

03.85.22

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

DIRECCION DE INVESTIGACION Y DESARROLLO

GERENCIA DESARROLLO

Departamento Química

ABSORCION Y DESORCION DE H_2S EN AGUA DURANTE ALGUNAS OPERACIONES A
REALIZAR EN LAS PARADAS Y APERTURAS DE LA P.E.A.P.

O. Cancela y P. Bruzzoni

Pablo

Oswaldo Nestor

marzo, 1985

DIRECCION INVESTIGACION Y DESARROLLO
GERENCIA DE DESARROLLO
DEPARTAMENTO QUIMICA

ABSORCION Y DESORCION DE H_2S EN AGUA DURANTE ALGUNAS OPERACIONES A REALIZAR EN LAS PARADAS Y APERTURAS DE LA P.E.A.P.

O. Cancela y P. Bruzzoni

marzo 1985

RESUMEN

1) VELOCIDAD DE ABSORCION DE H_2S EN AGUA EN REPOSO

En un sistema consistente en H_2S gaseoso sobre agua inicialmente pura, se ha medido la disolución de H_2S en el líquido en reposo o levemente agitado.

2) DESORCION DE H_2S EN LA DESPRESURIZACION DE EQUIPOS

Mediante un venteo rápido de una autoclave conteniendo H_2S/H_2O a 20 atm, se obtuvo una solución sobresaturada de H_2S en H_2O a 1 atm. Se ha medido la velocidad de desorción de H_2S de este último sistema

INDICE

	Pág.
1. VELOCIDAD DE ABSORCION DE H_2S EN AGUA EN REPOSO	1
1.1. Técnica experimental	1
1.2. Resultados	4
1.3. Discusión	6
1.3.1. Absorción de fluido estanco	6
1.3.2. Ensayos con agitación	12
1.4. Aplicabilidad de los resultados al proceso de desplazamiento de H_2S en las torres de intercambio	13
1.5. Conclusiones	16
1.6. Bibliografía	16
2. DESORCION DE H_2S EN LA DESPRESURIZACION DE EQUI- POS	17
2.1. Conclusiones	18
2.2. Bibliografía	19

1. VELOCIDAD DE ABSORCION DE H_2S EN AGUA EN REPOSO

INTRODUCCION

Para desalojar el H_2S gaseoso de las torres de intercambio de la Planta Experimental de Agua Pesada en el caso de una eventual interrupción de la operación y apertura, uno de los procedimientos propuestos es la inundación de la torre haciendo ingresar agua por su parte inferior en forma lenta para desplazar el H_2S hacia recipientes de almacenaje transitorio.

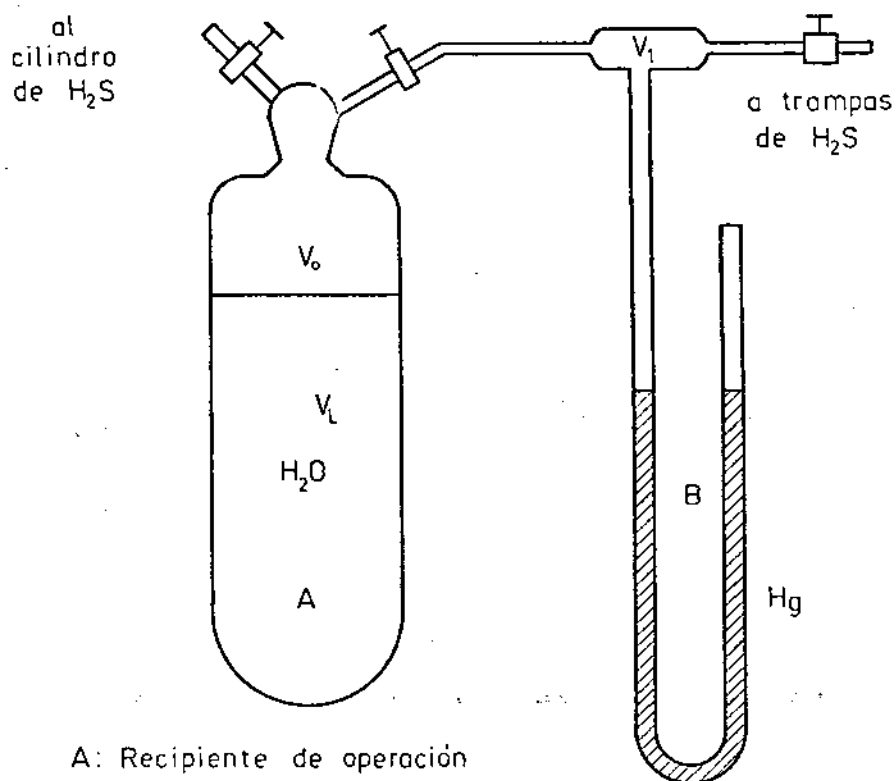
Dada la solubilidad apreciable del H_2S en H_2O , se ha planteado la necesidad de conocer aproximadamente el contenido final de H_2S en el agua empleada para esta operación, a fin de realizar un tratamiento adecuado sobre este efluente.

