

PQ-Q-FQ- 25

03.78.20

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

DIRECCION DE INVESTIGACION Y DESARROLLO

GERENCIA DE PROCESOS QUIMICOS

Departamento de Química

ESTUDIO PRELIMINAR DE EFICIENCIA DE ANTIESPUMANTES

POR: ENRIQUE A. ROJO Y CRISTINA A. DELFINO.

MARZO 1978

ESTUDIO PRELIMINAR DE EFICIENCIA DE ANTIESPUMANTES

Por: E.A. Rojo, C.A. Delfino.

RESUMEN

Se ha realizado la comparación de cinco antiespumantes, frente a la espuma producida por agentes espumantes puros, encontrándose diferencias considerables en cuanto a su eficiencia. Se estudió asimismo el efecto del sulfuro de hidrógeno en sus propiedades.

DIVISION FISICOQUIMICA

MARZO 1978

En el Informe F-Q-17 "Formación de espuma en el proceso GS" (3) se ha hecho un análisis de este problema, y se han indicado los caminos más convenientes a seguir para intentar solucionarlo.

Debido a la complejidad del fenómeno de formación de espuma, y a las dificultades de extrapolar resultados de laboratorio a la escala de planta piloto o industrial, resulta que la manera más conveniente de obtener información exacta es la realización de experiencias en las condiciones de presión, flujo, y temperatura empleada en el proceso industrial.

Con este fin está en construcción una columna con platos de burbujeo, cuyas dimensiones y características principales son las siguientes: columna de acero inoxidable de 140 cm de largo y 26 cm de diámetro interior con tres platos de burbujeo, uno de ellos con ventana para observación visual y barrido gamma para determinación de densidades de fases mixtas. El perforado de los platos es igual al de emplearse en los de la Plata Modelo Experimental, con una capacidad de 2,5 litros de agua. El caudal de SH_2 a recircular es de 900 litros por minuto a una presión de 20 atmósferas.

Como puede suponerse por el tamaño de la instalación y la cantidad de reactivos a emplearse, ésta no tendrá la versatilidad de un aparato de laboratorio y el estudio de una gran cantidad de variables o el cambio de condiciones de trabajo será relativamente lenta y costosa.

Por este motivo, se consideró conveniente la realización de experiencias en escala de laboratorio de algunas de estas variables, con el fin de obtener información preliminar que permita ahorrar tiempo cuando se emplee el mencionado instrumental.

Uno de los problemas que debía encararse es el de la eficiencia relativa de antiespumantes; se decidió entonces hacer un estudio de éstos frente a la espuma producida por productos espumantes puros, en presencia o no de SH_2 , así como el efecto de este gas sobre los antiespumantes.

II. PARTE EXPERIMENTAL

II.1) Elección de métodos y parámetros de trabajo.

Varios son los métodos que pueden emplearse para la formación de espuma, entre ellos podemos mencionar: el burbujeo, la agitación u otros medios mecánicos para producir la mezcla del gas y del líquido. Debido a que ninguno está convenientemente normalizado consideramos que el método de agitación en tubo cerrado era el más conveniente a los fines propuestos, especialmente por su sencillez.

La altura de espuma y el tiempo de persistencia son dos de los parámetros empleados más frecuentemente para su caracterización. Algunas experiencias preliminares indicaron que en las condiciones empleadas la medición de la altura de espuma daba resultados más reproducibles que el tiempo de persistencia. Por otra parte, con algunos de los agentes espumantes empleados este tiempo llegaba a varias horas, haciéndose esta medición poco práctica debido a la necesidad de observación casi continua durante ese tiempo. La medición de espuma resultó reproducible ± 1 a 2 mm.

II.2) Materiales:

Se empleó un agitador Burrel (wrist-action shaker) que producía 120 agitaciones verticales por minuto, con un recorrido de 7 cm aproximadamente. Se emplearon tubos de vidrio con tapas esmeriladas de una longitud de 145 mm y 16 mm de diámetro interno.

II.3) Espumantes:

Se seleccionaron cinco sustancias de diferente naturaleza química que fueron las siguientes:

- Aerosol OT 100
- Tide

- Triton X 100
- Aceite de Pino
- Alcohol Amílico

II. 4) Antiespumantes:

Se emplearon cinco antiespumantes cedidos por DARMEX S.A. fabricados por Union Carbide, todos ellos formulados en base a siliconas, ya que es sabido que este es el tipo empleado en las plantas de agua pesada. Su denominación comercial es la siguiente:

- SAG-30
- SAG-5441
- SAG-471
- AP-513
- AP-517

II.5) Condiciones de trabajo:

Se prepararon soluciones de espumante y antiespumante en agua destilada del doble de la concentración final deseada a fin que, mezclando partes iguales de ambas se obtuviera la concentración requerida.

En una serie de experiencias previas se determinó la altura del líquido en el tubo y el tiempo de agitación para que la altura de la espuma fuese la máxima. En la Fig. 1 se observa la influencia de la altura del líquido en el tubo; para alturas menores de 4 cm el líquido se desliza por las paredes sin mezclarse íntimamente con el gas; se produce en estas condiciones poca espuma. Con una altura entre 5 y 7 cm se observa que la espuma es máxima y constante; cuando esta cantidad es excedida parte del líquido en el fondo del tubo queda sin agitar produciéndose entonces una pequeña disminución en la altura de la espuma. Se eligió entonces una altura de 6 cm.

Luego de estas experiencias se estudió la variación de altura de espuma con la concentración de espumante (Fig. 3 a 7). A partir de estas curvas se seleccionaron dos o tres concentraciones de espumantes, una que produjera la máxima espuma y una o dos que produjeran cantidades menores; con estas concentraciones se estudió la variación de altura de espuma con cantidades variables de antiespumante (Fig. 8 a 32). Todas estas experiencias se realizaron en presencia de aire.

II.6) Experiencias en presencia de SH_2 :

Con el fin de evitar la oxidación parcial del SH_2 y la consecuente precipitación de azufre coloidal se procedió de la siguiente manera: luego de separar la solución en el tubo de medición se burbujeó nitrógeno durante diez minutos, tiempo suficiente para la eliminación del oxígeno, a continuación se procedió a burbujear SH_2 durante otros diez minutos procediéndose luego al sellado de los tubos con tapón de goma, cinta de teflon y cierre de aluminio de los empleados en tubos de penicilina.

II. 7) Tratamiento de antiespumantes con SH_2 a presión y/o temperatura:

Este tratamiento se llevó a cabo en un cilindro de acero inoxidable ya empleado en la determinación de solubilidad de SH_2 ⁽²⁾ en agua, al cual se le retiró el manómetro y se agregó un dedo frío del mismo material. Luego de introducir 20 ml de solución de antiespumantes (800 ppm) y cerrado, el tubo fué conectado a una línea de vacío y desgasado por bombeo durante cinco minutos. Este procedimiento se empleó en vez del corrientemente usado para desgasar líquidos, y que consiste en congelado, evacuación y fundido sucesivos debido a la posibilidad de alterar la emulsión del antiespumante durante el proceso de congelado. Luego del desgasado, se trasvasó, con ayuda de nitrógeno líquido, en el dedo frío una cantidad de SH_2

calculada mediante el empleo de las curvas de solubilidad y los coeficientes de compresibilidad de SH_2 para que produjesen la presión deseada a la temperatura de trabajo elegida. A continuación el cilindro fué colocado en un baño termostático y luego de transcurrido el tiempo elegido se volvió a congelar el SH_2 en el dedo frío; luego de retirar el nitrógeno líquido y abrir la válvula, se dejó escapar el gas hasta alcanzar presión atmosférica. El cilindro fué abierto e inmediatamente se burbujeó nitrógeno hasta reacción negativa con el papel de acetato de plomo, primero en el gas y luego en el líquido. Durante este procedimiento se perdieron entre 1 y 2 ml de agua que fueron repuestos para mantener la concentración. A partir de esta solución se prepararon las diluciones deseadas.

III. RESULTADOS.

Algunos de los resultados que presentamos a continuación resultan de difícil explicación o son aparentemente contradictorios, en estos casos siempre es posible buscar alguna explicación, recurriendo a alguna de las tantas teorías que existen sobre la formación y propiedades de la espuma. También es fácil proponer experiencias complementarias que podrían por lo menos en parte aclarar algunos de estos puntos; esto nos alejaría sin embargo de la finalidad esencialmente práctica que nos habíamos fijado como meta, por lo tanto trataremos de evitar este tipo de discusiones.

En las figuras 3 al 7 están representadas las variaciones de altura de espuma en función de la concentración de espumante; como puede observarse, al aumentar la concentración se produce un aumento de la altura de espuma, primero en forma rápida para luego hacerlo más lentamente e incluso llegar a disminuir. No creemos necesario entrar en una discusión detallada de estos comportamientos, aunque es de hacer notar que con algunos espumantes (alcohol amílico y aceite de pino), las soluciones llegan hasta la saturación o próxima a ella, y en otros casos se está muy lejos de este punto. Solamente mencionaremos la irregularidad que se presenta con el

alcohol amílico y el aceite de pino, (Fig. 4 y 7) a las concentraciones de 0,05% y 0,005% respectivamente, que no es debida a errores experimentales ya que fueron repetidas en varias oportunidades. Como antecedente podemos citar el trabajo de Cribbs⁽¹⁾: una irregularidad parecida en el caso del alcohol amílico e isoamílico se observa para una concentración similar, aunque no aparece en forma tan marcada como en estas experiencias.

En las figuras 8 al 32 se observa el efecto sobre la altura de espuma del agregado de cantidades crecientes de antiespumante. Como puede apreciarse, hay diferencias considerables en cuanto a su comportamiento; en algunos casos bastan muy bajas concentraciones de antiespumante para suprimir totalmente la espuma, en otros, son necesarios cantidades mucho mayores, y finalmente en algunos casos su efecto es casi nulo e incluso pueden llegar a producir un aumento de espuma (Fig. 10, 11, 12, 21, 22, 27, 30, 31 y 32).

Aún cuando la concentración necesaria para reducir la formación de espuma o suprimirla totalmente varía mucho con la naturaleza del espumante, puede verse que el SAG-30 y SAG-5441 son netamente superiores a los otros tres empleados.

Debemos hacer notar que estas conclusiones se refieren solamente a las condiciones experimentales empleadas y los espumantes elegidos, y no deben interpretarse como un juicio adverso generalizado en cuanto a la eficiencia de algunos antiespumantes, ya que seguramente han sido formulados para ser empleados en condiciones o procesos distintos a los aquí empleados.

Estos mismos resultados pueden verse expresados en otra forma en las tablas 1, 2 y 3. En la tabla 1 se indican las concentraciones aproximadas necesarias para la eliminación total de la espuma, frente a cantidades variables de espumantes. En la tabla 2 aparecen las concentraciones necesarias de antiespumantes para reducir la espuma a un 25% y 50% del original, para concentraciones de espumante que producen el máximo de espuma. Finalmente en la Tabla 3 las concentraciones para reducir la espuma en estos mismos porcentajes, pero para concentraciones de espumante que produzcan

altura de espuma similares.

En las figuras 33 y 34 se observa el cambio producido en la altura de espuma por la presencia de SH_2 , frente a espumante puros; contrariamente a lo esperado el SH_2 produce una disminución en la altura de espuma, aunque la variación con la concentración de espumante es opuesta en los dos casos estudiados. A bajas concentraciones de Triton X 100 se produce muy poca variación, pero esta llega a ser considerable al aproximarse al máximo de espuma, el caso opuesto se presenta con el alcohol amílico, el efecto de la presencia de SH_2 es muy marcado a bajas concentraciones y disminuye al acercarse a la saturación.

Aunque no se realizaron medidas cuantitativas es de señalar que la mayor alteración producida por la presencia de SH_2 es la disminución del tiempo de persistencia, esta rápida desaparición de la espuma dificulta en alguna manera la medición de la altura, y puede ser en parte responsable de la disminución observada.

Se comprobó que la disminución de altura de espuma no era debida a disminución de la concentración de espumante por reacción con el SH_2 , ya que eliminado éste por burbujeo con nitrógeno, la altura de espuma vuelve a su valor original. En el caso del alcohol amílico se comprobó también mediante análisis por cromatografía gaseosa que prácticamente no se produce cambio en la concentración ni se observa la aparición de otros compuestos por reacción con SH_2 .

Aunque con los otros agentes espumantes no se realizaron curvas completas en presencia de SH_2 , algunas experiencias aisladas, con o sin antiespumantes mostraron siempre una disminución de la altura, variable entre 10% y 70% de la altura original.

En las figuras 35 y 36 se muestra el efecto del SH_2 y/o temperatura sobre el antiespumante SAG-30, todos estos tratamientos tienen una acción adversa sobre las propiedades antiespumantes. El tratamiento a 130°C produce un efecto similar al del SH_2 a temperatura apenas superior a la ambiente. Es posible que esta disminución

de eficiencia se deba más que a un cambio químico, a una alteración en la emulsión, ya que luego de estos tratamientos se observa que las soluciones de antiespumantes han perdido parte de su opalescencia. Algunas experiencias aisladas realizadas con SAG-5441 proporcionaron resultados similares.

IV. CONCLUSIONES:

- 1) Entre los agentes antiespumantes ensayados el SAG-30 y SAG-5441 se destacan netamente por su eficiencia.
- 2) El tratamiento de los antiespumantes con SH_2 así como las temperaturas elevadas producen una disminución de su eficiencia.
- 3) La presencia de SH_2 produce siempre una disminución de la altura de espuma y de su tiempo de persistencia, con todos los agentes espumantes empleados, aunque como se ha señalado el efecto es muy variable con la concentración de espumante y con su naturaleza.

Por este último motivo se ha creído conveniente realizar este mismo tipo de experiencias con materia orgánica extraída del agua a ser empleada en la Planta Modelo Experimental. Luego de un fraccionamiento adecuado se ensayará tanto en las fracciones que produzcan espuma como en las que no, el efecto del tratamiento con SH_2 , a fin de determinar las variaciones que se produzcan en el primer caso o advertir la formación de espumantes por acción del SH_2 en el segundo.

TABLA I

	TRITON X 100			AEROSOL O.T.100		TIDE		A.A.			A.P.		
	0.1% h=38	0.025% h=23	0.006% h=14	0.003% h=28	0.0007% h=18	0.05% h=25	0.012% h=15	0.5% h=19	0.2% h=16	0.025% h=15	0.02% h=11	0.01% h=10	0.002% h=5
SAG-30	>400	>400	200	100	125	200	50	100	25	3	100	12	3
SAG-5441	>>400	>>400	>400	400	100	>400	400	100	100	3	100	50	3
SAG-471	X	>>400	>400	>400	400	>>400	>>400	>>100	>>100	>>100	---	---	---
A.P-513	X	---	---	>400	>400	---	---	>100	>100	>100	---	---	---
A.P-517	---	---	---	>>400	>400	---	---	>>400	>>400	>>400	>>400	>>400	>>400

Concentración de antiespumantes necesaria para la eliminación total de la espuma para diferentes concentraciones de espumantes

TABLA II

	TRITON X 100		AEROSOL O.T. 100		TIDE		A.A.		A.P.	
	25%	0,1% 50%	25%	0,003% 50%	25%	0,05% 50%	25%	0,5% 50%	25%	0,02% 50%
SAG-30	400	200	15	6	75	25	50	25	50	8
SAG-5441	>400	400	100	50	400	100	50	12	75	25
SAG-471	>>400	>400	100	50	>400	100	>100	50	>>100	>>100
A.P-513	---	---	250	100	>400	100	100	25	---	---
A.P-517	---	---	>400	100	---	---	>400	400	400	200

Concentración de antiespumantes necesaria para reducir la espuma a un 25% y 50% del original para concentraciones de espumante que producen el máximo de espuma.

TABLA III

	TRITON X 100 0,006% h=14mm	AEROSOL O.T. 100 0,0007% h=18mm	TIDE 0,012% h=15mm	A.A. 0,2% h=16mm	A.P. 0,02% h=11mm
SAG-30	150 50	6 3	25 6	12,5 3	50 6
SAG-5441	400 100	25 12	200 100	50 12	75 25
SAG-471	>400 300	100 25	>400 300	>100 25	--- ---
A.P-513	--- ---	200 50	--- ---	>100 25	--- ---
A.P-517	--- ---	400 75	--- ---	>400 ---	400 200

Concentración de antiespumante necesaria para reducir la espuma a un 25% y 50% para concentraciones de espumantes que producen altura de espuma 31,1 cm

BIBLIOGRAFIA

- 1) S.C. Cribbs, T.M. Given, N.H. Sagert y C.C. Strathdee. AECL-4754.
- 2) E.A. Rojo, M.A. Molinari y O.A. Lires. PQ-Q-FQ- 22. Julio 1977.
- 3) M.A. Molinari. FQ-I-17. Mayo 1977.

