

03.78.16

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

DIRECCION DE INVESTIGACION Y DESARROLLO

GERENCIA DE PROCESOS QUIMICOS

Departamento de Química

TRATAMIENTO DEL EFLUENTE LIQUIDO DE LA PLANTA MODELO EXPERI-
MENTAL DE AGUA PESADA.

Por: Norberto K. Strehar, Pablo Bruzzone, Juan R. Collet y
Marcelo A. Molinari.

TRATAMIENTO DEL EFLUENTE LIQUIDO DE LA PLANTA MODELO EXPERIMENTAL
DE AGUA PESADA.

Por: Norberto R. Strehar, Pablo Bruzzoni, Juan R. Collet y
Marcelo A. Molinari.

RESUMEN

Se estudian distintas alternativas para la eliminación de H_2S , incluyendo el uso de solución de $KMnO_4$ propuesto originalmente, a fin de establecer ventajas operativas o de costo. Se describen experiencias con $KMnO_4$ y con $NaClO$ para distintas concentraciones de H_2S en agua, encontrándose resultados más convenientes para este último, sin desventajas de tipo económico.

INDICE

	Pág.
I. INTRODUCCION.	3
II. CONCLUSIONES.	4
III. EXPERIENCIAS REALIZADAS Y DATOS OBTENIDOS.	7
1.- GENERALIDADES.	7
2.- RESUMEN DE METODOS PARA ELIMINACION DE H_2S EN EFLUENTES.	7
3.- OXIDACION CON SOLUCION DE $KMnO_4$.	9
3.1) Antecedentes.	9
3.2) Parte experimental.	10
3.2.1) Aparatos y técnicas.	10
3.2.2) Resultados.	11
3.2.3) Eliminación de oxígeno.	11
3.2.4) Comportamiento del precipitado.	12
4.- OXIDACION CON SOLUCION DE $NaClO$.	12
4.1) Antecedentes.	12
4.2) Parte experimental.	14
4.2.1) Aparatos y técnicas.	14
4.2.2) Resultados.	15
4.2.3) Materiales de construcción.	15
5.- COMPARACION DE FORMA DE OPERACION Y COSTOS.	16
5.1) Detalles operativos.	16
5.2) Cálculo de consumo de reactivos y costos.	17
6.- AGRADECIMIENTOS.	18
ANEXO I : Técnica utilizada para estudiar la reacción de solución de $KMnO_4$ con solución diluida de H_2S .	19
ANEXO II : Técnica utilizada para estudiar la reacción de solución de $NaClO$ con solución diluida de H_2S .	22
ANEXO III : Cálculo de consumo y costos.	24
FIGURAS	27-35

I. INTRODUCCION

Se procuró comparar distintas características operativas y de costo del método preliminarmente propuesto para la neutralización del sulfuro de hidrógeno disuelto en el efluente líquido de la Planta Modelo Experimental de Agua Pesada (PMEAP) ⁽¹⁾, con otras posibles alternativas.

Según consideraciones ya enunciadas ⁽¹⁾ se circunscribe el problema al tratamiento de soluciones con concentración de H_2S entre 10 y 200 ppm.

Se pasó revista a todos los métodos conocidos y en particular se seleccionó el método arriba mencionado, basado en el uso de $KMnO_4$ y otro con $NaClO$ para su comprobación experimental.

A fin de facilitar el acceso a los resultados a aquellos no interesados en los procedimientos aplicados, se resumen primeramente las principales conclusiones obtenidas.

Posteriormente se describen las experiencias de laboratorio realizadas para determinar características de la reacción en distintos casos posibles de tratamiento de efluentes y se incluye una selección de materiales para usar con solución de $NaClO$.

(1) Diseño del sistema de tratamiento del agua de residuos.
INTEC. Noviembre 1977.

II. CONCLUSIONES

De toda la información y datos obtenidos se desprende lo siguiente:

- a) Las cantidades de solución de KMnO_4 requeridas pueden alcanzar relaciones estequiométricas molares $\frac{\text{KMnO}_4}{\text{H}_2\text{S}} = 2$, en las condiciones estudiadas.
- b) La reacción con KMnO_4 presenta características variables, aún dentro de la relativamente pequeña variación de condiciones de planta que se pueden esperar (concentración de reactivos, forma de agregado, etc.).
- c) El uso de KMnO_4 implica la formación de productos insolubles de naturaleza y propiedades variables.
- d) Las cantidades de solución de NaClO requeridas corresponden a una relación estequiométrica molar $\frac{\text{NaClO}}{\text{H}_2\text{S}} = 4$, en las condiciones estudiadas.
- e) La reacción con NaClO presenta características prácticamente constantes, dentro de las variaciones de condiciones de planta que se han aceptado.
- f) No se prevén diferencias oxidando con NaClO , al aumentar la temperatura.
- g) El uso de NaClO no implica la formación de productos insolubles.
- h) Si bien no existen diferencias fundamentales en cuanto a la Ingeniería Básica del sistema de tratamiento de efluentes líquidos utilizando uno u otro agente químico, surge la siguiente comparación:
 - 1) No es necesario preparar en planta las soluciones de NaClO .
 - 2) El costo de reactivos por kilogramo de sulfuro de hidrógeno eliminado es menor para NaClO .
 - 3) El NaClO es de fabricación nacional.
 - 4) No resulta necesario mantener en depósito volúmenes grandes de solución de NaClO .
 - 5) Existe una amplia selección de materiales de construcción de bajo costo aptos para trabajar con ambos reactivos.

Un resumen de estos datos se puede ver en el cuadro comparativo de la Tabla I, donde se destacan las principales diferencias.

Como consecuencia consideramos que resulta más conveniente el uso de solución de NaClO para la eliminación eventual de H_2S en los efluentes de la PMEAP.

TABLA I

CUADRO COMPARATIVO

Solución de NaClO	Solución de KMnO ₄
Reacción simple, sin productos insolubles.	Reacción compleja, con productos insolubles.
Consumo: 0,3 T/h	Consumo: 1,4 T/h
Costo de reactivos ~ 36.000\$/h	Costo de reactivos ~ 75.000\$/h
Sin instalación para la disolución	Disolvedores con agitación y calentamiento.
Tanque de almacenamiento	Almacenamiento como sólido.
Producto nacional	Producto importado

III. EXPERIENCIAS REALIZADAS Y DATOS OBTENIDOS

1.- GENERALIDADES:

En esta parte se incluye una descripción general de la información bibliográfica, trabajos experimentales y cálculos realizados, resultados obtenidos y análisis de los mismos.

En forma separada en los Anexos I, II y III se presentan detalles de técnicas y cálculos.

2.- RESUMEN DE METODOS PARA ELIMINACION DE H_2S EN EFLUENTES:

Los métodos conocidos⁽²⁾, para efluentes gaseosos o líquidos, pueden clasificarse en algunas de las dos categorías siguientes, o bien en una combinación de ambas:

- 1) Sorción física o química con posible recuperación como H_2S .
- 2) Oxidación a azufre elemental, con posible recuperación como S.

Dentro de la 1^a. categoría están el lavado con agua, alcanolaminas (proceso Girbotol y variantes), carbonato de sodio (proceso Seaboard y modificaciones), amoníaco, carbonato de potasio (proceso Potasa), proceso sulfinol (Shell), fosfato de potasio (Shell), anilida Sódica o sal potásica del ácido dimetilamino acético (proceso Basf), metanol (proceso Rectisol), aceites a presión, N-alquil pirrolodonas, carbón activado o poroso (proceso Katasorb, sulfosorb, etc.), proceso Alkazid, etc..

(2) Control Technology for toxic and hazardous air pollutants. IIEQ. Project N° 10.021 (1974) Ed. A.R. McFarland. pág. 2-4/25.

Los distintos procesos de oxidación incluyen métodos por vía seca como el de Claus (SO_2 y catalizador), el de óxido férrico (baja y alta temperatura), catalizador de cobalto-molibdato (proceso Beavon, complementario del Claus, carbón activado y SO_2 (proceso Sulfreen), con carbonato de calcio, etc. y por vía húmeda, con tíoarseniato de Sodio (proceso Thylox), zeolita de Mn (Carus Chem.), arsenito y arseniato (proceso G-V, Giammarco-Vetrocoke), otros con reactivos más complejos, como los procesos Stretford, Cleanair, IFP, Cataban, etc. y por último con oxidantes convencionales⁽³⁾ (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, NaClO , Cl_2 , ClO_2 , O_2 , O_3 , etc.).