Siempre que la velocidad de ascenso del agua en la columna sea baja, es posible considerar al sistema estudiado como una cámara conteniendo gas H_2S sobre un espejo de agua estanca.

En función de esta descripción simplificada, se han realizado ensayos de laboratorio tendientes a determinar velocidades de pasaje de H_2S a la fase acuosa.

1.1. Técnica Experimental

Se empleó un recipiente de vidrio de aproximadamente 2,5 litros de capacidad y unos 12 cm de diámetro en su parte media, unido a un manómetro de mercurio de dos ramas (la otra rama abierta a la atmósfera) con las correspondientes válvulas y conexiones, tal como se muestra en la Fig. 1.



A: Recipiente de operación

B: Manómetro de mercurio

FIG:1

El volumen del recipiente principal A (V_T) fue determinado exactamente por llenado de agua y pesada.

El volumen (V_1) del tramo de conexión al manómetro B se determinó asimismo observando las variaciones de presión al interconectar este tramo con un recipiente evacuado y de volumen conocido.

Para realizar las mediciones, el recipiente A se llenó con aproximadamente 2 litros de agua destilada (cuyo volumen se determinó por pesada) y se hizo ingresar H_2S (Air Products, 99,7%) sobre el líquido.

Una vez aislado el sistema, se midió periódicamente la magnitud del vacío creado, el cual es proporcional a la cantidad de H_2S absorbido.

A intervalos regulares se hizo ingresar más H_2S para llevar la presión a 1 atm., de manera tal que el vacío no superase en ningún momento los 50 Torr (6,7 kPa).

Una vez repuesto el H_2S absorbido, se continuó realizando las mediciones anteriormente descriptas. Este procedimiento se repitió varias veces hasta cumplirse el tiempo prefijado para cada ensayo.

En la Figura 2 se representan los valores obtenidos en un ensayo típico.

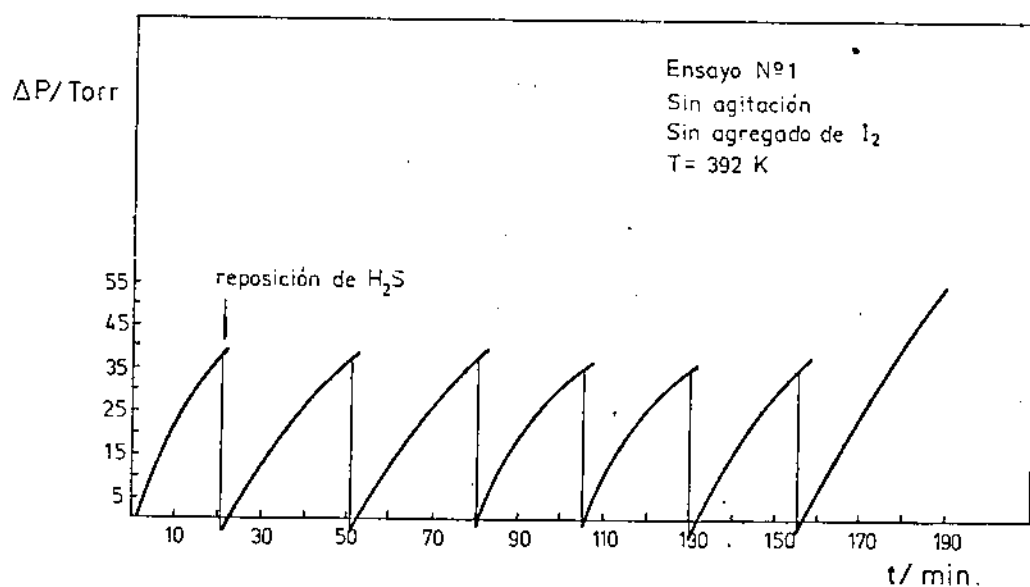


FIG:2 Ensayo típico de Absorción de H_2S en agua

Para una mejor comprensión del fenómeno de transporte de H_2S dentro de la fase acuosa, en algunos ensayos se registró fotográficamente el avance del frente de H_2S dentro del líquido, agregando al agua un reactivo coloreado (3 ml de I_2 0,1 N más 10 ml de almidón 1%) que se decolora en presencia de H_2S .