FIG. 1

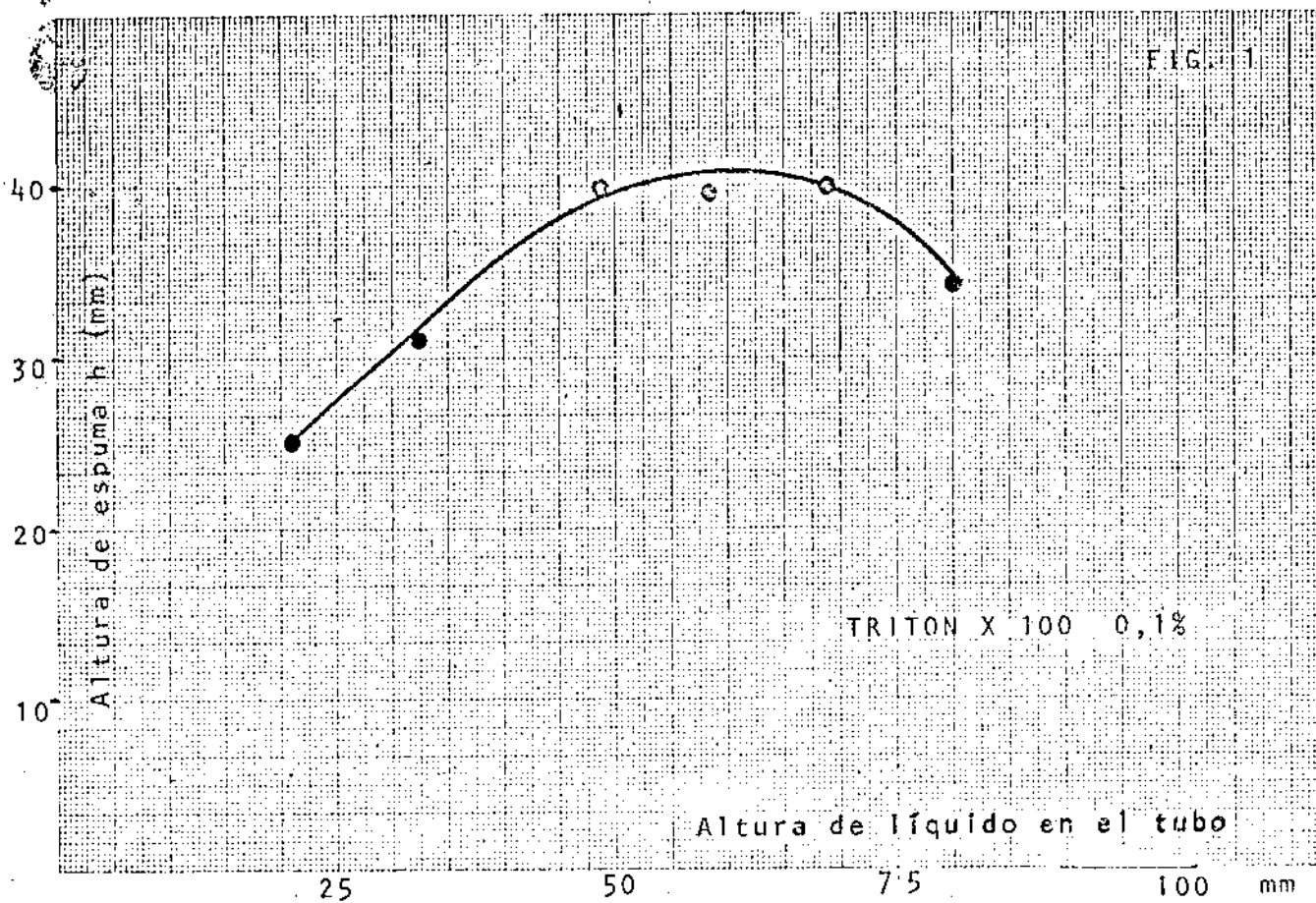
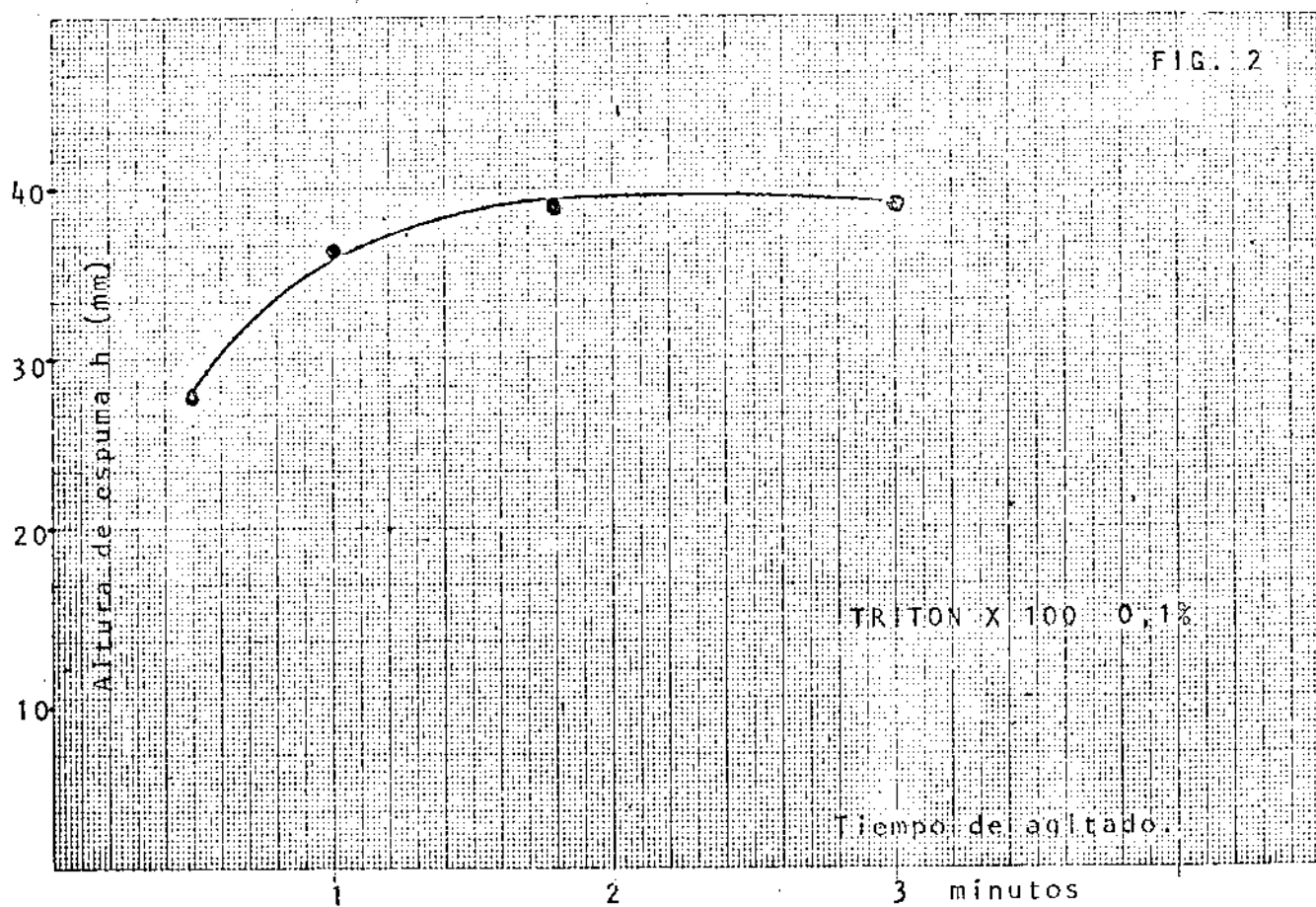


FIG. 2



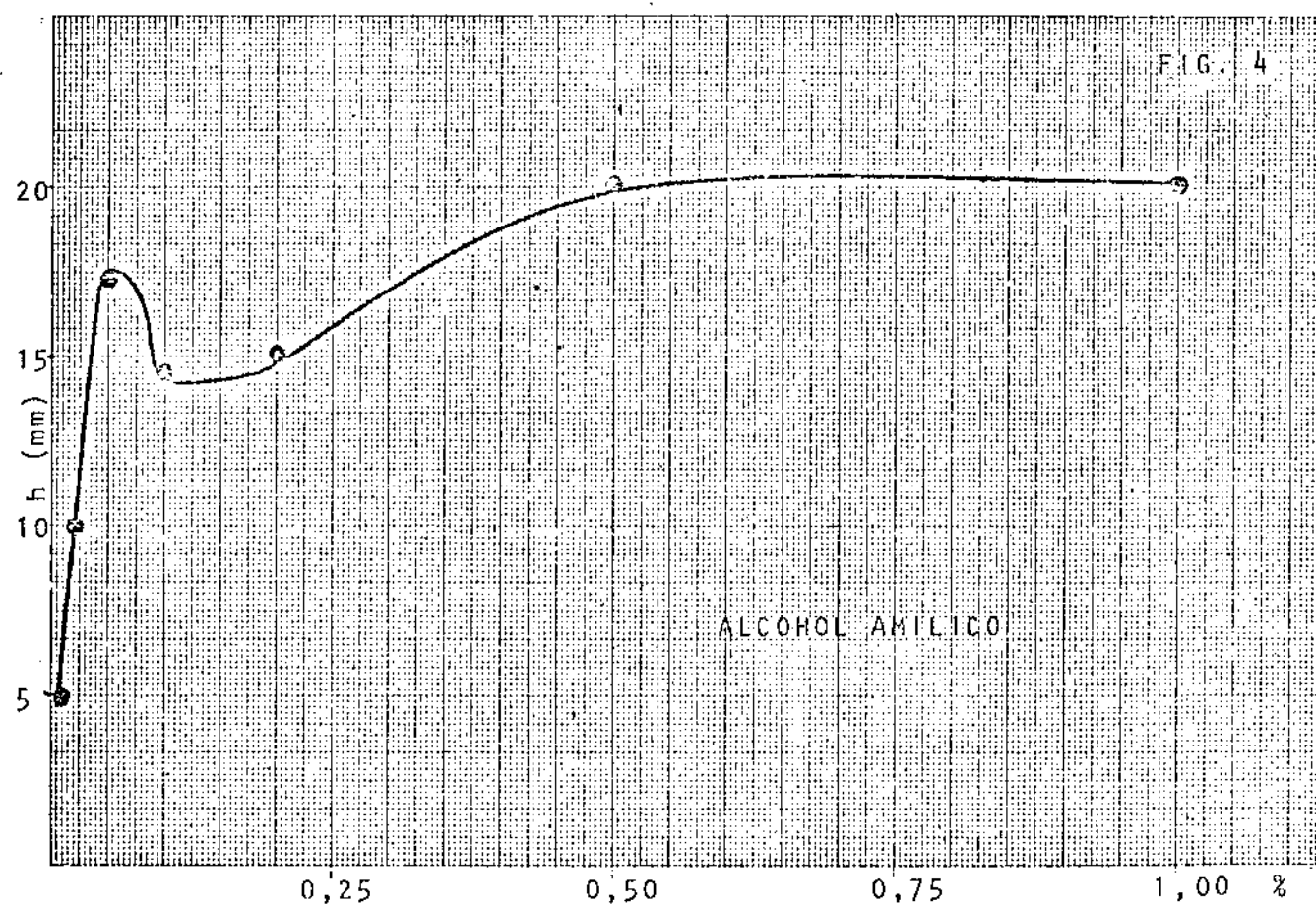
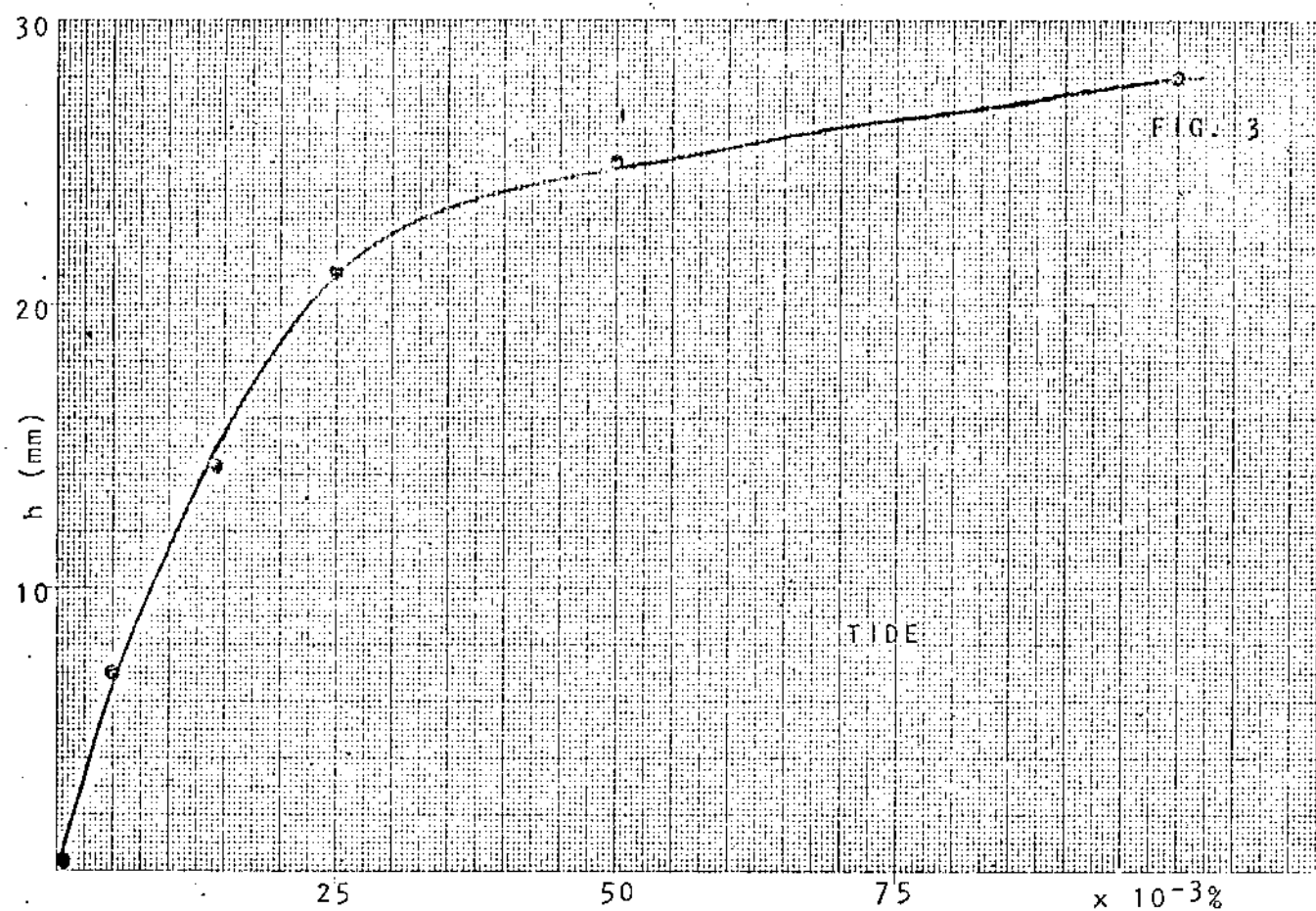


FIG. 5

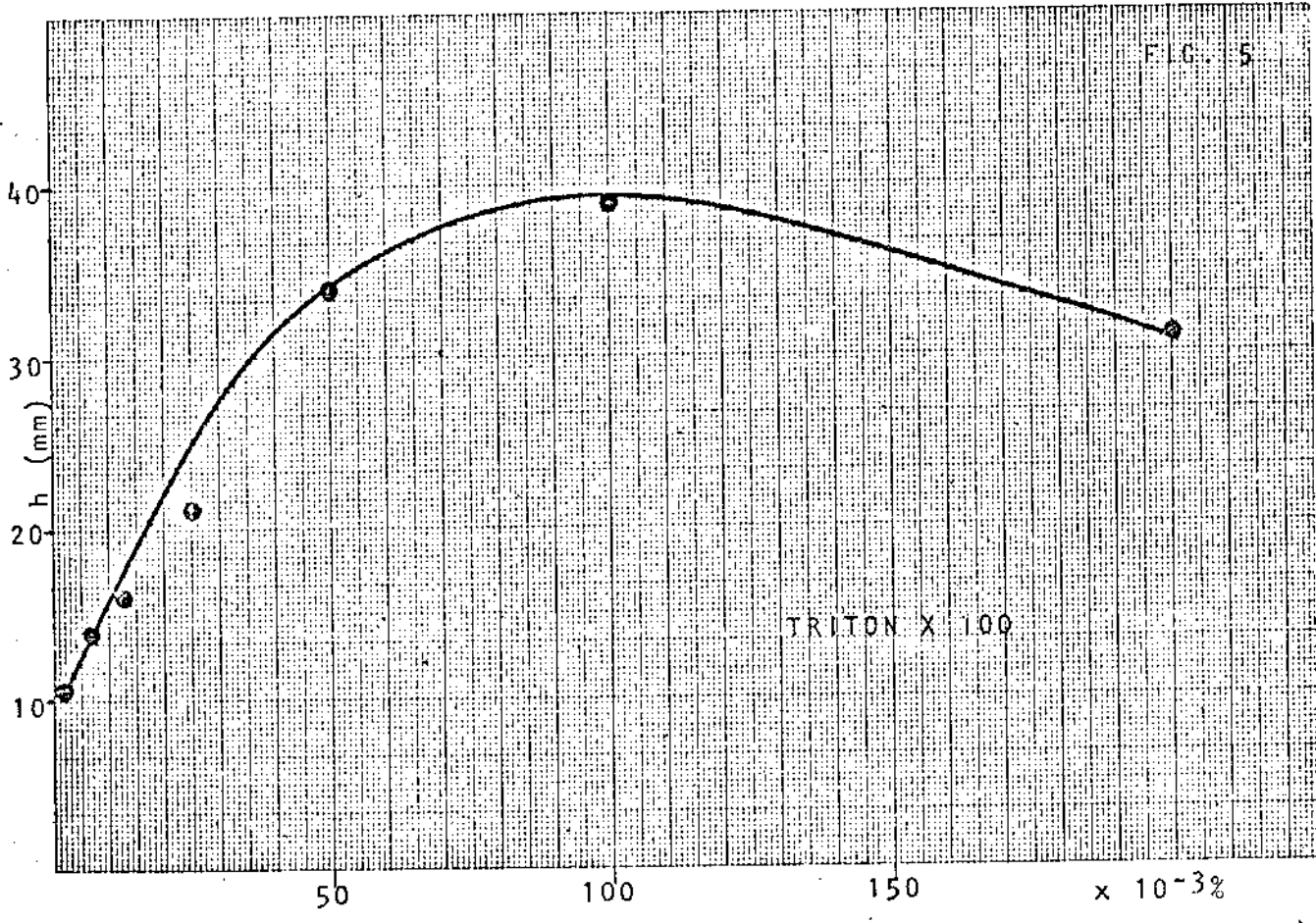
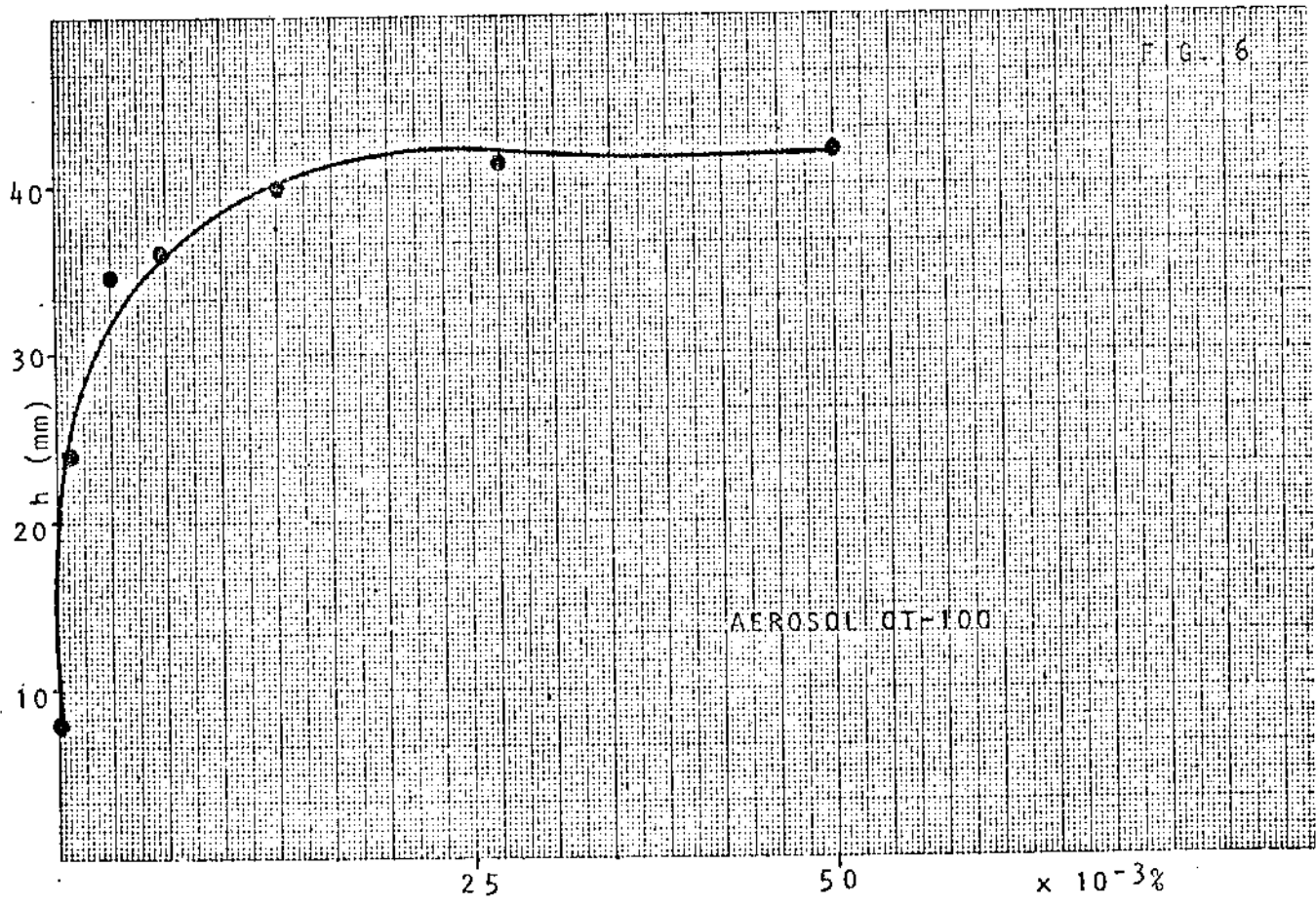


