

03.80.20

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

DIRECCION INVESTIGACION Y DESARROLLO

GERENCIA PROCESOS QUIMICOS

Departamento Química

OBTENCION Y PROPIEDADES DE CARBON ACTIVADO IMPREGNADO PARA
RETENCION DE H_2S EN AIRE

Autores: J.R. Collet y M.A. Molinari

octubre 1980

OBTENCION Y PROPIEDADES DE CARBON ACTIVADO IMPREGNADO PARA
RETENCION DE H₂S EN AIRE

J.R. Collet y M.A. Molinari

Se estudió el procedimiento de impregnación con NaOH de carbones activados de fabricación nacional y se determinaron sus propiedades de absorción (eficiencia, carga específica, capacidad) y otros parámetros de interés para el diseño de filtros de retención.

División Fisicoquímica

octubre 1980

<u>I N D I C E</u>	Página
INTRODUCCION	3
1. ENSAYO DE LAS CONDICIONES DE IMPREGNACION	3
1.1. Procedimiento de impregnación	3
1.2. Tiempo de impregnación	5
1.3. Concentración de NaOH	7
1.4. Temperatura de impregnación	9
2. PREPARACION DE CARBON IMPREGNADO	9
2.a. Preparación de la solución de NaOH al 2,5%	9
2.b. Agregado de solución al carbón	10
2.c. Drenaje del líquido	10
2.d. Secado del carbón	12
3. PROPIEDADES DEL CARBON IMPREGNADO	12
3.1. Densidad aparente	12
3.2. Humedad	12
3.3. Resistencia al flujo de gas	12
3.4. Eficiencia en función de alrgo de lecho	12
3.5. Eficiencia en función de caudal de gas	12
3.6. Eficiencia en función de carga específica	12
3.7. Capacidad de absorción (S)	21
3.8. Superficie específica	21
3.9. Calor de absorción	21
CONCLUSIONES	23

INTRODUCCION

En un trabajo anterior (1) se estudiaron diversos carbones activados a fin de ser usados para retener H_2S en aire, concluyéndose que algunas muestras cumplían los requerimientos, pero que no podía garantizarse la uniformidad de las distintas partidas provistas por los fabricantes. Por ello se propuso ensayar la impregnación de esos mismos materiales con la intención de nivelar su eficiencia en valores convenientes.

Teniendo en cuenta la composición de algunos productos importados (1) y considerando las correspondientes propiedades químicas así como factores de economía y facilidad de operación, se decidió iniciar las experiencias usando NaOH como substancia impregnante.

Una vez determinadas las mejores condiciones experimentales del tratamiento, se preparó una partida de carbón impregnado, al cual se le determinó sus propiedades fundamentales. Con esos datos se diseñó un filtro de retención de H_2S para el sistema de extracción de aire de la cabina del L.E.C.S.

1. ENSAYO DE LAS CONDICIONES DE IMPREGNACION

Se estudió la influencia de detalles del procedimiento, tiempo y temperatura de impregnación y concentración de la solución de NaOH, en la calidad del material obtenido, indicada principalmente por su eficiencia de retención y carga específica (ϵ y C_e , ver (1) p.5).

1.1. Procedimiento de impregnación

Los pasos necesarios para impregnar el carbón activado con NaOH fueron adoptados teniendo en cuenta su aplicación en una escala mayor que la de laboratorio y hasta un nivel semi-industrial. Se optó por lo tanto por poner en contacto el carbón con solución de NaOH, filtrar y secar, como sigue:

- a) Preparación de los materiales
 - a.1.) Pesada y carga
 - a.2.) Preparación de la solución de NaOH
- b) Agregado de la solución de NaOH al carbón y mezclado.
- c) Mantener en contacto el tiempo indicado con agitación esporádica.
- d) Decantar parte de la solución remanente. Trasvasar a un filtro de placa perforada para separar el resto de la solución.
- e) Secar primeramente por pasaje de aire en el filtro durante algunos minutos y finalmente, en capas de poco espesor, en estufa (80-100°C) o al aire.

Las únicas alternativas ensayadas fueron el secado y un lavado con agua en el filtro.

Respecto del secado se encontró que en estufa, con circulación natural de aire, se obtenía un material con baja proporción de humedad en aproximadamente 5 horas. En este caso, sin embargo era necesario dejar en contacto con aire húmedo al menos 24 horas para restituir la humedad normal, lo cual asegura mayor eficiencia (ver (1) pág. 23).

El secado al aire, en ambientes con 50-80% de humedad, con circulación natural del aire, y en capas de 2-3 cm de espesor, demora de 72 a 120 horas, observándose un material no adherente después de 24-48 horas. El tiempo se reduce con ventilación forzada de aire.

El material obtenido por ambos métodos es uniforme, de aspecto opaco, no deliquescente, y contiene ~ 25-50% de agua.