Se realizaron ensayos para tres condiciones fluidodinámicas diferentes, a saber:

- 1) Líquido en reposo.
- 2) Agitación suave con agitador pequeño.
- 3) Agitación suave con agitador grande

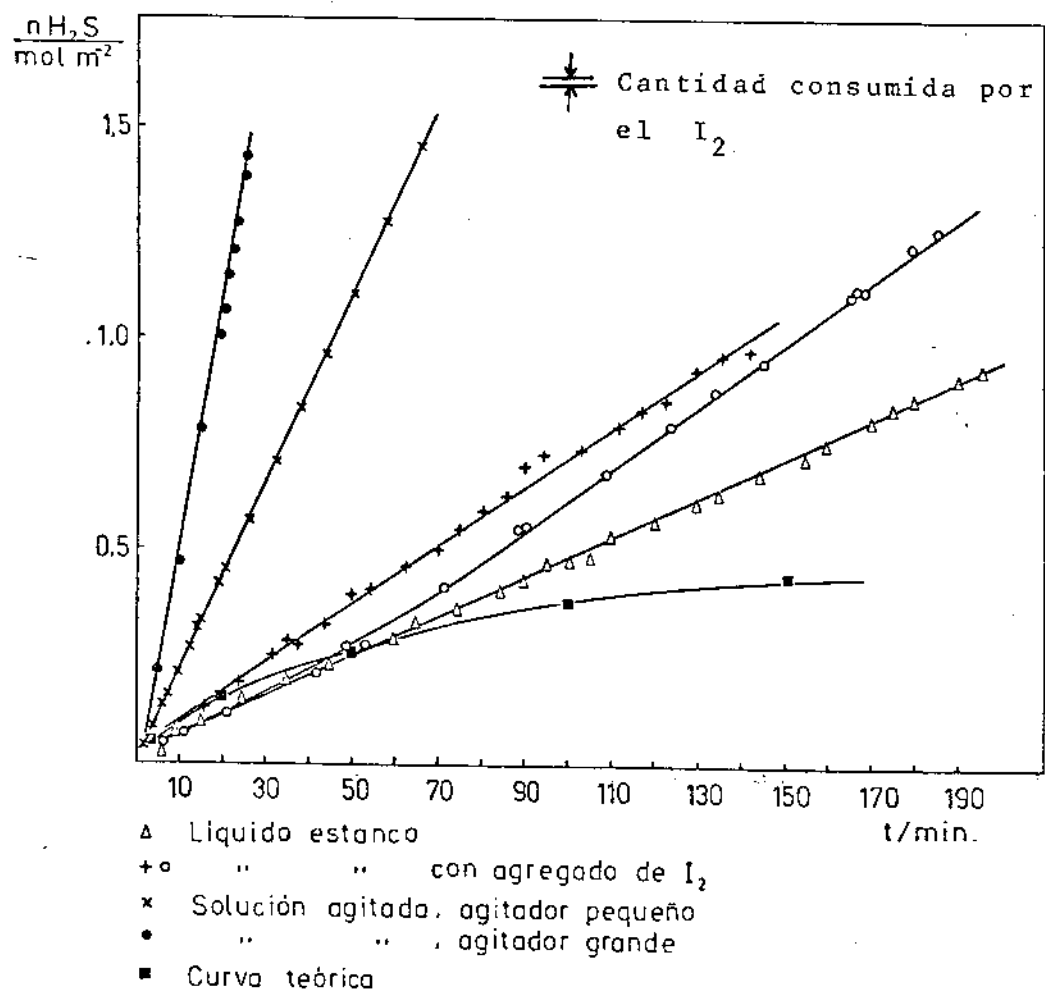
La agitación se realizó en los dos últimos casos con barras magnéticas revestidas exteriormente con "Teflon", de 1 y 4 cm de longitud respectivamente.

La velocidad del motor del agitador se reguló en ambos casos al mínimo posible.

1.2. Resultados

En la Figura 3 se ha representado la cantidad de H_2S absorbida por unidad de superficie de contacto gas-líquido en función del tiempo para las tres condiciones fluidodinámicas descritas.

Se observa una estrecha relación lineal entre ambas variables, y que la cantidad de H_2S absorbido es mayor cuanto mayor es el grado de agitación del sistema.



Cantidad de H_2S absorbido por unidad de superf. libre de líquido

FIG:3

Las pendientes de los gráficos de la Figura 3 son las velocidades de disolución y tienen los siguientes valores:

TABLA 1

TIPO DE AGITACION	VELOCIDAD DE DISOLUCION (mol. H ₂ S m ⁻² h ⁻¹)
Líquido en reposo	0,29
Agitador pequeño	1,3
Agitador grande	3,6

Dado que la relación entre la cantidad de H₂S y el tiempo es lineal en cada caso, se concluye que la velocidad de disolución es independiente del tiempo transcurrido desde la iniciación de los distintos ensayos.

