

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 574 005**

51 Int. Cl.:

**C23F 11/08** (2006.01)  
**G05D 21/02** (2006.01)  
**C02F 1/68** (2006.01)  
**F22D 11/00** (2006.01)  
**C23F 15/00** (2006.01)  
**F22B 37/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.11.2004 E 04811102 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.05.2016 EP 1685275**

54 Título: **Método para inhibir la corrosión en sistemas de agua caliente**

30 Prioridad:

**20.11.2003 US 718424**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**14.06.2016**

73 Titular/es:

**NALCO COMPANY (100.0%)  
1601 W. DIEHL ROAD  
NAPERVILLE, IL 60563-1198, US**

72 Inventor/es:

**BAILEY, BRUCE, R. y  
HICKS, PETER, D.**

74 Agente/Representante:

**LAZCANO GAINZA, Jesús**

Observaciones :

**Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 574 005 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Método para inhibir la corrosión en sistemas de agua caliente

5 Campo técnico

Esta invención se relaciona con métodos para mantener una cantidad efectiva que inhibe la corrosión de secuestrante de oxígeno u oxígeno en sistemas de agua caliente tales como sistemas de calderas industriales. Más particularmente, esta invención se relaciona con métodos para medir los potenciales de reducción de oxidación de agua en el sistema a la temperatura y presión del sistema utilizando el potencial de reducción de oxidación medido para mantener y controlar las concentraciones efectivas para inhibir la corrosión de secuestrantes de oxígeno u oxígeno disuelto en el sistema.

Antecedentes de la invención

15 La afinidad de oxígeno para las aleaciones mediante ingeniería utilizadas en la industria de agua de caldera es la causa del fenómeno principal de corrosión. Este es un proceso complejo que no solo depende de la cantidad de oxígeno, sino también de factores tales como la composición química del agua y metalurgia. Por ejemplo, la presencia de otras especies en el agua se puede convertir en oxígeno en una fuerza corrosiva agresiva, o puede hacer la metalurgia pasiva. Otros factores importantes son temperatura, presión, velocidades de fluido y prácticas operacionales. Aunque el oxígeno puede ser el componente principal o esencial en el proceso de corrosión, puede que no sea solo el único.

Los medios convencionales para reducir la corrosión de oxígeno en sistemas de agua es retirar la mayor parte del oxígeno molecular disuelto por medios mecánicos y químicos. La vasta mayoría del oxígeno disuelto se reduce en el régimen ppb mediante el uso de desaireación mecánica. Aquí el agua se calienta normalmente por encima de la temperatura de ebullición en un recipiente ventilado. La solubilidad del oxígeno disuelto en esta agua se reduce cuando la temperatura aumenta. Los problemas operativos y las dinámicas de flujo particulares a desaireadores dejan partes por billón de oxígeno disuelto en el agua. Los productos químicos utilizados para reducir los valores de oxígeno disuelto adicionales a la baja reproducibilidad y los valores constantes se denominan secuestrantes de oxígeno. Muchos de estos secuestrantes también funcionan como pasivantes de los inhibidores de corrosión. Los desaireadores no siempre trabajan perfectamente. Si lo hacen, nunca debe ser necesario un secuestrante puro, aunque una química que mejora la pasivación del metal sería una adición positiva. En algunos casos, el secuestrante de oxígeno se agrega como una póliza de aseguramiento contra la posibilidad de que el desaireador pueda funcionar mal. También se puede agregar secuestrante para combatir el escape de aire.

Tradicionalmente, la cantidad de secuestrante de oxígeno se carga al agua de alimentación de caldera con base en la cantidad de oxígeno disuelto en el agua de alimentación más alguna cantidad de exceso de secuestrante. La cantidad de exceso de carga de secuestrante se basa en la concentración deseada de secuestrante residual en el agua de alimentación de caldera o el agua de caldera propiamente dicha, que es una función del exceso de concentración de ciclos de secuestrante y caldera. Se presentan varios problemas con este esquema de control de carga. El primero es que no existe control activo del índice de carga de secuestrante. Las condiciones de oxígeno alto pueden existir durante periodos largos antes que ocurra una reducción en secuestrante residual y se toma acción correctiva. Un segundo problema es que la presencia de secuestrante residual en el agua de caldera simplemente no significa que el sistema se va a tratar satisfactoriamente. Dependiendo de las condiciones (es decir la baja temperatura o tiempo de residencia corto) es posible tener altas concentraciones de oxígeno y suficiente secuestrante en el agua de alimentación al mismo tiempo. Cuando esta agua de alimentación rica en oxígeno alcanza la caldera el oxígeno es expulsado con el vapor que deja el secuestrante que no reacciona en el agua de caldera. En caso extremo esto resultaría en niveles de disolución de oxígeno altamente inaceptables en la precaldera y los sistemas de condensado aunque tienen las concentraciones residuales esperadas de secuestrante de oxígeno en la caldera propiamente dicha.

En determinadas calderas de alta presión (una vez pasadas) que utilizan agua de ultra alta pureza, se ha tomado un método diferente. No se utilizan secuestrantes de oxígeno. De hecho cantidades pequeñas de oxígeno molecular se agregan deliberadamente al agua de alimentación. El oxígeno, el oxidante, actúa como el agente pasivante para acero al carbono bajo condiciones cuidadosamente controladas de química de agua de caldera. Las concentraciones de oxígeno utilizadas son mucho menores que los valores de aire saturado (8 ppm DO), de esta forma se utiliza alguna desaireación. Frecuentemente es más fácil desairear, a algún primer grado, antes de agregar una cantidad controlada de oxígeno. De acuerdo con lo anterior, subsiste una continua necesidad de métodos efectivos para controlar la carga de oxígeno o sistemas de agua caliente de secuestrantes de oxígeno.

En la técnica anterior, J. Haag et al, "On-Line-Messung Von Redox-Und Korrosionspotentialen in Wasser Fur Dwr-Dampferzeuger" VGB Kraftwerkstechnik, VGB Kraftwerkstechnik GmbH, Essen, DE, Vol. 70, No. 3, 1 March 1990 (1990-03-01), páginas 236-241, describe la supervisión de calidad del agua en plantas de energía térmica que incluyen cambios de supervisión en productos químicos en el agua de proceso debido a condiciones de alta temperatura y presión, así como también utilizar métodos complementarios que incluyen supervisar el potencial de electrodos que son de interés particular con respecto a generadores de vapor.

65

El documento EP-A-193735 describe un método para la protección de corrosión de generadores de vapor que tienen una carcasa que contiene agua de alimentación y encierra un conjunto de tubos que conducen a un portador térmico, en donde el método se lleva a cabo al determinar continuamente el potencial redox del agua de alimentación durante la operación del generador de vapor, continuamente determinar el potencial de corrosión de por lo menos un conjunto de tubos durante la operación del generador de vapor, y cambiar negativamente los valores redox y los potenciales de corrosión al cambiar el acondicionamiento químico del agua de alimentación si los potenciales indican peligro de corrosión.

B. Buecker, "Water treatment: The continuing battle against FAC" Power Engineering (Barrington, Illinois) September 2002, Pennwell Publishing Co. US, Vol. 106, No. 9, September 2002, páginas 32-34, enseña las prácticas con respecto al tratamiento de agua de alimentación de caldera relacionado con prevención de corrosión de flujo asistido. Con respecto a la supervisión del potencial de reducción de oxidación, se describe que es importante, con sistemas de metalurgia mezclados, para encontrar un rango potencial de reducción de oxidación que minimiza la corrosión de cobre y hierro. También se indica que se puede utilizar supervisión potencial de reducción de oxidación en los generadores de vapor de recuperación de calor.

Leonard W. Niedrach, "Electrodes for Potential Measurements in Aqueous Systems at High Temperatures and Pressures", Angewandte Chemie - International Edition in English, Vol. 26, No. 3, Marzo 1987, páginas 161-169, discute la medición de pH, potenciales redox, y los potenciales de corrosión para controlar y supervisar los procesos industriales, por ejemplo, fabricación de papel, catalizadores, polimerización, y refinación de petróleo. El documento se relaciona principalmente con la medición de pH utilizando electrodos de pH y no menciona agregar oxígeno o secuestrante de oxígeno a un sistema.

#### Resumen de la invención

En un aspecto, esta invención es un método para mantener una cantidad efectiva que inhibe la corrosión de secuestrante de oxígeno u oxígeno en un sistema de agua caliente que comprende

(i) determinar el rango de potenciales de reducción de oxidación para inhibición de corrosión efectiva para el sistema a la temperatura del sistema, presión y pH;

(ii) medir el potencial de reducción de oxidación del agua de alimentación en el sistema a temperatura y presión;

(iii) convertir los potenciales de reducción de oxidación en el sistema o la temperatura de funcionamiento a potenciales de reducción de oxidación contra a electrodo de hidrógeno estándar a 25 °C; y

(iv) agregar una cantidad de oxígeno o secuestrante de oxígeno al sistema con base en el potencial de reducción de oxidación medido para mantener el potencial de reducción de oxidación del agua de alimentación dentro del rango predeterminado de potenciales de reducción de oxidación;

en donde los potenciales de reducción de oxidación se miden en una celda que comprende dos termocuplas, un electrodo de referencia balanceado a la presión externa de cloruro de plata-plata y un electrodo de platino, en donde una termocupla mide la temperatura de la celda y la otra termocupla mide la temperatura de unión en frío del electrodo de referencia balanceado a la presión externa de cloruro de plata-plata; y

- registrar la temperatura del agua que fluye a través de la celda como una función de tiempo;

- supervisar la temperatura de la unión en frío del electrodo de referencia balanceado a la presión externa de cloruro de plata-plata.

Esta invención implica controlar el secuestrante de oxígeno cargado con base en el potencial redox del agua tratada. Adicionalmente, el potencial redox se mide directamente en el agua a temperatura y presión utilizando una celda de supervisión de potencial electroquímico de alta temperatura. Al medir el potencial redox in situ se elimina la necesidad de equipamiento de acondicionamiento de muestra. El potencial redox del agua es una función de oxígeno disuelto y concentraciones de secuestrante de oxígeno. Al dirigir un potencial redox específico en el agua de alimentación debe ser posible cargar la cantidad exacta de secuestrante requerido para proteger un sistema de ataque de oxígeno. También, mediante la supervisión constante del agua es posible tomar la acción correctiva inmediata cuando existe un sistema alterado, asegurando de esta forma de que el sistema se trata apropiadamente en todo momento.

#### Breve descripción de los dibujos

La FIGURA 1 es un diagrama esquemático de una celda de medición del potencial de reducción-oxidación (ORP), mostrado con un ensamble 2 de electrodo de platino y ensamble 4 de electrodo de referencia de cloruro de plata/plata y termocupla 3 instalada.

La FIGURA 2 es un diagrama esquemático de un ensamble de electrodo de referencia de cloruro de plata/plata.