El lavado con agua se ensayó con la idea de evitar NaOH libre sobre la superficie del carbón y según una técnica aconsejada en algunos casos. Se incluyó después del filtrado, haciéndolo 7 veces con una cantidad igual al peso de carbón, siguiendo el resto de la técnica sin variantes. Comparando con una muestra sin lavado se observa una disminución de eficiencia, aunque sin alcanzar valores inaceptables.

	C_e %	ϵ %
sin lavar	8,1	100
lavado con agua	5,8	87

1.2. Tiempo de impregnación

Se obtuvo la proporción de NaOH absorbido por el carbón en función del tiempo de contacto, siguiendo la concentración de una solución de NaOH en contacto con el material, a fin de determinar el tiempo de impregnación que permitiese alcanzar el más alto contenido de reactivo en el carbón.

Para ello se puso en contacto en un vaso de precipitado, con agitación periódica, 100 g de carbón con 300 ml de solución de NaOH 2,6% (p/v) y se fue extrayendo 1 ml de muestra que se tituló con solución normalizada de HCl 0,1 N. Los resultados se muestran en la Tabla I y se representan en la Fig. 1.

Tabla 1

Tiempo hs	Conc. solución NaOH, % (p/v)	$\frac{\text{g NaOH absorbido}}{100 \text{ g material}}$
0	2,6	0
2	2,3	0,9
12	2,0	1,8
24	1,96	1,9
48	1,9	2,1

Se observa que después de aproximadamente 20 horas la cantidad de NaOH absorbido aumenta lentamente, pudiéndose adoptar

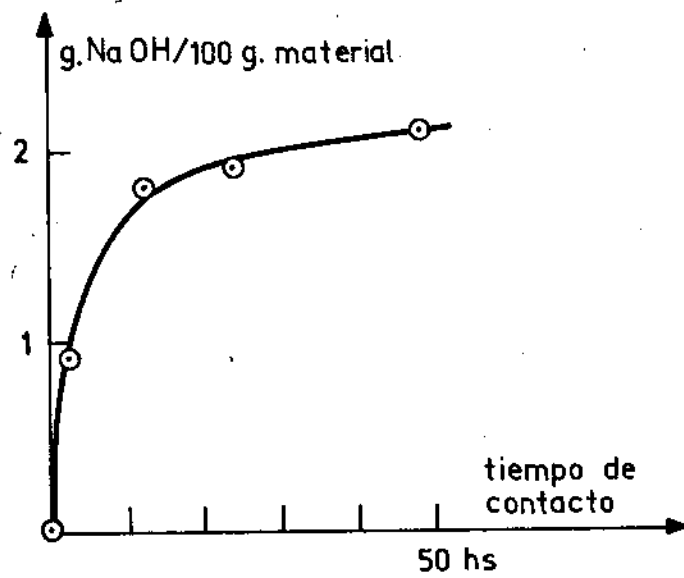


Fig. 1

Proporción de NaOH absorbido en
función del tiempo de contacto

un tiempo de contacto de 20-30 horas como correspondiente a una concentración cercana al equilibrio.

1.3. Concentración de NaOH

Adoptada la técnica indicada en 1.1. (sin lavado) y un tiempo de contacto de 24 horas, según lo dicho en 1.2., se estudió la influencia de la concentración de la solución de NaOH y por lo tanto del contenido de NaOH del material resultante.

Se obtuvieron en el laboratorio materiales preparados con soluciones entre 0,1 y 10% de NaOH y se determinó la eficiencia de retención de H_2S ($\epsilon\%$) en condiciones semejantes de carga (C_e) y demás parámetros según el procedimiento ya descrito (ver (1) pág. 5-8). Los resultados se muestran en la Tabla II, donde se incluyen datos comparativos del mismo carbón sin impregnar (Cecar C_6) y de otro, igualmente sin impregnar, de alta eficiencia (Cecar C_1).

Se puede observar que todos los carbones impregnados tienen mayor eficiencia (aún para mayor carga específica C_e) que el carbón original sin tratar. Debe notarse que las mayores eficiencias observadas corresponden también a valores mayores de C_e , es decir a condiciones de mayor exigencia.

Las diferencias indicadas serían en realidad aún mayores a carga constante. El producto obtenido con más de 1% de solución de NaOH tiene eficacia igual o superior a un carbón activado de buena calidad.

Para el material C_6 -10 se llega a observar ya una reacción con H_2S muy enérgica, con mucho desprendimiento de calor y por lo tanto no es conveniente llegar a usar solución de NaOH al 10%. Se ve igualmente que pequeñas variaciones en la concentración de la solución de NaOH (por ejemplo de 2 a 2,5%) sólo producen diferencias de poca importancia en la eficiencia, lo que simplifica detalles del proceso de impregnación.

Como conclusión, se adoptó como valor más conveniente 2,5%.