1.3. Discusión

1.3.1. Absorción de fluido estanco

La constancia de la velocidad de disolución en estos ensayos se atribuye a los siguientes hechos:

- a) La concentración de H₂S disuelto en agua en estos ensayos fue siempre muy inferior al valor de la solubilidad. En efecto, la concentración de H₂S disuelto al final de los ensayos osciló entre 0,0040 mol/l y 0,0060 mol/l, mientras que la solubilidad en las condiciones de presión y temperatura de los ensayos (101 KPa, 292 K), es de 0,115 mol/l. (1)
- En otras palabras, la concentración global de H₂S al final del ensayo fue siempre inferior al 5% de la solubilidad.

b) La hipótesis de que el pasaje de H_2S a la fase acuosa se produce por difusión a través de una capa estanca de líquido adyacente a la interfase gas-líquido siguiendo un modelo de difusión en un medio semi-infinito debe descartarse, puesto que este modelo predice una disminución de la velocidad de disolución con el tiempo debido al aumento del camino de difusión. Inicialmente los valores absolutos de las velocidades de disolución son consistentes con el modelo de difusión pura. Según este, el flujo del componente que difunde a través de la interfase está dado por (2)

$$J_A = \frac{D^{1/2} C_o}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \quad [1]$$

donde : J_A = flujo del componente que difunde ($\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)

C_o = concentración del componente que difunde en la interfase (mol cm^{-3})

t = tiempo (s)

integrando [1], se obtiene la cantidad de soluto que difunde por unidad de área en función del tiempo:

$$Q_A = \int_0^t \frac{D^{1/2} C_o}{\pi^{1/2}} \cdot t^{-1/2} dt = 2 C_o \sqrt{\frac{D}{\pi}} t^{1/2} \quad [2]$$

Como concentración de interfase se toma el valor de la solubilidad C_o , $H_2S = 1,15 \times 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$. La difusividad de H_2S en agua esta dada por (3)

$$D_{H_2S, H_2O} (292 \text{ K}) = D_{H_2S, H_2O} (298 \text{ K}) \cdot \frac{H_2O(298K)}{H_2O(292K)} \cdot \frac{292 \text{ K}}{298 \text{ K}} \quad [3]$$

donde:

$$D_{H_2S, H_2O} = \text{Difusividad de } H_2S \text{ en } H_2O = 1,61 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ a } 25^\circ\text{C}$$

$$H_2O = \text{viscosidad del agua} = \begin{cases} 0,93 \text{ cp a } 25^\circ\text{C} \\ 1,04 \text{ cp a } 20^\circ\text{C} \end{cases}$$

$$\text{con lo que } D = D_{H_2S, H_2O} (292K) = 1,41 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

Reemplazando estos valores en [2], resulta:

$$\begin{aligned} Q_{H_2S} &= 4,87 \times 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \text{ s}^{1/2}} \cdot t^{1/2} = \\ &= 4,87 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{ s}^{1/2}} \cdot t^{1/2} \quad [4] \end{aligned}$$

Esta expresión teórica para la cantidad de H_2S disuelto se ha representado junto con los valores experimentales de la Figura 3.

Se ve que la coincidencia entre las curvas experimentales realizadas con fluido estanco y el modelo teórico es notablemente buena durante los primeros 30 ó 50 minutos del ensayo.

Para tiempos mayores la cantidad de H_2S es mayor que la esperada teóricamente y la velocidad de disolución alcanza un valor estacionario en lugar de seguir decreciendo como indica la teoría. El motivo de esto es la aparición de efectos convectivos que provocan una renovación del líquido en las proximidades de la interfase. En el estado estacionario, la velocidad de disolución, en términos de un proceso difusivo puro, esta dada por:

$$J_{H_2S} = \frac{D \cdot C_0}{L} \quad [5]$$

De esta última expresión puede obtenerse L , el espesor de la capa estanca, cuyo valor resulta ser 0,2 cm.

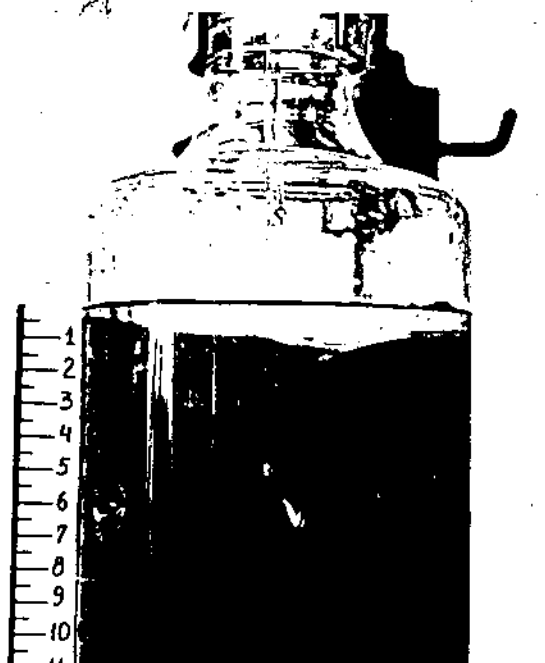
En otras palabras, puede pensarse que el proceso de disolución en el fluido estático corresponde a una primera etapa de difusión pura en un medio semi-infinito, hasta que la capa de difusión alcanza un valor de unos 2 mm a partir de lo cual su espesor no sigue aumentando debido a efectos de convección.

Las consideraciones anteriores han sido confirmadas en gran medida por las fotografías obtenidas que muestran el avance del frente de H_2S durante un ensayo en medio estanco, algunas de las cuales se aprecian en la figura 4.