La FIGURA 3 es un diagrama esquemático de un ensamble de sonda de platino.

5 La FIGURA 4 es un diagrama esquemático de un banco de pruebas utilizado para estudiar el control de oxidante o carga reductora con base en el potencial de reducción de oxidación del agua tratada.

La FIGURA 5 es una gráfica de respuestas de sonda ORP de alta temperatura y respuestas de sonda ORP de baja temperatura contra la concentración de reductor (ácido eritórbito) y oxígeno disuelto.

10 La FIGURA 6 es una gráfica de ORP (vs SHE (25 °C) (V)) contra la concentración de oxígeno disuelto (en ppb) en una corriente de agua desionizada a pH 9.2 y 205 °C.

15 La FIGURA 7 es una gráfica de ORP (vs electrodo KCl/AgCl/Ag saturado) contra el tiempo durante pruebas de control de sulfito ENCENDIDO/APAGADO. En esta figura, las bandas de control se muestran como cuadros sombreados.

La FIGURA 8 es una gráfica de ORP (vs electrodo KCl/AgCl/Ag saturado) contra el tiempo para un experimento en el que el método de afinación de circuito abierto se utiliza para determinar los parámetros PID para controlar la carga de sulfito a un sistema de agua caliente.

20 La FIGURA 9 es una gráfica de ORP (vs electrodo KCl/AgCl/Ag saturado) contra el tiempo para un experimento en el que se utiliza afinación de circuito abierto (PID (P = 833, I = 1612, D = 403)) para controlar la carga de sulfito en el desaireador.

25 La FIGURA 10 es una gráfica de ORP (vs electrodo KCl/AgCl/Ag saturado) contra el tiempo para un experimento en el que afinación de circuito abierto (PID (P = 999.9, I = 644, D = 161)) se utiliza para controlar la carga de sulfito a la salida del desaireador.

30 La FIGURA 11 es una gráfica de ORP (vs electrodo KCVAgCl/Ag saturado) contra el tiempo para un experimento de alteración de oxígeno disuelto en el que se utiliza afinación de circuito abierto (PID (P = 833/4, I = 1612, D = 403)) para controlar la carga de sulfito en un desaireador. El punto establecido ORP es -400mV.

La FIGURA 12 es una gráfica de ORP (vs electrodo de referencia balanceado de presión externa de 0.1N electrodo KCl/AgCl/Ag) contra el tiempo para un experimento en el que afinación de circuito abierto (PID (P = 250, I = 720, D = 180)) se utiliza para controlar carbohidrazida cargada a la salida del desaireador. El punto establecido ORP es -500mV.

35 La FIGURA 13 es un mapa de corrosión ORP (medido contra el EPBRE a 204° C) utilizado para determinar el punto establecido ORP para el control de corrosión óptimo en un experimento en donde se agregan sulfito de sodio y cáustico al sistema.

40 Descripción detallada de la invención

La corrosión de oxígeno es una forma de corrosión electroquímica, que se caracteriza por la oxidación anódica del metal y la reducción catódica de oxígeno molecular. La reacción anódica o la reacción catódica, o ambos, pueden determinar el índice de reacción. Cuando el índice de reacción catódica depende del índice de reducción del oxígeno en el cátodo, el índice de reacción general aumenta con la concentración de oxígeno. Cuando el índice de corrosión general depende del índice de reacción anódica, un aumento en la concentración de oxígeno no puede tener efecto o puede reducir realmente el índice de corrosión general (como resultado de su efecto de pasivación en el ánodo). Por lo tanto son evidentes dos métodos para controlar la corrosión debido al oxígeno. Estos reducen el índice de reacción catódico y/o anódico. El índice de reacción catódica se puede reducir mediante el retiro mecánico y químico de oxígeno disuelto. La pasivación reduce el índice de reacción anódica. El último se puede lograr por medio del uso de pasivar secuestrantes de oxígeno, afectando de esta forma las reacciones de celda media anódica y catódica. Sin embargo, en la presencia de DO, también se puede llevar a cabo sin secuestrantes de oxígeno.

55 El oxígeno es una sustancia oxidante, afectará directamente los niveles de potencial de oxidación/reducción (ORP) en el sistema.

60 Los números ORP se miden contra un electrodo de referencia y de esta forma son números relativos, y necesitan ser citados como tal. Estas mediciones se harán contra un electrodo de referencia estándar de cloruro de plata/plata. Estas mediciones se deben tomar bajo condiciones representativas de temperatura, presión y flujo. Los valores potenciales luego se convierten al SHE (electrodo de hidrógeno estándar) a temperatura, escala. Los datos potenciales luego se convierten a la escala SHE a 25°C. Cero en la última escala es el punto cero estándar para estudios electroquímicos, por convención. Existe una diferencia potencial entre el cero para la escala SHE (25° C) y el cero para la escala SHE, en cualquier otra temperatura, debido a la energía libre estándar de formación de hidrógeno varía como una función de temperatura.

65 Se toman mediciones ORP utilizando una celda ORP que se incluye en una corriente lateral del sistema o se inserta en la corriente de proceso propiamente dicha si están disponibles ajustes de puerto de alta presión. El potencial de un

electrodo de platino se mide contra un electrodo de referencia externa, que es un electrodo de red de cloruro de plata/plata balanceado a presión. La temperatura del agua que fluye a través de la celda también se registra como una función de tiempo. Todos los datos se pueden registrar en intervalos regulares en un registrador de datos de impedancia de entrada alta.

5

Los índices de flujo se seleccionan de tal manera que una muestra de agua representativa pasa los electrodos. Idealmente las condiciones encontradas en las celdas electroquímicas deben reflejar aquellas encontradas en el agua de volumen en el sistema. La corriente de muestra necesita ser "suficientemente rápida" para asegurar la homogeneidad química de la muestra con respecto al sistema en el punto de muestreo. El diseño de celda necesita ser tal que los potenciales de corriente también se minimizan. Se asegura que se hagan celdas electroquímicas de material conductor, que estén bien conectadas a tierra. Las tuberías de gran diámetro para tomar muestras que todavía mantienen los índices de flujo lineales rápidos también ayudarán a limitar los potenciales de corriente cuando se compara con tubos de diámetro pequeño en los son excesivos los índices de flujo lineales. Esto es particularmente importante en agua de alta pureza.

10

15

La importancia de medir ORP a las temperatura de funcionamiento y las presiones del ambiente de prueba son inmediatamente obvias: efectos de productos químicos de dosificación en las propiedades anteriores y los materiales pueden ser diferentes (y usualmente) cuando se aumenta la temperatura. Los efectos de condiciones alteradas en estas propiedades idealmente necesitan ser evaluadas en condiciones tan cerca como sea posible a las condiciones de operaciones reales.

20

La celda ORP sería de dicho tamaño simular el flujo de través de condiciones (por ejemplo índices de flujo) de la condición de campo real.

25

La celda ORP debe incluir un electrodo de referencia confiable y estable que no cambia su potencial de referencia (con relación al electrodo de hidrógeno estándar (SHE)) como el ORP o las cambio de las condiciones de pH; y un electrodo de platino (o metal noble) que es sensible a cambios en las condiciones ORP.

30

Un electrodo de referencia preferido es un electrodo de cloruro de plata/plata, cargado con cloruro de potasio (0.1-0.01 normal).

35

Se muestra una celda 1 ORP representativa se muestra en la FIGURA 1 con un ensamble 2 de electrodo de platino, se instala la termocupla 3 y el ensamble de electrodo de cloruro de plata/plata 4. La celda se fabrica de un material adecuado tal como acero inoxidable 316 tipo AISI. La celda se ha diseñado de tal manera que los electrodos están en proximidad cercana entre sí. Esto reducirá los efectos de resistencia no compensados que existen en ambientes de baja conductividad de agua. La FIGURA 1 muestra la celda en un flujo a través de la disposición con varias válvulas a altas temperaturas (hasta 370° C) y presión nominal (hasta 27.6 MPa; 4000 psi) que se pueden utilizar para aislar la celda ORP de cualquier circuito de flujo. La celda y unidad de válvula que se puede incorporar en cualquier flujo a través del sistema. Esencialmente la línea de flujo principal será a través de válvulas 5, con las válvulas 10 y 11 cerradas y la celda que no está en operación. Se puede formar agua a través de la celda al abrir en primer lugar las válvulas 10 y 11, seguido por la válvula 5 de cierre. En esta etapa se puede realizar toda la supervisión potencial requerida del electrodo.

40

45

Las pruebas realizadas en la celda ORP se puede llevar a cabo sin afectar el flujo principal a través del circuito. Es decir, en cualquier válvula 5 de etapa se puede abrir y luego se pueden cerrar las válvulas 10 y 11. La válvula 6 de purga se puede abrir para ventilar la celda ORP y una vez la celda se ha enfriado, cualquier parte de la celda se puede desensamblar/reemplazar o reformar. Por ejemplo un nuevo electrodo de platino se puede instalar y se puede insertar el relleno KCl fresco en el electrodo de referencia Ag/AgCl. Por lo tanto se puede hacer sin afectar el flujo principal a través del circuito. La celda se puede poner en puntos de muestra normales de circuito de caldera y de esta forma cualquier ingreso de oxígeno en el circuito de flujo una vez una celda ORP se retorna al servicio, es de poca consecuencia. Cuando esto no sea el caso, se puede instalar una segunda válvula de purga (no mostrado) adyacente a la válvula 10 de tal manera que el gas inerte se puede purgar a través de la celda antes de hacer fluir el agua a través de la celda. La celda también se puede poner en cualquier corriente lateral o circuito de salida y se puede descargar para drenar el agua que fluye a través de la celda.

50

55

En la celda ORP mostrada en la FIGURA 1 existen cuatro ítems distintos (excluyendo la celda ORP propiamente dicha): dos termocuplas, una sonda EPBRE (electrodo de referencia balanceado de presión externa) y una sonda de platino. El ORP es únicamente la diferencia potencial registrado entre la sonda EPBRE y platino. Las termocuplas se utilizan para medir la temperatura de la celda y la temperatura de unión en frío del electrodo de referencia propiamente dicho.

60

Puede haber cualquier número de formas para obtener la misma señal, pero al premisa básica es que el ORP se mide a temperatura y presión, en una corriente de agua que fluye.

65

Se describe adelante fabricación de una celda de ORP representativa como se muestra en la FIGURA 1. La celda de ORP representativa descrita adelante se diseña para funcionar a temperaturas de hasta 300° C y se pueden utilizar en forma segura a presiones de hasta 13.8 MPa (2000 psi; 1380 bar). Normalmente la menor temperatura de operación coincidirá coincide con condiciones del sistema. Por ejemplo un desaierador (utilizando principalmente para el retiro mecánico de oxígeno disuelto) puede operar en el régimen 100-125° C a presiones hasta 340 kPa.

