

03.83.76

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

DIRECCION DE INVESTIGACION Y DESARROLLO

GERENCIA DE PROCESOS QUIMICOS

Departamento de Química

~~D~~ETERMINACION DE AGUA EN SULFURO DE HIDROGENO

A. Ramírez, Osvaldo A. Lires y Enrique A. Rojo

APLICACION:

A las muestras del área 1000 N° 15, 21, 39 y 49. A las del área 2000 N° 105, 106, 116, 121, 122, 123 y 124.

abril, 1983

DETERMINACION DE AGUA EN SULFURO DE HIDROGENO

REVISION N°: 1

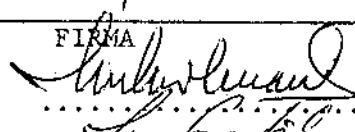
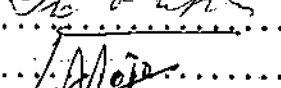
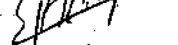
FECHA:

APLICACION: A LAS MUESTRAS 15, 21, 39 y 49 DEL AREA 1000, Y A
LAS MUESTRAS 105, 106, 116, 121, 122, 123 y 124
DEL AREA 2000

CONDICIONES DE VALIDEZ: -----

	FIRMA	ACLARACION	FECHA
AUTORES		A. Ramírez	
		O. Lires	
		E.A. Rojo	

SUPERVISOR: 

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

APROBACION: FIRMA

ACLARACION

FECHA

DETERMINACION DE AGUA EN SULFURO DE HIDROGENO

A. Ramírez, O. Lires y E.A. Rojo

I N D I C E

1. INTRODUCCION
2. EQUIPOS Y MATERIALES
 - 2.1. Trampas
 - 2.2. Línea de vacío
 - 2.3. Tren de secado de nitrógeno
 - 2.4. Flotámetro
 - 2.5. Válvula de regulación
 - 2.6. Muestreadores especiales
3. REACTIVOS
 - 3.1. Perclorato de magnesio anhidro
4. PROCEDIMIENTO DE ABSORCION
 - 4.1. Preparación de trampas
 - 4.2. Acondicionamiento de trampas
 - 4.3. Absorción preliminar del agua
 - 4.4. Recuperación final del agua
5. APLICACION A MUESTRAS PARTICULARES
 - 5.1. Muestras del área 1000
 - 5.2. Muestras del área 2000
6. CALCULOS
 - 6.1. Cálculos para el área 1000
 - 6.2. Cálculos para el área 2000

1. INTRODUCCION

En varios puntos de muestreo, en las áreas 1000 y 2000 será necesario conocer la concentración de H_2O en H_2S . El ámbito de concentración del H_2O a determinar es muy amplio, ya que se extiende el 0,1 % al 50 % aproximadamente. Así mismo es muy variado el tipo de muestras, que va, de H_2S en estado líquido, a muestras gaseosas con presiones entre 0,5 a 22 atmósferas. También es muy variable la temperatura a la cual se obtienen las muestras ya que varía entre temperatura ambiente y 130 °C.

A pesar de esta disparidad de condiciones y variedad de tipo de muestras, el método descrito en este Manual, basado en la absorción del agua por perclorato de magnesio anhidro, puede ser aplicado en todos los casos mencionados.

Luego de explicar el procedimiento general se dará para cada área, y para cada muestra, o grupo de muestras las modificaciones a ser aplicadas en cada caso.

3. EQUIPOS Y MATERIALES

2.1. Trampas de vidrio con llaves con vástagos de Teflon, según medidas y detalles de la figura 1.

2.2. Línea de vacío convencional, no siendo necesario el empleo de bomba difusora, que proporcione 0,1 mm.

2.3. Tren de secado de nitrógeno, compuesto por dos trampas en serie similares a las mencionadas en 2.1., cargadas con perclorato de magnesio, aunque es conveniente que sus dimensiones sean algo mayores.

