

03.83. 27

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

DIRECCION DE INVESTIGACION Y DESARROLLO

GERENCIA DE PROCESOS QUIMICOS

Departamento de Química

DETERMINACION DEL CONTENIDO DE H_2S EN SOLUCIONES ACUOSAS A PRESION

Enrique A. Rojo

APLICACION:

A las muestras del área 1000 N° 5, 10, 24, 31, 40, 46 y 53.

A las del área 2000 N° 107 y 110

abril, 1983

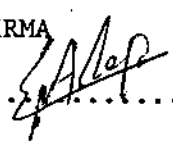
DETERMINACION DEL CONTENIDO DE H₂S EN SOLUCIONES ACUOSAS A PRESION

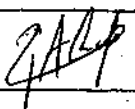
REVISION N°: 1

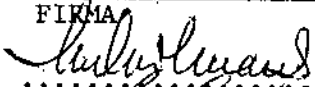
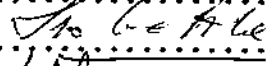
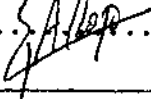
FECHA:

APLICACION: A LAS MUESTRAS DEL AREA 1000 N° 5, 10, 24, 31, 40,
46 y 53. A LAS DEL AREA 2000 N° 107 y 110

CONDICIONES DE VALIDEZ: VERIFICACION DEL PROCEDIMIENTO GENERAL

	FIRMA	ACLARACION	FECHA
AUTORES		E.A. Rojo	
			
			
			

SUPERVISOR:		E.A. Rojo
-------------	---	-----------

	FIRMA	ACLARACION	FECHA
COMITE		M.A. Molinari	
DE		I. Matoska	
VERIFICACION		E.A. Rojo	

APROBACION: FIRMA	ACLARACION	FECHA
.....		

DETERMINACION DEL CONTENIDO DE H_2S EN SOLUCIONES ACUOSAS A PRESION

E.A. Rojo

1. INTRODUCCION

2. MATERIALES

2.1. Muestreadores calibrados

2.2. Muestreadores adicionales

2.3. Línea de vacío

3. REACTIVOS

3.1. Hidróxido de sodio

4. CONTROL DE LLENADO DE LOS MUESTREADORES

5. ABSORCION DEL H_2S

6. CALCULOS

7. APLICACION A MUESTRAS DEL AREA 2000

1. INTRODUCCION

En varios puntos de muestreo del área 1000 y 2000 será necesario conocer la concentración de H_2S en solución acuosa. En la mayoría de los casos las muestras se obtendrán a presiones próximas a las 20 atmósferas. Debido a las dificultades que ocasionaría la obtención de una alícuota representativa, el procedimiento propuesto en este Manual emplea la totalidad de la muestra contenida en un muestreador de 75 ml.

El método consiste en disolver el H_2S en solución de NaOH en un sistema de alta presión, y posterior análisis del NaHS formado.

2. MATERIALES

2.1. Muestreadores de planta calibrados.

2.2. Muestreadores adicionales que puedan ser conectados en forma sencilla y hermética a los muestreadores de planta.

2.3. Línea de vacío convencional que proporcione un vacío del orden de 0,1 mm Hg.

3. REACTIVOS

3.1. NaOH para análisis.

4. CONTROL DE LLENADO DE LOS MUESTREADORES

Debido a que se desconoce la probabilidad de introducción de burbujas de gas durante la toma de muestra, será conveniente realizar un control para verificar que los muestreadores están completamente llenos de líquido, y que no hay fase gaseosa presente.

El error que se cometería, en el caso de que parte del líquido fuese sustituido por fase faseosa será siempre por exceso, aunque su magnitud variará según la muestra provenga de torres frías o calientes. Por ejemplo, si el 1 % de la fase líquida es sustituida por fase gaseosa en equilibrio con ella, el error en la determinación de H_2S será del 0,5 %, si la muestra proviene de torre fría, y del 1,5 % si proviene de torre caliente.

El control de llenado de los muestreadores se realizará por pesada del muestreador antes y después del muestreo, ya que la densidad prevista de la muestra es conocida con buena exactitud.

En los casos particulares de las muestras 31 y 24 la densidad irá variando hasta que la planta alcance el equilibrio y se haya llegado a las concentraciones de deuterio del 15 % y 8 % respectivamente. Los análisis isotópicos de estas muestras, que se realizarán simultáneamente corresponden a los análisis números 29 y 23.

En la Tabla I se observan las densidades calculadas para las muestras del área 1000 (en los casos de las muestras 31 y 24 en función de su composición isotópica).

Dividiendo el peso de la muestra, obtenida por la diferencia de pesadas de los muestreadores llenos y vacíos, por el volumen del muestreador se obtendrá la densidad de la muestra, que deberá coincidir con el valor correspondiente dado en la Tabla I.

Resulta difícil establecer la diferencia de densidad admisible entre los valores previstos y los hallados, y por lo tanto el error a admitir. Este deberá ser establecido luego de la realización de pruebas de planta; en el caso que se demostrase en la práctica que no es posible la obtención de muestras de fase líquida sin contaminación de fase gaseosa deberá recurrirse a algún método de corrección de los resultados que se establecerá oportunamente.

5. ABSORCION DEL H_2S

- 5.1. En un muestreador de 150 ml (A en la fig. 1) se introducen la cantidad de NaOH que para cada muestra se indica en la Tabla II, disueltas en 20 ml de agua destilada.
- 5.2. El muestreador se acopla mediante una unión apropiada al muestreador de 75 ml proveniente de planta (B en la fig.1).
- 5.3. Se conecta el muestreador A al sistema de vacío y abriendo la llave E se evacua durante 5 minutos, se cierra la llave E y se retiran los muestreadores del sistema de vacío.
- 5.4. Se abre la llave C y se agita e invierte 2 ó 3 veces por minuto el sistema de muestreadores, durante 5 minutos.