## ES 2 574 005 T3

Se utilizan los siguientes ítems para la fabricación de la celda ORP mostrada en la FIGURA 1: cuerpo 1 de celda ORP (cuerpo de electrodo de 1 1/2" (3.81 cm) tipo hex culata 316 SS, agujero perforado central 7/16" (1.11 cm) con conectores roscados para tomar accesorios NPT de 1/4" (0.64 cm), High Pressure Equipment Co., Erie, PA), termocupla 3 Tipo J (1/8" (0.32 cm) OD, termocupla de lámina, 304 SS, constantano hierro, tipo J, 6" (15.24 cm) de longitud, diámetro de lámina 0.125" (0.32 cm), Omega Engineering, Inc., Stamford, CT.), válvulas Swagetok®R 5,10 y 46 (válvulas de fuelle serie UG 3/8" (0.95 cm) Conectores de tubo Swagelok CAT# SS-6UG, Dearborn Valve & Fitting Co., Wauconda, IL), Válvula de purga 6 (válvula de purga serie "BV" con manija de acero inoxidable + tubo de ventilación CAT# SS-BVM-4-C3-SH, Dearborn Valve & Fitting Co., Wauconda, IL), Unión en T 7 hembra lateral (CAT# SS-600-3TTF, Dearborn Valve & Fitting Co., Wauconda, IL), conectores en T 8 macho (conector macho MSC; CAT# 6MSC4N, Instrument Associates, Inc., Alsip, IL), te unión s 9 (CAT # SS-600-3, Dearborn Valve & Fitting Co., Wauconda, IL).

EL tubo de acero inoxidable (3/8" (0.95 cm) OD AISI tipo 316) se utiliza para conectar los elementos anteriores como se muestra en la FIGURA 1. La celda completa y las partes se pueden ensamblar de diferentes tamaños de tubo si se requiere. La válvula 6 de purga se une a la unión en T 7 hembra lateral. Solo una vez la celda se ha ensamblado e instalado en el sitio, se aísla en caliente por razones de control de temperatura y segura.

Se describe adelante la fabricación de un electrodo de referencia representativo balanceado a la presión externa de cloruro de plata/plata (EPBRE) como se muestra en la FIGURA 2 para unión a la celda ORP.

Se utilizan los siguientes elementos para fabricar el EPBRE de cloruro de plata/plata: tapa 46 de retención de presión, aislador 12 de Teflon ®® (barra redonda de Teflonfi, 24" (60.96 cm), Parte# 2RT-8, Small Parts, Inc.; Miami Lakes, FL), Casquillo 13 Teflonfi para accesorio de tubería 3/16" (0.476 cm) (CAT# 3TZ-T Instrument Associates, Inc.; Alsip, IL), tubo 0.125" de inserto 14 de teflón (Teflon) (0.318 cm) OD, 1/16" (0.159 cm) ID; CAT# L-06407-42, Cole Parmer Instruments Co., Chicago, IL), Teflón 15 de encogido por calor (1/4" (0.635 cm) OD Expandido; CAT# N-06851-20 Cole Parmer Instruments Co., Chicago, IL), barra de plata 16 (diámetro 3.2 mm, 99.99%; CAT# 34, 877- 5 Aldrich Chemical Company, Inc., Milwaukee, WI), accesorio 17 de acero inoxidable 17 (accesorio PARKER, CAT# 4RU2, Instrument Associates, Inc., Alsip, IL), tubo 18 de acero inoxidable OD de 1/4" (0.635 cm) (pared 0.028" (0.711 mm)), 0.1 N de electrolito 19 KC1, accesorio 20 de alta presión (accesorio perforado NPT de 1/4 de accesorio de tubo de 1/4" (0.635 cm) (conector macho), CAT# SS-400-1-4- BT, Dearborn Valve & Fitting Co., Wauconda, IL), fritas 21 de zirconio, de núcleo perforado, poroso para un electrodo de cloruro de plata/plata (dimensiones de aproximadamente 1/8" (0.318 cm) OD y aproximadamente 15 mm de longitud, Materials Engineering Associates, Lanham, MD).

Etapa 1. Preparación de la barra de plata.

a. Corte la barra 16 de plata (dimensiones: 7 cm de largo con 4.5 cm de aquel que tiene extremo ahusado, que tiene 1/8" (0.318 cm) de diámetro a un punto (0"). Se presenta un extremo cónico. Se muele a través de una serie de papel lija es decir, de 120/240/400/600.

b. Prepare una solución HCl 1N.

c. Proceso de Cloración

Configure una celda de vidrio de 1 litro alrededor de 1 litro de 1N HCl, no se requiere electrodo de referencia; dos contra electrodos de carbono conectados juntos servirán como el contra electrodo (que se conecta a un conductor de contra electrodo Potenciostato). El electrodo de trabajo (conductor verde) es la barra de plata, que se deja colgar en el centro de la celda de vidrio. Ambos contra electrodos se separan 180 grados en el borde de la celda de vidrio. La plata (electrodo de funcionamiento) está en el centro de los dos contra electrodos. Una configuración Potenciostato normal es: EG & G 273 Potenciostato: Rango de corriente = 100 mA, modo = galvanostato; Fija configuración de exploración: I1 = OA; retardo 1 = 10s; exploración 1 = 1 mA/s; I2 = -8. 3 mA (cargado como 0.083-mA); retardo 2 = 6500; exploración 2 = 10 s; I3 = OA. Ahora empiece a presionar una vez la celda se ha activado. Almacene los electrodos clorados en una solución de carga de electrodos 0. 1N KCl después de cloración.

Etapa 2. Ensamble del electrodo Ag/AgCl.

a. Taladre el accesorio 17 de acero inoxidable de tal manera que la barra 16 de plata y Teflón 15 termo retráctil será capaz de pasar a través de la unidad. El accesorio es una unión de reducción. Un extremo toma un tubo de 1/4" (0.635 cm) y el otro extremo un tubo de 1/8" pulgadas (0.318 cm). El tamaño de perforación que se va a utilizar es una broca de 11/64" (0.437 cm). Después de perforación, se limpia ultrasónicamente en acetona.

b. El accesorio que se va a utilizar para que pase el tubo 18 de acceso inoxidable de 1/4" (0.635 cm) en autoclave es un accesorio 20 de acero inoxidable NPT de 1/4" (0.635 cm). Conecte este accesorio a la parte inferior de la celda 1 ORP. El tubo de acero inoxidable, utilizado en este trabajo es, 15 1/2" (39.37 cm) de largo. Retire cualesquier fresa y restaure los extremos de tubo a su grosor de tubería original.

## ES 2 574 005 T3

- c. El inserto 14 de Teflón de pieza pequeña (no termo retráctil) se perfora en el centro con una broca 5/64" (1.98 mm), para dar una longitud aproximada de 3 cm. Luego limpie con acetona.
- 5 d. Un extremo de la pieza larga de Teflón 15 (2: 1 HST de 1/4" (0.635 cm) a 1/8" (0.318 cm)) es termo retráctil sobre la frita 21. La frita 21 tiene un diámetro de 3.2 mm y tiene aproximadamente 14 mm de largo. La otra mitad del Teflón termo retráctil se contrae sobre el inserto 14 de Teflón de 3 cm, pequeño. Asegúrese que ambas piezas de Teflón (que incluyen el inserto de Teflón de 3 cm) se calienten en estado transparente. Esto asegurará que se unen cuando se enfrían a su estado opaco. Se hace termo retráctil aproximadamente 29 cm de este tubo en la frita 21 y inserto 14 de Teflon®. Luego asegúrese que se enderece el Teflonfi (puede ser necesario volver a calentar un estado transparente).
- 10 e. Tapas de alivio de presión: Se debe soldar una abrazadera de banda de acero inoxidable sobre el accesorio 17 de acero inoxidable de 1/4 pulgadas (0.635 cm) para evitar que la barra de plata sea expulsada bajo presión. Corte piezas pequeñas de lámina de Teflón (lámina de Teflón, 6"x 6" (15.24 x 15.24 cm); Part# VT-125, Small Parts, Inc.; Miami Lakes, FL) y utilice cinta de aislamiento para cubrir estas piezas en la parte interna de la tapa 47 de acero inoxidable, para completar la etapa de aislamiento.
- 15 f. Termo retraiga la pieza final de 1/4-1/8" (0.64-0.32 cm) de tubo 15 de Teflón a la longitud deseada, asegúrese que la pieza extremo se termo retraiga sobre una barra de aproximadamente 1/8" (0.32 cm). Es para este fin que se obliga a la sección de barra de plata clorada bajo coacción. Deje aproximadamente 3/8" (0.96 cm) de plata sobresaliendo del extremo como el punto de conexión eléctrica.
- 20 g. Deslice la férula 13 de Teflón y apriete el accesorio 17.
- 25 h. Utilice una aguja hipodérmica larga para cargar ambas partes de Teflón termo retraído OD de 1/8" (0.32 cm) con 0.1 N KCl.
- i. Aplique una pequeña cantidad de grasa de vacío al Inserto 14 de Teflón para hacer la separación del electrodo después de uso, antes de volver a cargar más fácilmente.
- 30 j. Deslice el OD de 1/8" de Teflón termo retraído (0.32 cm), que contiene la barra 16 de plata, sobre el inserto 14 de Teflonfi.
- k. Mida el potencial restante del electrodo cargado con 0.1 N KCl 19 contra un electrodo KCl//AgCl/Ag de saturado en un beaker de KCl saturado a 25° C. El potencial restante puede ser +90 mV (2 mV).
- 35 Se describe adelante la fabricación de un ensamble 2 de electrodo de platino representativo con una tapa que retiene la presión.
- 40 Se utilizan los siguientes elementos para fabricar el electrodo de platino: tapa 22 de retención de Teflón (barra redonda de Teflón, 24" (60.96 cm); Parte# 2RT-8, Small Parts, Inc., Miami Lakes, FL), Accesorio Conax (TG-14-AT, Patrick and Douglass, Inc., Lombard, IL) que consiste de seguidor 23 de acero inoxidable, Guía 24 de Acero Inoxidable, Aislador 25 cerámico (2), Teflón (sello D 26, y accesorio 27 de acero inoxidable, Teflón 28 termo retraído (1 capa J- SM2T-20-36, Small Parts, Inc., Miami Lakes, FL), cable 29 de platino (1.5 mm de diámetro, 99.9%; CAT# 34,939-9, Aldrich Chemical Company, Inc., Milwaukee, WI), Lavador 30 de acero inoxidable, cable 31 de metal aislado con Teflón.
- 45 Ensamble del electrodo de platino.
- a. Enderece el cable 29 de platino y asegúrese que la longitud es aproximadamente 10 cm.
- 50 b. Perfore cuatro agujeros en el lavador 30 de acero inoxidable 90° aparte y 2 mm del borde externo, utilizando una broca 5/64" (19.8 mm). El lavador debe tener un ID de 17.4 mm y un OD de 38 mm.
- c. Tapa 22 de Teflón. Corte una pieza 11 mm de largo de Teflón (D de una barra de diámetro 1/2" (1.27 cm) y perfore un agujero al centro de uno de los extremos planos 1/3 del camino con una broca 5/64" (19.8 mm). Este agujero actuará como un punto de anclaje para el cable Pt. En el otro lado de Teflonfi corte dos líneas perpendiculares a través la parte intermedia y aproximadamente 1-2 mm de profundidad con una sierra para metales. Estas ranuras actuarán como puntos de anclaje para los cables que aseguren el aislador Teflonfi.
- 55 d. El sello 26 de Teflón viene con EG Gland, aumenta el tamaño del agujero con una broca 5/64" (19.8 mm).
- 60 e. Corte una sección de Teflón 28 termo retraído aproximadamente 7 cm de largo. Limpie el cable de platino con acetona luego etanol. Deslice el Teflón en el cable Pt que deja 1 cm expuesto en otro extremo. Caliente el Teflón con una pistola de calor hasta que el Teflonfi sea transparente.