En la figura 5 se muestran asimismo esquemas dibujados durante uno de los ensayos con fluido en reposo y en presencia de indicador de I_2 y almidón. Todas estas observaciones, indican que la capa rica de H_2S adyacente a la interfase se vuelve inestable a los 10-15 minutos de iniciado el ensayo produciendo una "lengua" que avanza junto a la pared del recipiente hasta llegar a su fondo. Este fenómeno se repite varias veces durante el ensayo, dando lugar en definitiva a una corriente convectiva descendente en el periferia del recipiente y ascendente en su centro.



3 min



24 min



90 min



120 min



150 min

Fig. 4. Fotografías sucesivas que ilustran el avance del frente de H_2S en la fase acuosa durante un ensayo sin agitación. Las zonas decoloradas indican la presencia de H_2S .

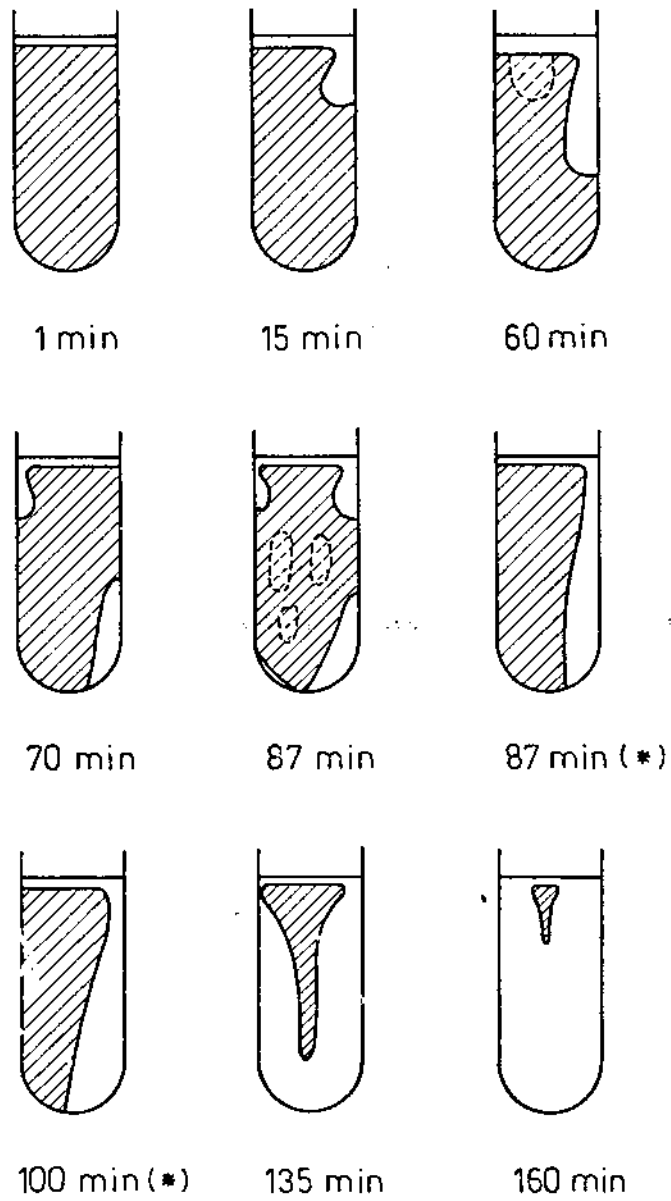
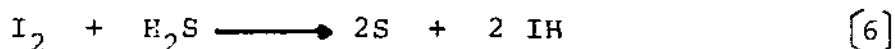


Fig. 5. Avance del frente de H_2S durante un ensayo en fluido estanco. Las zonas oscuras son aquellas a las que aún no llegó el H_2S .
(*) Vista de costado)

El descenso de porciones de líquido ricas en H_2S podría explicarse por la mayor densidad de esta solución respecto al agua pura.

La bibliografía (4,5) indica que entre 20 y 40 °C la densidad de soluciones acuosas de H_2S es levemente mayor que la densidad del agua pura a una dada temperatura, lo cual corrobora la hipótesis de que la capa superior rica en H_2S tiende a romperse y descender por su mayor peso.

Es de destacar que los resultados de los ensayos con fluido estacionario en presencia de I_2 , difieren de aquellos en que no se empleó este reactivo. La velocidad de absorción de H_2S resultó mayor cuando había I_2 en la solución. Es cierto que el I_2 consume H_2S en la reacción:



que causa la desaparición del color azul del complejo I_2 -almidón. Sin embargo, la cantidad de I_2 presente es tan baja que por sí sola provocaría un desplazamiento positivo de los gráficos de la magnitud del segmento que se muestra en la Figura 3.

En consecuencia las diferencias observadas deben tener otra explicación que probablemente sea la variación no controlada de las condiciones experimentales en los distintos ensayos (vibraciones, gradientes de temperatura).

