

EVALUACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DEL DISPERSANTE AAC, PARA EL INCREMENTO DEL % SÓLIDOS EN DISPERSIONES COMO ADITIVOS AL PETRÓLEO

Biberto Jiménez Pascual, Miguel A. Anaya Alfonso, Anolan Díaz Fernández

Centro de Investigaciones para la Industria Minero Metalúrgica, Cuba, Carretera Varona 12028 Km 1½, Boyeros, La Habana, E-mail: anaya@cipimm.minbas.cu, anolan@cipimm.minbas.cu.

RESUMEN

Los productos que se emplean como aditivos para el petróleo con altos contenidos de azufre y vanadio requieren de la presencia de dispersiones con altas concentraciones de hidróxido de magnesio. Para alcanzar estas altas concentraciones es necesario la adición de sustancias dispersantes que permitan variar las propiedades reológicas de las pulpas que se produce por el incremento del % de sólidos. La solución 1450 Zarcia de importación es el dispersante evaluado que permite alcanzar estos propósitos. Los dispersantes presentan dos efectos primarios en las pulpas: disminución drástica de la viscosidad e incremento del % de sólidos, sin introducir modificaciones en su viscosidad. En el trabajo se presentan los resultados obtenidos en pulpas de hidróxido de magnesio mezclando el Z 1450 de importación con el AAC de producción nacional disminuyendo el consumo del Z 1450 a solo un 5 % de un 25 % utilizado anteriormente. La evaluación del dispersante AAC se realiza mediante el trazado de las curvas de T_o (Pa)- D_R (s^{-1}) (Esfuerzo cortante-gradiente de velocidad) y las curvas de Viscosidad (Pa.s) – $Dr^{(1)}$ donde se observa una disminución en el punto de cesión con respecto a la adición de dispersante AAC. Estos resultados fueron corroborados determinando las propiedades reológicas de las pulpas de $Mg(OH)_2$ a diferentes % de sólido y diferentes % de mezcla de ambos dispersantes, obteniéndose resultados satisfactorios.

ABSTRACT

The products that are used like additives for the oil with heights contained of sulphur and require vanadium of presence of dispersions with high concentrations of hydroxide of magnesium. The addition of substances is necessary in order to attain these high concentrations dispersantes that they permit varying the rheological properties of the pulps that is produced for the increment of the % of solids. The solution the dispersante evaluated that he permits is 1450 Zarcia of importing to attain these purposes. The dispersantes show two primary property in the pulps: Drastic decrease of viscosity and increment of the % of solids without introducing modifications in his viscosity. At work 1450 encounter the aftermath once 1450 of importing with the AAC of national production decreasing the Z's consumption were obtained in hydroxide pulps of magnesium mixing the Z to solo one 5 % of a 25 % utilized previously. the dispersant's evaluation AAC sells off intervening the layout of T_o (Pa) - DR (s^{-1}) (Demand cutting slope of velocity) and Viscosity's curves (Pa.s) - Dr 's curves (1) where AAC observes a decrease in the point of cession regarding dispersant's addition himself. These aftermath were corroborated determining the rheological properties of Mg's pulps (OH) 2 to different % of solid and different both dispersantes 's % of mixture, to obtainer proven to be satisfactory.

INTRODUCCIÓN

Las dispersiones de hidróxido obtenidas a partir del Magnesio presente en las aguas madres de la cristalización de la sal, precipitado con sosa NaOH (30%) nos permiten obtener una pulpa con una concentración del 8 %. Solo después de repetidas filtraciones se obtuvieron pulpas de 20% a 30 % de sólido. A tales concentraciones esta pulpa no fluye debido a su alto punto de cesión, se comportan como fluidos no Newtonianos. La concentración máxima que se logró alcanzar era de 18% de sólidos, debido a su comportamiento reológico de fluido No Newtoniano.

Los compuestos químicos capaces de actuar como dispersantes en presencia de una solución acuosa, son electrolitos o polielectrolitos en forma de sales de sodio o de amonio fácilmente solubles en agua. Su efecto es debido a la creación o refuerzo de un doble estrato eléctrico en la superficie de las partículas minerales, las que aparecen todas cargadas negativamente, lo que establece una fuerte repulsión entre las mismas conservando un sistema disperso.