- 2.4. Flotámetro calibrado para aire para 300 ml min^{-1} a media escala.
- 2.5. Válvula para regulación fina construída de acero inoxidable.
- 2.6. Muestreadores especiales; consisten en muestreadores comunes a los cuales se les ha sacado una de las válvulas y colocado un tapón ciego en su lugar.

3. REACTIVOS

- 3.1. Perclorato de magnesio anhidro, marca "Mallinckrodt" o similar (en adelante será designado sólo como perclorato).

4. PROCEDIMIENTO DE ABSORCION

4.1. Preparación de las trampas

- 4.1.1. Se extrae el vástago de la llave D de la trampa T (fig. 2) y se coloca en el fondo de la rama correspondiente un tapón de lana de vidrio limpia y seca.
- 4.1.2. Se agita suavemente el frasco que contiene el perclorato para que las partículas de polvo vayan al fondo y no sean introducidas en la trampa.
- 4.1.3. Con un embudo de sólidos se introduce en pequeñas porciones el perclorato, compactándolo por golpeteo del fondo de la trampa, hasta el nivel indicado en la figura 1.
- 4.1.4. Se coloca otro tapón de lana de vidrio para retener el perclorato.

- 4.1.5. Si por algún motivo hubieran quedado partículas de polvo de perclorato sobre el nivel ocupado por la lana de vidrio se lo limpiará cuidadosamente.
- 4.1.6. Se repone en su posición normal el vástago de la llave D y se cierra la llave, así como también se cierra la llave C si estuviera abierta.
- 4.1.7. Se limpia cuidadosamente con una tela que no deje pelusas el exterior de la trampa.

A PARTIR DE ESTE MOMENTO ES CONVENIENTE
MANIPULAR LA TRAMPA CON UNA GAMUZA, EVI-
TANDO EL CONTACTO CON LOS DEDOS

4.2. Acondicionamiento de trampas

- 4.2.1. Se conecta la trampa en la rama correspondiente a la llave C mediante una goma de la menor longitud posible al tren de secado de nitrógeno. La otra rama de la trampa se conecta al flotámetro.
- 4.2.3. Mediante el regulador del manómetro del cilindro de nitrógeno se regula un flujo de $300 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$.
- 4.2.4. Luego de 5 minutos se interrumpe el paso de nitrógeno, cuando se observa en el flotámetro que el flujo llega a cero se cierran las llaves C y D.

4.2.5. Se desconecta la trampa, se la deja 10 minutos en el recinto de la balanza para que se equilibre la temperatura y se pesa al 0,1 mg.

4.2.6. Se repiten los pasos 4.2.1. hasta 4.2.5., hasta lograr peso constante ($\pm$ 0,2 mg).

4.3. Absorción preliminar del agua

4.3.1. Se conecta el muestreador M a la válvula de regulación fina B, y ésta a la trampa T en su rama correspondiente a la llave C. La otra rama de la trampa se conecta al flotámetro, y la salida de este a un tren de frascos lavadores con solución al 25 % de NaOH. El primer frasco lavador estará vacío y conectado con su tubo interior como se indica en la figura 2, para evitar retroceso del líquido al terminar el pasaje de gas. Al realizar las conexiones de la trampa T se empleará un mínimo de lubricante en las uniones cónicas esmeriladas.

4.3.2. La válvula de regulación fina B se cierra todo lo posible, este tipo de válvulas no es general apto para cierre total, no debiéndose ejercer presión excesiva al cerrarla.

4.3.3. Se abren las llaves C y D.

4.3.4. Se abre muy lentamente y en forma parcial la válvula A y mediante la válvula B se regula un flujo de 250 a 300 $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$.

Debido a que se empleará un flotámetro calibrado para aire el flujo real de H_2S será algo menor que el indicado

por éste. Deberá verificarse que las trampas sean suficientes para retener todo el H_2S , en caso contrario agregar frascos lavadores hasta que esto suceda.