Resulta evidente de la descripción sumaria de estos métodos que la mayoría comprenden instalaciones complejas donde se procura la recuperación de cantidades importantes de H_2S o S, lo que justifica su costo considerable. Por lo tanto, éstos no resultan adecuados a nuestro propósito, para el cual solo parece ser conveniente la oxidación con reactivos comunes de bajo costo, sin recuperación de materiales.

Dentro de esta última posibilidad, se ha ensayado en trabajos anteriores⁽⁴⁾, la oxidación con aire encontrándose que es mucho mayor el efecto de barrido o agotamiento que el de oxidación, con lo que se agravan los problemas de contaminación ambiental. Por consiguiente fué descartada su aplicación (aunque pudiese tener lugar en forma ocasional) y se prestó atención entonces al Cl_2 , O_3 , NaClO y KMnO_4 como agentes oxidantes.

El gas cloro presenta marcadas ventajas de costo y efectividad. Se considera sin embargo que su dosificación en el líquido efluente puede ser más complicada que en el caso de soluciones acuosas. El uso de ozono tiene igual inconveniente, al que se suma la necesidad de una unidad de generación en el lugar.

(3) Cap. VI Chemistry of sulfur species and their removal from water Supplies. K.Y. Chem. Chemistry of Water Supply. Por A.J. Rubin.

(4) Oxidación de soluciones acuosas diluidas de sulfuros. QP-FQ-10. (1975)

Como consecuencia solo quedaron en consideración la oxidación con soluciones de KMnO_4 o de NaClO .

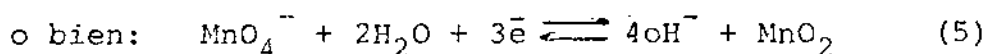
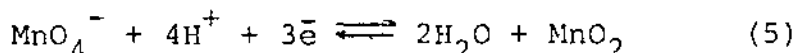
3.- OXIDACION CON SOLUCION DE KMnO_4 .

3.1) Antecedentes.

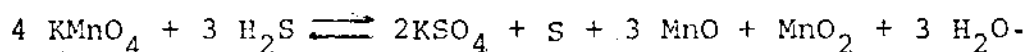
En un trabajo anterior⁽⁴⁾, se informó que la oxidación con KMnO_4 es completa y rápida, aunque el consumo de reactivo es mayor que el indicado por una estequiometría simple. Se hizo notar allí también el inconveniente de la formación de productos insolubles.

La bibliografía confirma en general esos datos, aunque se suelen postular diversas ecuaciones químicas que deberían ajustarse a condiciones definidas de trabajo.

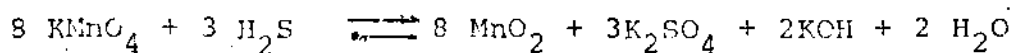
Para valores de $\text{pH} = 3-11,5$ se admite que el KMnO_4 debería actuar en una reacción de transferencia de 3 electrones.



Con H_2S , se indica en solución neutra diluída:⁽⁵⁾



Otros autores⁽³⁾ en cambio proponen:



También se pueden encontrar otras ecuaciones con distintas proporciones $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{S}$ y formación de diferentes productos (MnS , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$).

Es evidente que factores tales como el pH , temperatura, concentraciones, velocidades o forma de agregado de reactivos, presencia de otras sustancias (iones metálicos, materia orgánica y otros agentes reductores, oxígeno, etc.) pueden influir considerablemente en la reacción.

(5) Physicochemical process for water quality control. W.J. Weber. Ed. Wiley- Interscience 1975. p 388 y siguientes. Bibliografía: Pág. 408-411.

Existe coincidencia en general respecto de la rapidez de la reacción y del inconveniente del precipitado formado⁽⁵⁾.

Se deduce por lo tanto la necesidad de verificar las características de la reacción en condiciones similares a las de trabajo.

3.2) Parte experimental.

3.2.1) Aparatos y técnicas usadas:

Las experiencias tuvieron por finalidad determinar:

- 1) Consumo de solución de KMnO_4 con soluciones de sulfuro de hidrógeno de hasta aproximadamente 200 ppm.
- 2) La ausencia de otros oxidantes (en particular aire), catalizadores, etc.
- 3) Comportamiento del precipitado formado.

En función de la primera finalidad se realizaron 2 tipos de experiencias:

- a) Se tomaron porciones de solución de H_2S , a las que se agregó cantidades variables de solución de KMnO_4 y se determinó en cada caso la concentración de H_2S remanente. Después de varios ensayos y modificaciones, se adoptó el Aparato de la Fig. 1.

Se proyectó realizar inicialmente la determinación de la concentración de H_2S en la solución usando un electrodo específico de ión sulfuro. Después de algunas experiencias, se encontró que los valores que se obtenían habían dejado de ser exactos (aparentemente por envejecimiento del electrodo), por lo que se continuó haciendo las determinaciones por titulación iodométrica, después de separar por filtración el precipitado formado.

Los detalles de la operación y del método de análisis finalmente aplicados se incluyen en el Anexo I y los resultados se analizan en 3.2.2.

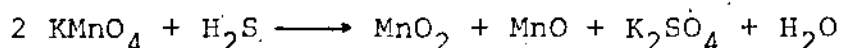
- b) Partiendo de un volumen grande de solución de H_2S en un recipiente con agitación, se hicieron agregados sucesivos de solución de KMnO_4 , tomando muestras pequeñas de la solución sulfhídrica después de cada agregado y determinando concentraciones de H_2S . Se utilizó el aparato de la Fig. 2 y los detalles de la operación se incluyen igualmente en el Anexo I.

3.2.2) Resultados:

En las Figuras 3 al 6 se resumen los datos obtenidos en varias experiencias, con distintas cantidades iniciales de H_2S , y formas de operación. Los resultados de los dos tipos de experimentos descriptos en 3.2.1) fueron similares.

Se observa que la relación estequiométrica molar $\frac{\text{KMnO}_4}{\text{H}_2\text{S}}$ varía a lo largo de la reacción, con valores cercanos a 1 con exceso de H_2S y tendiendo al valor 2 para concentraciones bajas de H_2S remanente. Comparando las curvas I, II y III de las Fig. 3y4 se ve igualmente algunas diferencias, aunque menos marcadas, al variar la concentración inicial de H_2S .

Estos resultados podrían ser parcialmente compatibles con algunas de las ecuaciones citadas en 3.1) o bien con la siguiente:



Como se ha excluido en estas experiencias la presencia de otras sustancias se debe considerar estos valores como consumo mínimo de KMnO_4 , en condiciones de planta. Sin embargo es posible que por compensación, debido a la posible presencia de oxidantes (oxígeno) y reductores (Fe^{++} , materia orgánica, etc.), los valores reales no difieran mayormente de los obtenidos en el laboratorio.

3.2.3) Eliminación de oxígeno:

En experiencias previas se demostró la aparición de resultados erráticos debido a la presencia de oxígeno disuelto en las soluciones de H_2S o en la atmósfera en contacto con éstas.

Los aparatos usados fueron diseñados para excluir el oxígeno en todas las operaciones de agregado de reactivos, toma de muestra, etc., mediante desplazamiento con nitrógeno.

Además el agua usada para obtener las soluciones fué previamente desoxigenada por burbujeo con N_2 .

En la Tabla II se indican los valores de concentración de oxígeno obtenido en diversas pruebas. Se adoptó finalmente 15 minutos de burbujeo con nitrógeno (aprox. 0,5 litros/minuto) para un volumen de agua de 1 litro.

TABLA II

	ppm O ₂ disuelto (*)
Agua destilada	8,4
Burbujeo 20 minutos	0,3
Burbujeo 10 minutos	0,9
Burbujeo 10 minutos y dejar una noche con tapón de vidrio.	1,5
Burbujeo 10 minutos, dejar una noche con tapón de vidrio y burbujear 5 minutos.-	0,1
Burbujeo 10 minutos y dejar destapado 30 min.	3

(*) Medido con equipo de electrodos específicos para oxígeno disuelto. FIELDLAB, Oxygen Analyzer (Beckman).

Igualmente, en todas las operaciones de saturación, trasvase, etc., se aseguró la ausencia de contaminación de cualquier otro tipo (productos de corrosión, materia orgánica, etc.).

3.2.4) Comportamiento del precipitado:

El color y aspecto general del precipitado varía igualmente a lo largo de la reacción, pudiéndose detectar la presencia de sulfuro y óxidos de Mn, en forma variable.

Un ensayo de sedimentación se indica en la Tabla III.

4.- OXIDACION CON SOLUCION DE NaClO.