FIG. 6



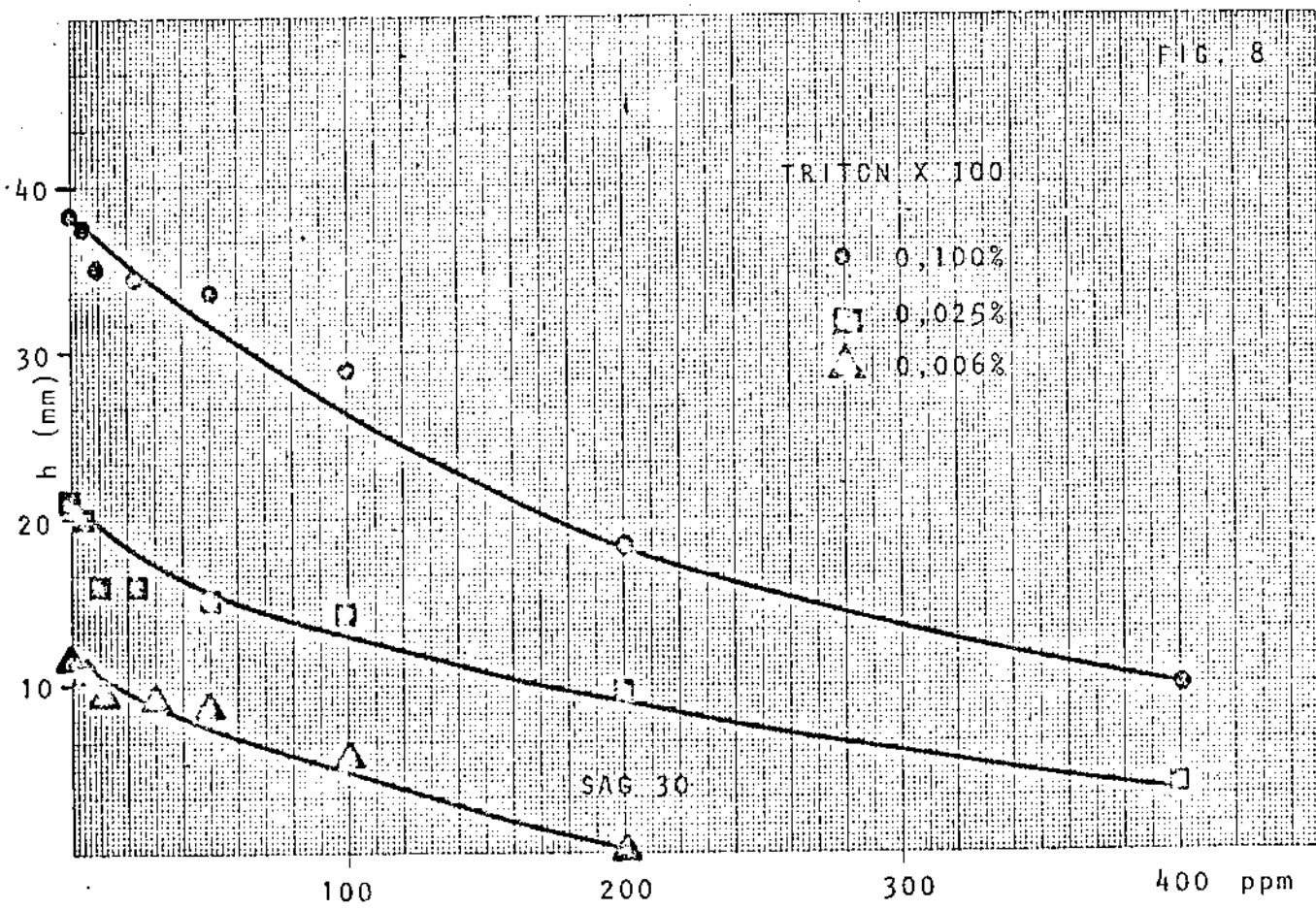
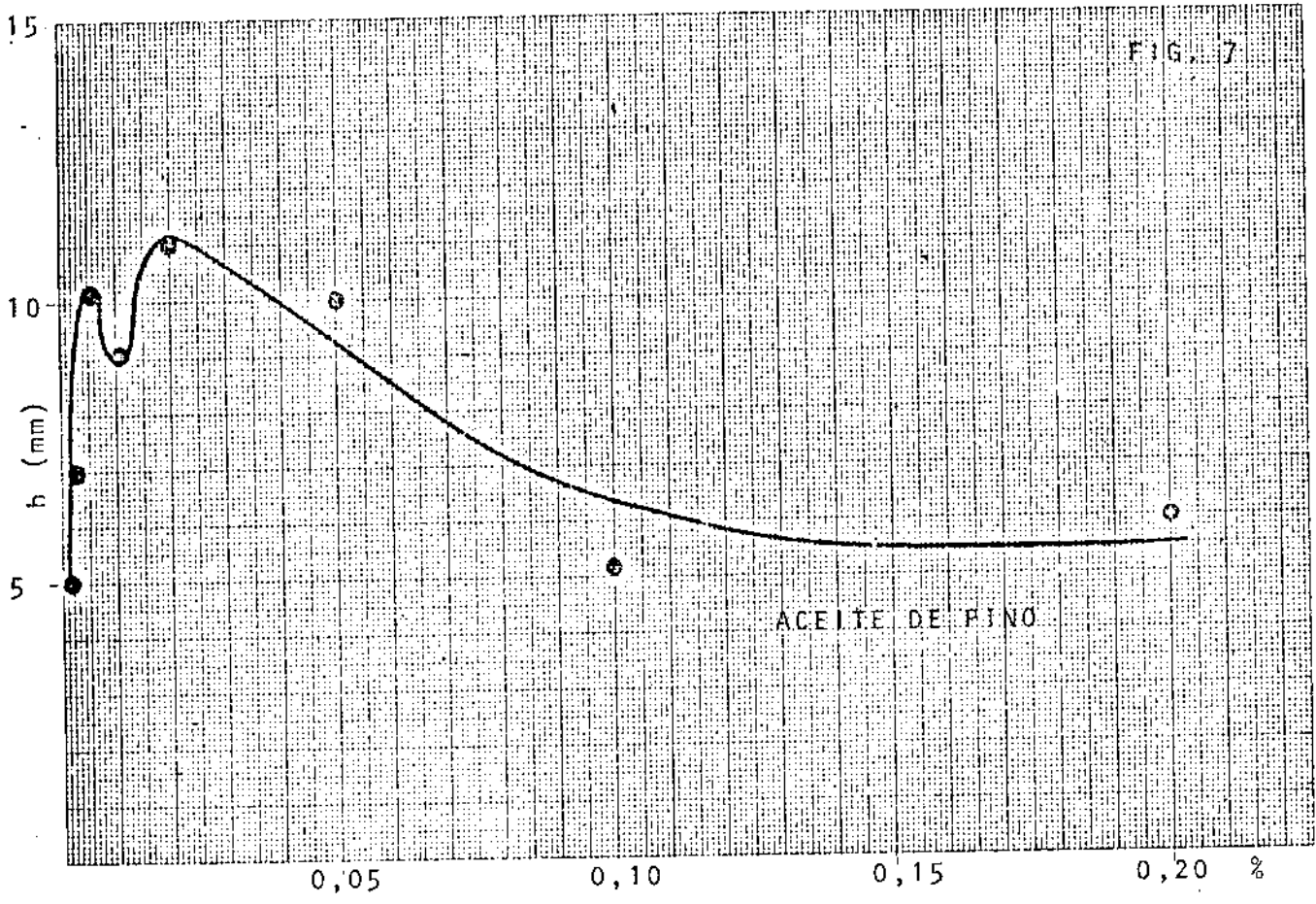


