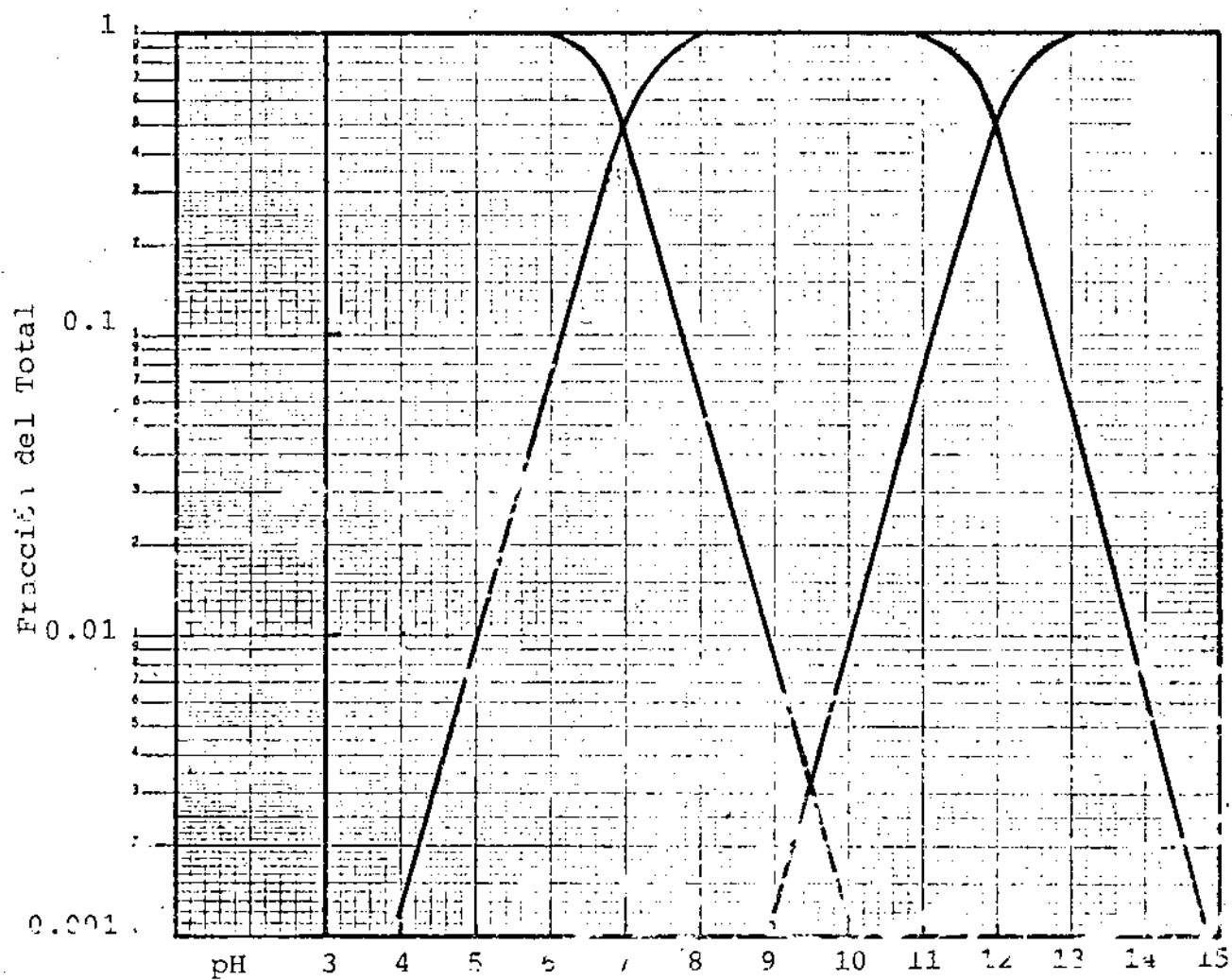


Fig. 1: Distribución de las especies H_2S , HS^- y S^{2-} en agua vs. pH

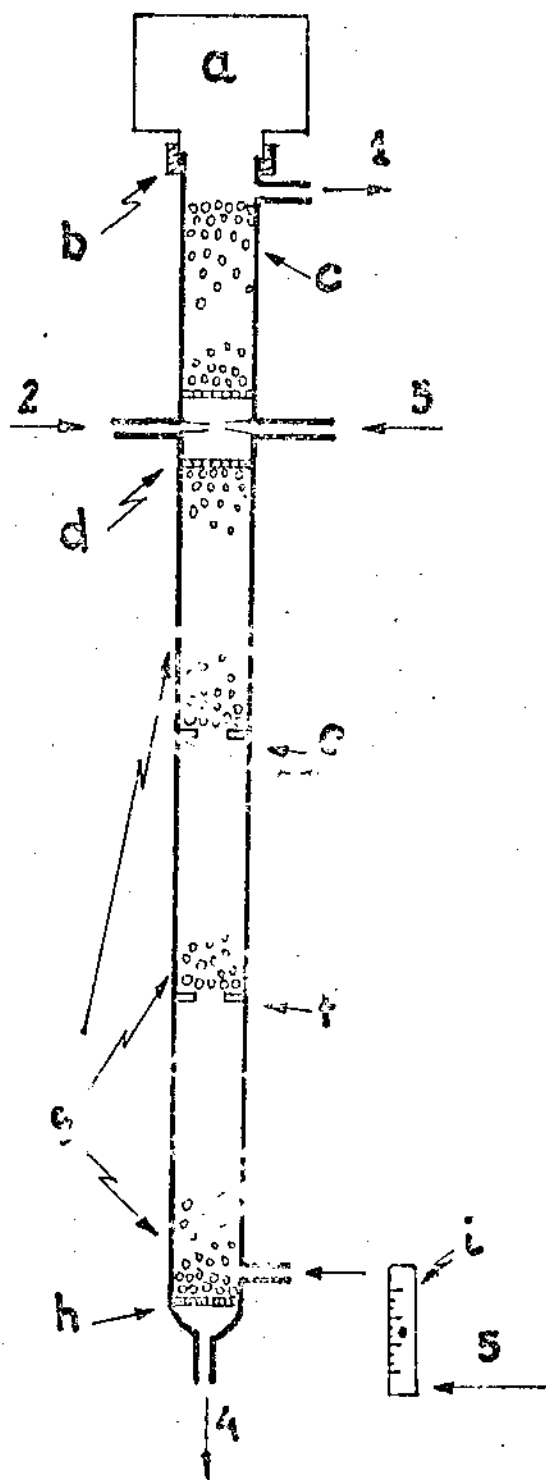


Fig. 2: Explicación en la página siguiente.

Fig. 2: a) Detector de H_2S en aire

b) Unión de goma

c) Tubo de vidrio

d) Cámara de mezclado

e y f) Anillos de distribución

g) Relleno de bolitas de vidrio

h) Placa perforada

i) Caudalímetro

1) Salida de aire

2) Entrada de muestra

3) Entrada de solución de acidificación

4) Salida de líquido vía tubo de plástico en U con extremo de salida a nivel h (no dibujado)