El mecanismo que se asume en las dispersiones de $Mg(OH)_2$ se refiere a un dispersante orgánico polimérico. El anión polimérico se absorbe considerablemente entre las partículas del mineral, dando origen a la aparición del doble estrato eléctrico. La carga eléctrica de igual signo o la elevada diferencia de potencial del doble estrato da origen a una elevada diferencia potencial del doble estrato provocando una elevada repulsión electrostática, la cual impide a las partículas establecer contacto, determinando con ello el fenómeno de la dispersión o defloculación.

El objetivo de este trabajo es evaluar el comportamiento del dispersante SNF-Z 1450 (polímero) a diferentes concentraciones de sólidos (18%, 30% y 50%) y en presencia del dispersante nacional AAC.

La teoría DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey y Overbeek) es la clásica explicación de los coloides en suspensión. Esta se basa en el equilibrio entre las fuerzas opuestas de repulsión electrostática y atracción tipo Van Der Waals y explica por qué algunos coloides se aglomeran mientras que otros no lo hacen.

La repulsión electrostática llega a ser importante cuando los coloides se aproximan y la doble capa comienza a interferir. Se requiere energía para sobrepasar esta repulsión y forzar la unión entre las partículas. Esta energía aumenta fuertemente cuando las partículas se acercan. Se usa una curva de repulsión electrostática para indicar la cantidad de energía que hay que vencer para que las partículas puedan ser forzadas a juntarse. Esta energía llega a un valor máximo cuando las partículas están casi juntas y disminuye a cero fuera de la doble capa. Su valor máximo está relacionado con el potencial de la superficie (A. Phillipse, Langmuir, 2004).

La atracción de Van Der Waals entre los coloides es ciertamente el resultado de las fuerzas entre las moléculas individuales de cada coloide. El efecto es aditivo; o sea, una molécula del primer coloide experimenta la atracción de Van Der Waals de cada molécula del segundo coloide. Esto se repite para cada molécula del primer coloide y la fuerza total corresponde a la suma de todas ellas. Se usa una curva de energía de atracción para indicar la variación en las fuerzas de Van Der Waals con la distribución entre las partículas.

La teoría DLVO explica la tendencia de los coloides a aglomerarse o permanecer separados al combinar la atracción de Van Der Waals y la curva de repulsión electrostática: la curva combinada es llamada la *energía neta de interacción*. A cada distancia el pequeño valor se resta del mayor valor para dar la energía neta. El valor neto se representa entonces arriba si es repulsivo o abajo si es atractivo, y así se forma la curva. La curva de interacción neta cambia siempre de atracción a repulsión y nuevamente a atracción. Si existe una zona repulsiva, entonces el punto de máxima

energía de repulsión se llama la *barrera de energía*. La altura de esta barrera indica cuán estable es el sistema. Para aglomerar dos partículas que van a chocar estas deben tener suficiente energía cinética debido a su velocidad y masa, como para pasar sobre dicha barrera. Si la barrera desaparece, entonces la interacción neta es totalmente atractiva y consecuentemente las partículas se aglomeran. Esta región interna es referida como la *trampa de energía*, pues los coloides pueden considerarse como sistemas unidos por fuerzas de Van Der Waals (R. J. Hunter, 2009, et., al)

Dependiendo de nuestros propósitos es posible alterar el entorno del coloide para aumentar o disminuir la barrera energética.

Varios métodos pueden ser usados para este propósito, tales como cambios en la atmósfera iónica, el pH o agregando compuestos activos para afectar directamente la carga del coloide (el compuesto AAC hace este efecto).