4.1) Antecedentes:

También fué ensayada anteriormente en este laboratorio⁽⁴⁾ observándose reacción rápida, escasa o nula formación de productos insolubles y consumo de NaClO un poco superiores a la relación molar 4:1, que correspondería a la ecuación:

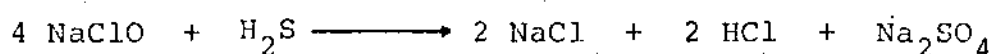
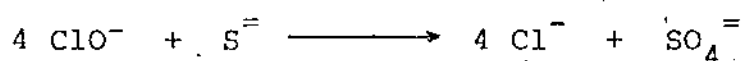
TABLA III

Estudio del precipitado de $\text{KMnO}_4 - \text{H}_2\text{S}$

A 50 ml de solución de H_2S de 200 ppm, en tubo de 15 mm de diámetro, se agregaron las cantidades indicadas de solución de KMnO_4 de 24 g/litro.

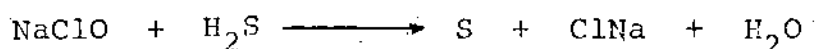
h = Altura del precipitado formado en mm..

Tiempo (min.)	Volumen de KMnO_4 agregado (ml)			
	0,5	1	1,5	2,5
0	h = 6 ppdo. marrón con grumos amarillos Sobrenadante blanco opales- cente	h = 15 ppdo. marrón con grumos amarillos Liq. blanco opa- lescente, más in- tenso que el di- luído.	h = 24 Igual al caso 1 ml - 0 min. ←	h = 80 coloración amari- lla sobre la su- perficie del pre- cipitado.
10	Aumenta opales- cencia sobre la superficie del precipitado.	Igual al caso 0,5 ml - 10 min. ←	Igual al caso 0,5 ml - 10 min. ←	Igual al caso 0,5 ml - 10 min. ←
15	h = 5 Capa líquida amarilla sobre la superficie del ppdo.	Igual al caso 0,5 ml - 15 min. ←	Igual al caso 0,5 ml - 15 min. ←	Poco definido el ppdo. del sobre- nadante, capa amarilla h=30
45	h = 4	h = 12	h = 21	h = 65
75	h = 3	h = 11	h = 20	h = 63
105	h = 3	h = 10	h = 19	h = 59
150	h = 2	h = 9	h = 18	h = 58
720	h = 2 Se disuelve par- te del ppdo. for- mándose otro de color más claro.	h = 6 Poco ppdo. de color claro.	h = 12 Poco ppdo. de color claro.	h = 16 No existe ppdo. de color claro.
960	h = 2	h = 6	h = 9	h = 15



En estas experiencias sin embargo, no resultaba fácil determinar el punto final y los resultados estaban afectados por la presencia de oxígeno.

Otros autores⁽³⁾ indican una primer etapa de oxidación:



Puede observarse que según esta última reacción el consumo de NaClO relativo al H₂S oxidado es mucho menor y los productos son igualmente desechables sin problemas.

Como en el caso del KMnO₄, también esta reacción depende del pH, temperatura, concentraciones relativas, tiempo de reacción, velocidad de agregado de reactivos, etc.

El consumo relativo de NaClO aumenta a pH alto, a alta temperatura y con excesos transientes de reactivo⁽⁶⁾.

Esta variedad de posibilidades indica la necesidad de realizar experiencias que se acerquen a las condiciones de trabajo en planta.

4.2) Parte experimental:

4.2.1) Aparatos y técnicas usadas.

Fueron similares a los descritos en 3.2.1) y un detalle de las mismas se puede encontrar en el Anexo II.

No existiendo productos que puedan interferir con la determinación de H₂S residual, la misma se pudo hacer directamente en la solución después de completar la reacción.

(6) The oxidation of aqueous sulfide solutions by hypochlorites
A.R. Chópin, L.C. Faulkenberry. J.Am. Chem. Soc. 59, 2203,
(1937).

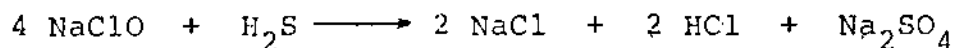
4.2.2) Resultados

En las Figuras 7 al 9 se resumen los datos obtenidos.

Se observa que la relación estequiométrica molar $\frac{\text{NaClO}}{\text{H}_2\text{S}}$ se mantiene relativamente constante, independiente de la cantidad de H_2S sin reaccionar, con valores cercanos a 4.

No se ven diferencias importantes en función de la concentración inicial de H_2S (100-200 ppm) o de la concentración de NaClO (2-19 g/litros).

Estos resultados concuerdan con las reacciones citadas en 4.1), siendo la más importante la siguiente:



Dentro de las condiciones ensayadas no se producen variaciones que afecten las características de la reacción y no se observó la formación de sustancias insolubles.

Como el consumo de NaClO es el máximo posible, no es de esperar variaciones al elevar la temperatura, como sucedería si el H_2S se oxidase solo a S . Siendo la reacción casi instantánea tampoco se preven ventajas cinéticas al aumentar la temperatura.

4.2.3) Materiales de construcción:

Como complemento de los datos ya informados⁽¹⁾ sobre materiales aptos para trabajar con KMnO_4 , se estableció los correspondientes a solución de NaClO de concentración 20 g/litro o mayores y a las temperaturas que se indican.

Según la bibliografía⁽⁷⁾ los materiales resistentes (velocidad de corrosión $< 2,4 \text{ g/m}^2 \text{ día}$) frente a esas soluciones de NaClO son los siguientes:

- Hierro (puro), hasta 40°C , usado en la fabricación de NaClO .
- Acero inoxidable austenítico Cr-Ni, tipo U.S. 317, a temperatura ambiente.

(7) Corrosión Guide. Rabald, Erich, Ed. Elsevier, Amsterdam, pág. 704-708, (1968). 2ª Edición.

- Acero inoxidable austenítico de alta aleación, Bombas de "worthite" hasta 60 °C.
- Hierro fundido silíceo (14%Si). Bombas y válvulas con adición de Mo. (Durichlor, Duriron) hasta 100°C.
- Plomo y aleación: temperatura ambiente, hasta pH = 8
- Aleaciones Ni-Mo: hasta 40°C, (Hastelloy C, Bergit C, Remanit HC, etc.).
- Metales preciosos: Platino, Tantalio, Titanio y Plata.
- Ladrillos resistentes a ácidos y cementos: hasta 60°C.
- Concreto: hasta 40°C.
- Esmaltes o hierro esmaltado: hasta 100°C.
- Vidrio: hasta 100°C.
- Grafito y carbón: hasta 65°C.
- Porcelana y cuarzo: hasta 100°C.
- Plásticos: hasta 50°C, polietileno, polisobutileno, polipropileno, poliestireno, cloruro de polivinilo rígido, polivinilideno.
- Plásticos: hasta 80-100°C. Epoxi-fibra de vidrio, polifenolester, cloro-polieteres, polifluorocarbonos, (hasta p. ebullición).
- Gomas (natural y sintéticas, como hypalon, goma de silicona, etc.): hasta 65°C.

Dentro de la lista precedente puede hallarse una amplia selección de materiales de bajo costo aplicables a distintos usos (cañerías, tanques, bombas, válvulas, instrumentos, etc.).

5.- COMPARACION DE FORMA DE OPERACION Y COSTOS:

5.1) Detalles operativos.

Las previsiones ya realizadas ^{(1) (8)} respecto de equipos (tanques, bombas, válvulas) y forma de funcionamiento para el uso de KMnO_4 , sufrirán pequeños cambios, si se adoptara el uso de NaClO , debiéndose tener en cuenta la correspondiente selección de materiales de construcción, dimensionamiento, etc..

(8) Pliego de especificaciones de Ingeniería Básica. INTEC.
I.1.3.5, pág. 15-16 y Fig. 5.

Como el NaClO se comercializa como solución, no se requieren equipos de disolución con dispositivos de agitación, calentamiento, etc., sino sólo tanques de almacenamiento. Los volúmenes relativos consumidos son aproximadamente 4 veces menores para NaClO. Siendo el suministro muy fácil, no sería necesario mantener un stock grande de reactivo, bastando tanques de capacidad menor o a lo sumo similar a los de solución de KMnO_4 . (ver datos numéricos en 5.2) y Anexo III).

Por otra parte, es posible mantener un considerable stock de KMnO_4 sólido en depósito, y sólo disponer de instalaciones para preparar la solución requerida para poco tiempo de operación.

Además debe tenerse en cuenta que el KMnO_4 , si bien tiene suministro normal, es un producto importado y en cambio el NaClO es de fabricación nacional.