LA AGITACION ES FUNDAMENTAL PARA LOGRAR UNA RAPIDA ABSORCION

- 5.5. Colocando el sistema de muestreadores en la posición indicada en la fig. 1 se introduce nitrógeno a través de la válvula E hasta alcanzar la presión atmosférica.

- 5.6. Abriendo las válvulas E, C y D se transfiere el líquido a un matraz aforado de la capacidad que en cada caso se indica en la Tabla III.
- 5.7. Se enjuagan cuidadosamente los muestreadores con agua libre de oxígeno, y se lleva a volumen con este mismo tipo de agua.

EL AGUA LIBRE DE OXIGENO SE CONTROLARA
SEGUN EL METODO INDICADO EN EL MANUAL
Q/QA/AP/M-20

- 5.8. Se determina por el método indicado en el Manual Q/QA/AP/M-11 la cantidad de H_2S total contenida en el muestreador, expresada en moles (Ms).

ESTA DETERMINACION DEBERA SER REALIZADA INMEDIATAMENTE LUEGO DE LAS OPERACIONES ANTERIORES PARA EVITAR EL RIESGO DE OXIDACION DEL $NaHS$

6. CALCULOS

Los resultados deberán ser expresados como fracción molar de H_2S (fs).

- 6.1. Por diferencia de peso entre el muestreador lleno y vacío se obtendrá el peso total de la muestra.

$$P_m = P_f - P_i$$

donde:

P_m = peso de la muestra

P_f = peso del muestreador lleno

P_i = peso del muestreador vacío

- 6.2. Multiplicando el número de moles de H_2S obtenido en 5.8 (M_s), por 34,08 se obtendrá el peso del H_2S . En los casos de las muestras 31 y 24 se tomarán los pesos moleculares del H_2S que figuran en la Tabla IV, según los resultados de los análisis isotópicos de las muestras 29 y 23.

- 6.3. La diferencia entre el peso de la muestra P_m obtenida en 6.1. y el peso de H_2S obtenida en 6.2. es el peso de H_2O (P_h).

$$P_h = P_m - P_s$$

- 6.4. Dividiendo P_h por el peso molecular del agua (18,015), se obtendrá el número de moles de agua (M_h). En la Tabla IV figuran los pesos moleculares del agua a ser aplicados en las muestras 31 y 24 según los resultados de los análisis isotópicos de las muestras 29 y 23.

- 6.5. Se calcula la fracción molar de H_2S (f_s).

$$f_s = \frac{M_s}{M_s + M_h}$$

7. APLICACION A MUESTRAS DEL AREA 2000

Aunque las muestras del área 2000 donde debe determinarse H_2S no se encuentran a alta presión, es preferible emplear el procedimiento de análisis descrito en este Manual, para evitar posibles pérdidas de H_2S . Se emplearán muestreadores de 75 ml.

A continuación se detallarán las modificaciones a aplicar en las dos muestras del área 2000 donde es posible emplear el procedimiento básico indicado.

7.1. Muestra 107

En el paso 5.1. se empleará 1 g de NaOH. En el paso 5.7. se llevará a un volumen de 100 ml.

7.2. Muestra 110

El alto contenido de Na_2SO_4 de esta muestra hará que precipite una parte de éste al enfriar. Para evitar la eventual obturación de válvulas en el paso 5.1. se empleará 1 g de NaOH disuelto en 80 ml de agua. Se procederá en el paso 5.3. a realizar el evacuado en forma cuidadosa y lentamente para evitar proyecciones de líquido. Es conveniente que antes de proceder al punto 5.4. calentar el muestreador a 50 °C para redissolver el Na_2SO_4 que hubiera precipitado. En el paso 5.6. se llevará a un volumen de 250 ml.

7.3. Cálculos para el área 2000

En esta área los resultados se expresarán como peso de H_2S en peso total de muestra en porcentaje.

7.3.1. Aplicando el procedimiento indicado en 6.1; 6.2 y 6.3. se determinará el peso del agua y el del H_2S en el total del muestreador. Se calculará el porcentaje en peso del H_2S .

Tabla I

Densidad prevista de las muestras en g.cm^{-3} de acuerdo
a las condiciones de obtención y composición isotópica

MUESTRA N°	FRACCION MOLAR DE DEUTERIO								
	0,00	0,01	0,03	0,05	0,07	0,09	0,11	0,13	0,15
5	0,9381								
10	0,9946								
24	0,9946	0,9957	0,9978	1,000	1,002				
31	0,9461	0,9471	0,9495	0,9513	0,9533	0,9554	0,9275	0,9576	0,9616
40	0,9954								
46	0,9339								
53	0,9338								

Tabla II

Cantidades de NaOH en gramos a emplear en muestreadores de 75 ml en muestras del área 1000

MUESTRA N°	NaOH g
5	2,5
10	6,0
24	6,0
31	2,5
40	6,0
46	2,5
53	2,5

Tabla III

MUESTRA N°	V (ml)
5	1000
10	2000
24	2000
31	1000
40	2000
46	1000
53	1000

Tabla IV

Pesos moleculares de H_2O y H_2S en función del contenido de deuterio. Para valores intermedios se tomará el valor más próximo o se interpolará linealmente

FRACCION MOLAR DE DEUTERIO	PM H_2O	PM H_2S
0,00	18,015	34,08
0,01	18,035	34,10
0,03	18,075	34,14
0,05	18,116	34,18
0,07	18,156	34,22
0,09	18,196	34,26
0,11	18,236	34,30
0,13	18,297	34,34
0,15	18,317	34,38

Figura 1