Tabla II

Influencia de la concentración de NaOH

MUESTRA	CONC. SOL. NaOH %	(A)	(B)	$\frac{(A)}{(B)} \cdot 100$	$C_e \%$	$\epsilon \%$
		$H_2S \cdot t$ g	Carbón g			
C_6-10	10	1,47	18,29	8,0	8,0	100 *
$C_6-2,5$	2,5	1,49	18,38	8,1	7,6	94
C_6-2	2	1,47	20,08	7,3	6,9	94
C_6-1	1	1,49	22,33	6,7	6,0	91
$C_6-0,1$	0,1	1,50	30,2	4,95	2,8	57
C_6	---	1,49	27,66	5,39	2,17	40
C_1	---	1,49	19,09	7,8	7,1	91

Lecho: largo: 20 cm

diámetro: 2cm

(*) Se observa alta temperatura y liberación de vapor

1.4. Temperatura de impregnación

Con la técnica descripta en 1.1., solución de NaOH 2,5% y tiempos de impregnación de 30 horas, se hicieron experiencias a temperatura ambiente y a 80°C obteniéndose los siguientes resultados:

T. impreg.	C _e %	ε %
25 °C	8,1	94
80 °C	8,5	97

Durante el tratamiento en caliente se observaron abundantes burbujas que se desprendían del carbón, indicando mayor penetración de la solución en los poros del sólido.

La mayor eficiencia coincidió también con un mayor desprendimiento de calor al retener H₂S. Se obtiene por lo tanto un resultado similar al que se llega con soluciones más concentradas de NaOH a temperatura ambiente. En cada caso deben balancearse factores económicos y de operación para decidir qué procedimiento es más conveniente.

Para nuestra escala de trabajo se creyó más favorable operar a 25°C.

2. PREPARACION DE CARBON IMPREGNADO

Según los ensayos antes descriptos se adoptó la siguiente técnica y equipos para la obtención de aproximadamente 200 Kg de material:

a) Preparación de la solución de NaOH al 2,5%:

Se usó un tanque cilíndrico de polietileno de 120 l de capacidad (45 cm de diámetro y 75 cm de altura) provisto de un

agitador a hélice con motor eléctrico y una válvula esférica de PVC en su fondo. Se lo dispuso a aproximadamente 70 cm del suelo para realizar los trasvases por gravedad.

En una operación típica se cargaron 60 l de agua y se agregó el NaOH en porciones menores de 500 g por vez, agitando hasta disolución.

Se verificó la concentración por titulación.

b) Agregado de solución al carbón:

Se dispuso 20 Kg carbón Cecar (C_6) de grano irregular de 2-4 mm, en un tanque de fibrocemento cubierto interiormente con pintura epoxi, de 120 l de capacidad (diámetro 54 cm, altura 52 cm) y se descargó sobre el mismo 60 l de solución de NaOH al 2,5%, trasvasando por gravedad a través de la válvula y con una manguera, desde el tanque correspondiente.

El mezclado y agitación se hizo con un agitador en forma de disco con agujeros y con un mango perpendicular.

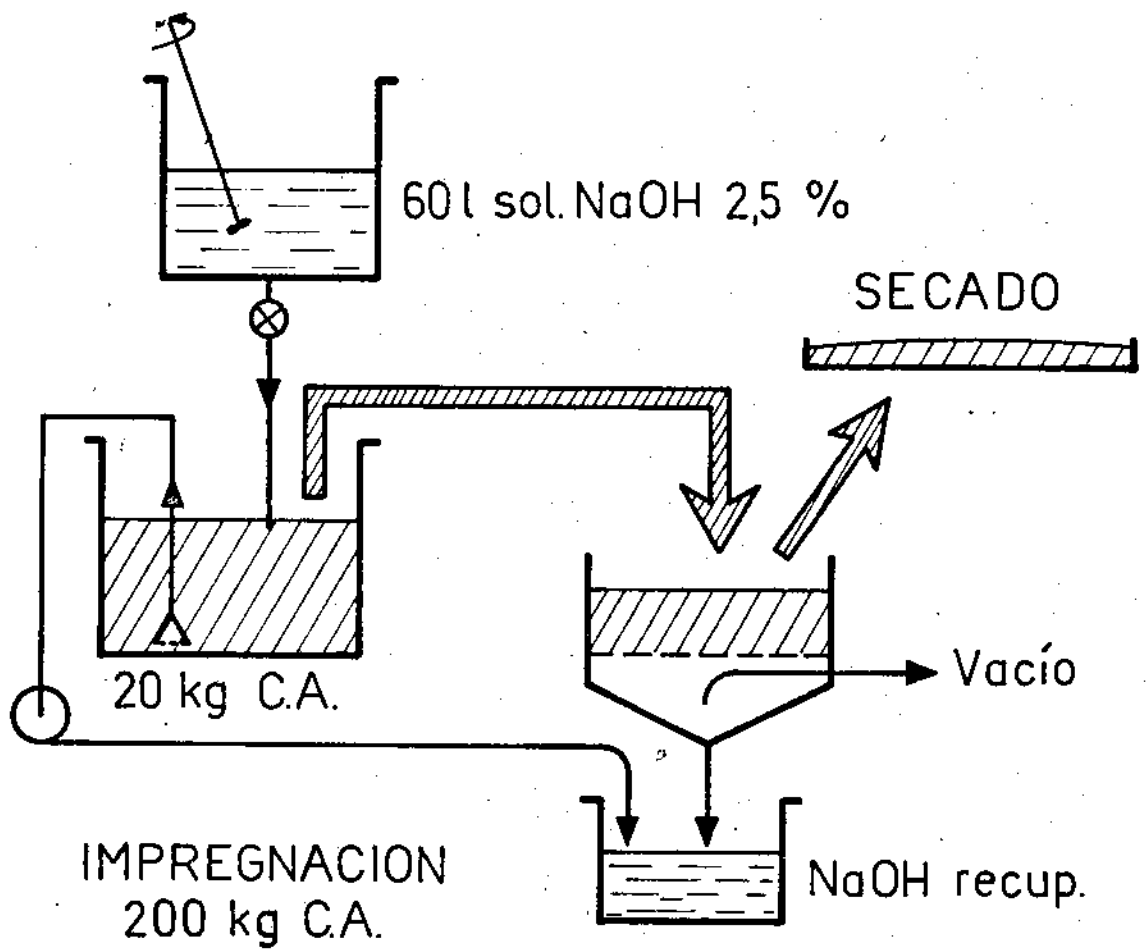
La relación de masa de solución/ masa carbón se fijó en 3:1 y en un ensayo en menor escala se midió el volumen resultante de la mezcla, a fin de determinar la masa de carbón que se podía tratar en cada operación, de acuerdo a la capacidad del tanque.