Debido a que la presión en el muestreador irá disminuyendo, se regulará con la válvula B para mantener el flujo indicado, cuando llegue a cero se cerrará la llave D.

El tiempo que demandará esta operación es muy variable ya que dependerá del tipo de muestra, los tiempos aproximados serán dados al referirnos a cada muestra en particular.

4.4. Recuperación final del agua

Parte del agua contenida en el muestreador todavía se encontrará en éste al finalizar la operación anterior, sobre todo en las muestras con alta concentración. Se procederá a transferirla a las trampas con perclorato mediante el siguiente procedimiento.

4.4.1. El conjunto del muestreador M y la trampa T se conectan mediante una conexión de goma de vacío a la línea de vacío.

Fig. 2.

4.4.2. Se enciende la bomba de vacío y se abren las llaves J, H, F, G, N y E. Cuando el nivel del mercurio en el manómetro L se estabiliza se cierra la llave J. Se observa durante 5 minutos si el nivel del mercurio en el manómetro desciende, si esto sucede será indicación de la existencia de pérdidas en la línea de vacío, las que deberán ser reparadas mediante los ajustes o lubricaciones correspondientes.

4.4.3. Cuando se haya comprobado la ausencia de pérdidas y manteniendo la llave J cerrada se coloca un termo con nitrógeno líquido en la trampa I.

4.4.4. Se abre muy lentamente y en forma parcial la llave D, el H_2S remanente en el muestreador y trampa comenzará a condensar en la trampa I. Si se observase que el mercurio en el manómetro L no llega, luego de estabilizarse al mismo nivel anterior, esto indicará la existencia de gases no condensables que serán eliminados posteriormente por bombeo.

4.4.5. Se cierra la llave N para aislar el mercurio del manómetro y se coloca un termo con nitrógeno líquido en la trampa T de manera que quede sumergida unos 4 ó 5 cm. Se abre lentamente la llave J y se completa de abrir la llave D y las válvulas A y B. El agua contenida en el muestreador se condensará en la trampa T. Se repondrá nitrógeno líquido para mantener el nivel indicado.

El tiempo que tarde la transferencia de agua será muy variable y dependerá de su cantidad, cuando se analice el caso particular de cada muestra daremos una indicación aproximada de su duración.

El final de la operación se controlará elevando el nivel de nitrógeno líquido, hasta que no se observe condensación de agua sobre el nivel de éste.

4.4.6. Cuando se haya comprobado que toda el agua ha pasado a la trampa se cierran las llaves E, C y D y se retira el termo de la trampa T. Mientras la trampa llega a temperatura ambiente se procederá a eliminar el H_2S de la línea de vacío.

4.4.7. Se cierra la llave J y el termo que estaba en la trampa I, se lleva el recipiente H, con la ayuda de un soplador de aire caliente aplicado a la trampa I, se transfiere el H_2S al recipiente H. Cuando el pasaje haya sido total se cierran las llaves F y G.

4.4.8. El recipiente H junto con el termo que lo rodea se lleva bajo campana, se retira el recipiente H del termo, se abre la llave G y se lo sumerge invertido en una solución de NaOH. Al fundirse o evaporarse el H_2S se disolverá en la solución.

4.4.9. Cuando la trampa T haya llegado a temperatura ambiente se la seca cuidadosamente y se la vuelve a conectar con el tren de secado de nitrógeno y el flotámetro, se abren las llaves C y D. Se regula un flujo de nitrógeno de 250 ml.min; durante 5 minutos. Se cierran las llaves C y D. Se limpia cuidadosamente con éter de petróleo los restos de lubricante que pudieran quedar en las uniones cónicas. Se lleva la trampa al recinto de la balanza y luego de 10 minutos se la pesa.