FIG. 9

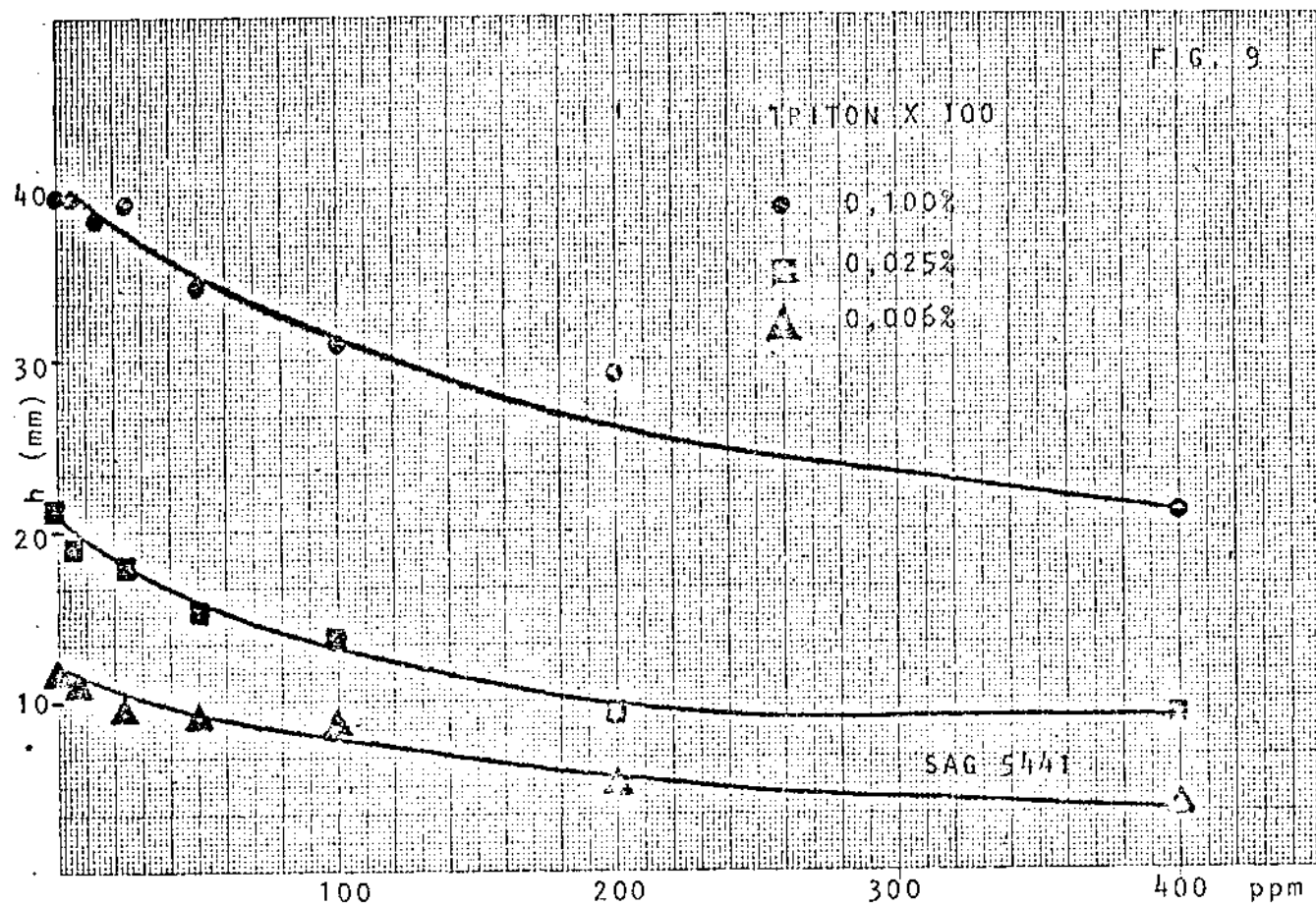
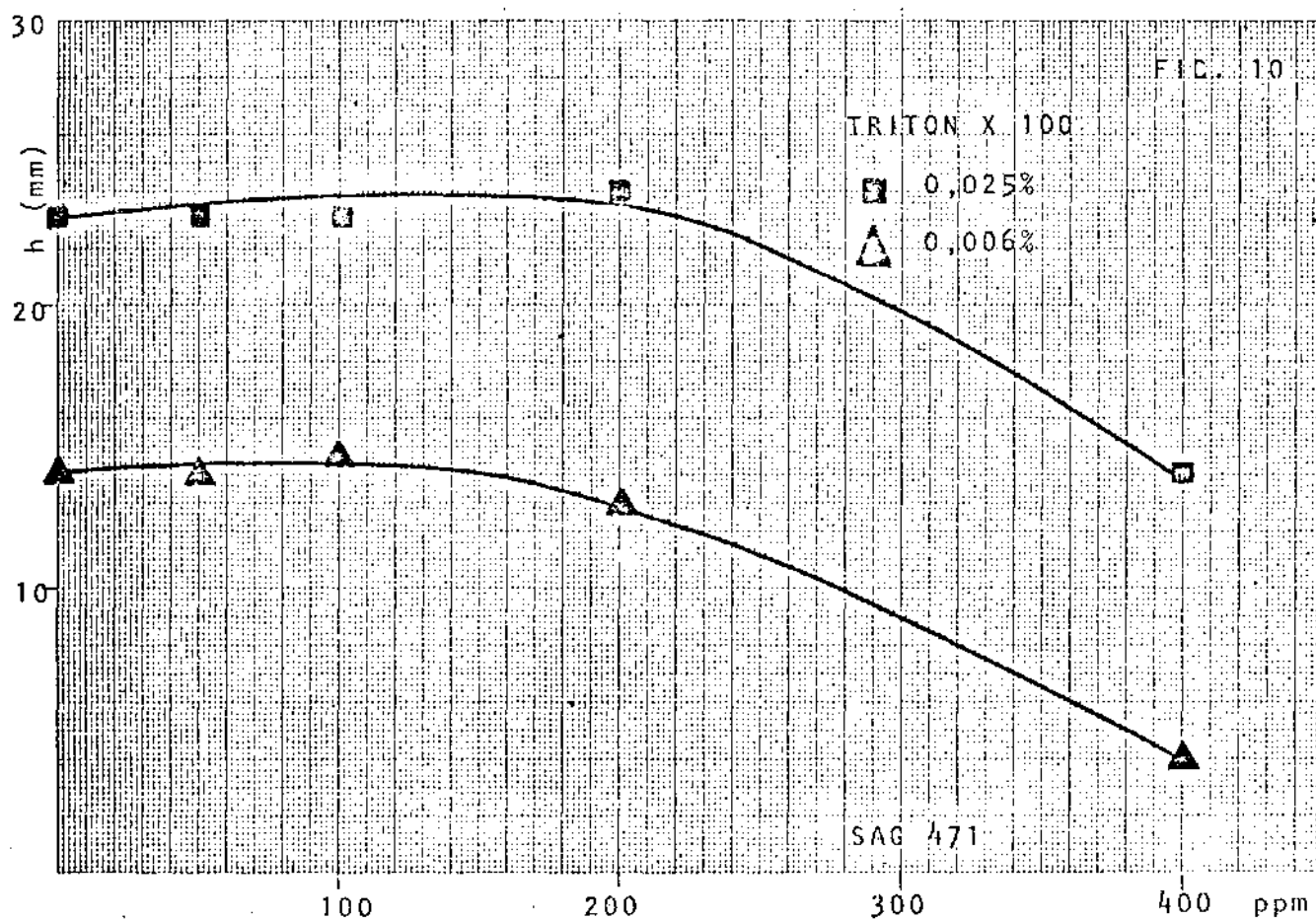
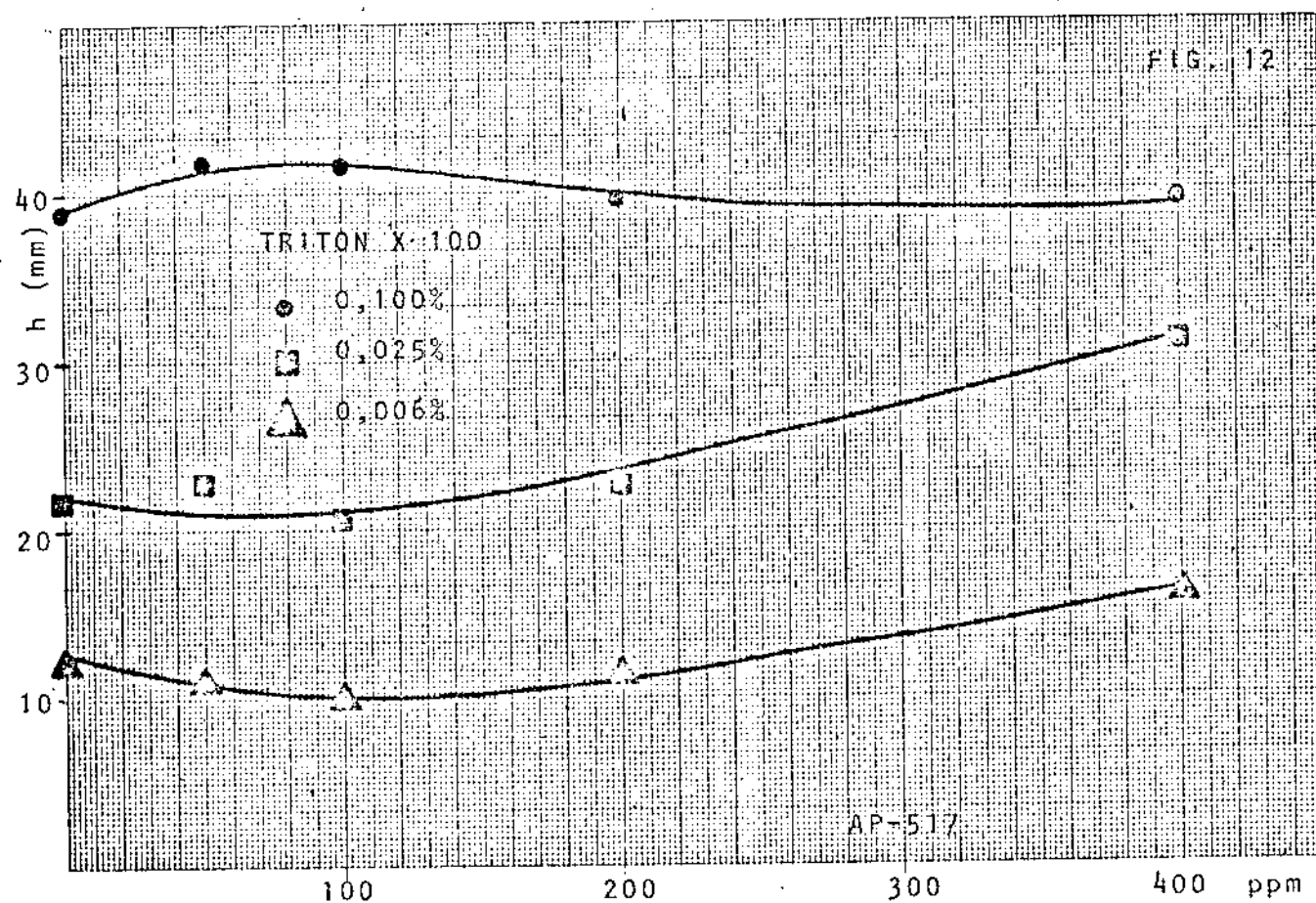
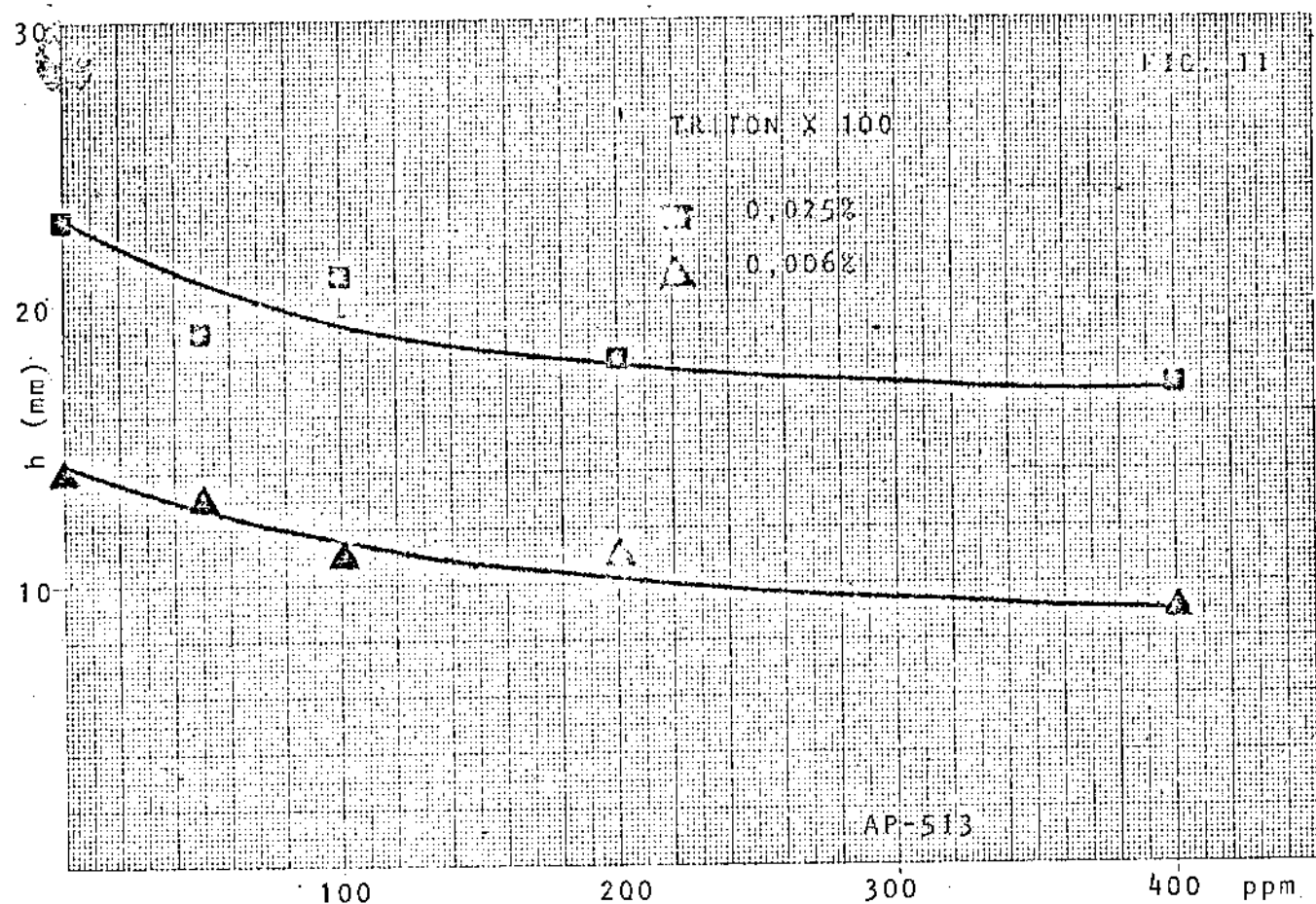
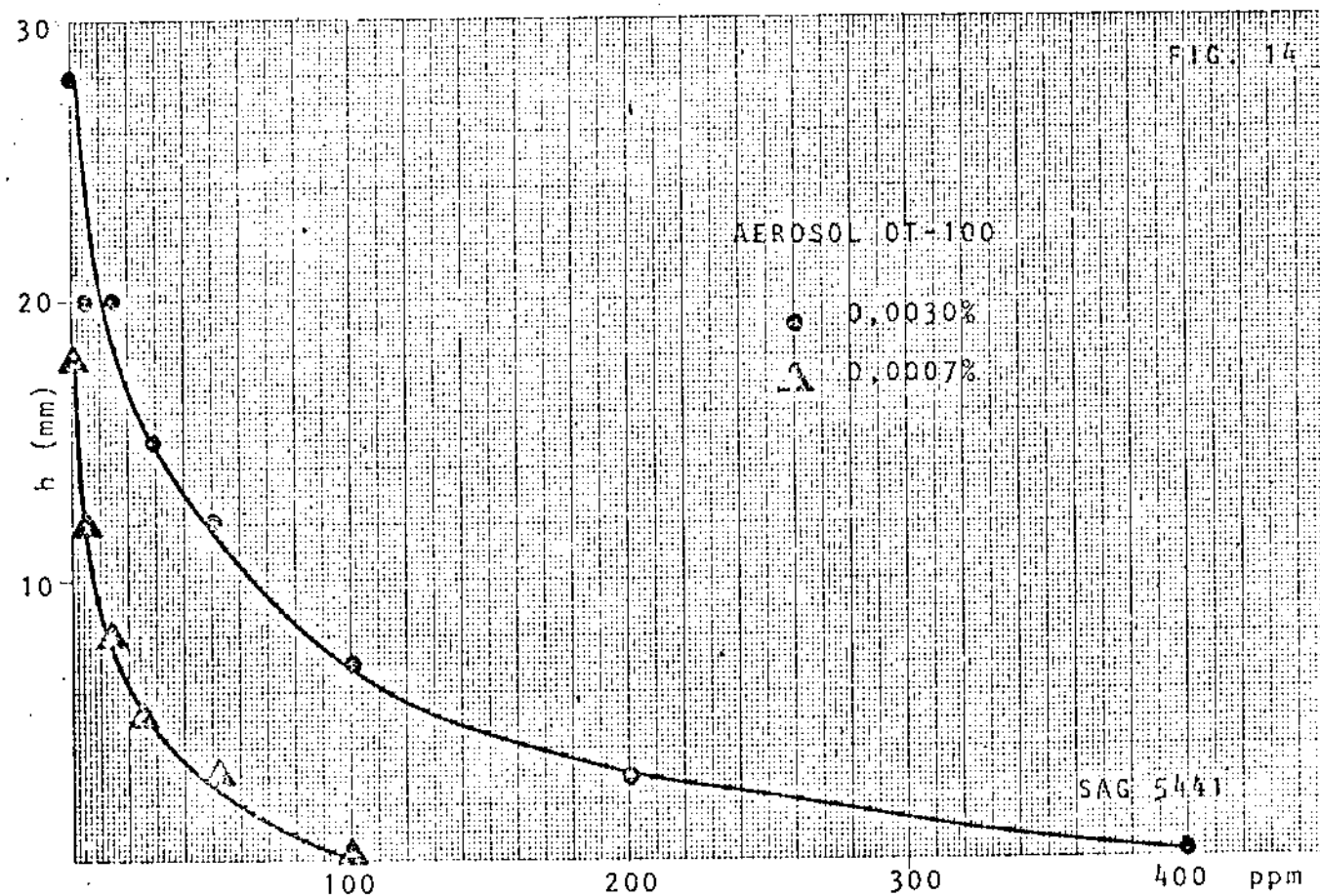
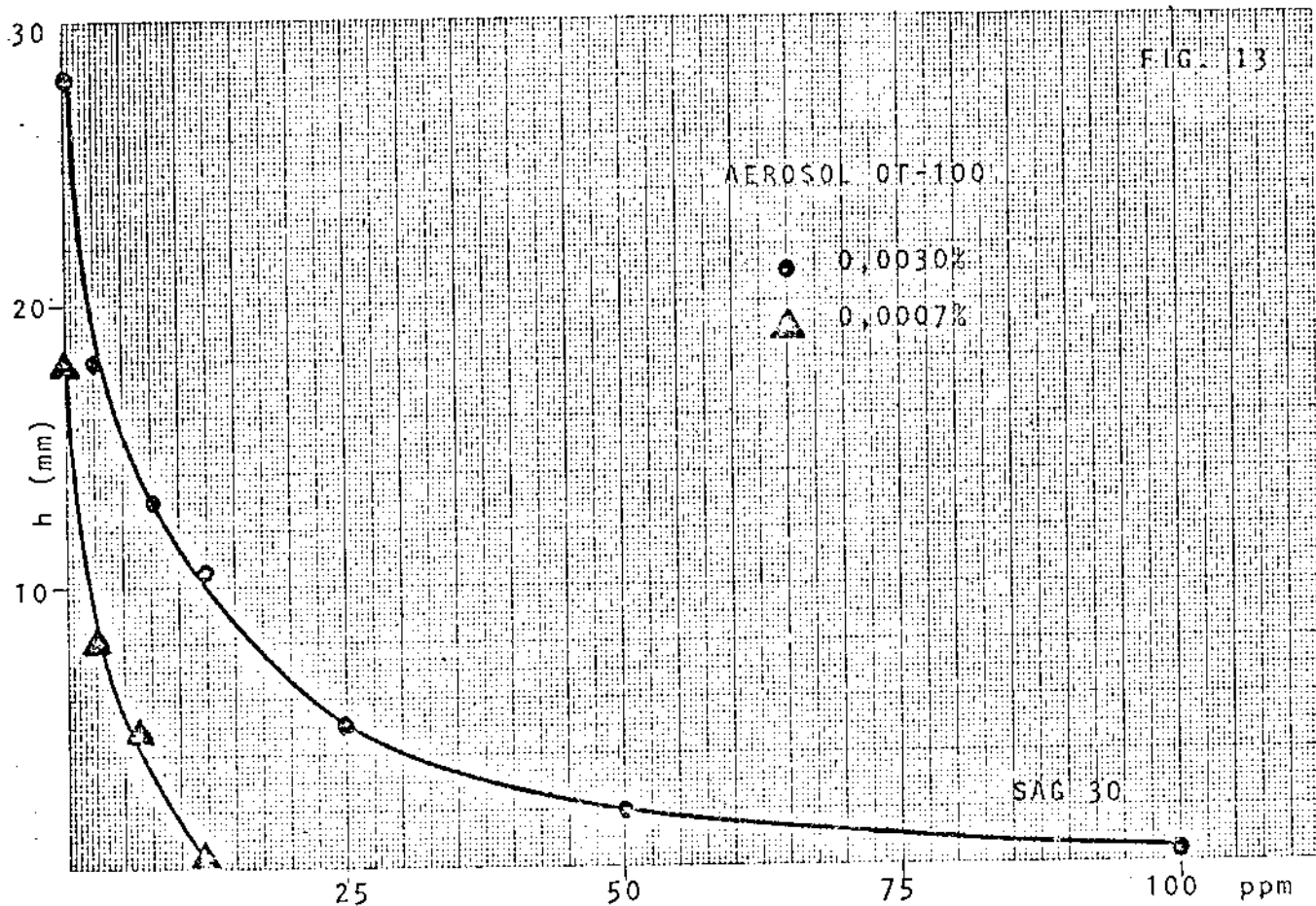
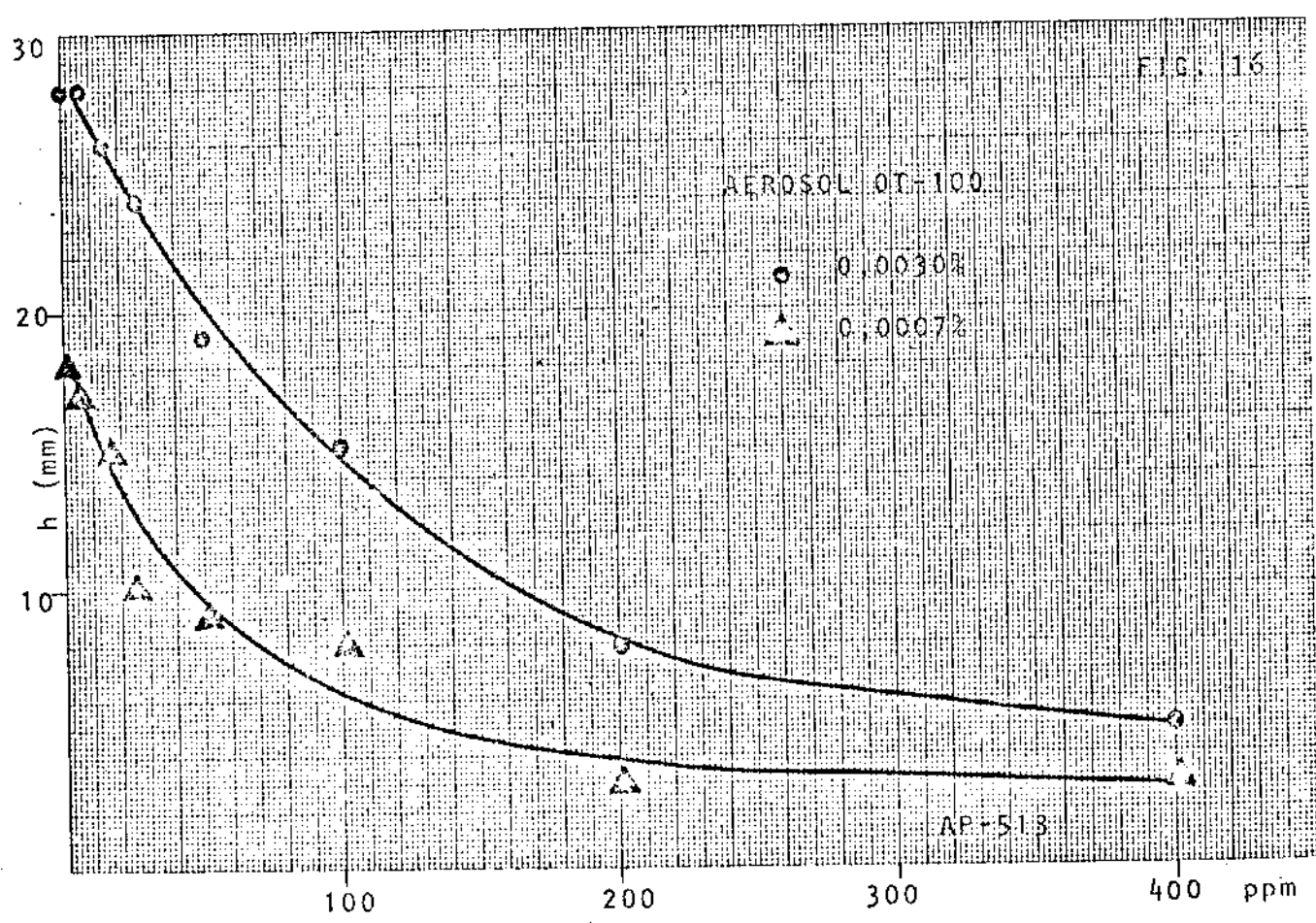
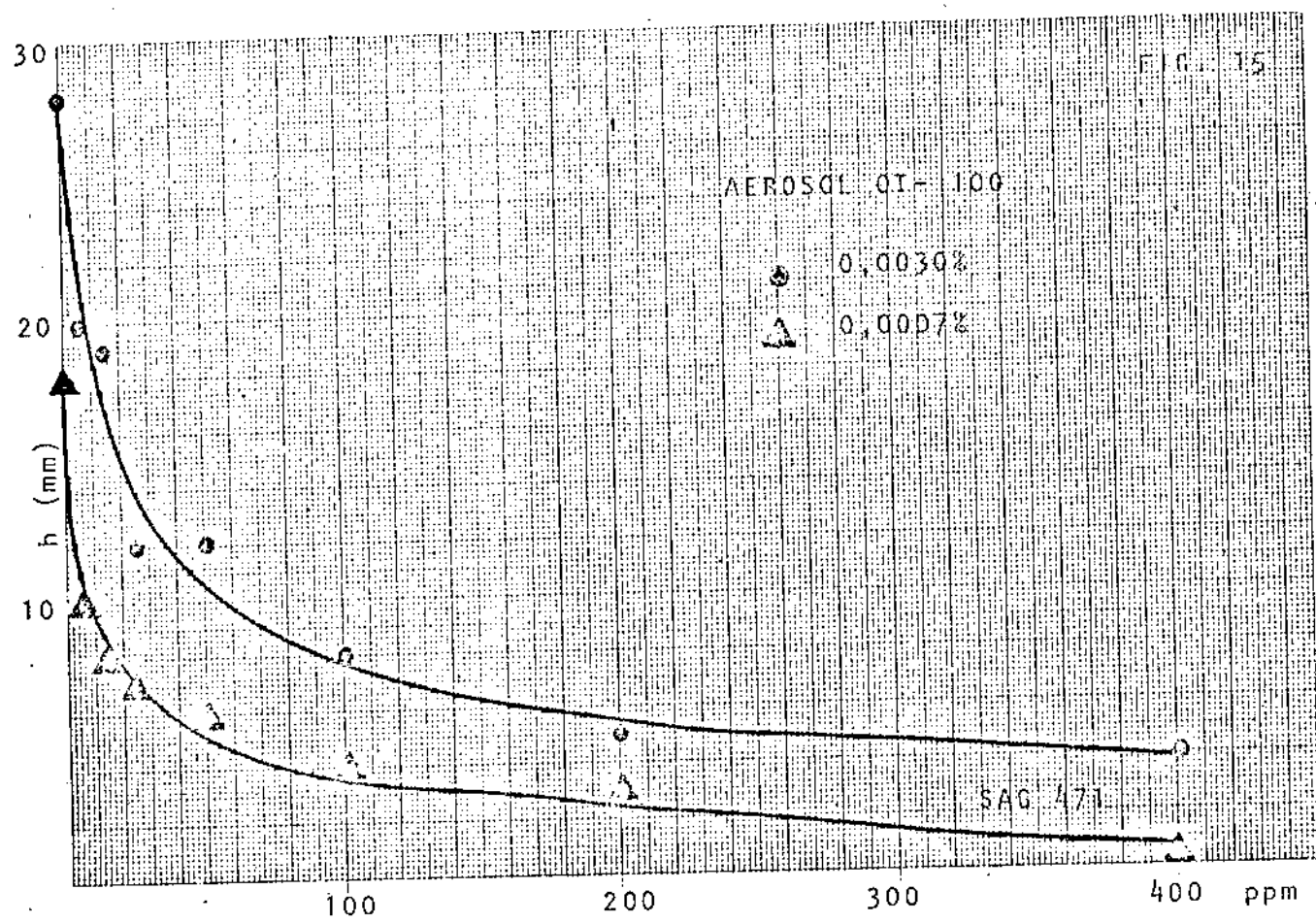