5.2) Cálculo de consumo de reactivos y costos:

Considerando un caudal de agua de desecho de $18\text{m}^3/\text{hora}$, con una concentración de 200 ppm de H_2S el consumo de reactivo sería:

Solución de NaClO, 10% P/P :	316 Kg/h	$\equiv$	7,6 T/día.
KMnO_4 , 98% :	34,2 Kg/h	$\equiv$	0,8 T/día
Solución de KMnO_4 , 24 g/l :	1396 Kg/h	$\equiv$	33,5 T/día.

El costo de los mismos sería:

Material	\$/Kg	\$/litro solución	\$/h	\$/Kg H_2S
Sol. NaClO 10%	114	114 (d=1)	36024	9986
KMnO_4 98%	2262	54,3	75777	21049

Un detalle de los cálculos correspondiente se encuentra en el Anexo III.

6.- AGRADECIMIENTOS:

Se contó con la colaboración de la División Química Analítica en las determinaciones con electrodo específico y la División Costos proveyó algunos precios unitarios.

Parte de las titulaciones fueron ejecutadas por el Sr. Roberto Aprile.

ANEXO I

Técnica utilizada para estudiar la reacción de solución de KMnO_4 con solución diluida de H_2S .

PROCEDIMIENTO (a):

1) Aparato : Ver Figura 1.

2) Reactivos:

H_2S : pureza 99,7%, Marca Air Products, trasvasado de cilindro de 30 Kg a cilindro de 500 g por destilación.

Solución de I_2 0,05 N: Preparado y valorado según ⁽¹⁾ pág. 472 (III, 102).

Solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,05 N: Preparado y valorado según ⁽¹⁾ pág. 463 (III, 101).

Solución de almidón: 1%, preparado según ⁽¹⁾ pág. 462 (III, 100).

3) Preparación de solución de H_2S :

Se saturó 250 ml de agua destilada con H_2S en un aparato que permite un desgasado previo por evacuación y lavado con nitrógeno. Se comprobó el equilibrio de solución con la fase gaseosa por constancia de presión (aproximadamente 820 torr abs.).

Se trasvasó, evitando en lo posible contacto con el aire, a un recipiente con 2000 ml de agua destilada desoxigenada por burbujeo con nitrógeno (aproximadamente 0,5 l/min) durante 15 minutos. Se mezcló y se trasvasó usando presión de N_2 y un tubo tipo sifón a la ampolla A (Fig. 1) previamente lavada con N_2 .

4) Reacción con KMnO_4 :

Se mantuvo el cierre con N_2 en todo el equipo y manipulando las llaves (1) y (2), se recibió aproximadamente 20 ml de solución de H_2S en el vaso (B), previamente tarado. Se separó el vaso (B) de la ampolla con su tapón, cerrando el agujero (3) con un taponcito de goma. Se obtuvo por diferencia la pesada de la

(1) A.I. Vogel . (Química Analítica cuantitativa) Ed. KAPELUSZ (1960).

solución.

Se agregó la cantidad que correspondía de solución de KMnO_4 , mediante una bureta de 5 ml a través del agujero (3), hallando su peso por diferencia de pesada y agitando luego 15 segundos con el agitador magnético. Esta operación no se efectuó en las determinaciones de concentración inicial de H_2S .

Se agregó 2 ml de NaOH 1M a través de aguja hipodérmica (4), y se agitó 1 minuto.

5) Análisis de H_2S remanente:

Se sacó el tapón y se filtró por papel banda blanca, lavando 3 veces con aproximadamente 10 ml de agua. Los líquidos, filtrado y lavado, se recogieron sobre un volumen medido de solución I_2 0,05 N (generalmente 10 o 20 ml) acidificada con 5 ml de CH_3COOH 20%.

Se tituló el exceso de I_2 con solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,05N con almidón como indicador, según el procedimiento indicado en (1) pág. 476, (III, 104).

6) Cálculos:

La concentración de H_2S se calculó con la fórmula:

$$\text{ppm } \text{H}_2\text{S} = \text{mg } \text{H}_2\text{S} / \text{Kg solución} = \frac{(V_I N_I - (V_T N_T)) \times 17038}{\text{g sol. } \text{H}_2\text{S}}$$

$$\text{m moles } \text{H}_2\text{S} = \text{ppm } \text{H}_2\text{S} \times \frac{\text{g de sol. } \text{H}_2\text{S}}{34.076}$$

$$\text{m moles } \text{H}_2\text{S reacc.} = \text{m moles } \text{H}_2\text{S inicial} - \text{m moles de } \text{H}_2\text{S remanente}$$

$$\text{m moles } \text{KMnO}_4 = \frac{\text{conc. } \text{KMnO}_4 \text{ (g/Kg sol)}}{158,026} \text{ g. sol. } \text{KMnO}_4$$

V_I = Volumen de la solución de I_2 de normalidad N_I .

V_T = Volumen de la solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de normalidad N_T .

PROCEDIMIENTO (b):

- 1) Aparato : Ver Figura 2
- 2) Reactivos: Similar a PROCEDIMIENTO (a)
- 3) Preparación de solución de H_2S : Similar a PROCEDIMIENTO (a)
- 4) Reacción con $KMnO_4$:

Mediante la bureta (A) se agregaron porciones de solución de $KMnO_4$ (generalmente 0,1-0,2 ml) a la solución diluida de H_2S contenida en el erlermeyer (B) agitando continuamente y manteniendo el cierre con N_2 .

Por la llave (1) se extrajo 10 ml de solución 30 segundos después de cada agregado de $KMnO_4$, recibiendo en un vaso graduado de 20 ml.

- 5) Análisis de H_2S remanente:

Se determinó la concentración de H_2S mediante el electrodo específico marca Orion, modelo 94/16 y potenciómetro Orion Ionalyzer Specific Ion Meter 407 y Orion 701 Digital según el procedimiento indicado en el Manual de Instrucciones Orion Research 1974.

- 6) Cálculos:

Se obtuvo los valores de concentración de H_2S por lectura en un gráfico de calibración del electrodo específico en ppm de H_2S o m moles/litro.

La calibración referida fué realizada según el manual de instrucciones, Orion Research (1974), pág. 18 usando solución valorada de Na_2S como patrón.

NOTA: Después de algunas horas de trabajo se observó el deterioro del electrodo específico.

ANEXO II

Técnica utilizada para estudiar la reacción de solución de NaClO con solución diluída de H_2S .

1) Aparato : Ver Figura 1

2) Reactivos:

H_2S : Ver Anexo I.

NaClO : Agua lavandina concentrada (80 g Cl activo por litro) se diluyó 1:4 y 1:40, con agua destilada.

Se valoró con KI y solución de $Na_2S_2O_3$ según (1), pág. 486 (III, 111)

I_2 : Ver Anexo I.

$Na_2S_2O_3$: Ver Anexo I.

3) Preparación de solución de H_2S :

Similar al indicado en Anexo I punto a) 3)

4) Reacción con NaClO:

Se mantuvo el cierre con N_2 en todo el equipo y manipulando las llaves (1) y (2) se recibió aproximadamente 20 ml de solución de H_2S en el vaso (B) previamente tarado con un agitador magnético. Se separó el vaso (B) de la ampolla con su tapón, cerrando el agujero (3) con un taponcito de goma. Se obtuvo por diferencia la pesada de la solución.

Se agregó la cantidad que correspondía de solución de NaClO por medio de una jeringa (de 20 ml) a través de la aguja (4) que atravesaba el tapón de goma, hallándose su peso por diferencia de pesada y agitando luego 15 segundos con el agitador magnético. Esta operación no se efectuó en las determinaciones de concentración inicial de H_2S .

Se agregó 2 ml de NaOH 1M a través de la aguja (4) y se agitó durante 1 minuto; esta operación se realizó para aumentar

(1) A.I. Vogel. (Química Analítica cuantitativa) Ed. KAPELUSZ (1960).

la solubilidad del H_2S remanente y poder determinar cuantitativamente su concentración. Se pasó luego cuantitativamente esta solución a un erlenmeyer que contenía 10-20 ml de solución de I_2 0,05N acidificada con 5 ml de CH_3COOH 20%.

Se tituló el exceso de I_2 con solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,05N con almidón como indicador, según el procedimiento indicado en (1) pág. 476 (III, 104).

5) Cálculos:

La concentración de H_2S se calculó con la fórmula:

$$\text{ppm } \text{H}_2\text{S} = \frac{\text{mg } \text{H}_2\text{S}}{\text{Kg sol.}} = \frac{(V_I N_I - V_T N_T) 17.038}{\text{g sol. } \text{H}_2\text{S}}$$

$$\text{m moles de } \text{H}_2\text{S} = \text{ppm } \text{H}_2\text{S} \times \frac{\text{g de sol. } \text{H}_2\text{S}}{34.076}$$

$$\text{m moles de } \text{H}_2\text{S reacc.} = \text{m moles } \text{H}_2\text{S inicial} - \text{m moles de } \text{H}_2\text{S remanen.}$$

$$\text{m moles de NaClO} = \frac{\text{conc. de NaClO (g/Kg)}}{74,5} \text{ g sol. NaClO}$$

V_I = volúmen de solución de I_2 de normalidad N_I .