4.4.10. Se repite la operación 4.4.9. hasta lograr constancia de peso. Se registra el peso final $\pm 0,1$ mg.

5. APLICACION A MUESTRAS PARTICULARES

5.1. Muestras del área 1000

5.1.1. Muestras N° 21 y 49. Estas muestras provienen de fase gaseosa de torres calientes. Un muestreador de 150 ml contendrá aproximadamente 270 mg de agua. La operación 4.3.4. demorará entre 10 y 15 minutos, mientras que la operación 4.4.5. durará unos 30 minutos.

5.1.2. Muestras N° 15 y 39. Estas muestras provienen de fase gaseosa de torres frías, un muestreador de 150 ml contendrá aproximadamente 8 mg de agua, que resultará insuficiente para una determinación con una precisión adecuada. Deberá emplearse, en

consecuencia, por lo menos tres muestreadores adosados a un tubo de acero como se indica en la figura 3. Luego de evacuado el tubo y cerrada la válvula se abrirán las válvulas de los muestreadores y se procederá en la forma habitual.

Empleando tres muestreadores la operación 4.3.4. durará alrededor de 30 minutos, mientras que la 4.4.5., demorará unos pocos minutos ya que habrá muy poca agua condensada.

5.2. Muestras del área 2000

5.2.1. Muestra 105. Se empleará un muestreador común de 150 ml. Debido a las condiciones de la muestra, cuando el muestreador llegue a temperatura ambiente la presión resultante será del orden de 0,5 atmósferas. Deberá omitirse la operación 4.3.4. El análisis comenzará directamente en el paso 4.4.5. Esta operación que durará no más de 15 o 20 minutos ya que tendrá aproximadamente 70 mg de agua.

5.2.2. Muestra 106. Esta muestra corresponde a una condensación de agua intermedia, del orden de 1,6 %. Se deberá emplear un muestreador especial. El muestreador será evacuado en línea de vacío y conectado al punto de muestreo, se abrirá su válvula y el fondo del muestreador se sumergirá en un baño de acetona-nieve carbónica, con lo cual la muestra condensará en su fondo hasta el nivel ocupado por el baño refrigerante. Para obtener la cantidad necesaria de muestra del orden de 10 g se regulará el nivel del baño refrigerante para que el volumen interior del muestreador sumergido sea del orden de 10 ml.

El tiempo necesario para esta operación estará dado por la práctica.

El muestreador deberá ser pesado antes y después del muestreo, para hallar el peso de la muestra obtenida.

Cuando se haya obtenido la cantidad de muestra necesaria se cerrará la válvula del muestreador y se comenzará el análisis en el paso 4.3.4., el cual demorará unos 30 minutos.

EN TODOS LOS CASOS CUANDO SE EMPLEAN MUESTREADORES QUE CONTENGAN H_2S LIQUIDO EN EL PASO 4.3.4. ESTE DEBERA ESTAR EN POSICION VERTICAL CON LA VALVULA DE SALIDA HACIA ARRIBA PARA EVITAR LA PROYECCION DE H_2S LIQUIDO

- 5.2.3. Muestra 116. La muestra será obtenida en la misma forma que la 106, mediante muestreador especial. Debido a la baja concentración prevista del orden del 0,2 % deberán obtenerse alrededor de 50 g de muestra. La operación 4.3.4. demorará aproximadamente 90 minutos, mientras que la 4.4.5. será de pocos minutos.
- 5.2.4. Muestra 121. Se obtendrá de la misma manera que la 106, siendo necesario alrededor de 10 g de muestra. La operación 4.3.4. demorará unos 30 minutos, mientras que la 4.4.5 será una de las más largas, otros 30 minutos ya que se obtendrán cerca de 0,4 g de agua.
- 5.2.5. Muestras 122 y 124. Ambas muestras consisten en H_2S líquido con contenidos previstos de agua de 0,1 % la 122 y 0,3 % la 124. Si estas muestras son obtenidas en muestreadores comunes y se llenan completamente, la cantidad de muestra resultará excesiva, aunque el único inconveniente es el de alargar el tiempo de la determinación. Deberá tenerse especial

precaución para evitar la salida de H_2S líquido, mediante una apertura muy cuidadosa de su válvula. El tiempo para la operación 4.3.4. será del orden de dos horas, mientras que la 4.4.5. será breve.