## ES 2 574 005 T3

- f. Ensamble el cuerpo 32 de electrodos como se muestra en la Figura 3. La punta se expone a una solución debe sobresalir 15 mm del extremo del accesorio Conaxfi y debe apretar el ensamble. Aprieta a < 15 pies lbs (2.07 kg m) para mantener el sellado. El sello probará la presión en frío. Si se filtra se puede apretar un poco más.
- 5 g. Corte 4 piezas de cable de acero inoxidable de aproximadamente 24 cm de largo con 0.8 mm de OD y luego se dobla a la mitad.
- h. Ponga el cable doblado a través de los agujeros en el lavador 30 con el extremo doblado hacia atrás del Conax® Gland.
- 10 i. Ponga 4 1/2 cm de tubo de Teflón OD de 1/8" (0.32 cm) sobre cada cable doblado para asegurar que la pinza cocodrilo (utilizado para conexión eléctrica a esta sonda de platino) no se conecta eléctricamente al cable.
- j. Ponga la tapa 22 de Teflonfi en el cable 29 de platino (agujero perforado insertado sobre el cable Pt) y se doblan los cables sobre la parte superior, en las ranuras se cortan antes.
- 15 k. Envuelva el extremo de los cables alrededor de la parte superior del aislador de Teflón, con el propósito de unirse el aislador firmemente a la parte superior del cable Pt. Esto es para evitar que el cable Pt se deslice fuera del accesorio Conax, como resultado de la presión interna en la celda 1 ECP.
- 20 l. Envuelva cinta Teflonfi alrededor de la parte superior para cubrir los cables de acero inoxidable expuestos.

El ORP medido a la temperatura utilizando la celda ORP descrita anteriormente es la diferencia potencial que existe entre el electrodo de referencia y el electrodo de platino. La medición se lleva a cabo al unir un cable eléctrico al cable de platino expuesto (abierto a la atmósfera) del electrodo de platino y hacer correr el cable a la terminal positiva (frecuentemente cable rojo) de un dispositivo de medición de voltaje. Otro cable se une a la parte de plata expuesta del electrodo de referencia y se hace correr al terminal negativo (frecuentemente cable negro) del dispositivo para medir el voltaje. Cualquier dispositivo de conexión adecuada, por ejemplo pinzas cocodrilo, se pueden unir a los cables a los electrodos de plata y platino mientras se asegura la continuidad eléctrica y aislamiento. Alternativamente, los cables se pueden soldar a las porciones de platino y plata de los electrodos.

25

30

A diferencia de sondas pH, las sondas ORP no necesitan ser calibradas pero es buena práctica para verificar que las sondas funcionan apropiadamente. Los diversos estándares ORP que se pueden obtener de vendedores para calibración de sonda ORP. Sin embargo, la mejor forma y más económica de obtener un estándar fresco es hacerlo a partir de sus constituyentes básicos. Existe un estándar ASTM D 1498-93 que contiene una receta para elaborar los estándares ORP.

35

Para las sondas ORP la alta temperatura la diferencia potencial entre el electrodo de referencia EPBRE y un electrodo saturado KCl//AgCl/Ag se puede hacer en una solución KCl saturada. La diferencia potencial es siempre 88-92 mV. Esto se debe a que 0. 1N KCl se utiliza en el EPBRE y KCl no saturado.

40

Los datos generados utilizando la celda ORP como se describe aquí puede ser registrado mediante cualquier número de instrumentos comercialmente disponibles, un ejemplo es un registrador de datos multímetro digital de alto desempeño modelo 2001/MEM2 (DMM) con memoria de 128 K y conductores de prueba 8605, disponible con una tarjeta de exploración TC (Keithley Instruments, Arlington Heights, IL).

45

La temperatura de la unión en frío del EPBRE se puede supervisar mediante la unión de un extremo de una termocupla a la base externa del EPBRE. Para los propósitos de los experimentos descritos aquí, un extremo de una sonda de termocupla descubierta no montada, de calibre fino tipo J (cable recto 5 pies (1.52 m)) CAT# G-08505-87 (Cole-Parmer Instrument Company; Niles, IL) se graba a la parte externa de la base del EPBRE. Esta región está normalmente a temperatura ambiente.

50

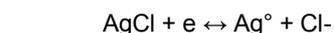
Con el uso de un registrador de datos de impedancia de entrada alta, un programa de descarga Quick Basic y un paquete de graficado de datos (como el producto Microsoft Excel o Synergy Systems Kaleidagraph (entre otros)) se puede obtener una firma ORP completa en ambientes acuosos de temperatura y alta presión. El rendimiento final es una gráfica de potenciales ORP como una función de tiempo y temperatura de celda.

55

La conversión de los potenciales de electrodos medidos con el electrodo de referencia de cloruro de plata-plata a la escala de electrodo de hidrógeno estándar a la temperatura de prueba y a 25 °C se describe adelante (SHE es a 0V a 25 °C, por convención).

60

El electrodo Ag/AgCl descrito aquí tiene la punta de la solución de carga (aproximadamente la frita 21 de zirconio) a la temperatura de prueba, aunque el electrolito a la punta activa de Ag/AgCl es esencialmente a temperatura ambiente (tomado como 25° C). Se necesita conocer el potencia de la reacción de celda media:



Esto requiere un conocimiento de:

## ES 2 574 005 T3

(1) El potencial ( $E^\circ$ ) de la celda media Ag/AgCl en el escala SHE a temperatura;

(2) El potencial  $E_{th}$  (potencial térmico) de la celda térmica Ag/AgCl en donde una celda está a la temperatura y la otra está a temperatura ambiente

(3) Los coeficientes de actividad de KCl a temperaturas elevadas

(4) La conversión para la reacción de escala de hidrógeno corregida  $H^+ (T) + 1/2 H_2 (25^\circ C) \leftrightarrow 1/2 H_2 (T) + H^+ (25^\circ C)$

Mucha de la información anterior se tabula en la literatura y solo necesita ser graficada y se pone en forma de ecuación. Los datos dados adelante son para una solución de carga de electrodos 0. 1N KCl (todas las temperaturas están en grados Celsius).

Para convertir un ORP medido contra el EPBRE (T) al SHE (T), en donde  $c_2$  = temperatura de muestra de agua ( $^\circ C$ ),  $c_7$  = temperatura ambiente ( $^\circ C$ ) (esta es la temperatura base del EPBRE), y  $c_5$  = el ORP medido en platino contra el EPBRE en Voltios, en la celda ORP anterior a temperatura:

$$E(SHE(T)) \text{ en voltios} = c_5 + 0.2371 - (0.5226e-3)c_2 - (2.4713e-6)c_2^2 - (1.9844e-4)(c_2 + 273.15) \log(0.0777 - 2.023e-5c_2 - 9.810e-8c_2^2 - 4.368e-10c_2^3) - 9.015e-4(c_2 - c_7) + 5.524e-6(c_2^2 - c_7^2) - 1.746e-8(c_2^3 - c_7^3) + 2.346e-11(c_2^4 - c_7^4)$$

Luego para convertir de la escala SHE a la temperatura a la escala SHE (25 C):

$$E(SHE(25^\circ C)) = E(SHE(T)) - 2.344e-2 + 9.821e-4c_2 - 1.771e-6c_2^2 - 1.672e-10c_2^3.$$

De esta forma, por ejemplo, si la temperatura de celda es 206.2 ( $^\circ C$ ); la temperatura alrededor de la base del EPBRE es 25.1 ( $^\circ C$ ); y el potencial de platino versus el EPBRE (este es el ORP) se mide como -0.3265 V, entonces: El ORP versus el EPBRE (T) es -0.3265V, el ORP versus el SHE (T) se calcula que es -0.2319 V y el ORP versus el SHE (25 $^\circ C$ ) se calcula que es -0.1296 V.

El ORP medido se utiliza para controlar la cantidad de secuestrantes de oxígeno u oxidante (oxígeno) necesarios para ser cargados a un sistema de agua caliente para el control de corrosión. El esquema de control puede incorporar los limitadores de bomba, alarma, y control inteligente, con base en entradas adicionales como pH, oxígeno disuelto y otros constituyentes de agua.

Como se utiliza aquí, "sistema de agua caliente" significa cualquier sistema en donde el agua caliente está en contacto con superficies metálicas. "Agua caliente" significa que el agua tiene una temperatura de 100  $^\circ F$  a hasta 700  $^\circ F$  (37.8  $^\circ C$  a 371.1  $^\circ C$ ). El sistema de agua caliente puede operar a presión atmosférica o una presión de hasta aproximadamente 3,000 psi (20.68 MPa). Un sistema de agua caliente preferido es un sistema de calderas industrial. Por vía de ejemplo, el agua para alimentación de caldera tiene normalmente una temperatura de 200 $^\circ F$  a 400 $^\circ F$  (93.3  $^\circ C$  a 204.4  $^\circ C$ ).

La corrosión de oxígeno puede ocurrir en cualquier parte de una corriente que genera el sistema. Su naturaleza y severidad puede variar dependiendo de la fuente de oxígeno disuelto, presión, temperatura, química del agua, condiciones de flujo, y metalurgia. El ataque ocurre en cualquier punto débil en la película protectora y picaduras de bordes afilados que se forman con tapas de tubos. Es el objetivo del control de corrosión de oxígeno evitar la corrosión DO en todas las partes del sistema. Por lo tanto, es imperativo considerar en donde el oxígeno puede entrar al sistema y cómo selecciona puntos de carga para secuestrantes de oxígeno para efectividad óptima. La fuente de oxígeno principal es frecuentemente el agua de alimentación. Los desaireadores de vacío de única no deben reducir los valores DO mucho por debajo de 100 ppb, mientras que los calentadores de desaireación más eficientes deben reducir los valores DO a aproximadamente 7 ppb.