Se mantuvo en contacto 24-30 horas, con agitación ocasional

c) Drenaje del líquido:

Se introdujo en la mezcla el extremo de una manguera conectada a una bomba centrífuga. En dicho extremo estaba provista de un filtro, construido con un embudo cerrado en su boca con tela de plástico tipo mosquitero, adecuada para no dejar pasar las partículas de carbón.

El líquido drenado se recibió en recipientes donde se dejó sedimentar. Posteriormente se filtró y se usó para preparar nueva solución al 2,5%, según el resultado de la titulación de una muestra, luego de completar a 60 l.



d) Secado del carbón:

El sólido húmedo se pasó con una pala de mano a un filtro de nucha de 60 cm de diámetro y se completó el escurrido de líquido con vacío.

Finalmente se colocó en bandejas de acero inoxidable de aproximadamente 1 m^2 de superficie, en capas de 4-6 cm de espesor y se dejó secar al aire, durante 7 a 10 días.

3. PROPIEDADES DEL CARBON IMPREGNADO

Las técnicas usadas se describieron en el informe anterior (1).

3.1. Densidad aparente

0,35 g/cm³

3.2. Humedad

25-50% de agua

Los menores valores corresponden a carbón secado en estufa y rehumedecido luego en equilibrio con la humedad atmosférica. El material con 50% de agua tiene aspecto seco y opaco.

3.3. Resistencia al flujo de gas

Ver Tabla III y Fig. 2

3.4. Eficiencia en función de largo de lecho

Ver Tabla IV y Fig. 3

3.5. Eficiencia en función de caudal de gas

Ver Tabla V y Fig. 4

3.6. Eficiencia en función de carga específica

Ver Tabla VI y Fig. 5

Tabla III

Resistencia al flujo de gas

Escala Rotámetro	1	2	3	4	5	6
2	3,45	18,3	3,50	1,0	2,50	6
3	4,4	23,4	5,2	1,4	3,80	9,1
4	5,64	30,0	7,9	2,0	5,90	14,1
5	6,7	35,6	10,15	2,55	7,60	18,2
6	7,95	42,2	13,0	3,05	9,95	23,8
7	9,0	47,8	14,9	3,55	13,35	27,1
8	10,05	53,3	17,45	4,1	13,35	31,9
9	11,0	58,4	19,90	4,65	15,25	36,5
10	12,0	63,7	23	5,15	17,85	42,7
11	12,8	67,9	25,8	5,80	20,00	47,8
12	13,75	72,9	29,4	7,50	21,90	52,4

1 = caudal (litro/min.)