5) Entrada de aire

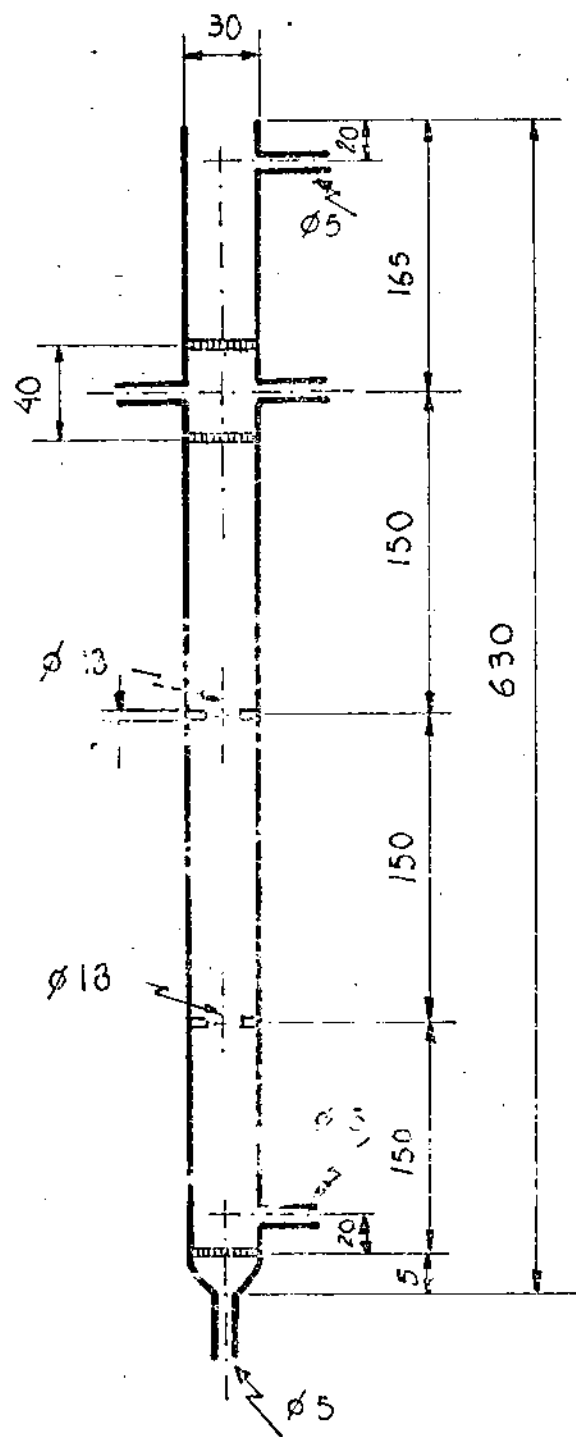


Fig. 2 a: Dimensiones de la columna.

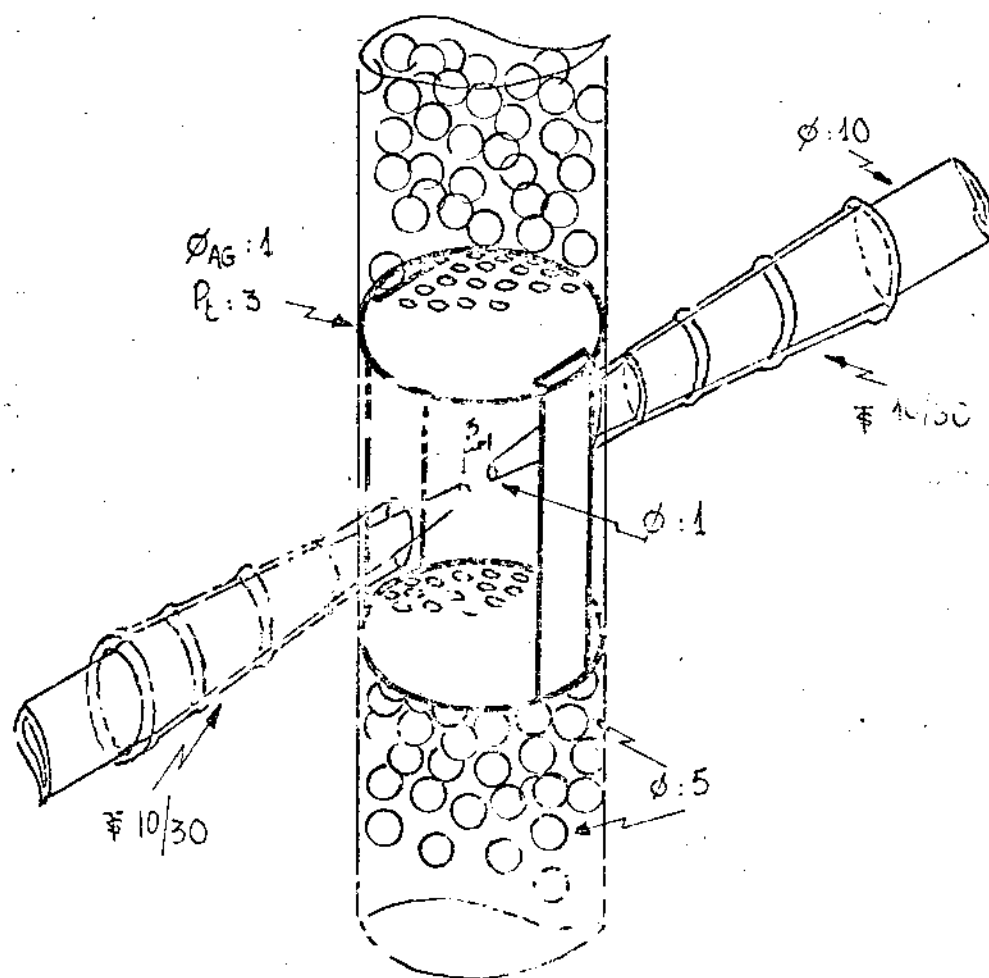


Fig. 2 b: Detalle de la cámara de mezclado.