A menos que se reduzca por los secuestrantes de oxígeno, el DO se lleva a cabo a través del resto del sistema en donde puede corroer los precalentadores de agua de alimentación y economizadores. Debido a que el DO no puede escapar con la corriente antes de los regímenes de hervido de agua, las regiones de prehervido se predisponen más al ataque de oxígeno. Dentro del prehervido, el ataque es más severo en áreas en donde el flujo de calor y las temperaturas son las más altas. Esto significa que el ataque es más probable en regiones economizadores. Debido a que el ataque toma la forma de picaduras, la corrosión puede ser mucho más rápida. Para evitar estos tipos de fallas, el secuestrante de oxígeno se agrega frecuentemente al tanque de almacenamiento de agua de alimentación o la sección de almacenamiento de los calentadores de desaireación.

Otras fuentes de oxígeno "de penetración" pueden incluir el lado de succión de las bombas de agua de alimentación, sellos, los condensadores, el cruce sobre las regiones entre las etapas de alta y baja presión de turbina. El cobre y

determinado cobre que contiene aleaciones son particularmente sensibles a ingreso de oxígeno, en la presencia de amoníaco.

5 Todos los secuestrantes de oxígeno son por definición agentes de reducción (reductores) aunque no todos los agentes de reducción son necesariamente secuestrantes de oxígeno. Los agentes de reducción, adecuados como secuestrantes de oxígeno, satisfacen los requerimientos termodinámicos que existe un calor exotérmico de reacción con oxígeno. Para aplicaciones prácticas, se requiere reactividad razonable a temperaturas bajas. Es decir, debe haber algunas cinéticas favorables. Esta condición no se satisface frecuentemente mediante muchos de los secuestrantes de oxígeno. También es altamente deseable que el agente de reducción y sus productos de oxidación no sean corrosivos y no formen productos que sean corrosivos cuando se forman en equipo que genera vapor. Todos los secuestrantes de oxígeno funcionan óptimamente con respecto a determinados rangos de pH, temperatura y presión, y son afectados por catálisis en una forma u otra. La selección de los secuestrantes de oxígeno apropiados para un sistema dado se puede determinar fácilmente con base en los criterios discutidos anteriormente.

15 Los secuestrantes de oxígeno preferidos incluyen hidrazina, sulfito, carbohidrazida, *N, N*- dietilhidroxilamina, hidroquinona, eritorbato, metil etil quetoxima, hidroxilamina, ácido tartrónico, etoxiquina, metiltetrazona, tetrametilfenilenodiamina, semi-carbazidas, DEAE 2- quetogluconato, *N* isopropilhidroxilamina, ácido ascórbico, ácido gálico y hidroxiacetona.

20 La corrosión de oxígeno también se puede inhibir en determinados sistemas de agua caliente mediante pasivación.

25 La pasivación es una forma de inhibición de corrosión en la que las barreras de material no poroso, insoluble se generan en la superficie de metal como resultado de reacciones químicas entre iones de metal y iónicos u otras especies químicas en el medio acuoso. Cuando el sistema químico permite que se establezcan de esta forma las barreras insolubles, es posible la pasivación. Sin embargo, cuando no ocurre, la pasivación no es posible, y el control de corrosión necesita ser por medio de inhibición catódica, a diferencia de inhibición anódica. En la mayor parte de sistemas que generan vapor, la pasivación anódica viene de la formación de una capa de magnetita ( $Fe_3O_4$ ). Las descripciones de la capa pasivante en las calderas ha variado de negro oscuro a gris metálico a azul grisáceo en coloración. La capa es magnetita; y aparte de esta capa, los tubos de la caldera están completamente libres de cualquier corrosión.

30 Los oxidantes tales como formación de magnetita acelerada de oxígeno molecular cuando se agrega el sistema de agua de hierro en cantidades controladas cuidadosamente. Esta es la base para tratamientos oxigenados de agua de caldera. El éxito de este método radica en el control estricto del contenido de iones del agua de alimentación, que debe ser altamente desionizado. La intención es agregar oxígeno disuelto, que convierte magnetita a hidrato de óxido férrico ( $FeOOH$ ), que tiene una menor solubilidad que la magnetita.

35 El ORP también se puede medir en el agua de caldera (purga de caldera) y condensado. El condensado es frecuentemente una región en donde el oxígeno en escape puede poseer un problema significativo de corrosión.

40 El potencial ORP del agua de alimentación es una función de oxígeno disuelto y concentraciones de secuestrante de oxígeno. En principio al dirigir un potencial ORP específico en el agua de alimentación es posible alimentar la cantidad exacta de secuestrante requerido para proteger un sistema (frecuentemente aleaciones metalúrgicas de acero al carbono) del ataque de oxígeno y proporcionan pasivación adecuada e inhibición de la corrosión.

45 Una de las ventajas clave de este concepto es que al supervisar constantemente el agua de alimentación es posible tomar acción correctiva inmediata cuando existe un sistema alterado. De esta forma se asegura que el sistema de caldera completo se trata apropiadamente en todo momento. También puede haber situaciones en donde el exceso de secuestrante se debe cargar (en el caso de pasivar secuestrantes de oxígeno) con el propósito no solo de controlar los valores de oxígeno disuelto sino también de reducir los índices de corrosión del sistema.

50 Es posible medir los valores de oxígeno disuelto en tiempo real y secuestrantes de oxígeno residuales en tiempo real sin embargo esto es costoso, complicado, y en algunos casos no se puede hacer en la actualidad. Las inferencias a cerca de los índices de corrosión de aleaciones de ingeniería a todavía necesitan ser hechas.

55 Bajo el esquema de control con base en ORP descrito aquí, las alarmas pueden alertar a los operadores de caldera que están funcionando mal los desaireadores. Por ejemplo cuando los potenciales ORP no se pueden poner bajo el control con la alimentación de secuestrante adicional sería un tiempo de espera de alarma. También si se bombea mucho secuestrante, el control lógico puede alertar a los operadores. Los esquemas de control sofisticados pueden incluir pH, oxígeno disuelto (DO), ORP y señales residuales de secuestrante para control diagnóstico completo de operaciones de precaldera.

60 Con el propósito de emplear un esquema de control ORP es importante para entender respuestas de secuestrante individuales a temperatura, como secuestrantes varia en la reducción de energía. Las implicaciones y ramificaciones de las filosofías de control ORP cuando pertenecen a la corrosión del sistema también necesitan ser conocidas.

65 Un banco de pruebas utilizado durante los estudios ORP descritos adelante se muestra en la Figura 4. Normalmente se carga agua 33 desionizada a un desaireador 35 del tipo bandeja utilizando la bomba 34 en donde el oxígeno disuelto se

retira mecánicamente. La solución 36 cáustica y/o la solución 37 de secuestrante de oxígeno luego se pueden cargar al agua desaireada a través de válvulas 38 y 39, respectivamente. Alternativamente, el secuestrante de oxígeno se puede agregar directamente al desaireador. Para los estudios descritos aquí, el pH se controla a aproximadamente 9.2 mediante adición cáustica. A través de esta secuencia de prueba el índice de flujo del banco de prueba es 440 ml/min.

Luego se carga agua mediante la bomba 41 de suministro principal a 10 intercambiadores 42 térmicos en donde el agua se puede calentar a cualquier temperatura. Las presiones son tales que se evita el hervido. Esto simula los ambientes de precaldera (para después del economizador en calderas típicas). En esta serie de pruebas la presión es 800 psi (5.52 MPa) y las temperaturas de agua que salen de la rejilla de intercambiador térmico son normalmente aproximadamente 205 °C. Si se desea, se pueden retirar muestras de agua del punto 40 de muestra de entrada para análisis como se describe adelante para muestras de agua tomadas en la sección 45 de muestra.

Durante las secuencias de prueba ORP, se pueden hacer aplicaciones de dosificación adicionales después de la rejilla de intercambiador térmico. Se presenta suficiente flexibilidad que el oxígeno y/o secuestrante (reductor) se puede cargar justo antes de la celda 1 ORP de alta temperatura, que incorpora el platino y el electrodo de referencia para medición ORP.

Cuando el oxígeno se agrega a propósito al agua se agrega como agua saturada de aire o agua saturada de oxígeno. La ubicación de la dosificación de oxígeno es solo después que el desaireador o justo antes a la celda ECP de alta temperatura.

Una celda 43 de corrosión de alta temperatura se instala después que la celda ORP realiza la prueba de corrosión general y localizada. Después que el agua se despresuriza y se enfría en el enfriador 44 se pasa a través de la sección 45 de muestra. En la sección de muestra existen diversas piezas de equipo analítico. Estos incluyen un medidor de oxígeno disuelto, sondas ORP de temperatura ambiente, sonda de conductividad y sonda de pH. El uso de la celda ORP y el banco de pruebas descrito anteriormente para medir el efecto de oxígeno disuelto y las concentraciones de secuestrante de oxígeno (reductor) en respuesta de ORP y uso de ORP para controlar la alimentación de secuestrante de oxígeno en sistemas de agua caliente se describe en los siguientes ejemplos.

#### Ejemplo 1

Comparación de respuestas de sonda ORP de baja y alta temperatura a cambios en la concentración de reductor y la concentración de oxígeno disuelto.

La FIGURA 5 muestra una serie de pruebas que compara el desempeño de sondas ORP de temperatura ambiente (baja temperatura) con la sonda ORP de alta temperatura utilizando el banco de pruebas descrito anteriormente. La figura muestra dos mediciones ORP que se hacen para diferentes adiciones de oxígeno disuelto y ácido eritórico. Los valores de oxígeno disuelto se grafican en la escala Y a mano derecha. El eje X es el tiempo en días. Los cambios de etapa en la respuesta de sonda ORP de alta temperatura (110° C) corresponde cuando se hacen cambios en la concentración de ácido eritórico o valores de oxígeno disuelto. Los únicos cambios vistos por la sonda ORP de baja temperatura corresponden cuando se hacen macro cambios a los valores de oxígeno disuelto. Como se puede observar, la sonda ORP de baja temperatura no responde a las adiciones de reductor de cambio (ácido eritórico en este caso).

La FIGURA 5 también muestra cómo la sonda ORP de alta temperatura responde a exceso de alimentación de secuestrante, aunque la sonda ORP de baja temperatura solo responde a valores de oxígeno disuelto. La respuesta de sonda ORP de baja temperatura también es lenta cuando se compara a las respuestas de sonda ORP de alta temperatura. También cabe indicar que los cambios relativos en respuesta a la sonda ORP de baja temperatura son mucho más pequeñas que aquellas vistas por la sonda ORP de alta temperatura.