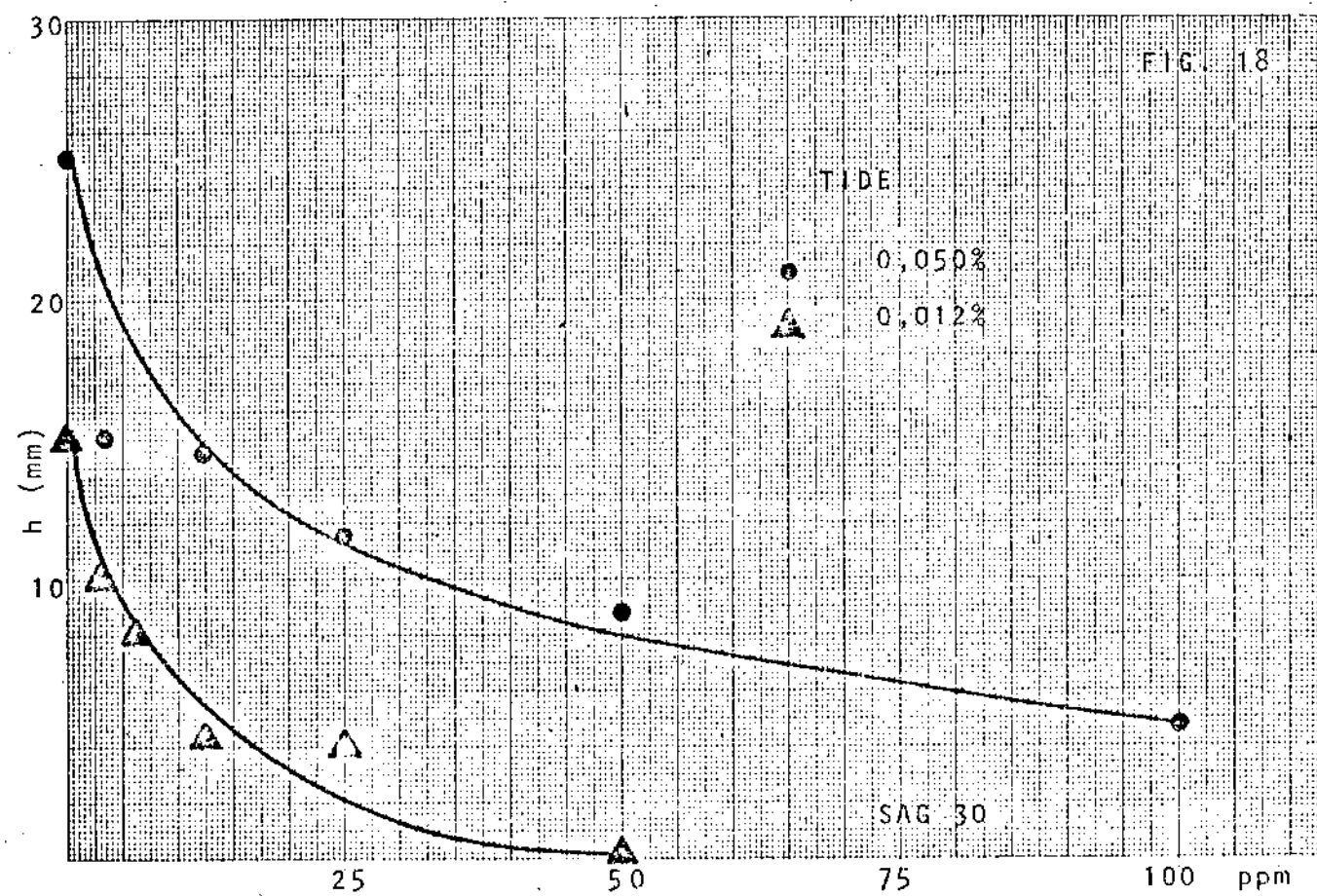
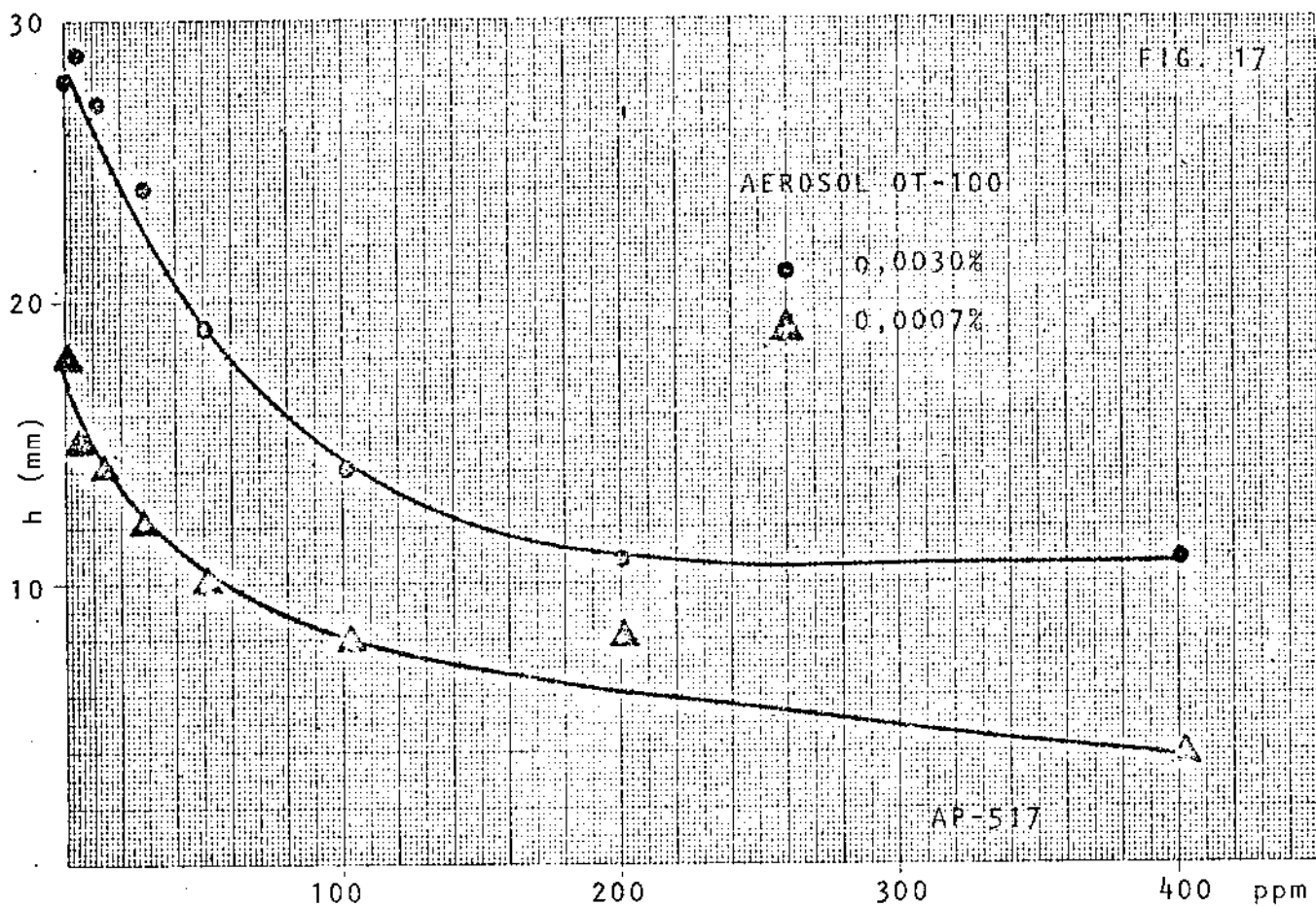
FIG. 10

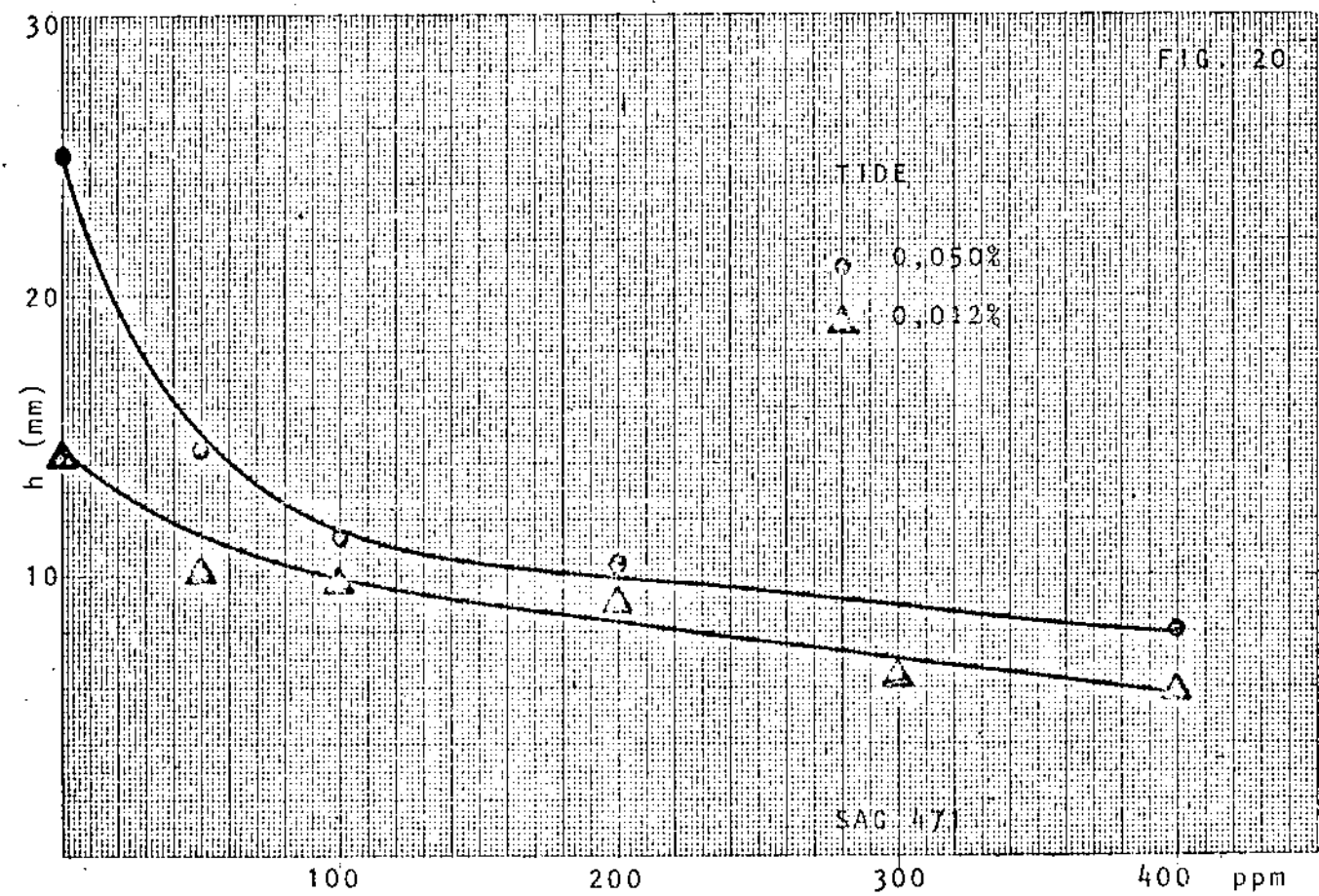
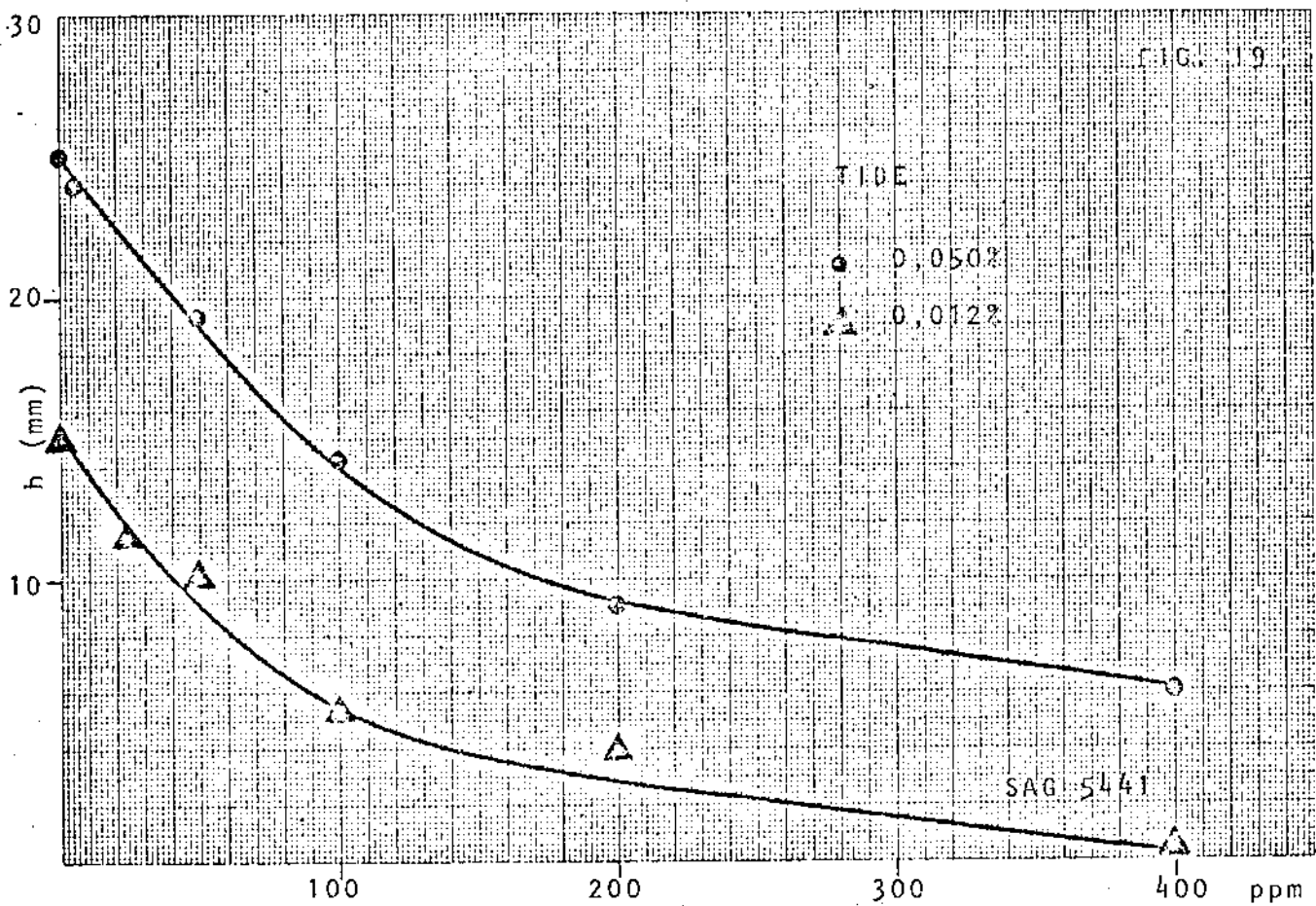