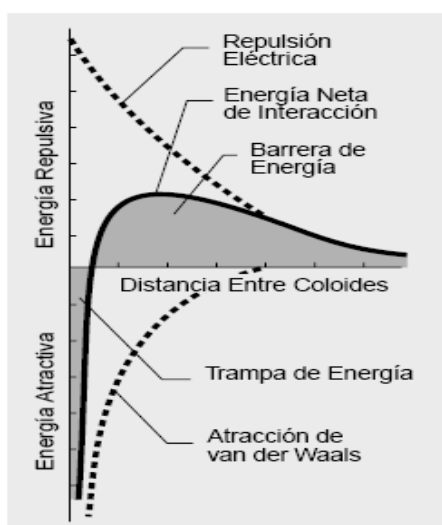


Figura 1.- La curva de energía neta de interacción se forma al substraer la curva de atracción de la curva de repulsión.

EL efecto estimado de los dispersantes empleados en esta prueba se debe al Balance de Repulsión y Atracción

La ventaja de obtener dispersiones de hidróxido de magnesio radica en que al inyectar el dispersante en el flujo de combustible al quemarse conjuntamente con el combustible se produce por calcinación el óxido de magnesio activado en partículas micrométricas dando lugar a un área superficial que cubre toda la superficie a proteger (Anaya et al., 2008).

La dispersión de hidróxido de magnesio es un producto estable formado por pequeñísimas partículas semiesféricas de hidróxido de magnesio. Cuando se inyecta a la caldera, el hidróxido se calcina y se produce óxido de magnesio extremadamente reactivo (activado), produciendo partículas más activas que las que se obtienen con el óxido de magnesio en polvo (Anaya et al., 2005).

Su uso puede ser por inyección en la caldera con un sistema adecuado de inyección. El sistema de inyección está colocado en la cámara de combustión separadamente, es decir, la inyección no se realiza por adición de la solución acuosa de hidróxido al combustible.

La inyección puede efectuarse además en la parte baja de la caldera (entre el economizador y el calentador de aire).

MATERIALES Y MÉTODOS

Materiales.

Hidróxido de magnesio sus características. El hidróxido de magnesio se obtiene por precipitación con hidróxido de sodio o amoníaco de las aguas madres de los cristalizadores de sal o de las aguas de lavado de la sal.

Tabla I.- Características del $Mg(OH)_2$ obtenido en salinas.

Contenido (%)	$Mg(OH)_2$
$Mg(OH)_2$	97,17
Ca^{2+}	0,39
SO_4^{2-}	0,34
Al_2O_3	0,04
Cl	0,07
Insolubles	2,16

Dispersante SNF-1450. Compuesto capaz modificar la viscosidad de las pulpas de hidróxido de magnesio variando su punto de cesión son fluidos No Newtonianos. Este producto es suministrado por la firma de Costa Rica firma Zarcia S.A., a un precio de € 3500,00 euros/m³ y un índice de aditivación de 25 %.

Pulpas de hidróxido de magnesio. Producto de la precipitación del Hidróxido de magnesio, se obtiene una pulpa de 8 % . La pulpas de 18 % se alcanza en coladores, y las pulpas de 30 % se alcanza pasando la pulpa de 18 % por un filtro de tambor rotatorio a vacío .Las pulpas de 50 % alcanzan el sólido añadiendo Hidróxido de de magnesio seco en polvo.

Dispersión de hidróxido de Magnesio.

Dispersión obtenida a partir de una pulpa de 30 % de hidróxido de magnesio con adición de hidróxido de magnesio en polvo (seco) hasta alcanzar 50 % de sólidos y dispersante.

Tabla II.- Características de la dispersión de hidróxido de magnesio de 30 % de sólidos.

Dispersión	Contenido
Contenido de sólidos (%)	30
Densidad (g/cm ³)	1.21
Contenido de $Mg(OH)_2$ (g/l)	354
Contenido de MgO (g/l)	245

Equipos.

Reactor agitado de 250 l de capacidad, con agitadores de cuatro paletas y 42 s⁻¹.

Sedimentador tipo de laboratorio de planta piloto.

Filtro de tambor rotatorio de laboratorio, $0,16 \text{ s}^{-1}$, vacío -1 atm.

Viscosímetro rotacional para la determinación de las propiedades reológicas de las pulpas (fluidos No Newtonianos) RV – 2 (Manual RV1, 2., 1999). (Marca Rheotest 2), con cilindro fijo y cilindro rotacional.

Métodos.