1.3.2. Ensayos con agitación.

En estos ensayos la velocidad de disolución de H_2S también se mantiene independiente del tiempo, debido a que la

concentración global de H_2S se mantuvo alejada del valor de equilibrio (0,014 mol/litro ó un 12% de la solubilidad). Las velocidades de disolución son mucho mayores como se ve en la Tabla 1.

Es evidente que en estos casos se trata de un proceso convectivo cuya velocidad de transferencia de materia esta dada por un coeficiente pelicular que es mayor cuanto más intensa es la agitación impartida al líquido.

1.4. Aplicabilidad de los resultados al proceso de desplazamiento de H_2S en las torres de intercambio.

Es difícil hacer corresponder las condiciones fluido-dinámicas del agua que asciende por el interior de las columnas de intercambio con alguno de los casos ensayados en el laboratorio. Aun garantizando que en planta el líquido estuviera totalmente estanco, los efectos de la convección natural serían muy distintos debido a la probable existencia de diferentes temperaturas en distintas partes.

Suponiendo, en forma totalmente arbitraria, que la velocidad de disolución en planta sea igual a la medida en laboratorio en las condiciones de agitación más intensa, tomando como tiempo de inundación $t = 3$ horas y como área de intercambio 1 m^2 , resulta ser:

$$Q_{H_2S} = \frac{3,6 \text{ mol } H_2S}{\text{m}^2 \text{ h}} \times 1 \text{ m}^2 \times 3 \text{ h} = 10,8 \text{ mol } H_2S \quad [7]$$

o sea unos 350g de H_2S . Es de destacar que esta cantidad estará probablemente distribuída en una capa superior de 1 ó 2 metros de altura, siempre y cuando la velocidad de descenso de las porciones

ricas en H_2S sea similar a la medida en laboratorio en los ensayos con fluido estanco (0,3 a 0,6 m/h).

Debe tenerse en cuenta que toda extrapolación que pretenda realizarse a las condiciones de planta es de escasa confiabilidad debido a la gran diferencia entre los sistemas de laboratorio y de planta.

1.5. Conclusiones

Se ha establecido que la absorción de H_2S sobre agua en reposo corresponde inicialmente a un proceso de difusión pura, hasta que se originan corrientes convectivas debido a la mayor densidad de las soluciones que contienen H_2S respecto al agua pura.

Un valor indicativo para la cantidad de H_2S en el agua que se emplea para desalojar este gas de una torre de 1 m^2 de sección es de unos 300 g distribuidos en una capa superior de agua del orden de los 2 m de altura.

1.6. Bibliografía

- 1.- H.J. NEUBURG, J.F. ATHERLEY, L G. WALKER, A.E.C.L. 5702 (1977)
- 2.- H.S. CARSLAW, J.C. JAEGER, Conduction of heat in Solids, Oxford, Clarendon Press (1947).
- 3.- R.H. PERRY C.H. CHILTON, Chemical Engineer's Handbook 5^a Ed., Cap. 3, Mc Graw-Hill, (1973).
- 4.- J.A. BARBERO, K.G. Mc CURDY, P.R. TREMAINE, Can. J. Chem. 60, 14, (1982).
- 5.- J.A. MURPHY, G.L. GAINES. J. Chem. Eng. Data 19, 359, (1974).

2.- DESORCION DE H_2S EN LA DESPRESURIZACION DE EQUIPOS

Al eliminar la presión de un recipiente cargado con H_2O y H_2S mediante el venteo de H_2S , existe la posibilidad de que la solución acuosa mantenga una sobresaturación, es decir que durante cierto tiempo el contenido de H_2S en el líquido sea superior al valor de equilibrio a la presión atmosférica.

Para responder a una inquietud de personal responsable de la operación de la P.E.A.P., acerca de la cantidad de H_2S que podría quedar retenido en solución acuosa debido a este fenómeno, se realizó el siguiente ensayo.

En una autoclave de 500 ml de capacidad sumergida en un baño termostático se cargaron 400 ml. de agua y, previo de-aireado con N_2 , se introdujo H_2S hasta llegar al equilibrio a $T = 303\text{ K}$ y $P = 101\text{ K Pa}$.

Posteriormente se venteó el H_2S hacia el sistema que se muestra en la Figura 6, siguiendo la siguiente secuencia:

- 1) Apertura de A hasta equilibrar la presión dentro de la autoclave con la presión atmosférica, manteniendo B cerrada.
- 2) Cierre de A y apertura de B.
- 3) Lectura de las alturas de las columnas de Hg en función del tiempo.
- 4) Cuando la diferencia de altura entre ambas columnas supera los 50 mm, se ventea el exceso de H_2S por A.
- 5) Equilibradas las presiones se cierra A.
- 6) Se repite la secuencia de pasos 3,4 y 5 hasta que no se detecten variaciones en la altura de la columna de Hg.

El resultado obtenido se detalla a continuación:

En la Figura 7 se representa la diferencia de altura (Δh) de la columna de mercurio en función del tiempo. Las discontinuidades corresponden a los venteos complementarios de H_2S descriptos en el paso 4.