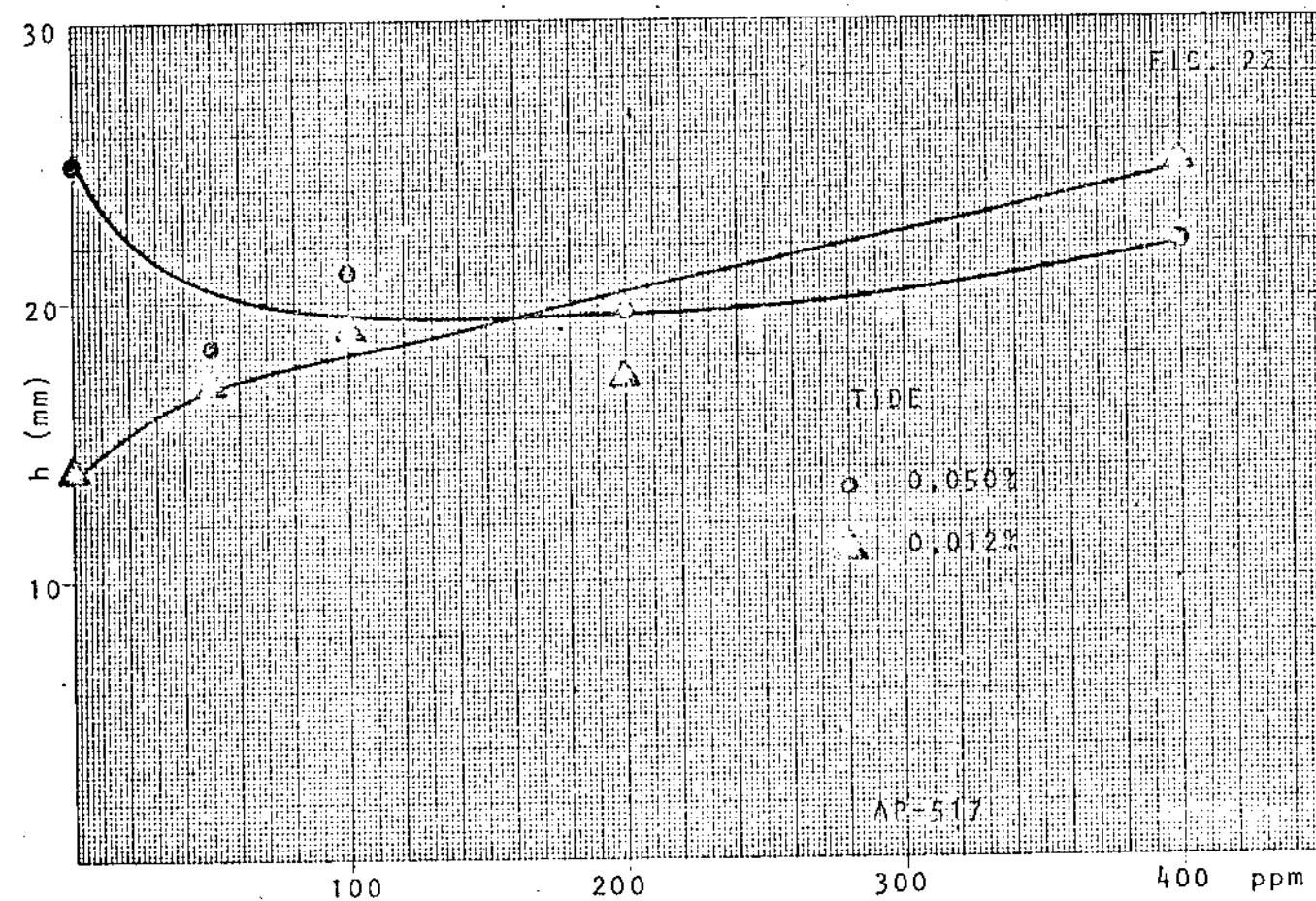
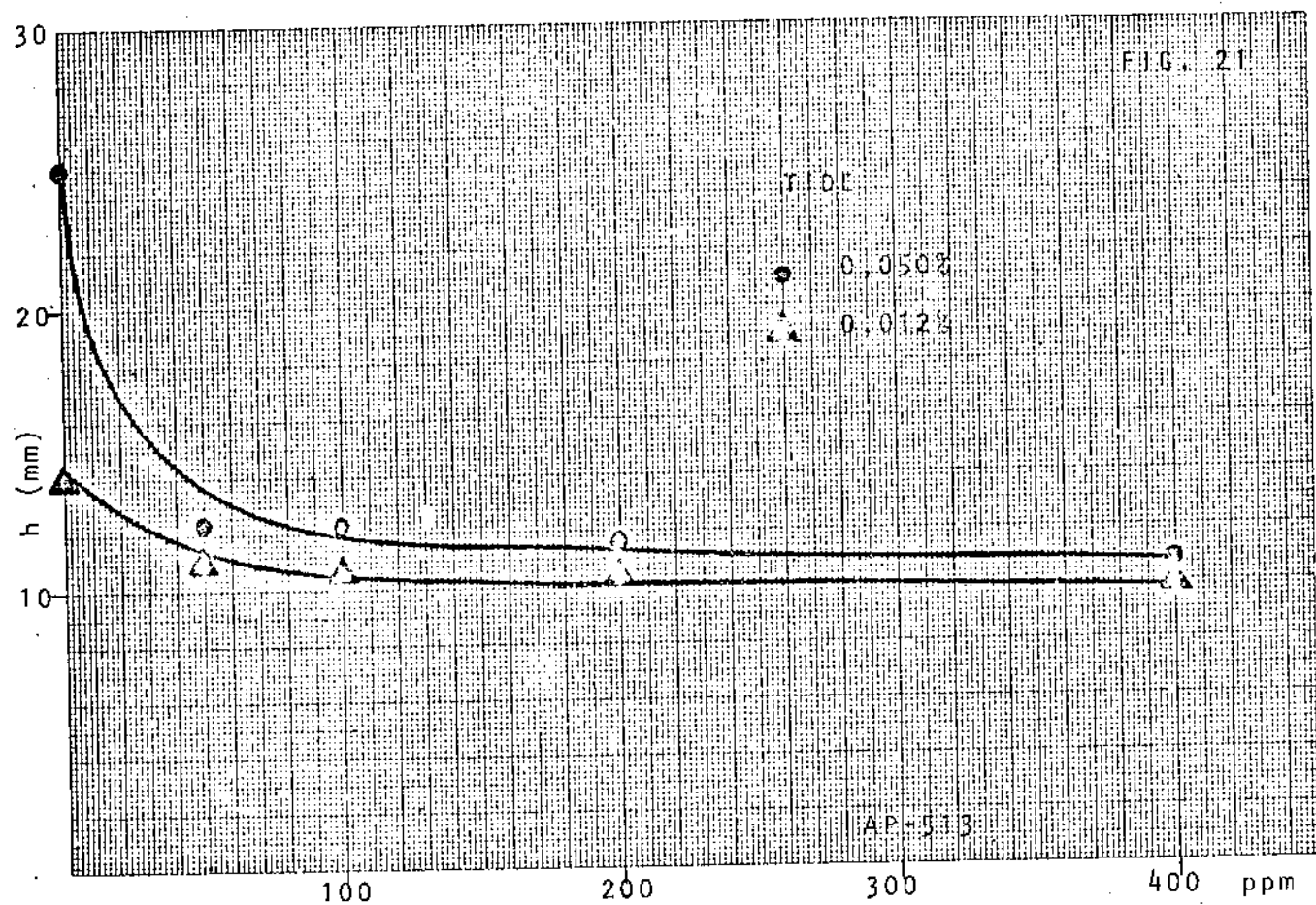