Fig. 3: Curvas de respuesta

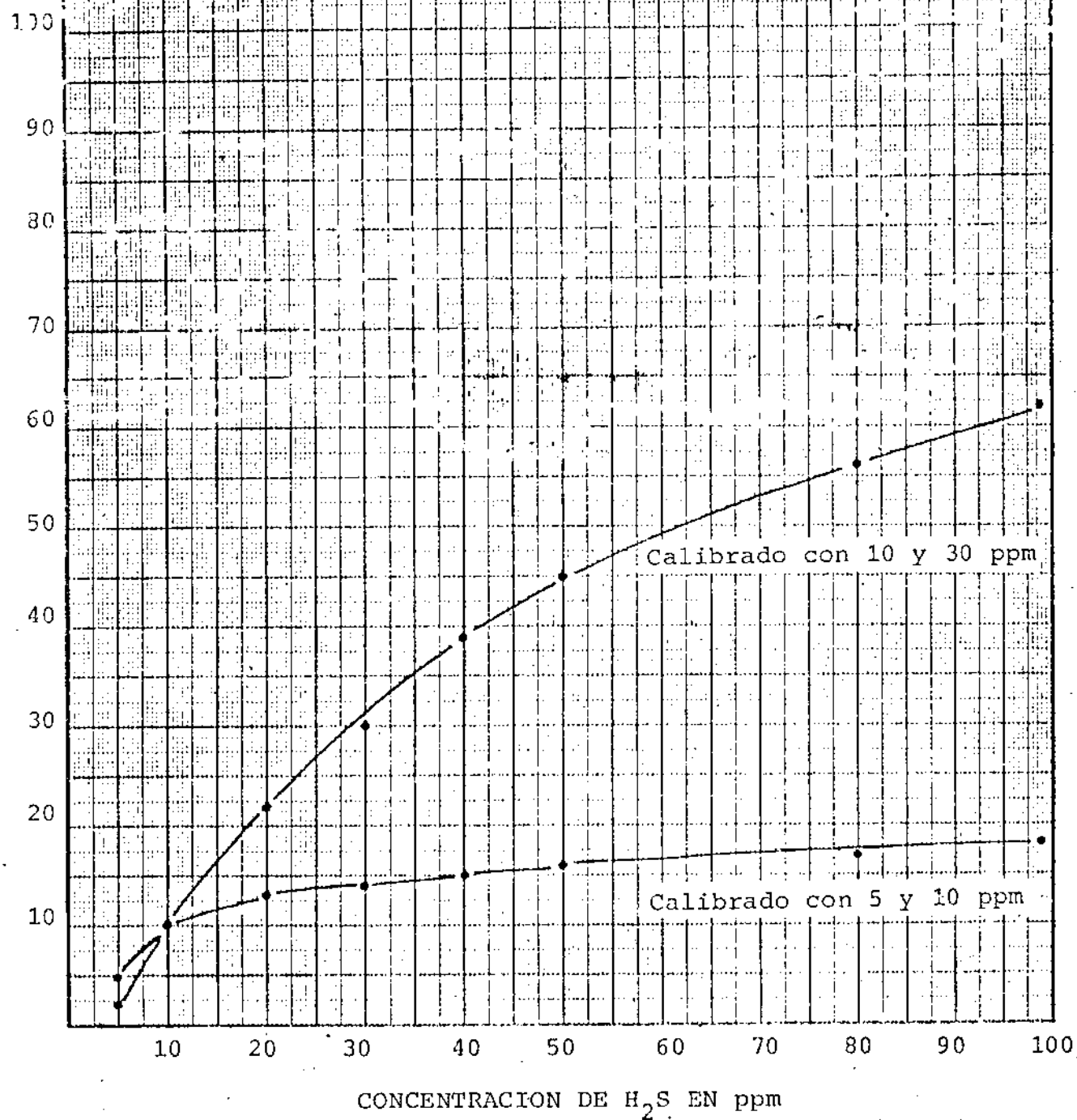


Fig. 4: Curvas de respuesta

LECTURA DEL INSTRUMENTO

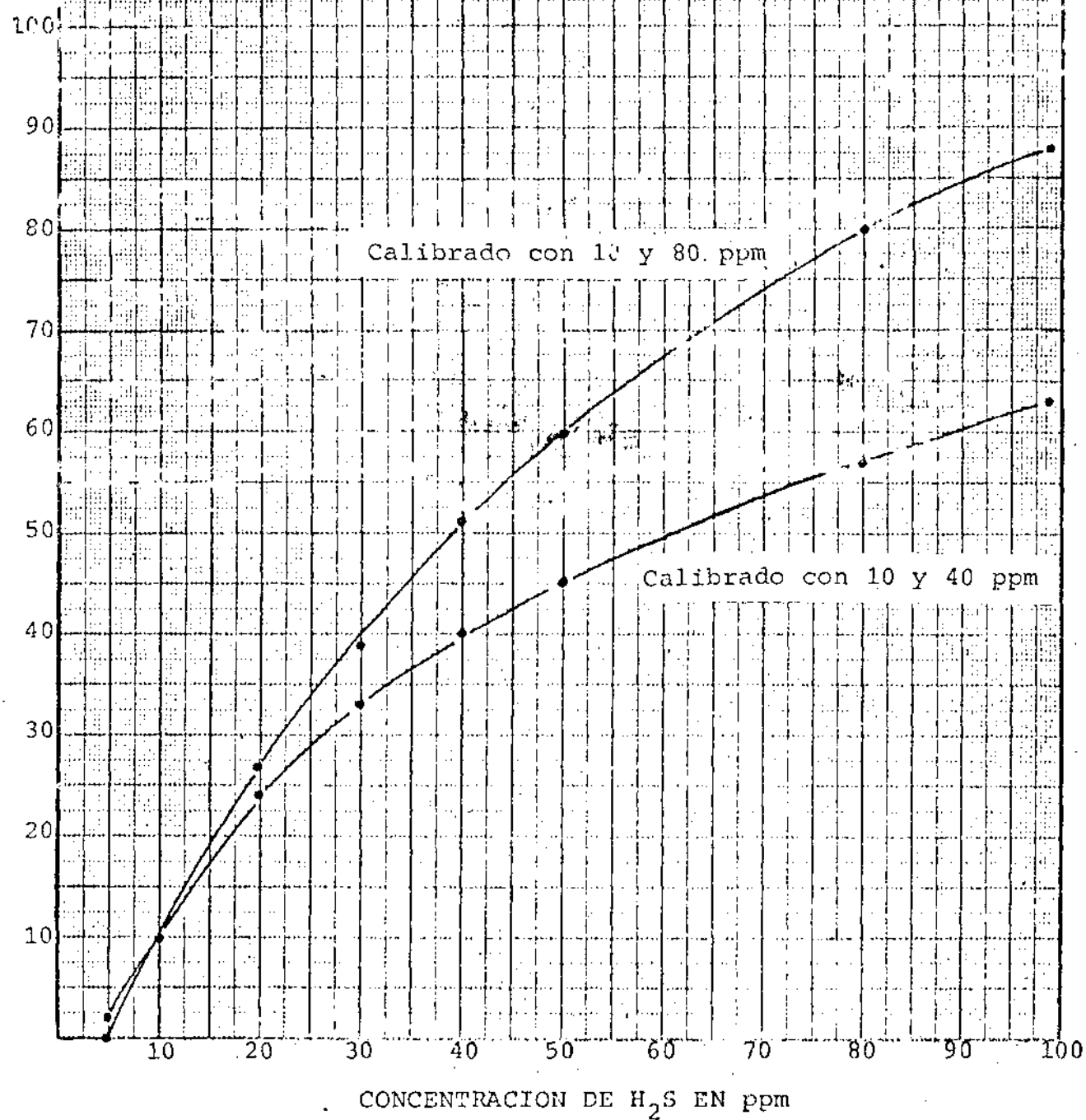


Fig. 5: Curvas de respuesta

LECTURA DEL INSTRUMENTO

100
90
80
70
60
50
40
30
20
10

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10

Calibrado con 1 ppm y 8 ppm y ajustado a
10 y 80 ppm (flujo de aire 1/10 del normal)