V_T = volúmen de solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de normalidad N_T .

ANEXO III

Cálculo de consumo y costos.

Se calcula la cantidad necesaria de solución de NaClO o KMnO_4 , para eliminar todo el H_2S en las aguas de desecho del proceso, con un caudal de $18 \text{ m}^3/\text{hora}$ y con una concentración de H_2S de 200 ppm.

1) Consumo de permanganato de potasio:

Según los datos obtenidos en este trabajo la relación moles de KMnO_4 /moles de H_2S (reaccionados) es igual a 2.

Teniendo en cuenta el caudal de efluentes en la planta ($18 \text{ m}^3/\text{hora} = 18.000 \text{ litros/hora}$) y que el líquido tiene una concentración de H_2S de 0,2 g por litro, en una hora hay que eliminar:

$$18.000 \text{ l/h} \times 0,2 \text{ g/l} = 3.600 \text{ g/h de } \text{H}_2\text{S}$$

$$\frac{3.600 \text{ g/l}}{34} = 105,9 \text{ moles de } \text{H}_2\text{S/h}$$

Por lo tanto se necesitan:

$$\text{n}^\circ \text{ de moles de } \text{KMnO}_4/\text{h} = 2 \text{ moles de } \text{H}_2\text{S/h} = 211,8 \text{ mol. de } \text{KMnO}_4/\text{h}$$

$$\text{o sea: } \frac{211,8}{1000} \times 158 \text{ Kg de } \text{KMnO}_4 = 33,5 \text{ Kg de } \text{KMnO}_4/\text{h}$$

$$\text{La relación en peso sería: } \frac{33,5}{3,6} = 9,3 \frac{\text{Kg } \text{KMnO}_4}{\text{Kg } \text{H}_2\text{S}}$$

Si suponemos una pureza del 98%:

$$\frac{33,5 \text{ Kg de KMnO}_4/\text{h}}{0,98} = 34,2 \text{ Kg KMnO}_4/\text{h}$$

$$\text{A lo que corresponde : } 34,2 \times \frac{12}{1000} = 0,8 \text{ T/día}$$

Considerando solución de KMnO_4 de 24 g/Kg se necesitarían:

$$\frac{1000 \text{ g} \times 33,5 \text{ Kg de KMnO}_4/\text{h}}{24 \text{ g}} = 1.396 \text{ Kg/h de solución de KMnO}_4$$

$$\text{equivalente a: } 1,396 \frac{\text{T}}{\text{h}} \times 24 = 33,5 \text{ T/día}$$

2) Consumo de hipoclorito de sodio:

Según los datos experimentales obtenidos en este trabajo la relación $\frac{\text{moles de NaClO}}{\text{moles de H}_2\text{S}}$ es igual a 4.

Según se calculó anteriormente se necesita eliminar 105,9 moles de $\text{H}_2\text{S}/\text{h}$ requiriéndose por lo tanto:

$$4 \times 105,9 \text{ moles de H}_2\text{S}/\text{h} = 423,5 \text{ moles de NaClO}/\text{h}$$

o sea:

$$\frac{423,5 \times 74,5}{1000} = 31,6 \text{ Kg de NaClO}/\text{h}$$

Teniendo en cuenta que el NaClO para uso industrial se provee como solución acuosa de concentración aproximadamente 10% P/P, se necesitarían:

$$316 \text{ Kg de solución de NaClO}/\text{h}$$

Para un día:

$$316 \times 24 = 7.584 \text{ Kg de solución de NaClO/día}$$

$$\cong 7,6 \text{ T/día}$$

La relación en peso sería:

$$\frac{316}{3,6} = \frac{87,6 \text{ Kg NaClO (solución)}}{\text{Kg H}_2\text{S}}$$

3) Costos:

El costo por hora, en base a un consumo anual correspondiente a aproximadamente 300-500 h/año, sería:

$$\text{NaClO} : 316 \text{ Kg/h} \times 114\$/\text{Kg}^{(*)} = 36.024 \text{ \$/h}$$

$$\text{KMnO}_4 : 33,5 \text{ Kg/h} \times 2262 \text{ \$/Kg}^{(*)} = 75.777 \text{ \$/h}$$

El costo por Kg de H₂S eliminado sería:

$$\text{NaClO} : 87,6 \frac{\text{Kg NaClO}}{\text{Kg H}_2\text{S}} \times 114 \text{ \$/Kg} = 9986 \text{ \$/Kg H}_2\text{S}$$

$$\text{KMnO}_4 : 9,3 \text{ Kg/Kg H}_2\text{S} \times 2.262 \text{ \$/Kg} = 21.049 \text{ \$/Kg H}_2\text{S}$$

(*) Los precios unitarios varían según el proveedor, habiéndose adoptado un valor intermedio correspondiente a:

NaClO : Clorosur (septiembre 1978)

KMnO₄ : Pittsburgh SAIC (septiembre 1978)

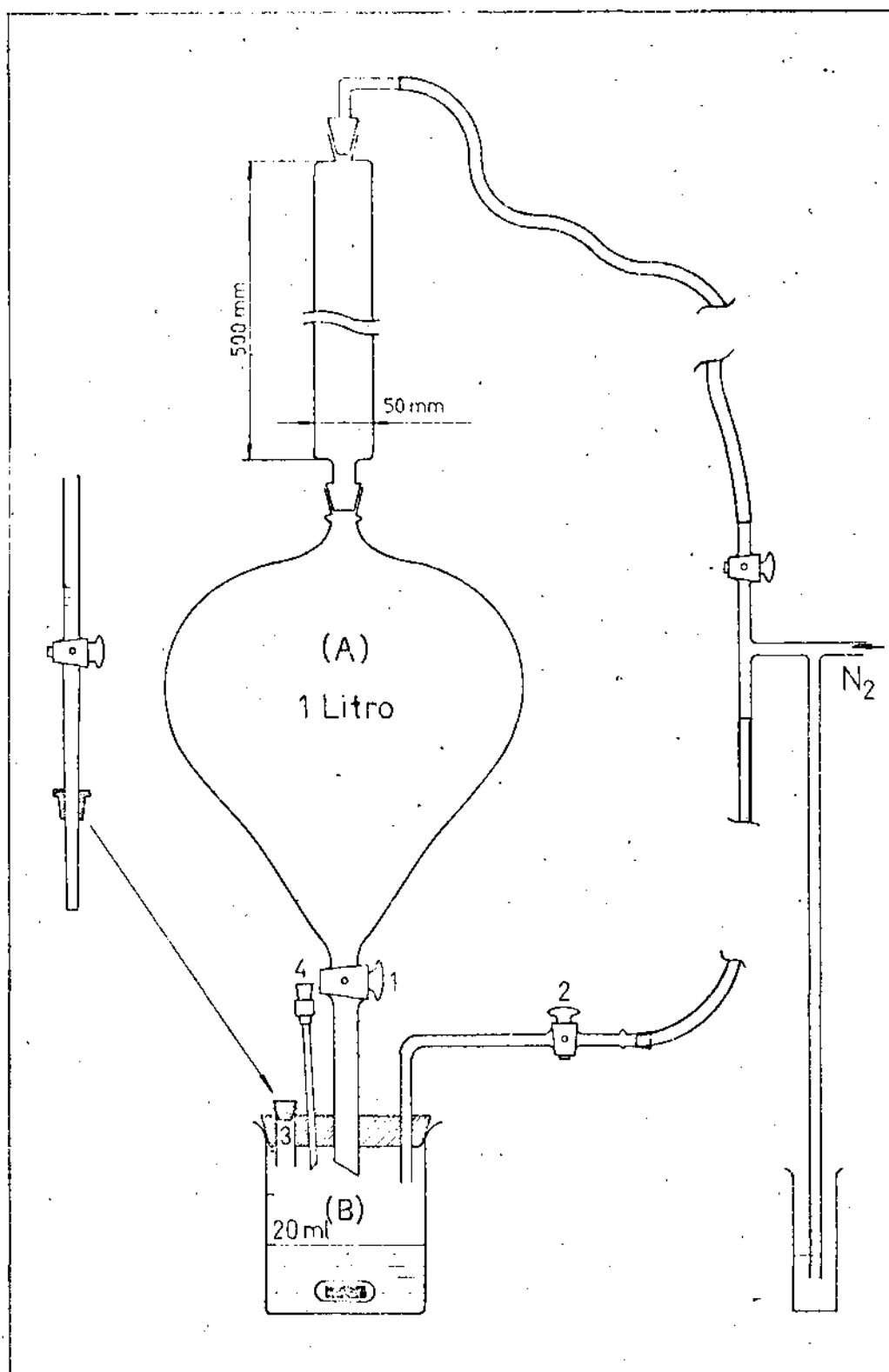


FIGURA 1
Aparato para procedimiento (a)