5.2.6. Muestra 123. Esta muestra es de bajo contenido de agua (0,1 %). Se obtendrá con muestreador especial en una cantidad de 30 g. La operación 4.3.4. durará una hora y la 4.4.5. será de pocos minutos.

6. CALCULOS

6.1. Cálculos para el área 1000

6.1.1. Muestras 15, 21 y 39.

6.1.1.1. La diferencia de peso entre la trampa T, luego de la absorción de agua y antes de ella dará el peso del agua obtenida, que deberá estar expresada en gramos, y se designará P_h .

6.1.1.2. El valor obtenido se dividirá por el peso molecular del agua (18,015), con lo que se obtendrán los moles de agua, que se designará M_h .

6.1.1.3. El muestreador aparte y procediendo según lo indicado en los Manuales Q/FQ/AP/M-10 y Q/QA/AP/M-11 se determinará la cantidad de H_2S expresada en moles correspondientes a un muestreador del mismo tamaño que los empleados en la determinación, que se designará M_s .

SI LOS MUESTREADORES O GRUPO DE MUESTREADORES DIFIEREN EN VOLUMEN SE REALIZARAN LOS CALCULOS NECESARIOS PARA NORMALIZAR LOS RESULTADOS AL VOLUMEN DE UNO DE ELLOS. LOS MUESTREADORES DEBERAN ESTAR CALIBRADOS POR EL PROCEDIMIENTO USUAL PARA MATERIAL VOLUMETRICO

EN EL CASO DE LAS MUESTRAS 15 y 39 LA CANTIDAD M_{Δ} DEBERA SER MULTIPLICADA POR EL NUMERO DE MUESTREADORES QUE SE HAYAN EMPLEADO EN LA DETERMINACION DE AGUA

6.1.1.4. A partir de los valores M_h y M_s se calculará la fracción molar de H_2O , F_H de la siguiente manera:

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

6.1.2. Muestra 49. Esta muestra corresponde a una zona donde el contenido de deuterio es elevado, ya que se irá incrementando hasta alcanzar el 8%, cuando la planta alcance el estado de equilibrio. En consecuencia el agua que se obtendrá en la separación tendrá un alto contenido de deuterio y su peso molecular será mayor de 18,015. El análisis isotópico de esta muestra está previsto con el N° 48 de análisis, y se realizará en forma simultánea con la determinación de agua.

En el paso 6.1.1.2. para obtener el número de moles de agua, se dividirá por los valores de los pesos moleculares que se indican en la tabla I, de acuerdo con el resultado del análisis isotópico. Los valores de concentración de deuterio que figuran en la Tabla I corresponden al que se obtendrá en el análisis N° 48, es decir deuterio total en H_2S y H_2O .