CONCENTRACION DE H_2S EN ppm

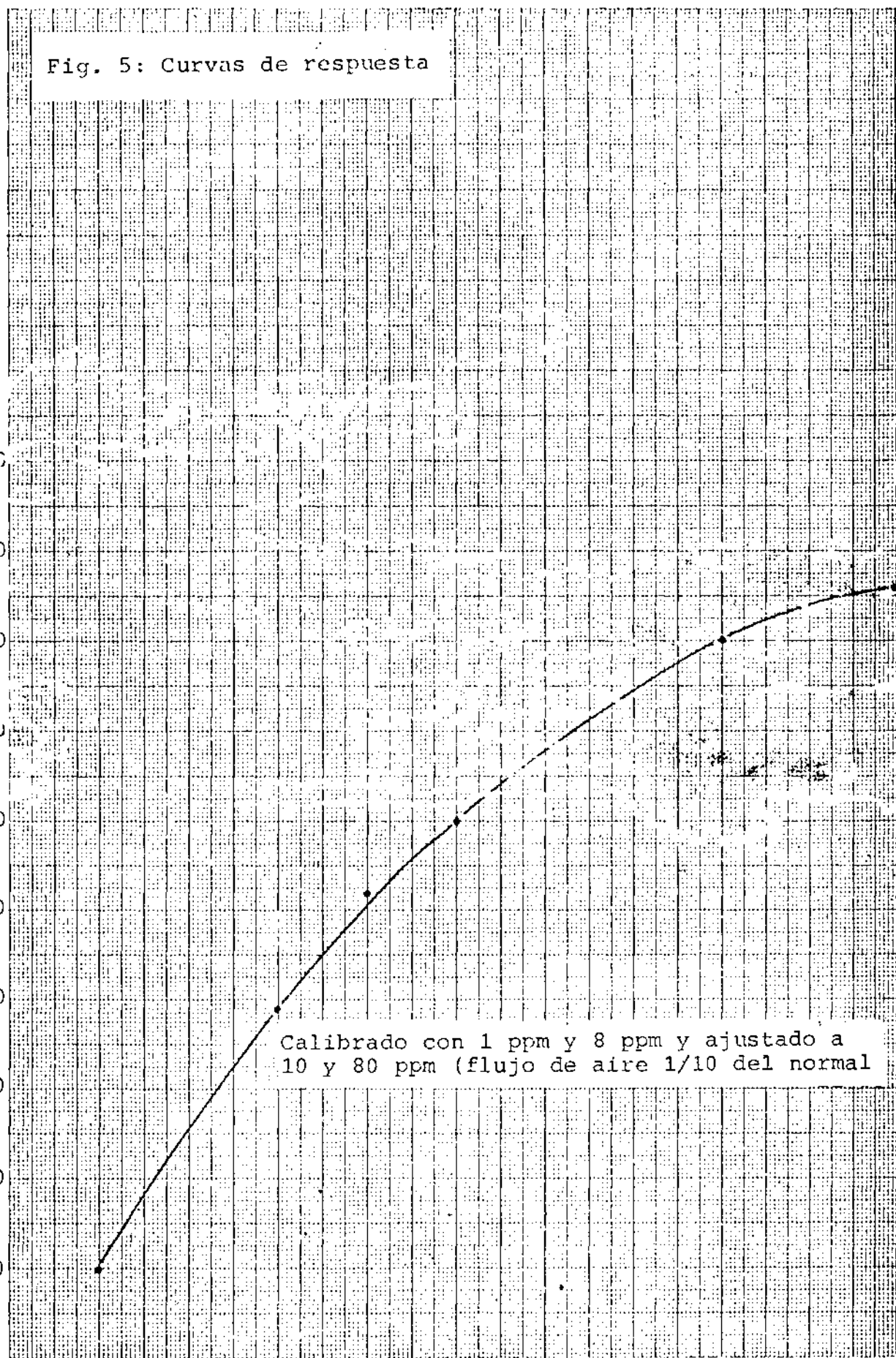


Fig. 6: ■ Curva de respuesta calibrando con soluciones

x Concentraciones calculadas variando el flujo de aire