Caracterización del hidróxido de magnesio (Anaya, M., Fernández A. 2008).

Se realizó por el Dpto. Caracterización de materiales utilizando el Manual de Procedimientos Analíticos del CIPIMM.

Determinación de la densidad de la pulpa

Se aplica el método de determinación de peso de un volumen conocido de pulpa.

Método de preparación de las dispersiones de Hidróxido de Magnesio:

- Se toma un volumen de Hidróxido de magnesio de 30 % de sólidos.
- Se mezcla con un volumen de agua, dispersante e hidróxido de magnesio en polvo hasta alcanzar el % de sólidos deseado.
- Se agita la mezcla durante 5 minutos
- Se mide la densidad resultante para comprobar el % de sólidos utilizando la Tabla de % de sólido vs densidad.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los trabajos reológicos se realizaron en pulpas preparadas añadiendo diferentes porcientos de dispersante hasta llegar a un 25 % (5 % Zarcia 1450 + 20 % de AAC) para un máximo de 50 % de sólidos en la dispersión.

Los resultados obtenidos se presentan en las figuras I, II y III que contienen las curvas de flujo normal, la curva de histéresis y la curva de viscosidad. Se determinó que para los % de sólidos ensayados los valores se ajustan al modelo de fluido Bingham.

En las curvas de viscosidad vs gradiente de velocidad se aprecia que la viscosidad disminuye al incrementarse el gradiente de velocidad. Los valores de T_0 , punto de cesión son mayores al incrementarse el % de sólidos debido a que se disminuye la distancia entre partículas lo que facilita una mayor interacción entre ellas, se incrementan las fuerzas de repulsión. La disminución de su T_0 se debe a la interacción de las partículas del Hidróxido, el disolvente, y entre las moléculas del dispersante y el disolvente (Anaya, M., Fernández A., 2005).

Comportamiento de la curva de flujo con 18 % de sólidos y 25 % de mezcla de dispersantes.

La Figura 1 representa el comportamiento reológico de la pulpa de 18 % de sólidos con mezcla de dispersante.

Donde:

T = Esfuerzo cortante, Pa

T_0 = Punto de cesión o esfuerzo cortante de ruptura o inicial Pa

D_r = Gradiente de velocidad, s^{-1}

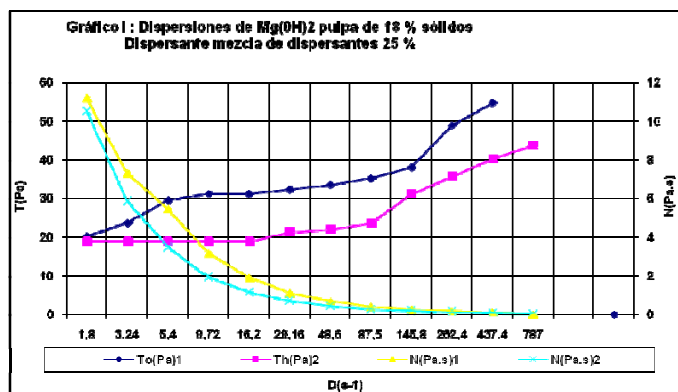


Figura 2.- Pulpa de 18 % sólidos y mezcla de dispersantes.

En la curva de flujo de la pulpa de 18 % de sólidos se aprecia el punto de ruptura a 1.81 D (s^{-1}). La curva normal y la de histéresis coinciden en el punto de ruptura. La curva de histéresis presenta una desviación negativa respecto a la curva normal. El esfuerzo cortante T (Pa.s) es inferior en todos los puntos posiblemente por efecto del dispersante y del balance de cargas.