También se observa que la sonda ORP de baja temperatura es ligeramente sensible a aumentos de oxígeno que a reducciones de oxígeno, que muestra una histéresis en respuesta. En la adición, existen casos en donde los cambios verdaderos de ORP no son captados por la sonda ORP de baja temperatura, y si se captan el número ORP medido se mueve muy lentamente y la magnitud del movimiento es pequeña.

Diversos factores que incluyen temperatura, pH, concentración de oxígeno disuelto, y la presencia de secuestrantes de oxígeno en el sistema se deben tomar en cuenta en cualquier esquema de control con base en ORP. Estos factores se discuten en detalle adelante.

#### Ejemplo 2

Efecto de temperatura y pH en medición ORP.

Es importante observar que la medición de temperatura de ORP es crítica en la determinación del valor ORP que se va a lograr. Por ejemplo, la reducción de la temperatura de 204°C a 121°C en un ambiente de agua de pH (temperatura ambiente) de 9.2 (cáustico ajustado) elevará el ORP mediante varios de cientos de milivoltios según se mide contra el

EPBRE (T). Este es un resultado directo del efecto de temperatura en los factores en la Ecuación de Nernst. El aumento de la temperatura reduce los números ORP.

La Ecuación Nernst indica que:  $E = E_0 - (RT/zF) \ln ([\text{óxido}]^o / [\text{reductor}]^r)$

Por lo tanto, la temperatura afectará el potencial medido (E) directamente y proporcionalmente. Cuando aumenta la temperatura, el potencial se debe reducir (se vuelve más negativo). La temperatura no solo afecta el término "T" en la ecuación anterior, pero también puede afectar el término "z" (número de electrones transferidos) y las concentraciones de oxidación y reductor, y de esta forma el término logaritmo anterior también. Esto es porque las sondas ORP no se compensan usualmente para efectos de temperatura.

Normalmente para el caso de la sonda ORP de alta temperatura, para cada aumento de 1°C, el ORP se reduce mediante aproximadamente 2.6 mV. La magnitud de este cambio, y su importancia, necesitará ser evaluada con respecto a cualquier rango de control para ORP, si y cuando la temperatura del agua que fluye a través de los cambios de sonda ORP.

Se conoce también que el pH afecta ORP. Se espera que el ORP reduzca cuando aumenta el pH y la magnitud relativa de este cambio está por encima de 55-65 mV para cada aumento de una unidad en pH de temperatura ambiente. Esta respuesta también tiende a ser lineal.

### Ejemplo 3

Efecto de concentración de oxígeno disuelto y secuestrante de oxígeno en ORP.

Se espera que los números ORP aumentan cuando aumentan los valores de oxígeno disuelto. Una serie de prueba se ejecuta en el valor de oxígeno disuelto varía hasta 300 ppb, a pH = 9. 2 (adiciones cáusticas) en agua a 205°C. Se muestra la respuesta ORP en la FIGURA 6.

La FIGURA 6 muestra el contenido de oxígeno disuelto sobre una escala lineal. Esto es informativo para ver cómo cantidades pequeñas de oxígeno afectan drásticamente los números ORP y cómo rápidamente los números ORP saturan con valores de oxígeno disuelto incluso mayores.

Las sondas de temperatura mayor tienen una respuesta más profunda cuando se compara con sondas a temperatura ambiente que exhiben una respuesta "más plana" a oxígeno disuelto. La sonda ORP de alta temperatura también exhibe un rango mucho mayor de respuesta que las sondas de ORP de temperatura ambiente.

Los secuestrantes de oxígeno utilizados para inhibir la corrosión en sistemas de agua caliente variarán las potencias de reducción bajo las condiciones particulares del sistema de agua caliente que resulta en equilibrio oxidante y único reductor. Por ejemplo, el ORP se reduce al agregar más secuestrante de oxígeno (reductor), aunque la reducción de ORP se vuelve menor y menor para aumentos proporcionalmente mayores en secuestrante. El mismo efecto se observa para aumentar el oxígeno disuelto.

Esto a su vez conducirá a condiciones ORP únicas. Las condiciones ORP variarán con la temperatura, pH y cualesquiera otros factores que afectan ORP o el secuestrante para cinéticas DO y termodinámicas. El uso de ORP para controlar la alimentación de reducción en el agua de alimentación de la caldera se describe adelante.

El potencial ORP del agua de alimentación es una función de oxígeno disuelto y las concentraciones de secuestrante de oxígeno (entre otras cosas descritas anteriormente). En principio al dirigir un potencial ORP específico en el agua de alimentación debe ser posible alimentar la cantidad exacta de secuestrante requerido para proteger un sistema de ataque de oxígeno.

La ventaja clave de este concepto es que al supervisar constantemente el agua de alimentación es posible tomar acción correctiva inmediata cuando existe un sistema alterado, asegurando de esta forma que el sistema de caldera se trata químicamente apropiadamente en todo momento. También pueden haber situaciones en donde se puede alimentar exceso de secuestrante (en el caso de pasivar los secuestrantes de oxígeno) con el propósito no solo controlar los valores de oxígeno disuelto pero también reducir los índices de corrosión del sistema.

### Ejemplo 4

Control de ENCENDIDO/APAGADO de alimentación de secuestrante de oxígeno.

Para este estudio el controlador ORP utilizado es un controlador LMI Liquitron DR5000 serie ORP (disponible de Liqui-Systems Inc., Madison, WI) que tiene la capacidad de ejecutar ENCENDIDO/APAGADO y el control proporcional de la frecuencia de pulso. También existe una salida de datos para el registro de la señal ORP (señal 4-20 mA). La bomba de dosis de reductor utilizada es una bomba LMI (Bomba de Medición Electrónica A78 1-490SI). Para aquellos casos en donde se intenta la alimentación controlada por PID de secuestrante, se utiliza un controlador Yokogawa UT-550.

- 5 El secuestrante de oxígeno se alimenta a la sección de almacenamiento de desaireador por medio de una pluma de dosificación, o a la salida del desaireador. Cuando se agrega a propósito oxígeno al agua desaireada, se agrega como agua saturada con oxígeno y el punto de dosis es la salida del desaireador.
- 10 El reductor (en este caso el secuestrante de oxígeno) se alimenta con base en un punto de fijación ORP. Normalmente se establece un punto fijo y también se fija un rango de control, para control de ENCENDIDO/APAGADO. Por definición, en este esquema de control la bomba es ENCENDIDO o APAGADO.
- 15 El esquema de control se manipula como sigue. Si el ORP es muy alto, la bomba se encenderá para aumentar el flujo de secuestrante y reducir el ORP. El ORP se reducirá al punto de fijación. Cuando se alcanza el punto de fijación se apagará la bomba. Si se asume que el punto de fijación es -400 mV y el rango de control es 50 mV, luego la bomba se apagará cuando se reduce el ORP a -400 mV. En el ejemplo anterior la bomba solo se encenderá si la lectura de ORP excede -350 mV (-400 mV + 50 mV = punto de fijación + rango de control).
- 20 Como un ejemplo se utiliza sulfito como el secuestrante/reductor agregado. Una solución de sulfito se carga en el banco de prueba de precaldera con una bomba LMI con una capacidad de bombeo fijado de 47 ml/min. Se desairea el agua del banco de prueba estándar, el agua desionizada que tiene pH ajustado en un pH de 9.2 al agregar cáustico.
- 25 En este caso se carga sulfito de sodio, secuestrante de oxígeno y oxígeno disuelto a la salida del desaireador. El valor de oxígeno disuelto inicial sería 140 ppb, sin carga de secuestrante. La bomba de sulfito se enciende y apaga para tratar y mantener el ORP dentro de las casillas de control mostradas en la FIGURA 7.
- 30 Como se puede observar existen mayores variaciones ORP alrededor de las bandas de control, relacionado con avance de oxígeno seguido por secuestrante de oxígeno disuelto mediante sulfito. Los tiempos de retardo del sistema y la respuesta de sonda ORP conducen a las oscilaciones anteriores en ORP.
- 35 Si el evento de ingreso de oxígeno disuelto es de una duración más corta que el tiempo de retardo de alimentación química entonces se realizaría inyección química, pero no sería capaz de alcanzar el máximo DO y "lo neutraliza" químicamente. En este caso, se carga el máximo de oxígeno que pasaría por la sonda ORP, seguido por un posterior máximo ORP que reduce más reductor y esto alcanza la sonda ORP.
- 40 Puede haber un punto de muestra donde se le da al secuestrante suficiente oportunidad para reaccionar con el oxígeno disuelto. La implicación es que se carga cualquier secuestrante, necesita ser capaz de reducir el ORP al punto de fijación. Cualquier cosa que interfiera con esto interrumpirá la filosofía de control. Esta situación puede surgir si los puntos de muestra solo están disponibles en puntos en donde cinéticamente el secuestrante es incapaz de reducir el número ORP. En este caso, los valores de oxígeno disuelto deben ser mayores, pero los puntos de control ORP se seleccionan de tal manera que hay suficiente reductor para secuestrar eventualmente la cantidad deseada de DO adicional adelante.
- 45 El ingreso de oxígeno en el desaireador será similar a escapes DO después del desaireador, excepto que variarán los tiempos de residencia para reacciones de secuestrante. También variarán los tiempos de alimentación de secuestrante.
- 50 Cuando existe un gran antecedente DO funcionará el control ORP en la parte empinada de la curva de titulación ORP versus DO. Se espera que las grandes fluctuaciones ORP para cambios DO pequeños, especialmente si el tiempo de retardo es largo con respecto al tiempo de paso de DO.
- 55 Es importante conocer cómo se cambian todas las otras variables que afectan el ORP. En un esquema controlado por ordenador se pueden medir otros factores y se tienen en cuenta en un algoritmo de control ORP.
- 60 Las variaciones ORP en carga de ENCENDIDO/APAGADO se relacionan con múltiples cosas. Estas incluyen:
1. El punto de fijación.
  2. El rango de control.
  3. Tiempo entre variaciones ORP cíclicas variará con tiempos de residencia. Si los productos químicos permanecen en el sistema mucho tiempo, entonces serán más largas las variaciones cíclicas. Las variaciones de agua cargadas en línea conducirán a tiempos de ciclo de ENCENDIDO/APAGADO más cortos.
  4. Variaciones en ORP cambiarán en el lado superior mediante el paso de DO y los números DO alcanzados antes que el secuestrante se llame a la acción y tiene un efecto secuestrante en el DO. Las variaciones en la parte inferior cambiarán con la concentración del secuestrante en el sistema después que se ha secuestrado el inventario DO, o el DO se ha reducido y existe exceso de reductor. Las concentraciones relativas de oxidante y reductor son de problema aquí, así como también la potencia del reductor específico como un secuestrante.
- 65 La cantidad de paso DO que ocurrirá dependerá del valor absoluto del DO sin el secuestrante presente y el tiempo en el que el sistema reacciona con DO y las concentraciones de secuestrante presentes. Este es un balance cinético y termodinámico que se logra, dentro de las variaciones del sistema.