Tabla I

F_D	P_M
0,00	18,015
0,01	18,047
0,02	18,087
0,03	18,125
0,04	18,161
0,05	18,181
0,06	18,242
0,07	18,282
0,08	18,320

F_D = fracción molar de deuterio en fase gaseosa total

P_M = peso molecular del agua

6.2. Cálculos para el área 2000

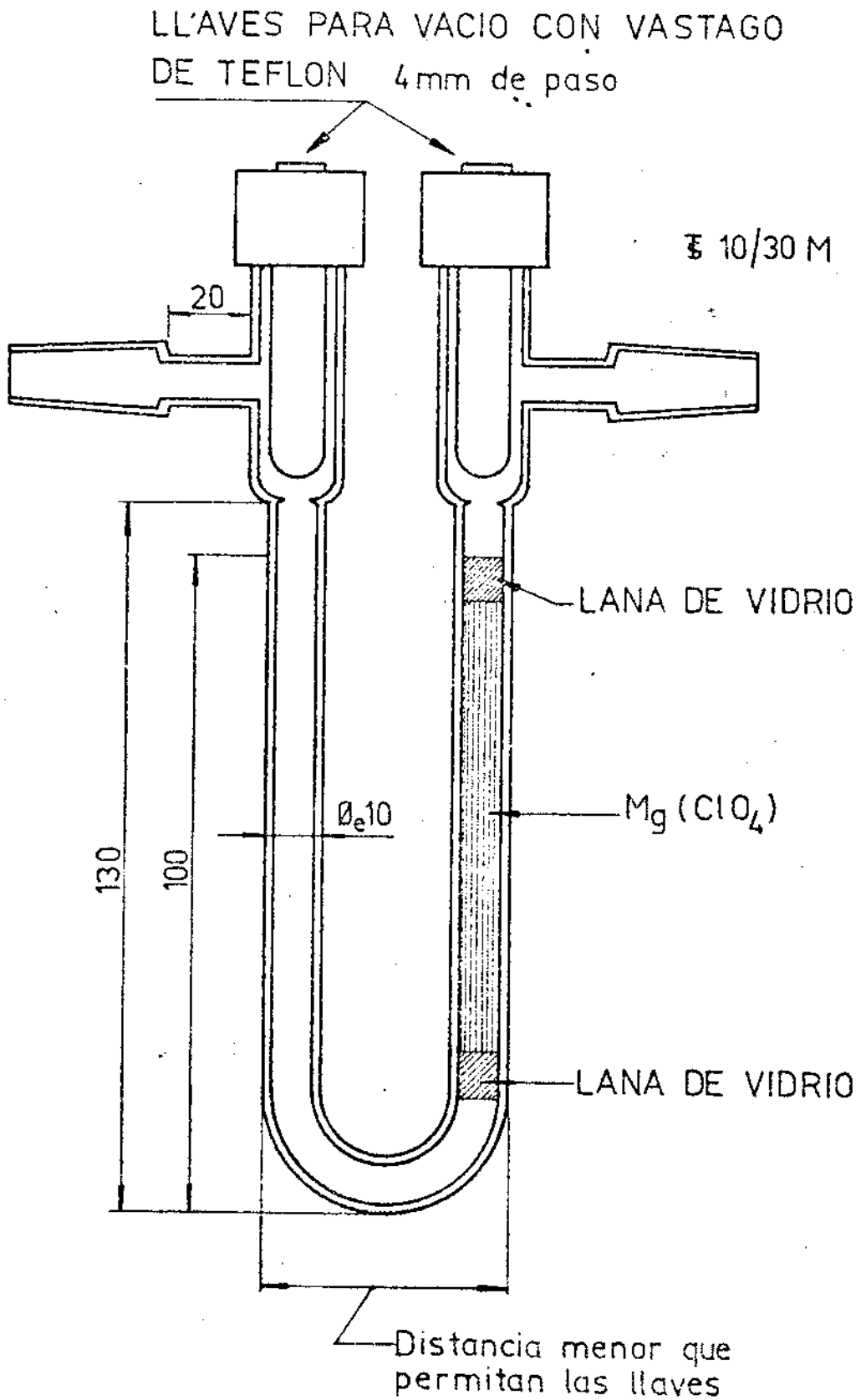
En esta área los resultados se expresarán como porcentaje de agua, en peso respecto al total de la muestra.

- 6.2.1. Muestra 105. Con un procedimiento similar al indicado en 6.1.1.3. se determinará en muestreador aparte el peso de H_2S correspondiente. Se calculará el porcentaje en peso del agua a partir de la determinación antes indicada y el peso del agua obtenida por diferencia de peso de la trampa T.

6.2.2. Muestras 106, 116, 121, 122, 123 y 124. El peso total de la muestra es decir H_2S y H_2O se obtendrá por diferencia entre el peso del muestreador antes y después del muestreo. Se calculará el porcentaje del agua obtenida en la trampa T.