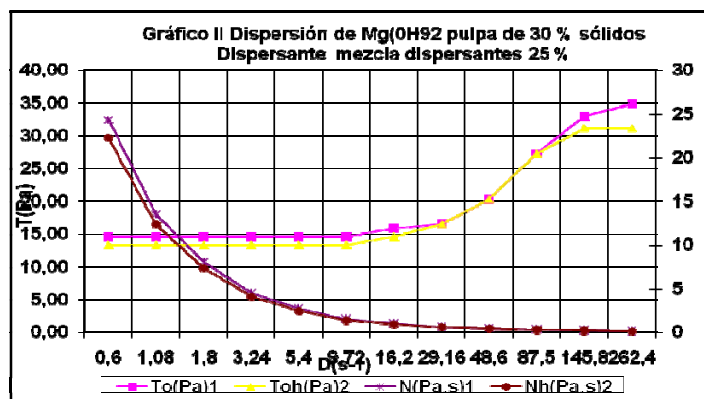


Figura 3.- Dispersiones de $Mg(OH)_2$ pulpa 30 % sólidos mezcla de dispersantes.

La curva de flujo de la pulpa de 30 % de sólidos muestra para la curva normal y la curva de histéresis un comportamiento similar en este caso T_{01} . Se ha producido una disminución del punto de ruptura en comparación con la curva de 18 % de sólido T_{02} y T_{03} .

El efecto de la mezcla de dispersante se manifiesta fuertemente en las pulpas con un alto % de sólido (la pulpa de 18 % se adiciono al grafico como referencia para diferenciar los efectos del dispersante al incrementar el % de sólidos a un 30%).

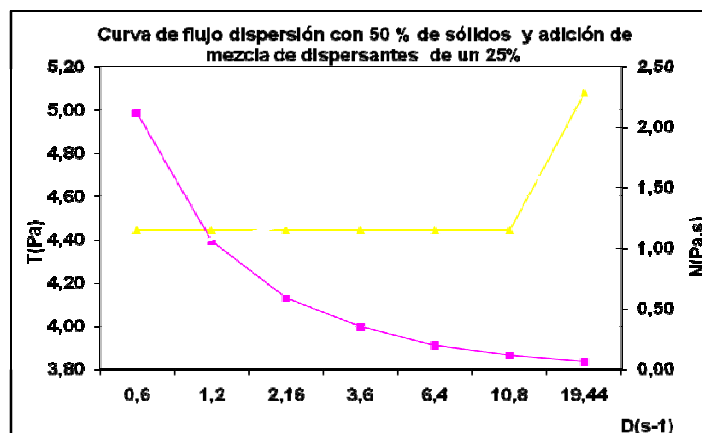


Figura 4.-Dispersiones de $Mg(OH)_2$ pulpa 50 % sólidos con mezcla de dispersante.

En la curva de flujo para la dispersión de 50 % de sólidos se observa que prácticamente su punto de ruptura de 4,4 Pa comparándolo contra el punto de ruptura (20,0 Pa) de la dispersión del 18 % y 30 % sólidos (15,0 Pa) evidenciando que a mayor % de sólidos se hace más evidente el efecto que ejerce la mezcla de dispersantes de disminuir el punto de ruptura de la dispersión.

La disminución del % de dispersante de 25 % a 5%, con la sustitución del 20 % por AAC representa un ahorro considerable ya que un costo es de 3 500.00 €/m³. El dispersante nacional AAC tiene un costo en moneda nacional de CUP 560.00.

CONCLUSIONES

1. La utilización de la mezcla de dispersantes Z 1450 y AAC adicionado a las pulpas de hidróxido de magnesio logra pulpas fluidas y disminuye el punto de ruptura de las dispersiones, con concentraciones de sólidos de hasta 50 %.
2. Es posible sustituir hasta un 20 % de consumo de dispersante Zarcia por el AAC de producción nacional logrando resultados similares, con el consecuente beneficio económico que resulta de la sustitución de un producto de importación.

BIBLIOGRAFÍA

- Anaya, M., Fernández A. 2008. Tarea técnica construcción planta obtención de dispersantes. CIPIMM - PROYEST GeoMinSal.
- Anaya, M., Fernández A., 2005. Obtención dispersiones de hidróxido de magnesio para formulación de dispersiones acuosas. CIPIMM, Proyecto 221. Informe Técnico.
- A. Phillipse, Langmuier, 2004. Tratado del comportamiento de los coloides. 11, 2004.
- R. J. Hunter, 2009. Foundations of Colloidal, Oxford, UK.
- P. Tarjal, Universidad Simón Bolívar 2010. Colloidal Interface Science, 231, 176.