2 = velocidad lineal (cm/seg)

3 = Δh_i : Presión leída en cm de agua con absorbedor completo incluyendo carbón

4 = Δh_o : Presión leída en cm de agua para el tubo, con filtros de lana de vidrio, sin carbón

5 = $\Delta h = \Delta h_i - \Delta h_o$

6 = Caída de presión por unidad de longitud de lecho (Pa/cm)

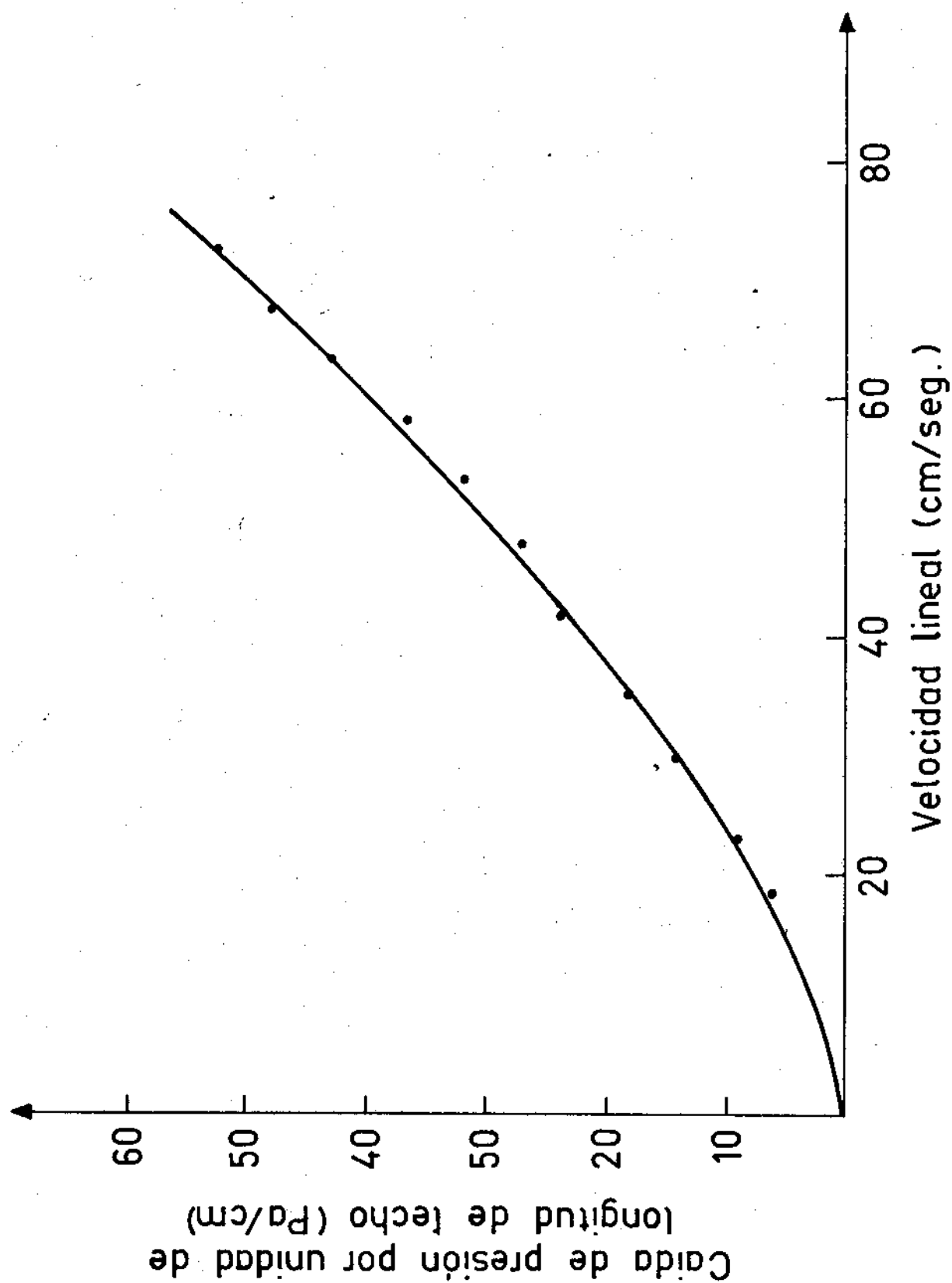


Fig. 2

Tabla IV

l cm	C _e %	ε %
7	10,2	38,1
10	10,6	52,7
15	10	80,6
20	8,6	89,7
24	7,5	93,2
30	6,4	99,8