FIG. 23

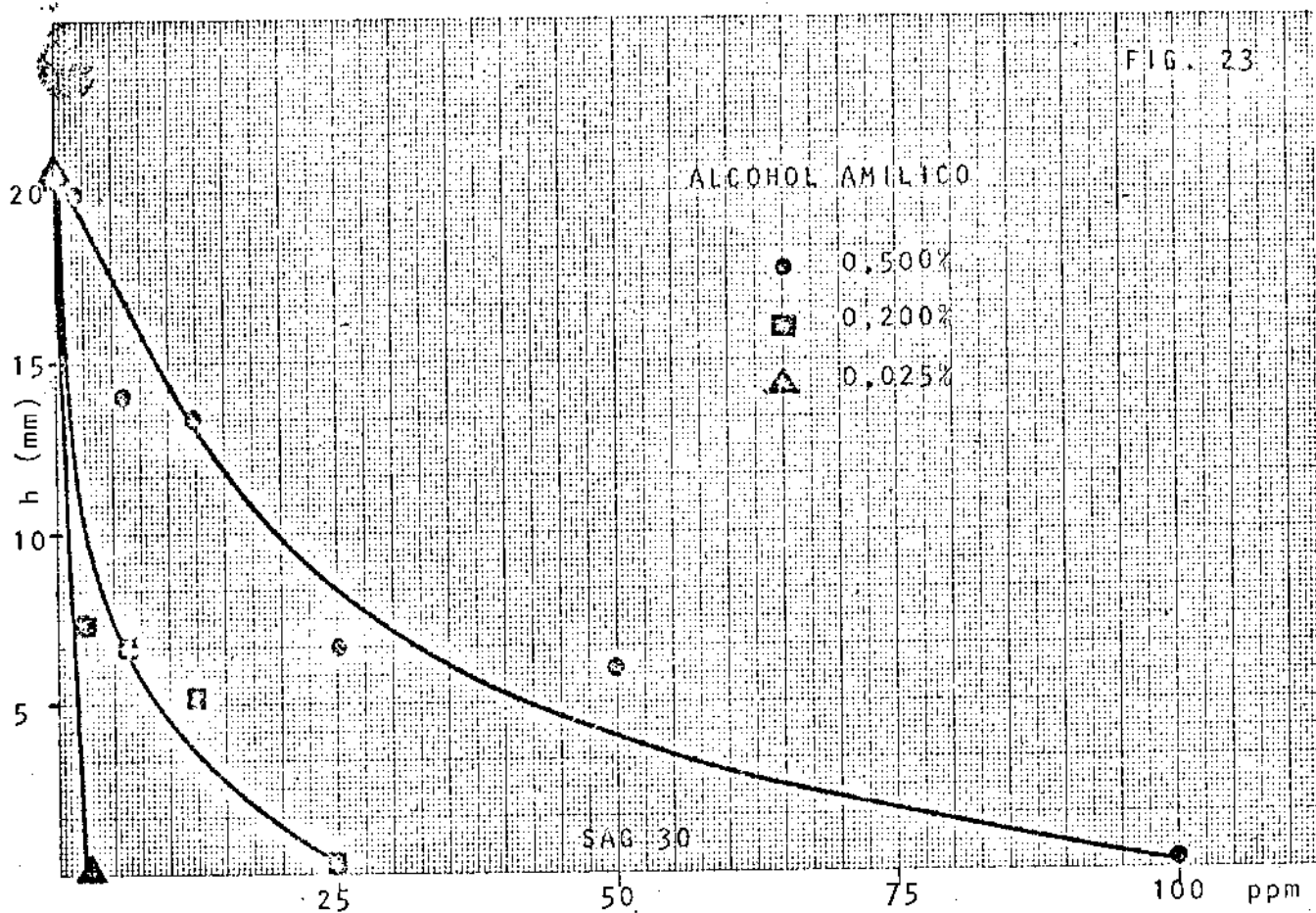


FIG. 24

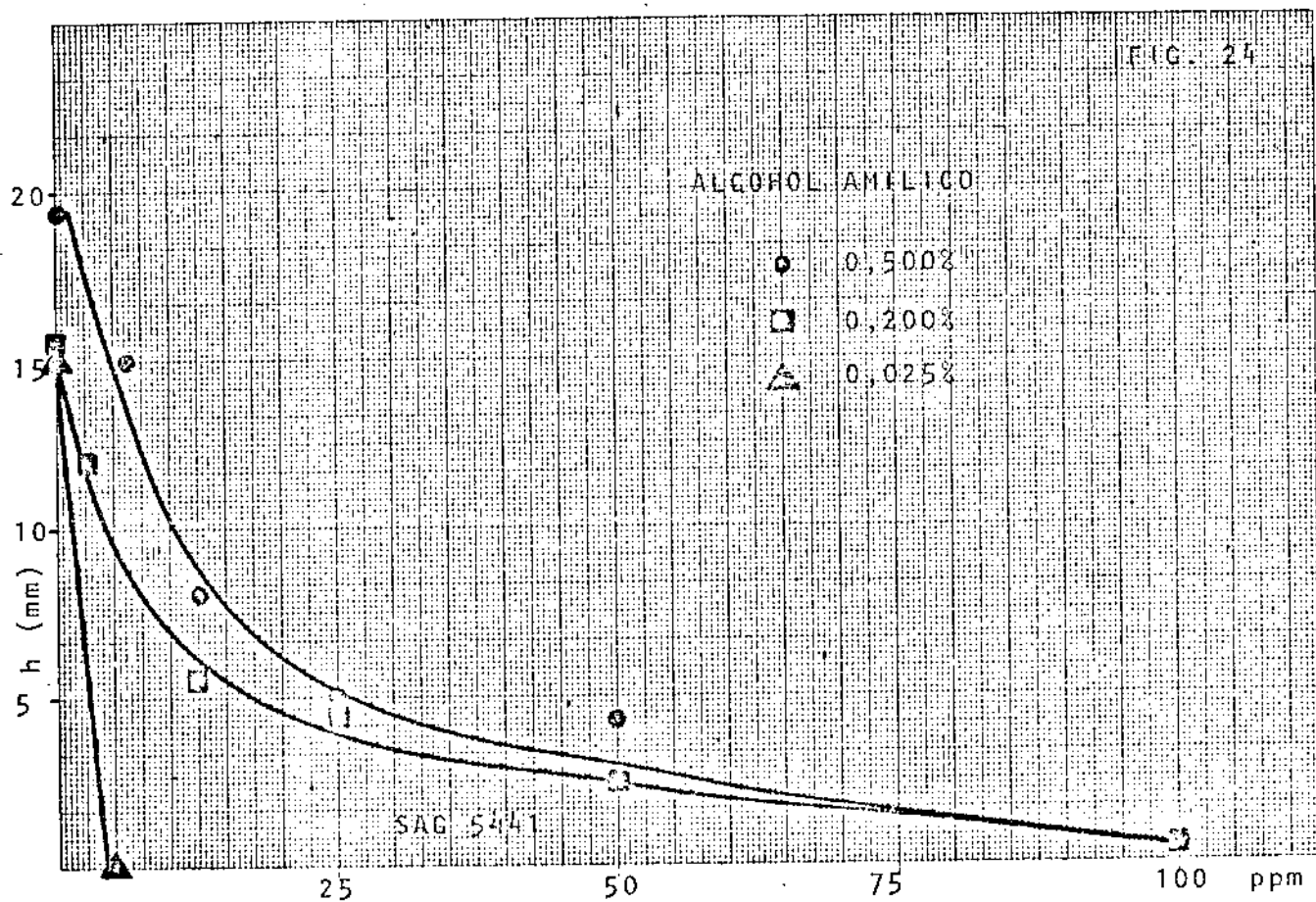


FIG. 25

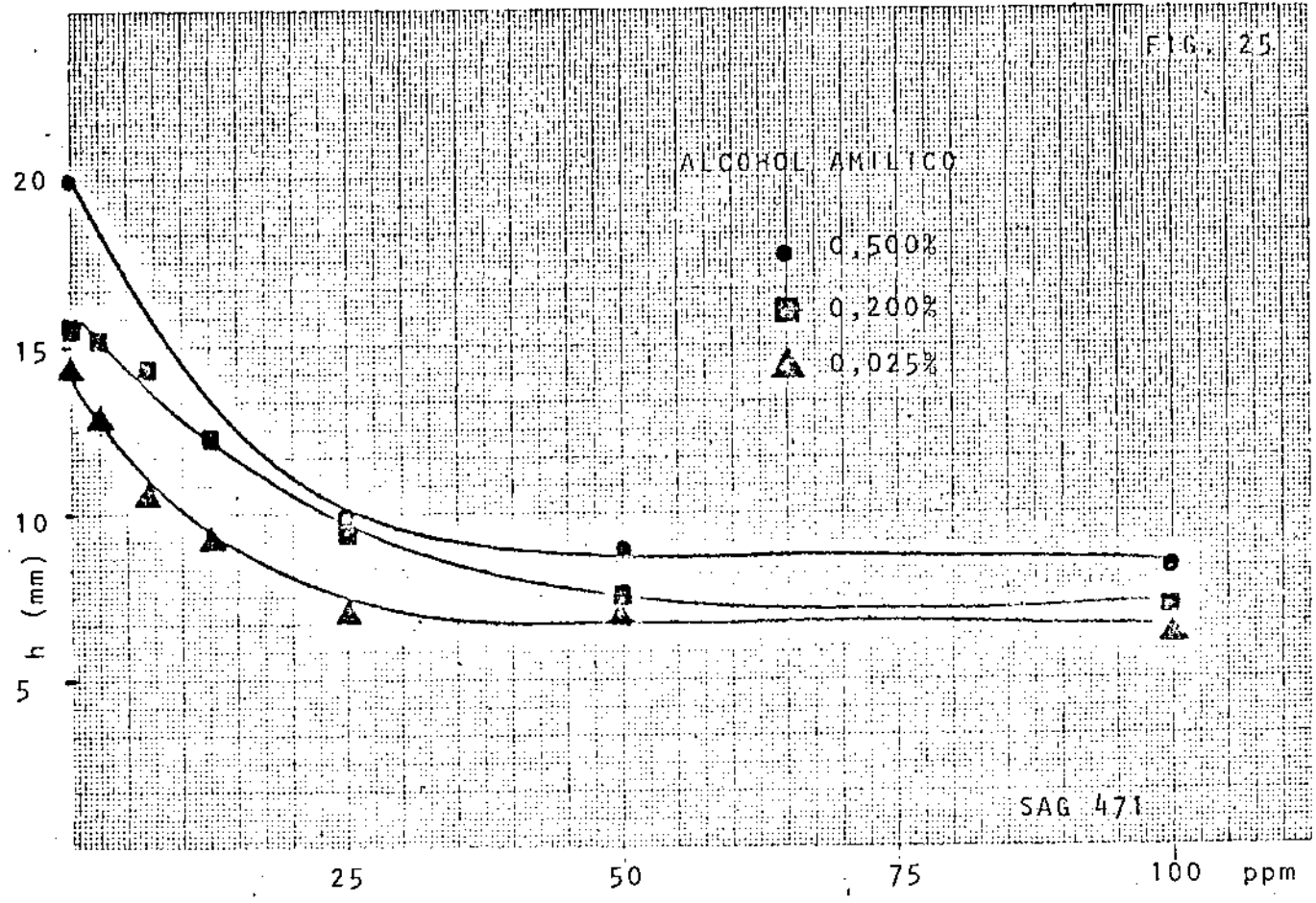


FIG. 26

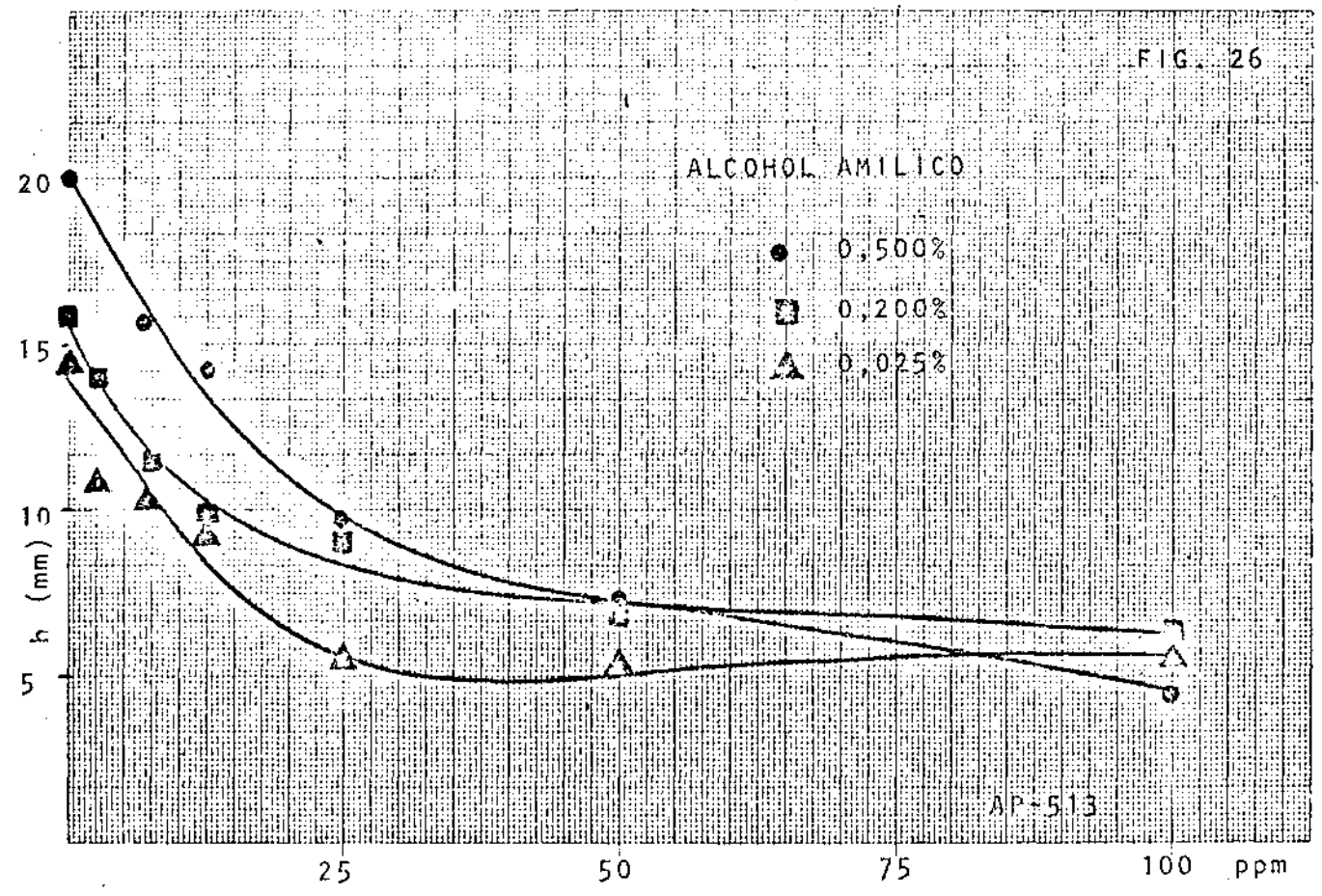


FIG. 27

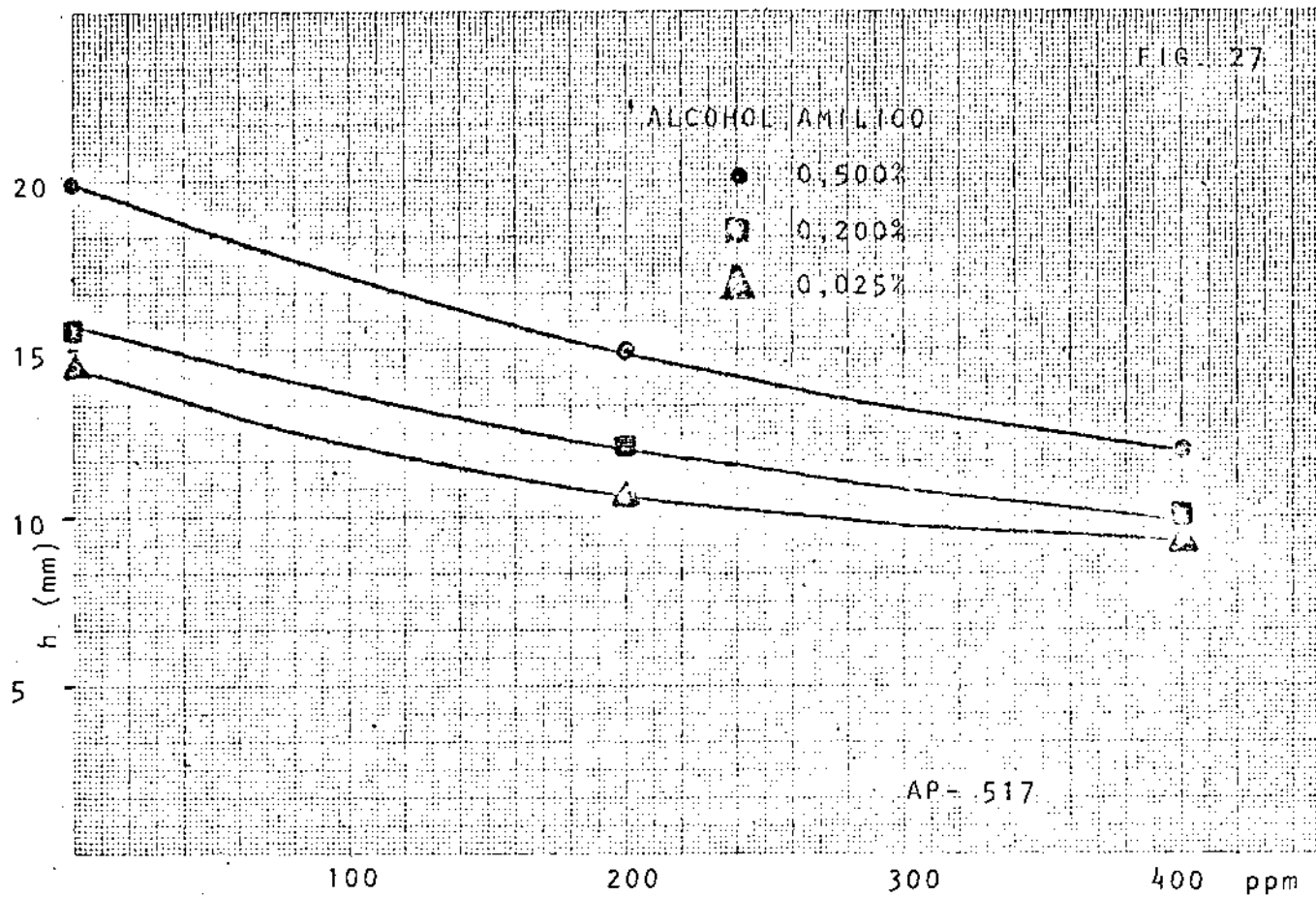
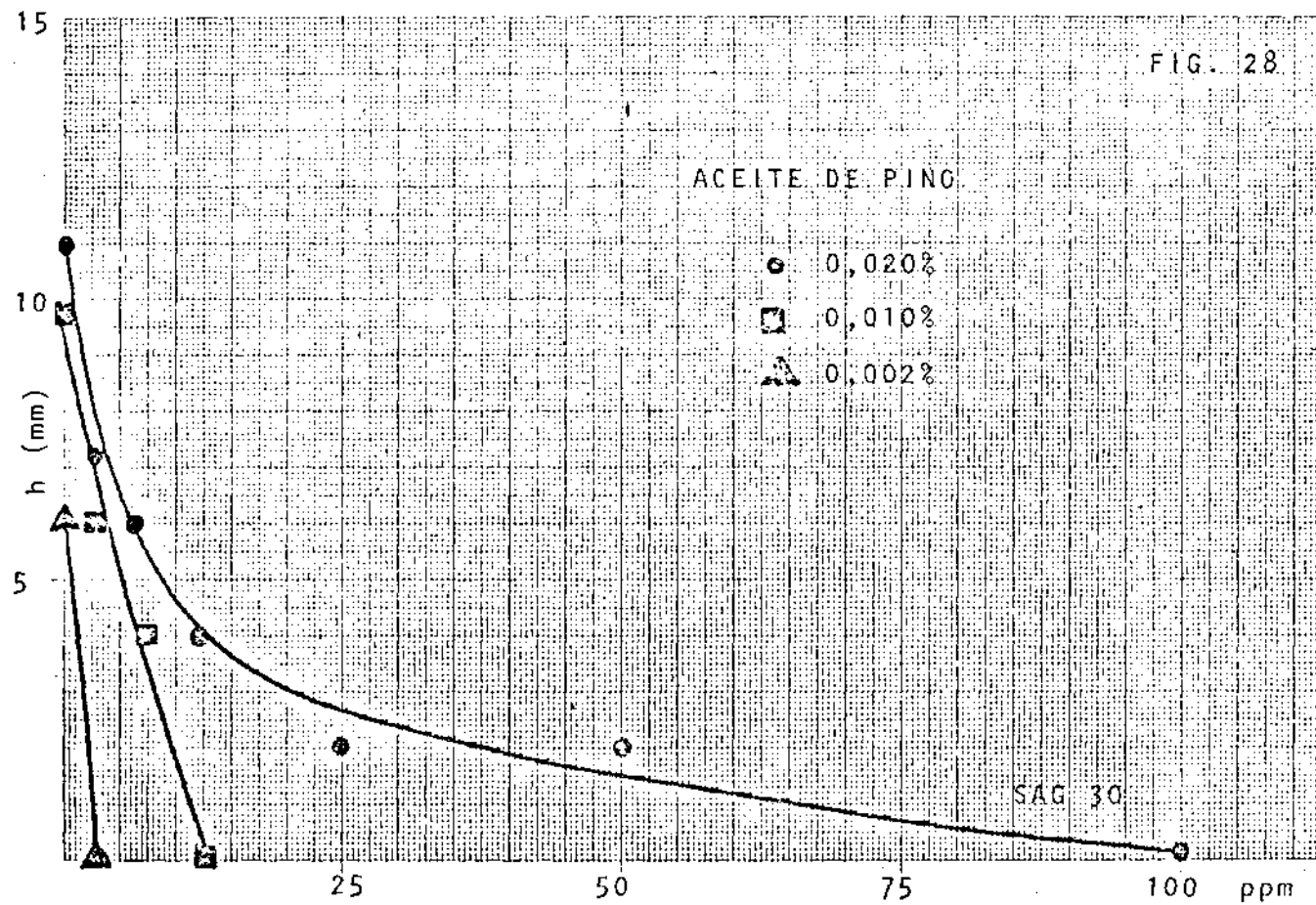
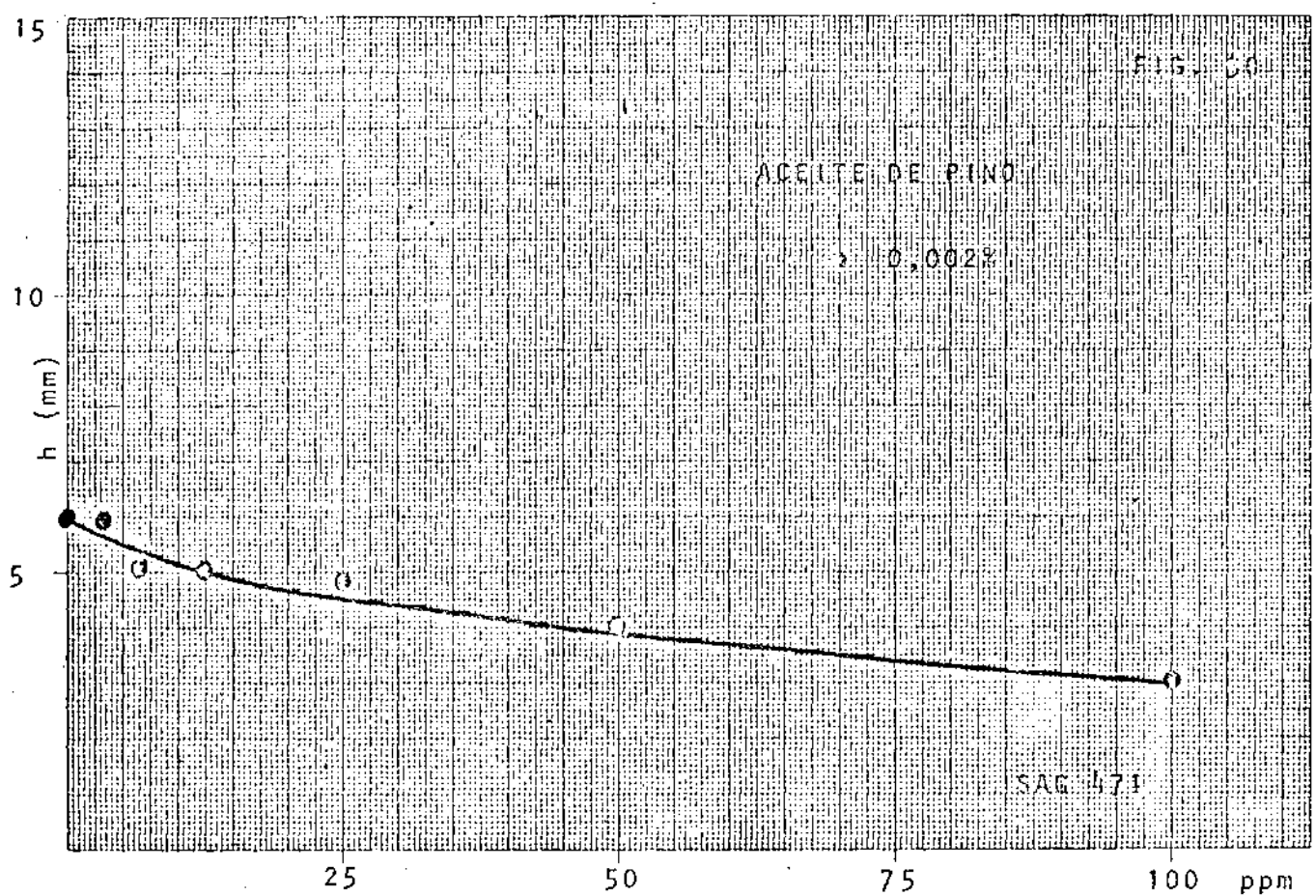
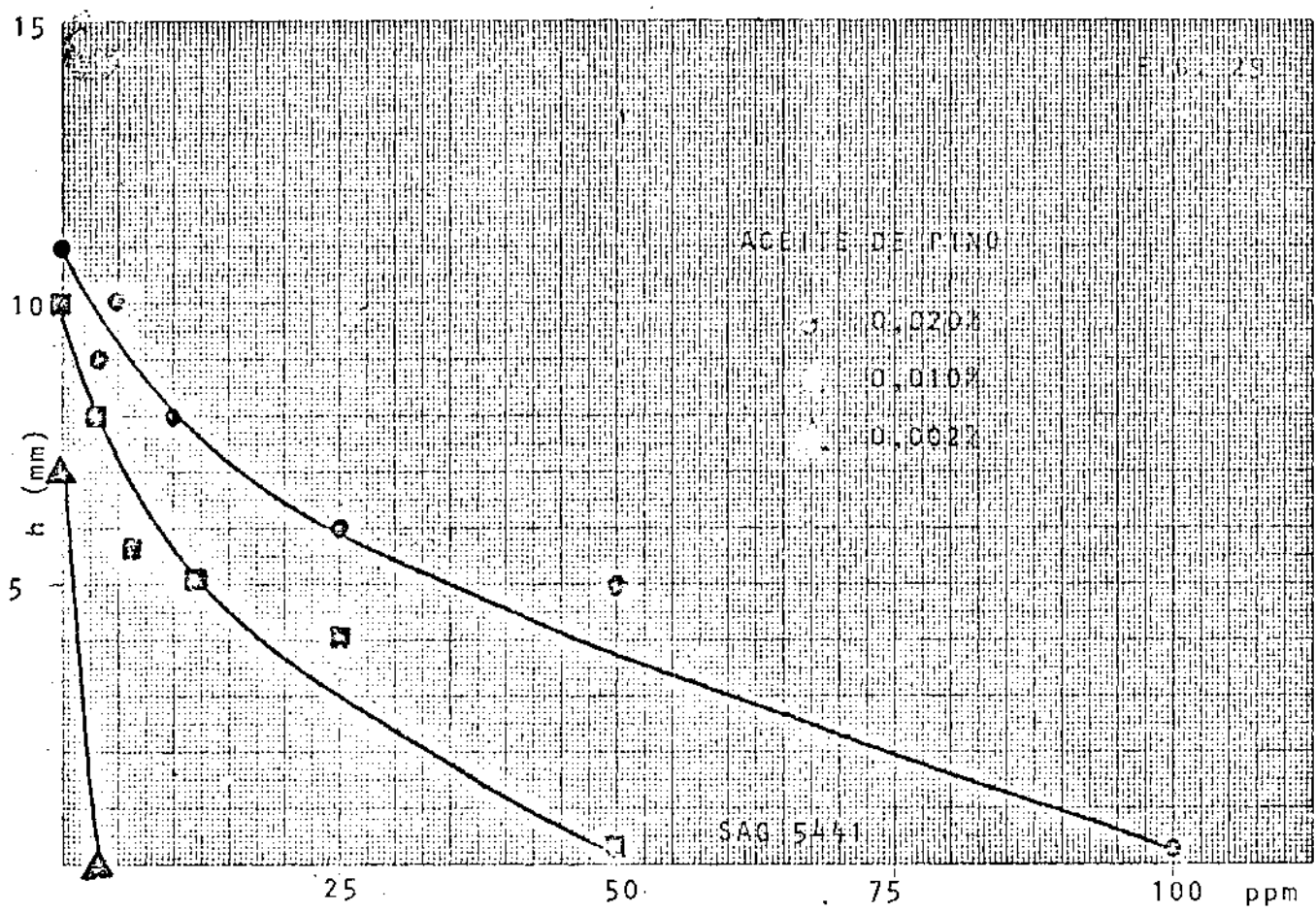
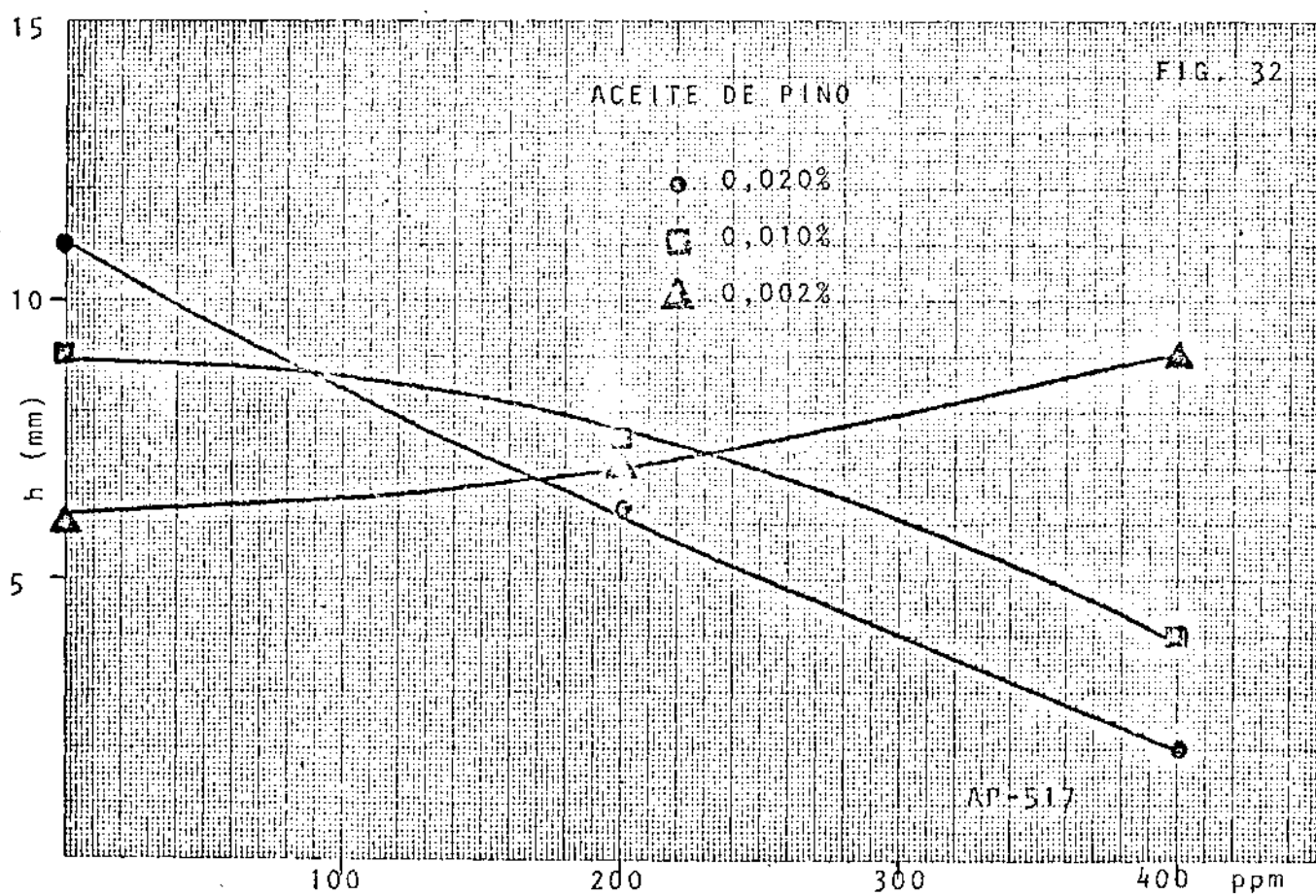
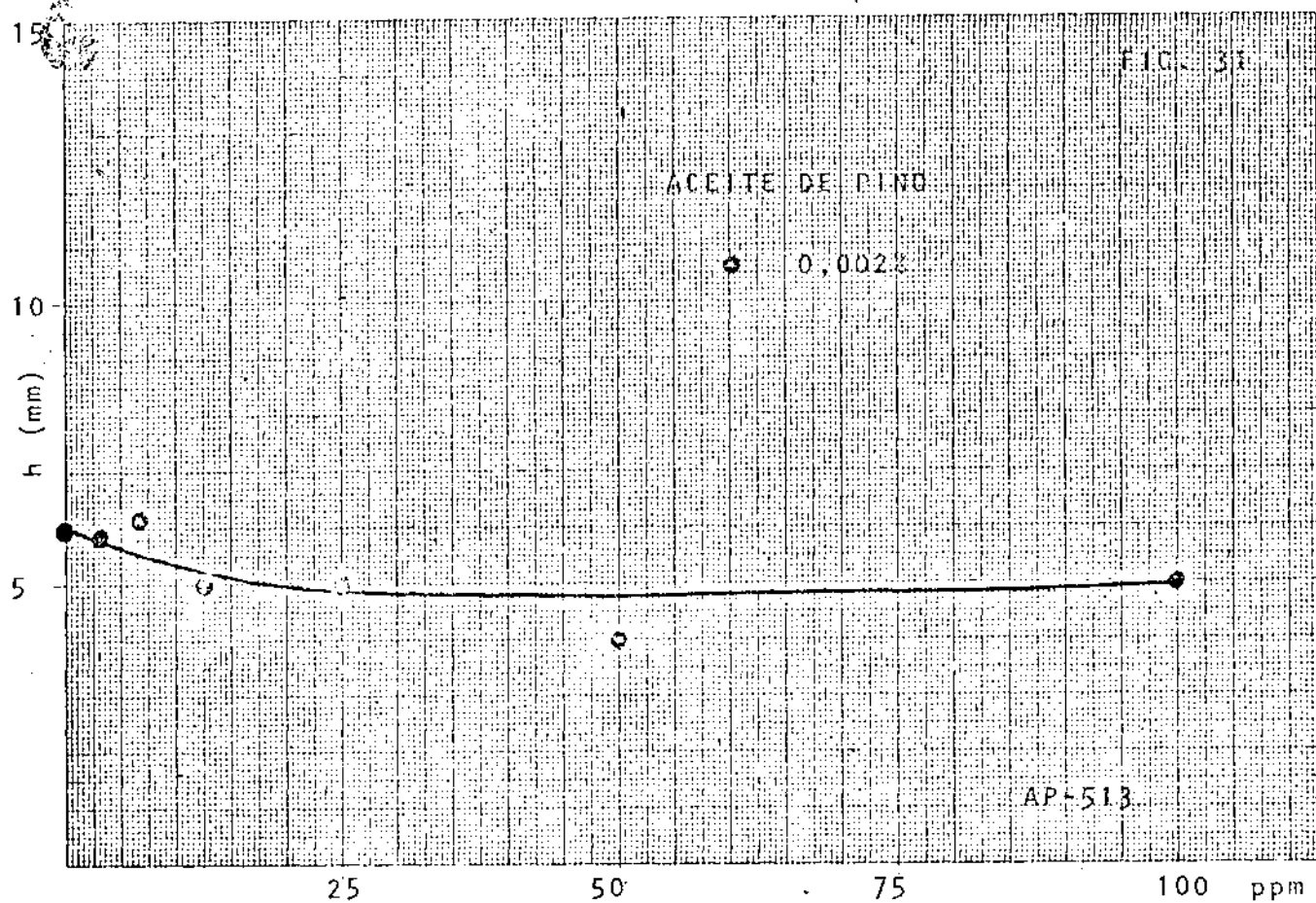
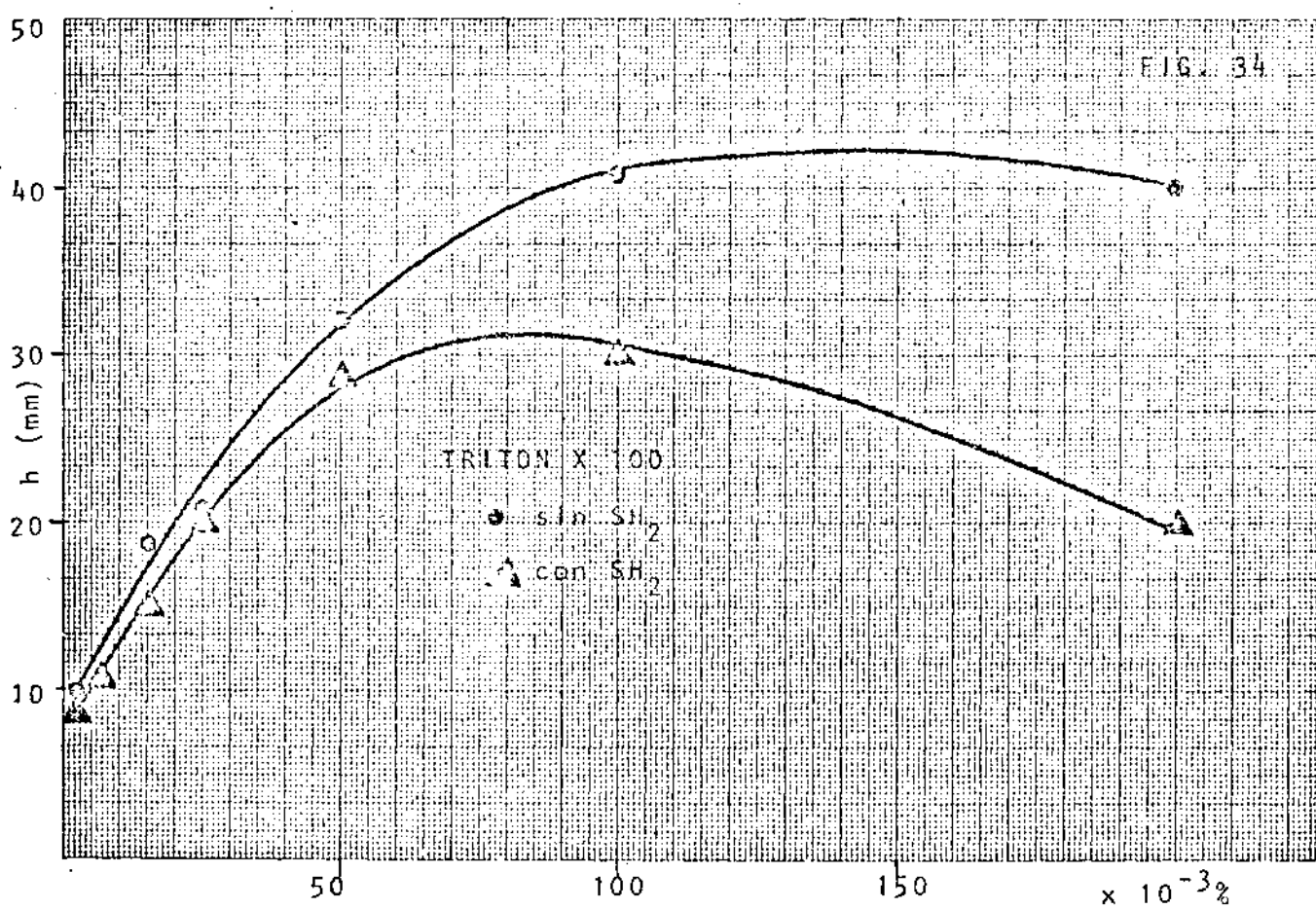
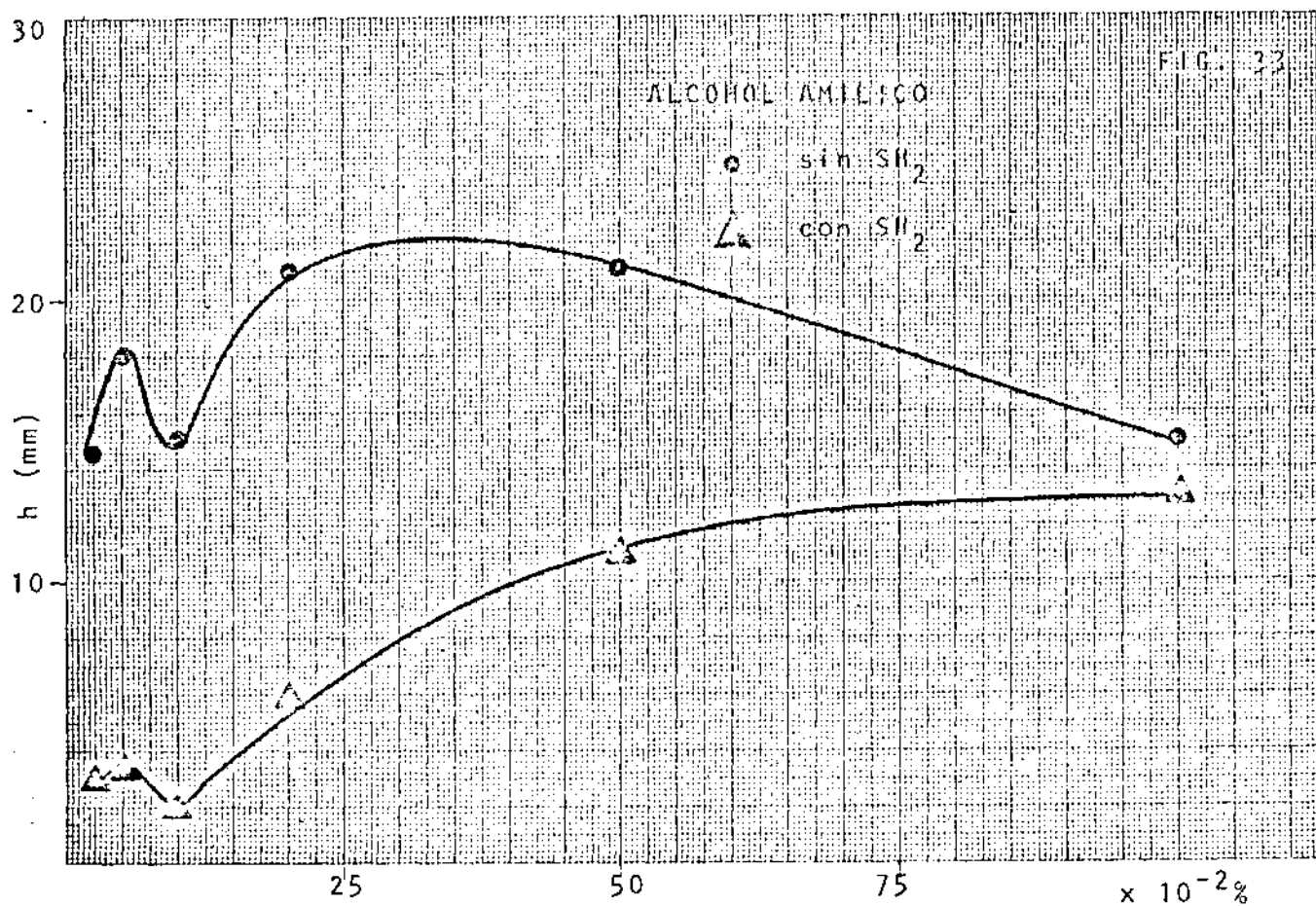