Figura N° 1

Detalle de la trampa de vidrio



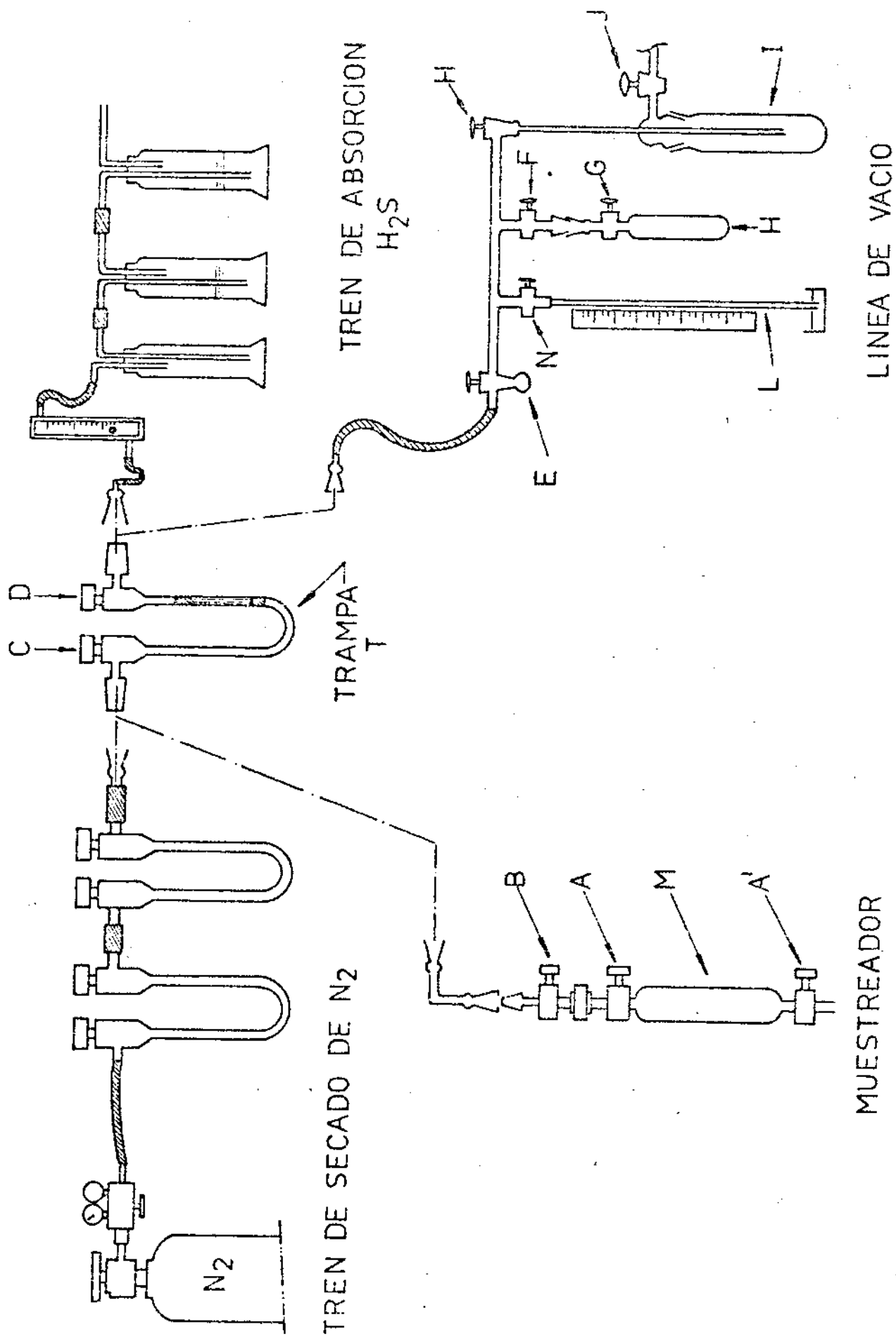


Figura N° 2 Esquema del equipo

Figura N° 3
Conexión de muestreadores