Eficiencia en función del largo de lecho

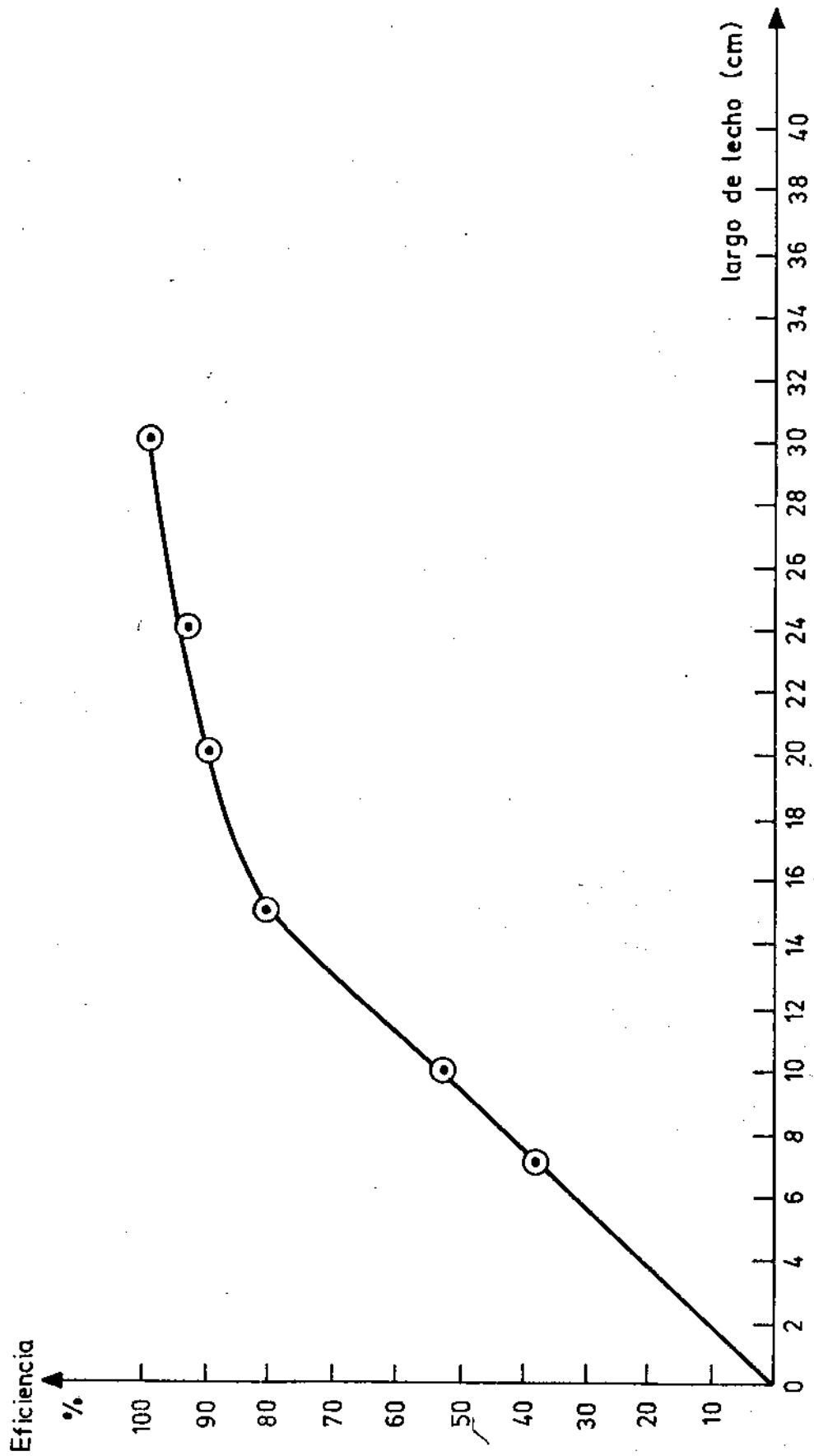


Fig. 3

Tabla V

<u>l = 15 cm</u>		
Caudal l/min	C _e %	ε %
3	10	80,6
6	8,5	67,8
9	7,6	60,8
<u>l = 30 cm</u>		
3	6,4	99,8
6	6,1	94,4
9	5,9	91,6