En la Figura 8 se ha representado la cantidad acumulativa de H_2S desorbido en función del tiempo, luego del venteo inicial. Esta se calculó teniendo en cuenta que el volumen de la cámara gaseosa era aproximadamente 100 ml y que el H_2S se comporta como un gas ideal.

Esta cantidad corresponde a la concentración de H_2S en exceso sobre el valor de la solubilidad a esa temperatura.

Esta concentración en exceso resultó ser de 0,027 mol/l, que representa un 27% de la solubilidad a $P_{H_2S} = 1 \text{ atm}$ y $T=303K$. La solubilidad se calculó a partir de la constante de Henry, $K_H = 56520 \text{ kPa}$ a 303 K (1).

2.1. Conclusiones

La concentración de H_2S en el líquido dentro de la autoclave, luego de un cambio abrupto de 20 atm. a 1 atm. en la presión de H_2S , resultó ser aproximadamente 1,3 veces el valor de la solubilidad.

A este valor en exceso contribuyen a) un efecto de sobresaturación propiamente dicho, y b) una disminución transitoria de la temperatura dentro de la autoclave durante el venteo inicial, puesto que la desorción es un proceso endotérmico.

Cabe señalar que los resultados precedentes pueden estar fuertemente influidos por las características de la superficie

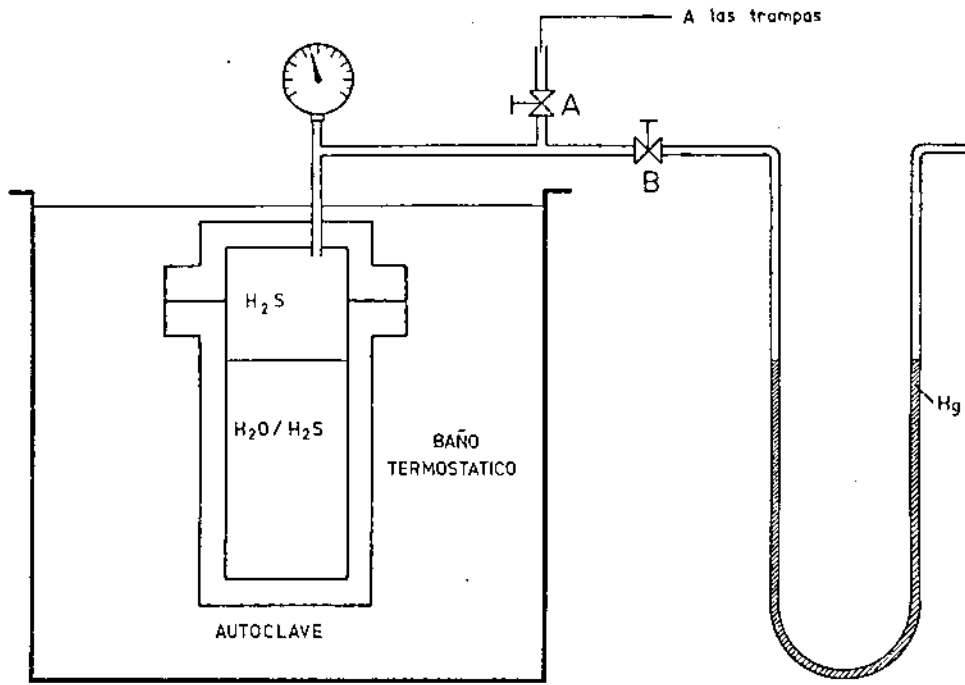


Figura 6

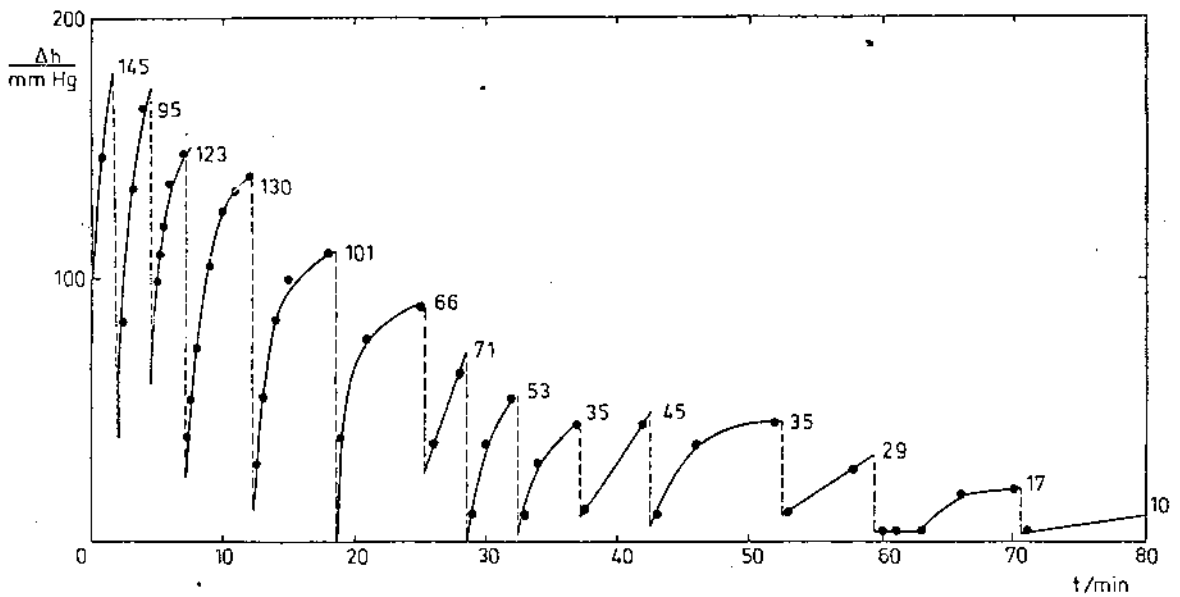
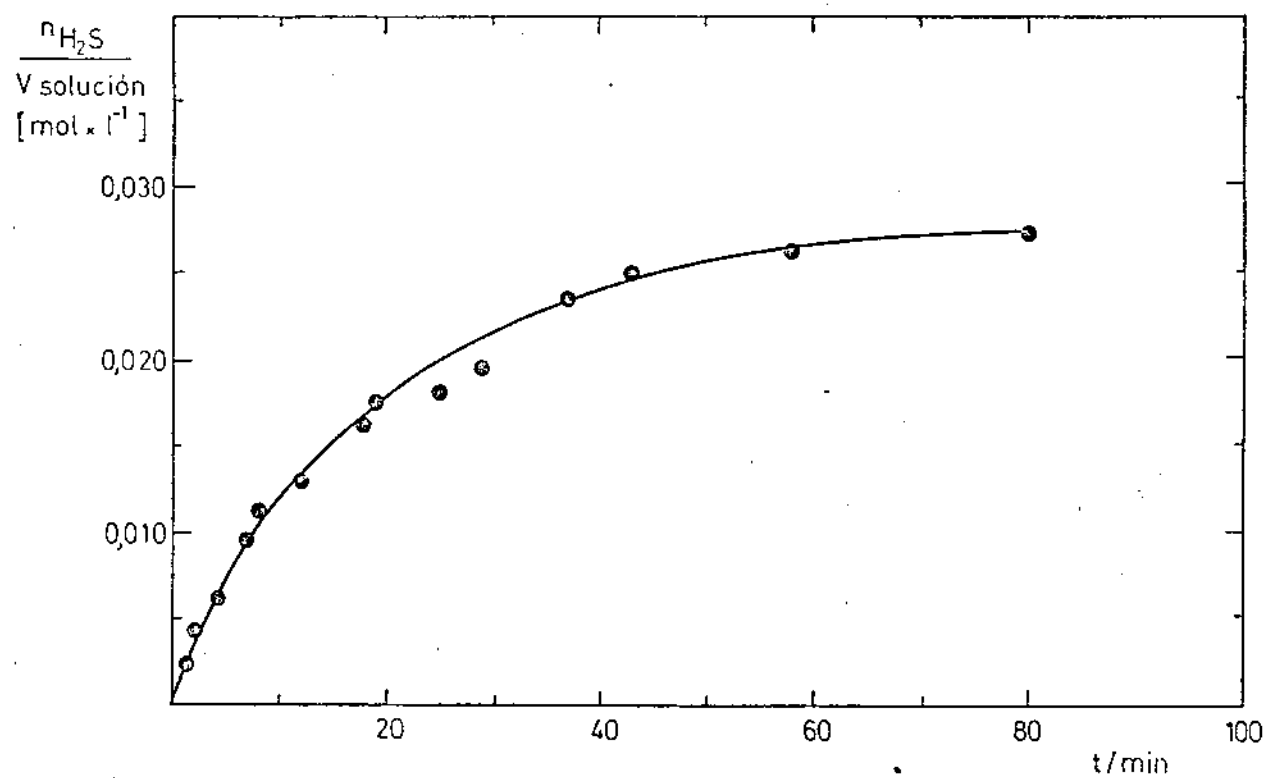


Fig.7. Evolución de la presión de H_2S desorbido de la solución sobresaturada. Las discontinuidades corresponden a venteos de H_2S . Los números indican la disminución de la presión de H_2S luego de cada venteo, expresada en Torr.



Evolución de H_2S luego de la despresurización de 20 a 1 atmosferas

Figura 8

interna del recipiente y la relación superficie a volúmen, ya que el proceso de desorción depende de la velocidad de nucleación de burbujas. En el presente trabajo la superficie fue de acero inoxidable 316 rectificado y pasivado, y la relación superficie a volúmen unos $0,7 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$.

2.2. Bibliografía

- 1.- H.J. NEUBURG, J.F. ATHERLEY, L.G. WALKER, A.E.C.L.-5702 (1977).