• Concentraciones calculadas variando el flujo de líquido

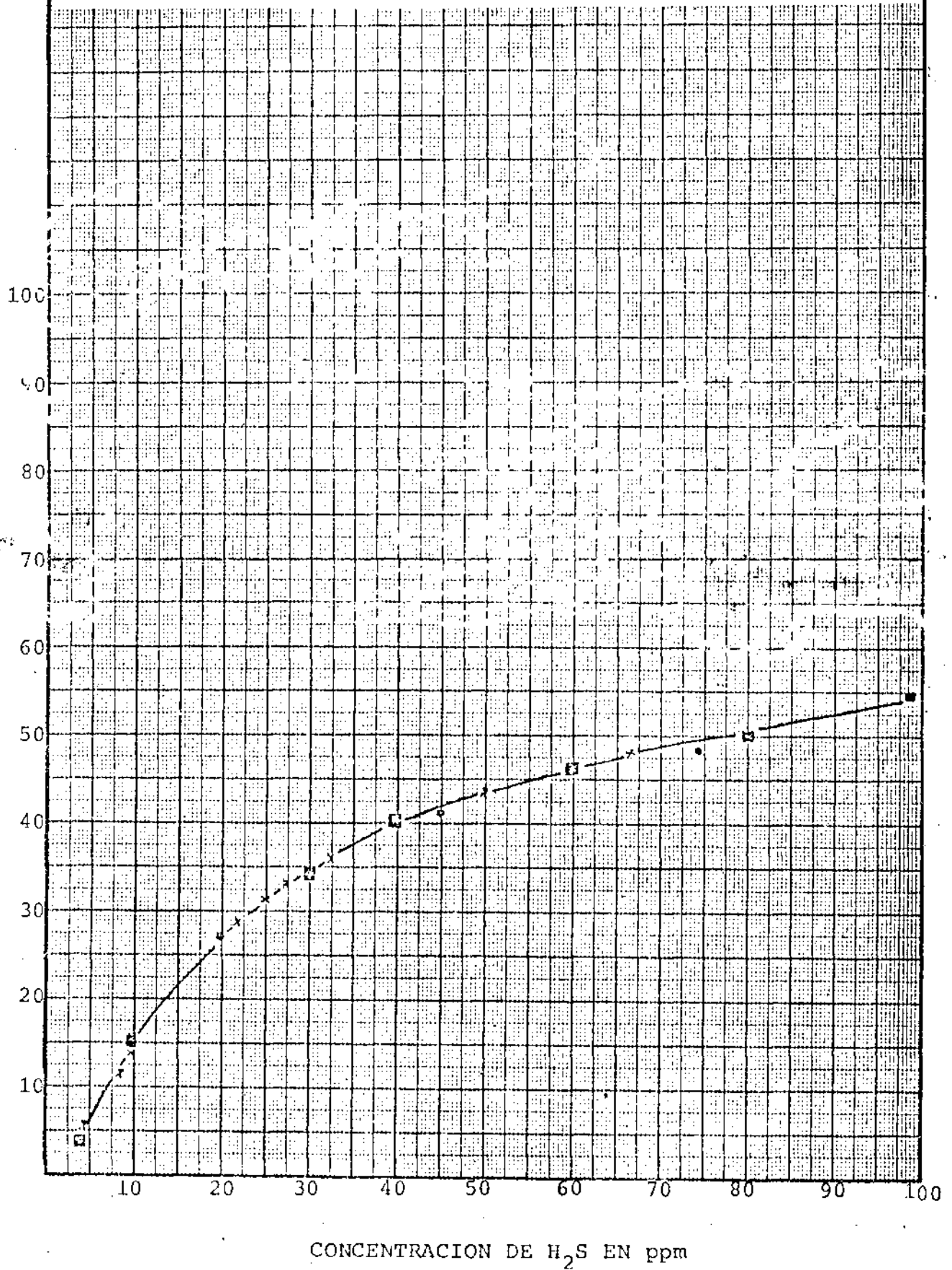


Fig. 7: Curvas de respuesta con patrones de H_2S en aire

LECTURA DEL INSTRUMENTO