Eficiencia en función del caudal

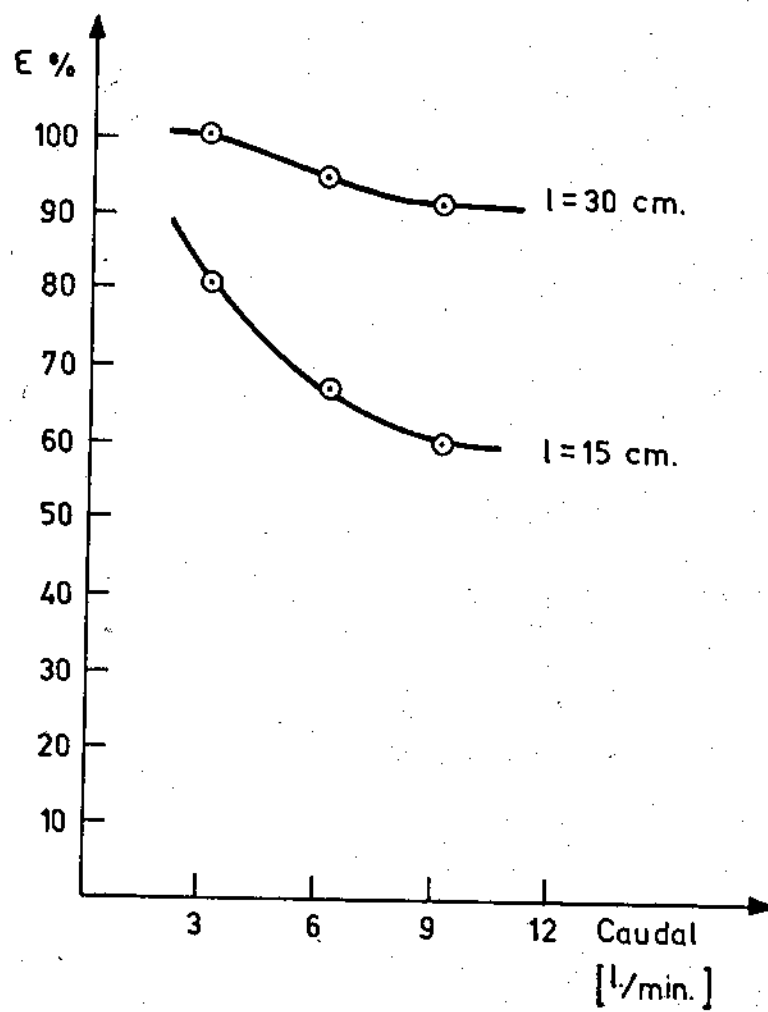


Fig. 4

Tabla VI

Caudal : 3 l/min

Diámetro: 2 cm

g H ₂ S	g carbón	C _e %	ε %
1,09	7,92	9,1	66,3
1,48	7,36	10,6	52,7
1,88	7,91	11,0	46,4
0,51	7,80	5,8	89,1
0,26	7,87	3,3	99,0
0,21	7,91	2,6	100
0,67	11,91	5,5	98
0,31	11,77	2,6	100
1,47	11,80	10	80