En la secuencia de prueba anterior se debe señalar que se intenta el control de un escenario de caso peor. Existe un valor inicial DO, constante, completo, que no se espera en el campo, si hay un desaireador en funcionamiento presente.

5 Se debe dar consideración cuidadosa para bombear limitadores y alarmas, de tal manera que también mucho secuestrante no se carga a cualquier sistema particular.

10 Una aplicación en donde el control de ENCENDIDO/APAGADO debe funcionar muy bien es donde existe una bomba que proporciona secuestrante inicial y otro cabezal de bomba proporciona exceso de secuestrante necesario para mantener los números ORP bajos en condiciones "alteradas". Dicha condición alterada debe tener volúmenes momentáneamente relativamente grandes de agua de desaireador que "vienen" del desaireador. Esto puede conducir a altos valores de oxígeno disuelto para periodos cortos de tiempo, en algunos sistemas. En estos casos el cabezal de bomba de control de ENCENDIDO/APAGADO se utiliza como una bomba de compensación para la adición de secuestrante.

15 Ejemplo 5

Control PID de alimentación de secuestrante de oxígeno.

20 También se puede controlar la alimentación de secuestrante de oxígeno utilizando un algoritmo de control PID (o algoritmo de control PI está en algunos casos). El control PID permanece para control proporcional, integral y derivado. Se utilizan algoritmos de control PID en muchas aplicaciones, más notablemente ciclos de enfriamiento y calentamiento. Se utiliza un controlador Yokogawa 550 PID para este estudio (Yokogawa, Newnan, GA, USA).

25 La primera etapa es enviar la señal de sonda ORP a una alta impedancia de entrada para reducir el convertidor de impedancia de entrada. Esta señal luego se envía al controlador Yokogawa y se utiliza el controlador para dirigir una bomba LMI a un punto de fijación.

La salida 4-20mA del controlador LMI ORP se utiliza como entrada al controlador Yokogawa PID. Una señal de salida 4-20 mA luego se envía del controlador PID a la bomba LMI.

30 Idealmente la señal ORP se envía a un controlador PID directamente. Preferiblemente, el controlador PID incluye características inherentes tales como alarmas, limitadores de bomba, y similares y también un registrador de datos, visualizador de datos, y proveedor de señal para una bomba de alimentación.

35 Los parámetros PID se desarrollan preferiblemente utilizando afinación de circuito abierto. Son de importancia los tiempos de retardo y el índice máximo de cambio de la señal ORP durante operación normal. Se da adelante el procedimiento para calcular los parámetros P, I y D.

40 Inicialmente la señal ORP permite aumentarse sin ningún secuestrante que se va a cargar. En este experimento, el número ORP se dirige por una condición inicial DO 140ppb. Una vez se ha estabilizado el ORP el secuestrante se carga en el sistema a velocidad de 100 % en la bomba de alimentación de secuestrante. Esto corresponderá al índice de alimentación máxima de secuestrante posible en la aplicación.

45 Como se muestra en la FIGURA 8, existe un tiempo de retardo "L" que revela el tiempo de bomba de secuestrante que se fija a velocidad de 100 %, cuando se observa la reducción inicial en el valor ORP. La distancia "LR" se puede construir como se muestra en la FIGURA 8. El índice máximo de cambio de la curva ORP se extrapola atrás en el tiempo cuando la bomba de secuestrante de oxígeno se enciende y se fija a 100%.

50 En el esquema de Control de Circuito Abierto: escala P = 100LR/1.25 (LR se da en mV y la escala se da en mV); I = 2L (L en segundos); y D = 0.5L (L en segundos). So D = 1/41. En el control PID, aumentar P, reducir D, y aumentar I, hace la respuesta menos sensible.

Ejemplo 6

55 Control PID de la carga de sulfito al desaireador.

60 En este sulfito de prueba se carga al desaireador por medio de una pluma de desaireador. Los parámetros PID se calculan como P = 833; I = 1612; d = 403 utilizando el método de afinación de circuito abierto. El punto de control ORP se fija a -400 mV. El valor DO inicial es 140ppb logrado al bombear agua saturada con oxígeno después del desaireador. Los resultados de fijar el controlador PID con los parámetros PID anteriores y ejecutar bajo carga controlada por PID completo de secuestrante se muestran en la FIGURA 9.

65 Como se puede observar el controlador obtiene el ORP al punto de fijación y lo mantiene allí. El controlador de tiempo que tarda en llegar al sistema al punto de fijación es una función de muchas cosas y una de las variables de control será la concentración de producto secuestrante. En este caso el producto de secuestrante es muy diluido. Observe también que no existe excepción en este caso. Esto es control de estado constante excelente. Variar los parámetros PID apropiadamente puede aumentar el tiempo de respuesta con base en las variables de sistema.

## Ejemplo 7

Control PID de la carga de sulfito a la salida del desaireador.

5 La alimentación controlada por PID de sulfito a la salida del desaireador se realiza utilizando nuevos parámetros de afinación de circuito abierto. Se carga la solución de sulfito de sodio diluida en el banco de prueba para reducir el valor inicial DO de 140 ppb se carga en la salida del desaireador. La FIGURA 10 muestra el control ORP y la respuesta del sistema resultante. El ORP se mide a 205°C. El control ORP alrededor del punto de fijación es excelente bajo estas condiciones de demanda. En este caso el oxígeno disuelto se atenúa dentro de una hora. Existe un ciclo de exceso de ORP. En este caso la salida de bomba se promedia 9.6 % durante la fase de estado constante anterior. Esto equivale al consumo de 100 % de la carga de sulfito.

## Ejemplo 8

15 Efecto de concentración de oxígeno disuelto en sistema de cambio mientras se carga sulfito al desaireador.

20 La concentración de oxígeno disuelto en sistema de cambio mientras se carga sulfito al desaireador bajo el control PID se describe en este ejemplo. La FIGURA 11 muestra 3 condiciones probadas. Las tres regiones se marcan como "Carga DO", "APAGADO de DO", y "APAGADO de DO APAGADO de Sulfito". En la primera región existe carga DO (140ppb inicial). La carga DO complementaria luego se apaga en la segunda región y finalmente la alimentación se secuestrante se apaga y el banco de prueba se toma de control PID en la tercera región. En este caso el parámetro P (en el algoritmo PID) se reduce de aquel calculado del método de afinación de circuito abierto. Esto aumenta el movimiento hacia el punto de fijación, pero crea una región de exceso, seguido por rebosamiento. Esto es típico de sistemas controlados PID.

25 Como se puede observar, dentro de un ciclo después de elaborar un cambio, se logra el control ORP a -400 mV. Con el parámetro P reducido en la secuencia de control PID, existe una región de exceso y una de rebosamiento. La carga de bomba de sulfito está a una velocidad de aproximadamente 24 % cuando se bombea DO en el sistema y está en una velocidad promedio de 2.3 % cuando no existe DO adicional agregado al banco de prueba. En ambos casos, se logra el control ORP a -400 mV. El control ORP está dentro de 10 mV del punto de fijación, que es control excepcional.

30 En la tercera región el ORP aumenta por encima de -400mV cuando el sistema se toma de control PID, se detiene la carga de sulfito y se logran valores de oxígeno disuelto de desaireador iniciales.

35 Se observa el mismo control ORP excelente para pruebas en las que se agrega carga de secuestrante de carbohidrazida y ácido eritórico, y se espera que funcione para todas las composiciones químicas que afectan de forma similar el ORP.

## Ejemplo 9

40 Control PID de carga de carbohidrazida.

Cuando se cargan agua que burbujea oxígeno y cáustico en el banco de prueba de prehervidor, bajo las condiciones actuales, los números ORP son del orden de +100 mV a +200 mV versus el EPBRE (T) para un ambiente DO 140 ppb. Cargar exceso de carbohidrazida con

45 Ejemplo 10

Seleccionar el punto de fijación ORP.

50 El punto de fijación utilizado en cualquier esquema de control ORP se determina empíricamente con base en variables del sistema que incluyen las química del agua y filosofía de control de planta. Las decisiones en la filosofía de control deben depender de la metalurgia de las aleaciones de ingeniería, si se utiliza tratamiento de agua oxigenada, y dinámicas específicas de planta. Los constituyentes de química incluyen reductor utilizado, temperatura, pH, oxígeno disuelto, etc.

55 La respuesta de un sistema a oxígeno agregado o secuestrantes de oxígeno y medidos por ORP es dependiente de múltiples factores que incluyen, pero no se limitan al punto de dosis de secuestrante de oxígeno, punto de supervisión ORP, tiempos de retardo del sistema, secuestrante de oxígeno utilizado, la sonda ORP utilizado y el controlador utilizado que incluye sus parámetros asociados y algoritmos de optimización.

60 La determinación del punto de fijación ORP en donde se cargan sulfito de sodio y cáustico a un sistema de agua desionizada se describe en este ejemplo. La medición de ORP ocurre a 204°C (400°F). En cualquier sistema de ingeniería el objetivo principal es minimizar la corrosión de las aleaciones hechas por ingeniería (acero al carbono en este caso) del agua de alimentación de caldera. Normalmente habrá preocupación sobre el ataque localizado de picaduras de oxígeno disuelto. Los índices de corrosión generales (desperdicio uniforme de material) también deben ser bajos. En el esquema adelante, las pruebas de polarización cíclicas (con compensación para resistencia de solución) se utilizan para determinar los potenciales picaduras y se utilizan pruebas de impedancia ac para ejecutar pruebas de índice de corrosión general.

65

Se tienen en cuenta diversas piezas de información que se muestran en la FIGURA 13. Primero el eje más a la izquierda está en un rango de números ORP (en mV) medido a 204 °C, contra el EPBRE. Los números se muestran de +300mV a -600 mV. También se muestra sobre el eje la ubicación aproximada del número ORP si existe 140ppb de oxígeno disuelto en el agua. El rango ORP luego se da si se envía agua a través de un buen desaireador que retiraría mecánicamente la mayor parte del oxígeno disuelto, que conduce normalmente < 10 ppb de oxígeno disuelto en el agua.

El siguiente rango de números ORP muestra que una sonda ORP a temperatura ambiente solo exhibe 90 mV de rango mientras que la sonda ORP a la temperatura muestra el movimiento 600 mV sobre las pruebas realizadas.

La siguiente sección de la gráfica muestra el "sulfito residual (equivalencia de secuestrante DO ppb)", con números que varían de 0 a 2500. Esta gráfica muestra cómo el ORP, en buen agua desaireada, variará cuando aumenta la cantidad de sulfito. En este caso el pH del agua es 9.2 (logrado con adición cáustica). De esta forma, por ejemplo, un ORP de -500mV se mediría si se agrega suficiente sulfito para proporcionar un exceso de concentración de sulfito capaz de secuestrar un 60 ppb adicional de DO. Como se puede observar cuando aumenta la cantidad de exceso de reductor, entonces reduce el número ORP. Esto se espera.