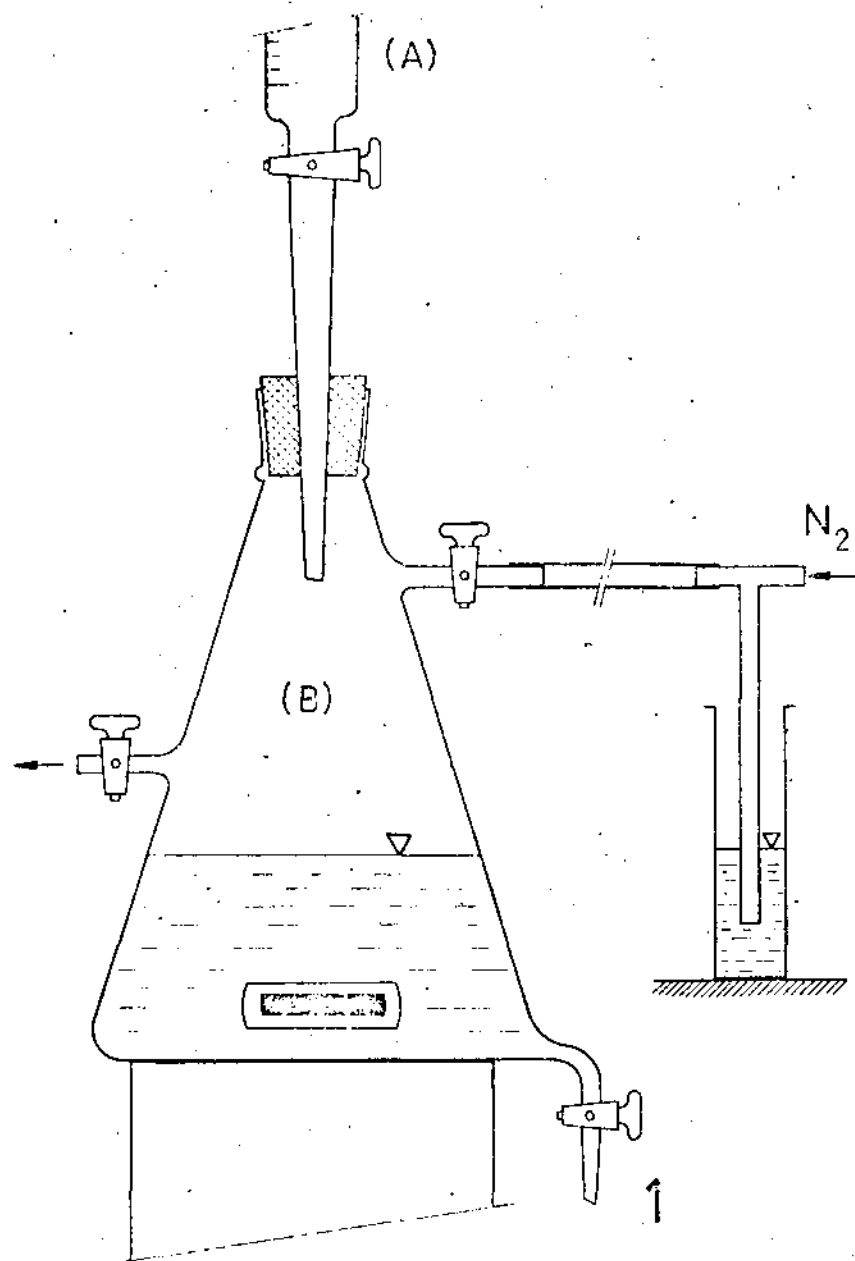


FIGURA 2
Aparato para procedimiento (b)

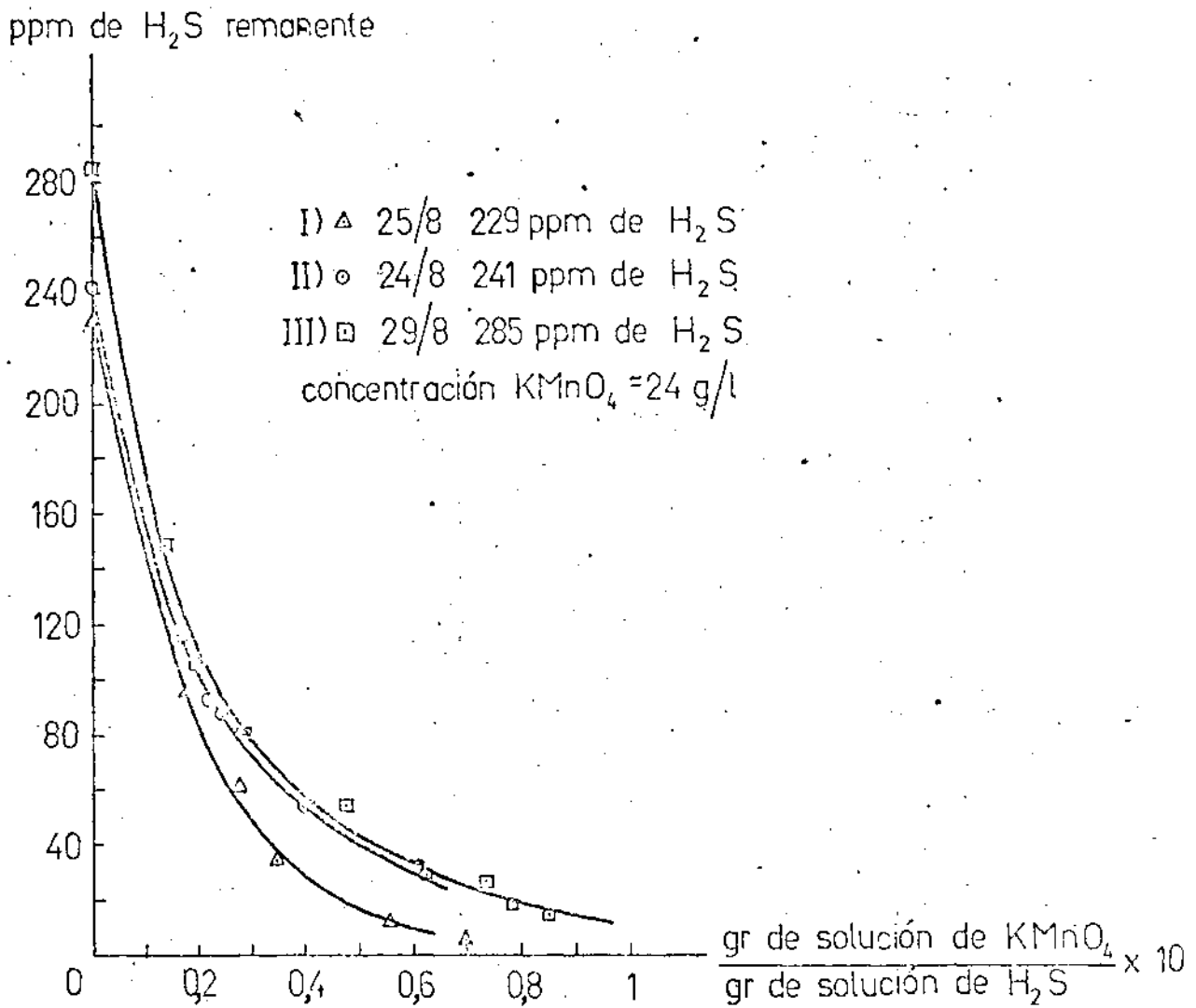


Fig. 3 Variación de la concentración de SH_2 en función del agregado de solución de $KMnO_4$

Experiencia a) (Ver 3.2.1.)