FIG. 28





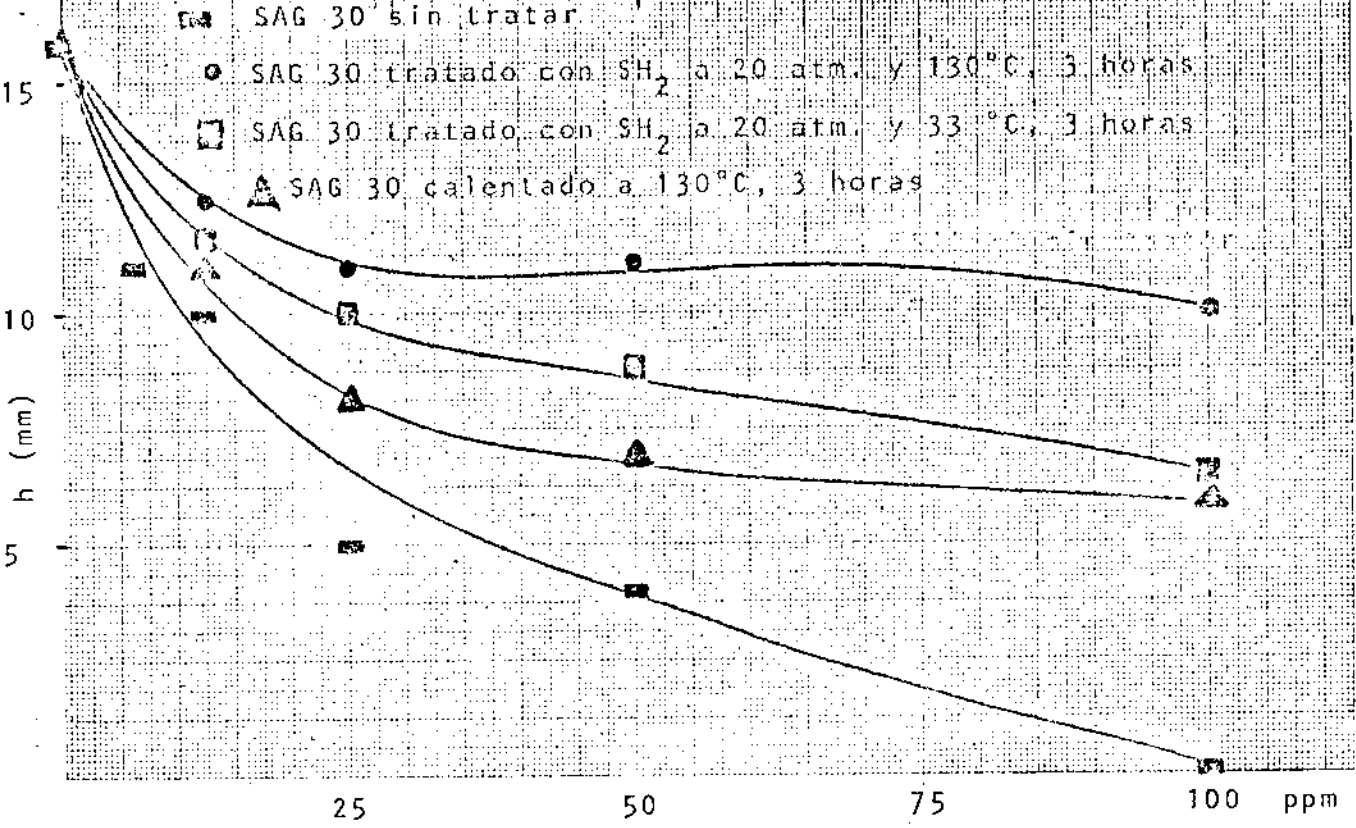




ALCOHOL AMILICO 0,5%

FIG. 35

- SAG 30 sin tratar
- SAG 30 tratado con SH_2 a 20 atm. y 130°C , 3 horas
- SAG 30 tratado con SH_2 a 20 atm. y 33°C , 3 horas
- △ SAG 30 calentado a 130°C , 3 horas



AEROSOL OT- 100 0,003%

FIG. 36

- SAG 30 tratado con HS_2 a 20 atm y 130°C , 3 horas
- SAG 30 tratado con SH_2 a 20 atm y 33°C , 3 horas
- △ SAG 30 calentado a 130°C , 3 horas
- SAG 30 sin tratar.