Eficiencia en función de la carga específica

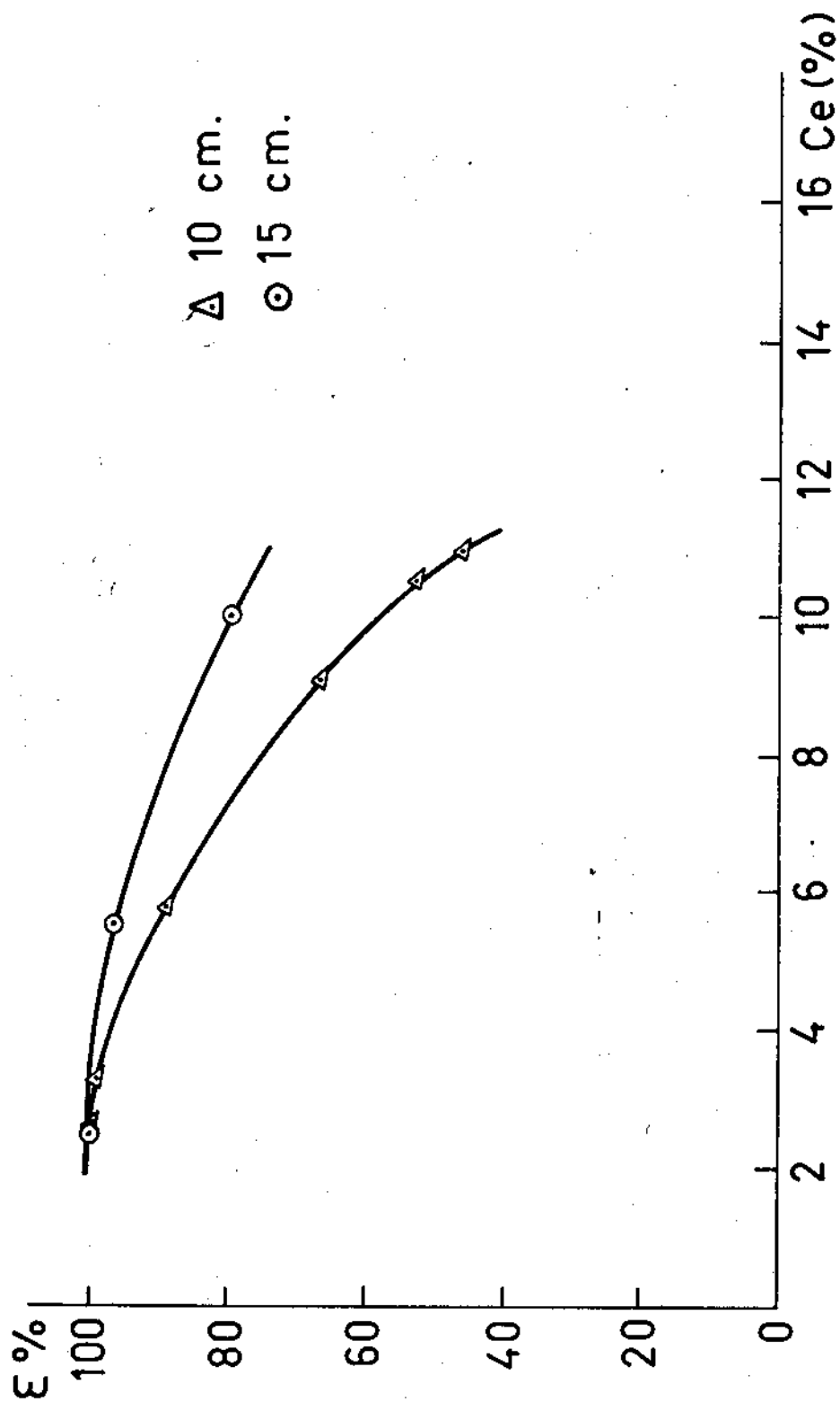


Fig. 5

3.7. Capacidad de absorción (S):

Carbón original : 6,6 - 6,7% (g H_2S /100 g C)

Carbón impregnado: 6,8% (")

Se observó un escaso aumento de la capacidad de saturación, a pesar del marcado incremento de la eficiencia. Es posible que el tratamiento de impregnación, no aumente el número de centros activos, sino sólo su fuerza de retención de H_2S . Esto parece coincidir con los datos de superficie específica.

3.8. Superficie específica (*):

Carbón original : 675 m²/g (+ 34)

Carbón impregnado: 442 m²/g (+ 22)

Se observa una disminución de más del 30% de la superficie específica. Esto podría explicar porqué no se encontró un aumento de la capacidad S. La impregnación, sin embargo, modifica la calidad de la superficie y de ello deriva el aumento de eficiencia de retención.

3.9. Calor de absorción:

Colocando un elemento sensible (termocupla o resistencia de Pt) dentro del lecho de absorbente, se controló la temperatura alcanzada, originada en el calor de absorción.

Se encontró que ese calor es importante para concentraciones altas de H_2S , como las adoptadas como condición de posible operación del filtro del LECS, y que es función del caudal.

Los resultados obtenidos se resumen en el cuadro 7.

Se observan que se alcanzan temperaturas de ignición para caudales inferiores a 2,9 l/min (15,4 cm/seg). Es evidente la intervención de una reacción de oxidación en el proceso, ya que tanto la temperatura del lecho, como la eficiencia disminuyen cuando el gas portador es nitrógeno.

En condiciones de baja concentración de H_2S en aire (hasta 400 ppm) no se observa aumento de temperatura y el Δt es pe-

(*) Datos obtenidos por la Gerencia de Desarrollo, Laboratorio de Controles Físico-químicos Ceramográfico.

Tabla VII

Lecho: 15 cm largo, 2 cm diámetro en tubo de vidrio Pyrex, de 2 mm de pared.

Sensor de temperatura: a 6 cm de la entrada de gas

H₂S : 0,3 g/minuto (promedio)..

Caudal l/min	Temperatura °C	ϵ %	Observaciones
2	200° en 4 min 400° máx.	100	Ignición
2 (N ₂) *	35° C	20	---
2,5	~ 400°	estimada 100	Ignición a 200°C
2,75	~ 400°	---	" a 140°C
2,8	~ 400°	---	" a 200°C
2,9	100°	estimada 100	---
3	90°	100	---
3 (N ₂) *	50°	16	---
6	50-60°	---	---

(*) Se sustituyó el aire portador por nitrógeno

queño para concentraciones intermedias.

CONCLUSIONES

1. Por impregnación con NaOH de carbón activado de origen nacional se obtiene un material cuyas propiedades (eficiencia, carga específica, resistencia fluidodinámica etc.) son adecuadas para filtros de retención de H_2S en aire. Se resuelven así los inconvenientes por bajas eficiencias o falta de uniformidad de los carbones activados disponibles.

2. El método de impregnación ensayado es sencillo y permite su escalación a mayores cantidades, habiéndose probado para obtener 200 Kg de absorbente.

3. Para altas concentraciones de H_2S en aire se pueden alcanzar temperaturas en el filtro cercanas al punto de ignición, si los caudales son bajos ($v < 16$ cm/seg).

En los casos límites debe preverse controles de la temperatura y elementos de refrigeración.

4. Las eficiencias de retención alcanzadas permiten la aplicación de estos materiales al filtro de purificación del aire del LECS.

Se proponen además otros usos, como por ejemplo en:

- Suministro de aire a sala de control u otros recintos cerrados.
- Toma de aire de compresores de aire de reserva.
- Ventilación de camisas de sellos y empaquetaduras.
- Gabinetes para instrumental.
- Campanas de laboratorios.
- Instalaciones experimentales o de emergencia.
- Refugios y cabinas especiales.
- Caretas de respiración personal.

BIBLIOGRAFIA

- (1). PQ-Q-FQ-54 Adsorción de sulfuro de hidrógeno en carbón activado. J.R. COLLET y M.A. MOLINARI