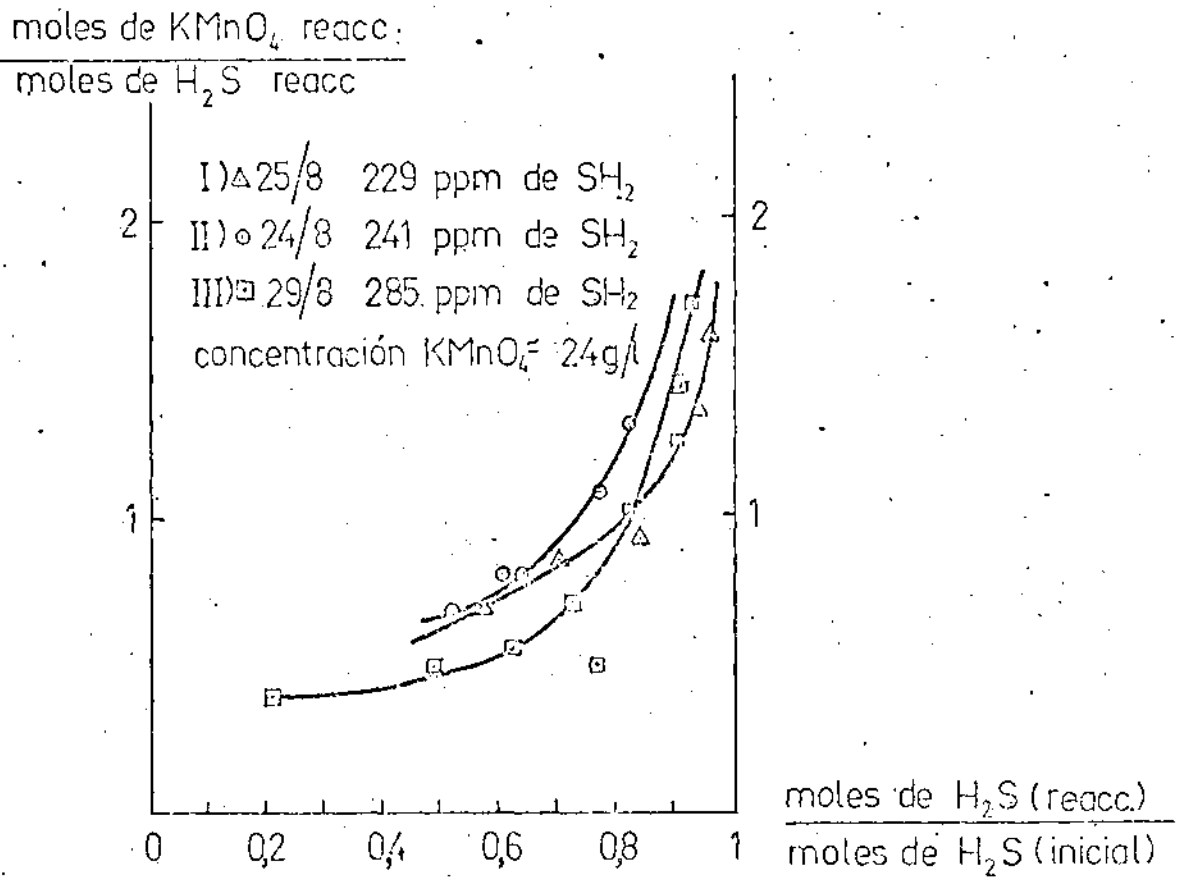


Fig.4 Variación de la estequiometría en función del grado de conversión de la reacción

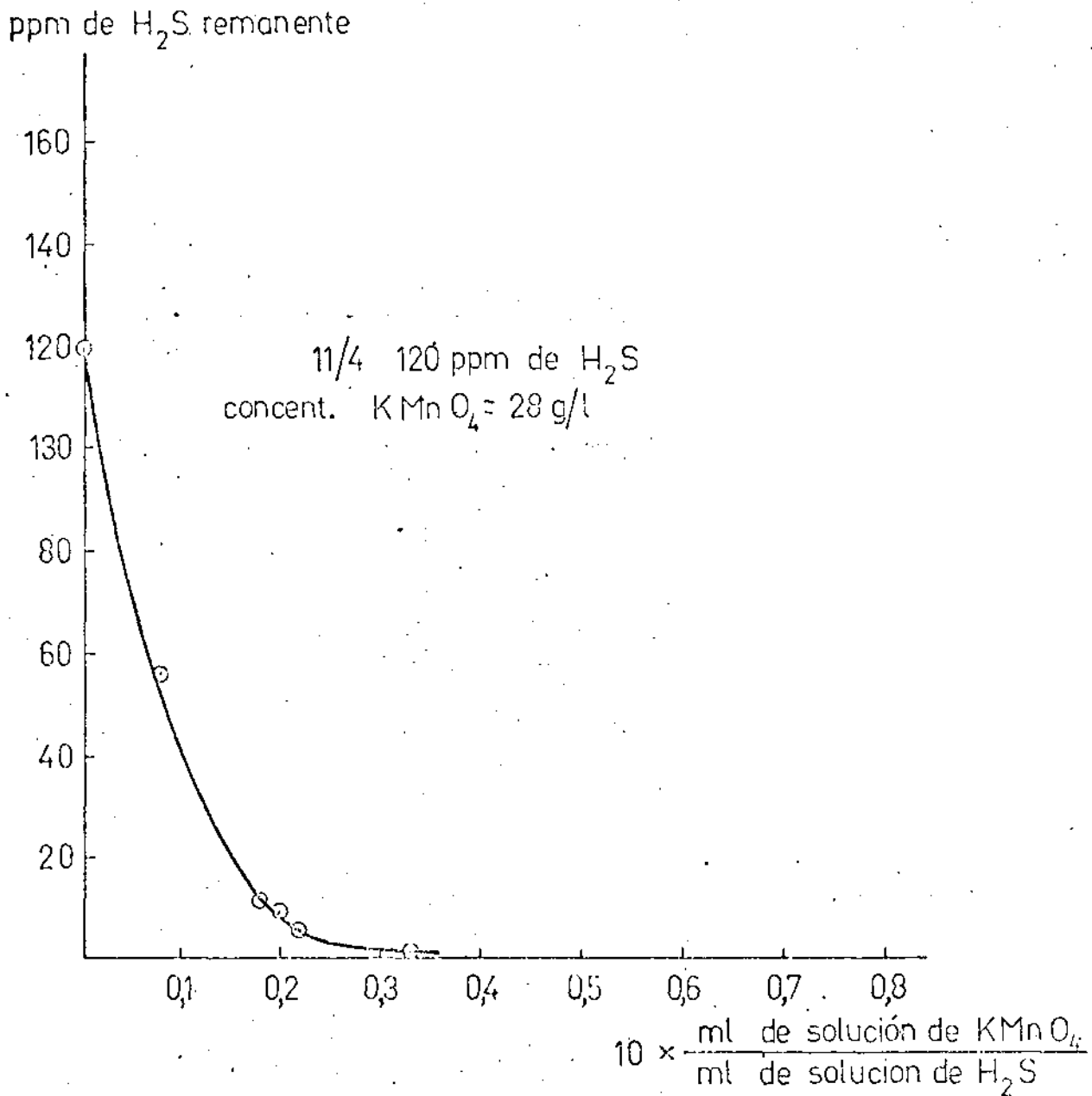


Fig 5. Variación de la concentración de H_2S en función del agregado de solución de KMnO_4

Experiencia b) (Ver 3.2.1)

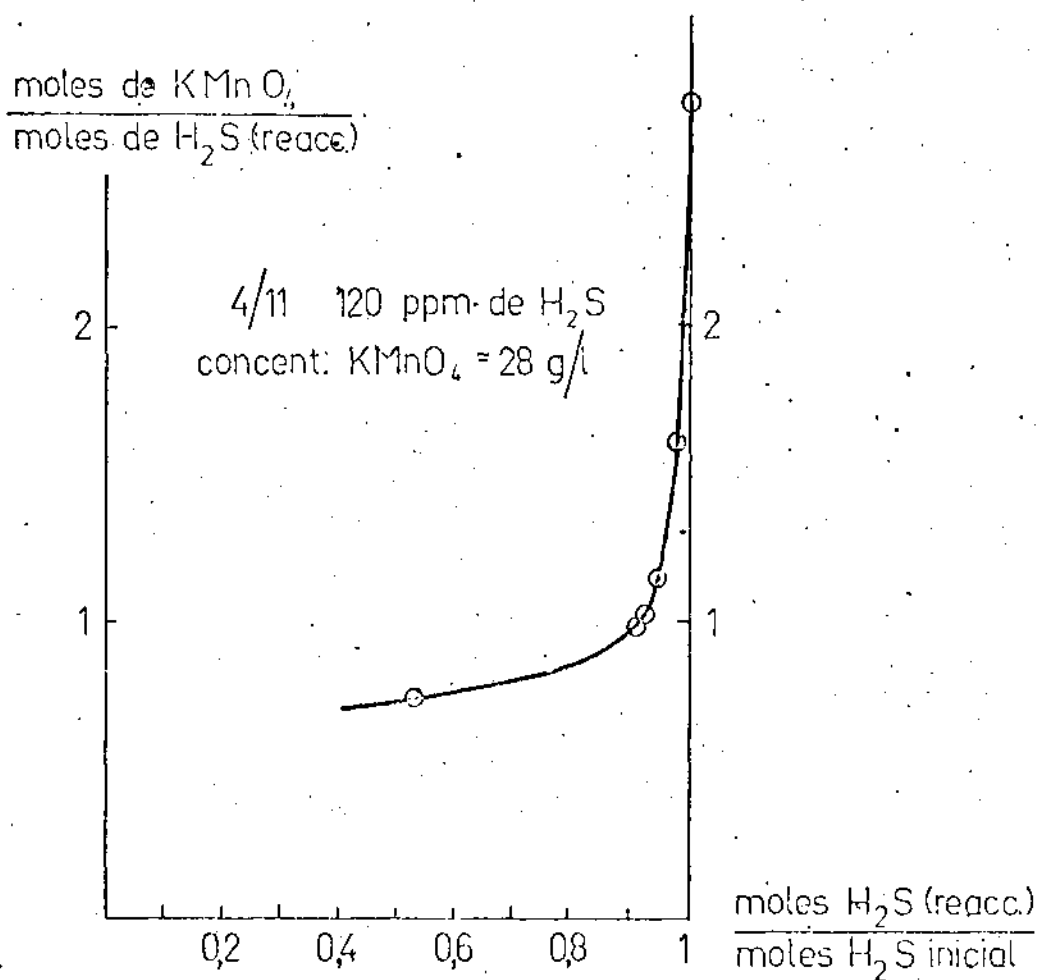


Fig 6. Variación de la estequiometría en función del grado de conversión de la reacción

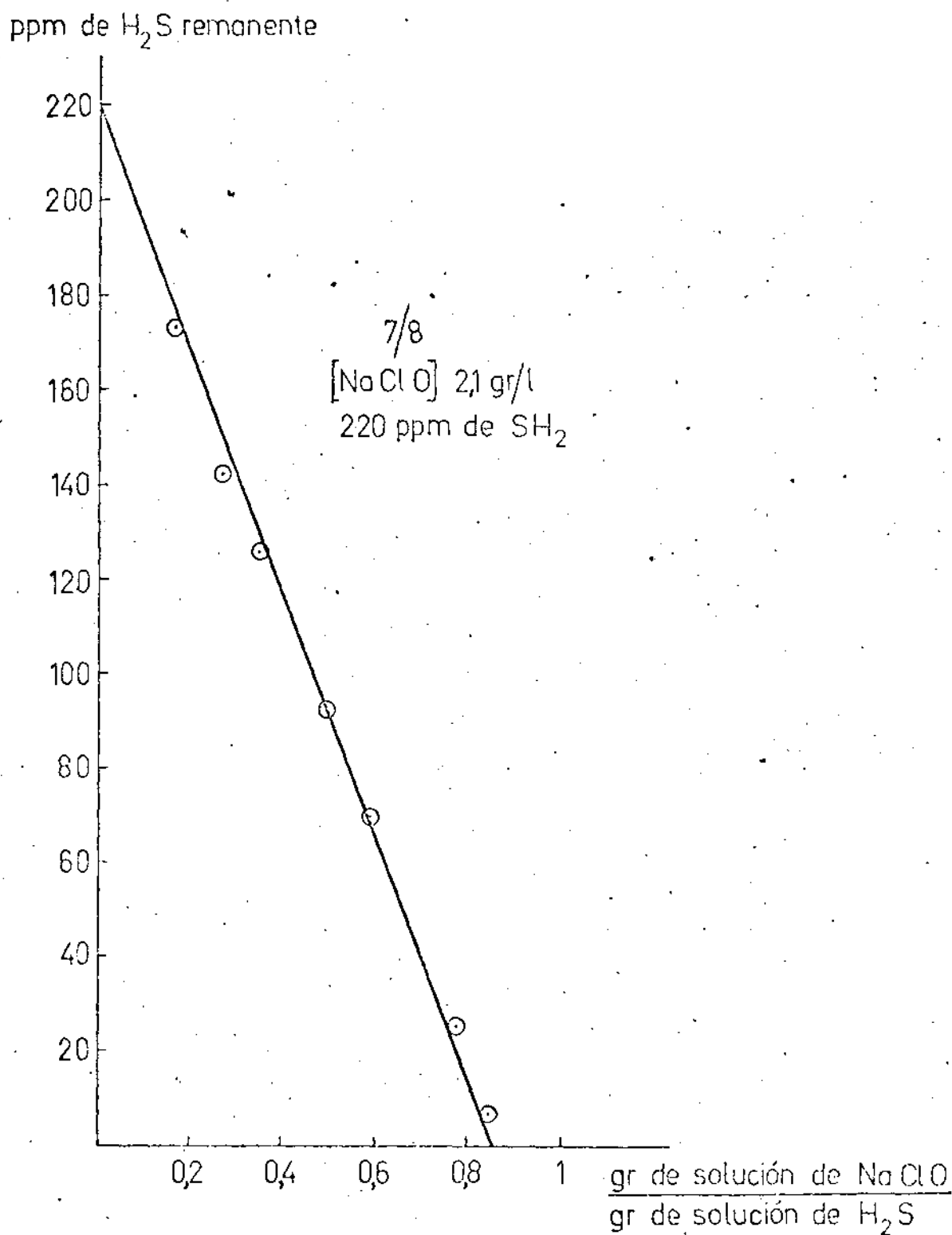


Fig 7. Variación de la concentración de H_2S en función del agregado de solución de NaClO

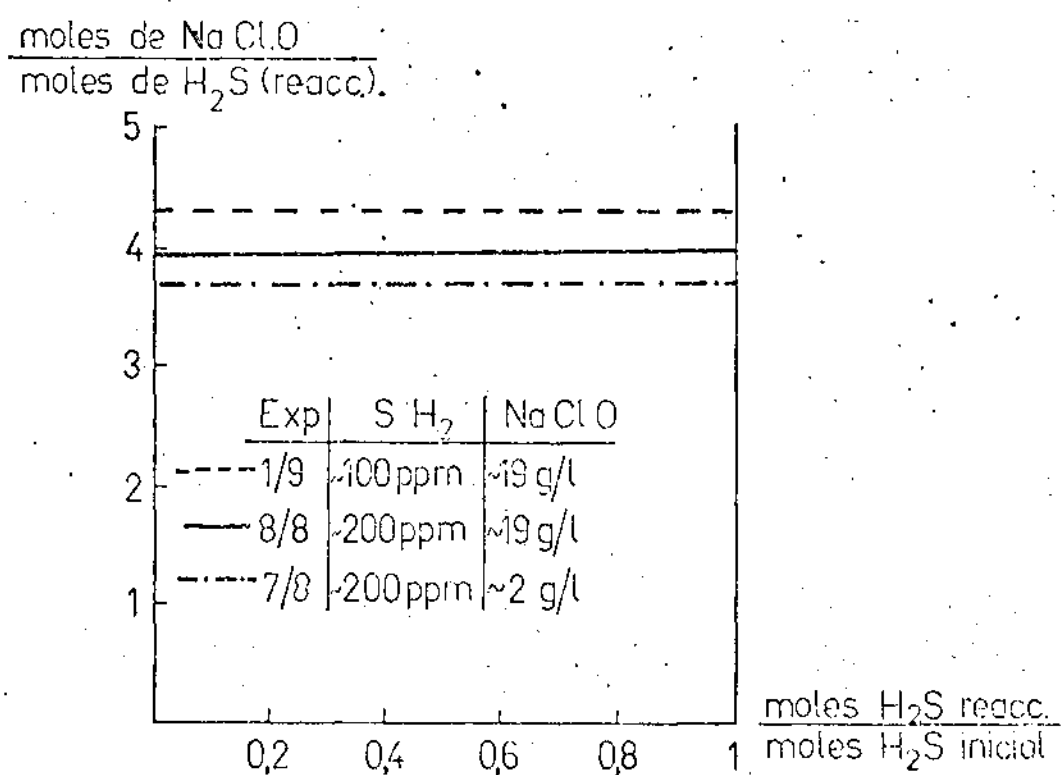


Fig 9. Estequiometría para distintas concentraciones en función del grado de conversión de la reacción

Nota: Se representan rectas obtenidas a partir de rectas ajustadas de los datos experimentales de las fig. 7 y 8.