La parte final de la figura proporciona un mapa de corrosión para el desempeño de corrosión de acero al carbono en este sulfito y ambiente cáustico. El ECP (potenciales electroquímicos libres de corrosión) para acero al carbono se muestra para los números equivalentes de ORP. Se encuentra que si los potenciales de corrosión están por encima de -672 mV (versus el EPBRE) luego el acero al carbono se picará y el ataque de picaduras se empeora para altos potenciales. Es decir picaduras que se formarán para propagarse autocatalíticamente. Como tal una "Línea de Confidencia" arbitraria para picaduras se ha elaborado sobre 100 mV por debajo de la línea -672 mV. Esto implica que el sistema debe operar por debajo de esta línea de tal manera que no hay oportunidad de que ocurran picaduras. La parte final del rompecabezas es la zona mostrada como "Corrosión General Baja". Aquí se encuentra que los índices de corrosión para acero al carbono son los más bajos. En este caso aproximadamente 0.2 mpy (mili pulgadas por año) o aproximadamente 5 micras por año.

Por lo tanto, en este caso, si se configura el control ORP para obtener índices de corrosión de acero al carbono bajos, en este sistema de agua de alimentación de caldera, luego un punto de fijación ORP de menos de -400 mV sería apropiado con un punto de fijación de menos de -500 mV es incluso mejor.

El potencial de corrosión de acero al carbono propiamente dicho no se puede utilizar para controlar la carga de secuestrante como los números ECP responden muy lentamente para el control de carga de secuestrante en sistemas dinámicos. También existen problemas con inconvenientes de polarización de electrodos.

Se puede desarrollar cualquier control con base en ORP utilizando el método y aparato descrito aquí. Esto incluye hardware y software. Las primeras unidades deben ser tan simples como solo las herramientas de supervisión ORP, que se sigue por herramientas de control ORP, seguido por ORP integrado, pH, herramientas de temperatura para carga controlada con base en ORP completamente automatizado de reductores. Las herramientas finales son dispositivos inteligentes que detectarían una alteración ORP y puede atribuir la alteración a un problema de control de pH y no un cambio de equilibrio de oxidante/reductor. Dicho sistema no puede ajustar la bomba de alimentación de secuestrante. Dicho sistema debe ser suficientemente inteligente para ajustar la bomba de dosis de secuestrante que conoce que la reacción de secuestrante a oxígeno se efectúa por pH. El punto de control ORP de esta forma puede variar para optimizar el secuestrante. En un sistema más complicado involucra que también se deben tener en cuenta implicaciones de corrosión para ajustar ORP a un punto de fijación que proporcionaría una respuesta de baja corrosión. La información de corrosión se puede generar localmente o inferir de datos de laboratorio.

Utilizando el aparato y los métodos descritos anteriormente, hemos determinado que el control de corrosión efectivo en un sistema de caldera industrial se puede realizar preferiblemente al agregar secuestrante de oxígeno al sistema de tal manera que el ORP, cuando se mide a temperatura y presión, se mantiene en un rango de -0.7 V a -0.3 V a 400 °F (204 °C) vs electrodo de referencia balanceado a la presión externa de cloruro de plata/plata.

En un aspecto, el secuestrante de oxígeno se agrega al agua de alimentación de la caldera industrial y el sistema de condensado.

Para toda agua de alimentación con acero al carbono y el sistema de condensado que tiene un pH de 8 a 10 en donde se emplea sulfito de sodio como el secuestrante de oxígeno, el control efectivo de corrosión se logra preferiblemente al mantener el ORP en un rango de -0.65 V a -0.5 V a 400 °F (204 °C) vs electrodo de referencia balanceado a la presión externa de cloruro de plata/plata (solución de relleno KCl 0. 1N).

Para toda agua de alimentación con acero al carbono y el sistema de condensado que tiene un pH de 8 a 10 en donde se emplea carbohidrazida como el secuestrante de oxígeno, el control efectivo de corrosión se logra preferiblemente al mantener el ORP en un rango de -0.6 V a -0.45 V a 400 F (204 °C) vs electrodo de referencia balanceado a la presión externa de cloruro de plata/plata (solución de relleno KCl 0. 1N).

Para toda el agua de alimentación de acero al carbono y el sistema de condensado que tiene un pH de 8 a 10 en donde se emplea ácido eritórico como el secuestrante de oxígeno, el control efectivo de corrosión se logra preferiblemente al mantener el rango de ORP de -0.6 V a -0.35 V a 400 °F (204 °C) vs electrodo de referencia balanceado a la presión externa de cloruro de plata/plata (solución de relleno KCl 0. 1N).

5

Para un agua de alimentación de metalurgia mezclada y el sistema de condensado que contiene cobre y que tiene in pH de 8 a 10, se agrega preferiblemente secuestrante de oxígeno para mantener el rango de ORP de -0.65 V a -0.5 V a 400 °F (204 °C) vs electrodo de referencia balanceado a la presión externa de cloruro de plata/plata (solución de relleno KCl 0. 1N). Ajustar el pH a 8.8 a 9.2 reducirá los índices de corrosión de cobre.

10

En todos los sistemas de calderas industriales ferrosos que cumplen con los requerimientos de química de tratamiento de agua oxigenada, el control efectivo de corrosión se lleva a cabo preferiblemente al agregar oxígeno al sistema de tal manera que el ORP se mantiene en un rango de 0 V a 0.3 V a 400 °F (204 °C) vs electrodo de referencia balanceado a la presión externa de cloruro de plata/plata (solución de relleno KCl 0. 1N).

15

Los secuestrantes de oxígeno se suministran normalmente a sistemas de agua caliente en forma líquida. Los secuestrantes se cargan al sistema de agua caliente después que ha ocurrido alguna desaireación mecánica, aunque algunas veces se agrega sulfito a sistemas con pobre a ninguna aireación. Las mejores prácticas dictan que los secuestrantes se cargan a la sección de almacenamiento de desaireador o tanque de almacenamiento de agua caliente.

20

Aquí el agua ya ha experimentado desaireación mecánica y el secuestrante de oxígeno químico se da a tiempo para que reaccione con el oxígeno disuelto restante antes de ser llamado como el agua de alimentación de caldera. Sin embargo los secuestrantes también se pueden cargar a la línea de agua de alimentación de caldera propiamente dicha y para condensar regiones.

25

Los secuestrantes de oxígeno se pueden utilizar en combinación con otros productos químicos que se agregan rutinariamente a sistemas de agua caliente. Estos incluyen productos químicos para reducir las incrustaciones y evitar la corrosión de las aleaciones hechas por ingeniería utilizadas en la fabricación de calderas. Dichos productos químicos incluyen (pero no se limitan a) fosfatos, fosfonatos, quelantes, polímeros, aminas, formadores de películas, antiespumantes, agentes que controlan el pH y similares. Los productos que funcional mal se pueden premezclar o agregar individualmente a un sistema de caldera.

30

Se pueden hacer cambios en la composición, operación y disposición del método de la invención descrito aquí sin apartarse del concepto y alcance de la invención como se define en las reivindicaciones.

Reivindicaciones

- 5 1. Un método para mantener una cantidad efectiva que inhibe la corrosión de secuestrante de oxígeno u oxígeno en un sistema de agua caliente comprende:
- (i) determinar el rango de potenciales de reducción de oxidación para inhibición de corrosión efectiva para el sistema a la temperatura del sistema, presión y pH;
- 10 (ii) medir el potencial de reducción de oxidación del agua de alimentación en el sistema a la temperatura de operación y presión;
- (iii) convertir los potenciales de reducción de oxidación en el sistema o la temperatura de funcionamiento a potenciales de reducción de oxidación contra un electrodo de hidrógeno estándar a 25 °C; y
- 15 (iv) agregar una cantidad de oxígeno o secuestrante de oxígeno al sistema con base en el potencial de reducción de oxidación medido para mantener el potencial de reducción de oxidación del agua de alimentación en el sistema dentro del rango predeterminado de potenciales de reducción de oxidación;
- 20 en donde los potenciales de reducción de oxidación se miden en una celda que comprende dos termocuplas, un electrodo de referencia balanceado a presión externa de cloruro de plata-plata y un electrodo de platino, en donde una termocupla mide la temperatura de la celda y la otra termocupla mide la temperatura de unión en frío del electrodo de referencia balanceado a la presión externa de cloruro de plata-plata; y
- 25 - registrar la temperatura del agua que fluye a través de la celda como una función de tiempo;
- supervisar la temperatura de la unión en frío del electrodo de referencia balanceado a la presión externa de cloruro de plata-plata.
- 30 2. El método de la reivindicación 1 en donde el sistema de agua caliente es un sistema de calderas industrial.
3. El método de la reivindicación 2 en donde un secuestrante de oxígeno se agrega al sistema de agua caliente.
- 35 4. El método de la reivindicación 3 en donde el secuestrante de oxígeno se selecciona del grupo que consiste de hidrazina, sulfito de sodio, carbohidrazida, N, N- dietilhidroxilamina, hidroquinona, eritorbato, metil etil quetoxima, hidroxilamina y ácido gálico.
5. El método de la reivindicación 4 en donde el secuestrante de oxígeno se agrega al agua de alimentación de la caldera industrial y el sistema de condensado.
- 40 6. El método de la reivindicación 4 en donde el agua de alimentación y el sistema de condensado es un todo sistema de acero al carbono que tiene un pH de 8 a 10.
- 45 7. El método de la reivindicación 6 en donde el secuestrante de oxígeno es sulfito de sodio y el rango de potenciales de reducción de oxidación es de -0.65 V a -0.5 V a 204°C (400° F) vs electrodo de referencia balanceado a la presión externa de cloruro de plata/plata (solución de relleno KCl 0.1 N).
- 50 8. El método de la reivindicación 5 en donde el secuestrante de oxígeno es carbohidrazida y el rango de potenciales de reducción de oxidación es de -0.6 V a -0.45 V a 204°C (400° F) vs electrodo de referencia balanceado a la presión externa de cloruro de plata/plata (solución de relleno KCl 0.1 N).
9. El método de la reivindicación 6 en donde el secuestrante de oxígeno es ácido eritórbito y el rango de potenciales de reducción de oxidación es de -0.6 V a -0.35 V a 204°C (400 °F) vs electrodo de referencia balanceado a la presión externa de cloruro de plata/plata (solución de relleno KCl 0.1 N).
- 55 10. El método de la reivindicación 5 en donde el agua de alimentación y el sistema de condensado es un sistema de metalurgia mezclado que contiene cobre y que tiene un pH de 8 a 10.
- 60 11. El método de la reivindicación 10 en donde el rango de potenciales de reducción de oxidación es de -0.65 V a -0.5 V a 204°C (400° F) vs electrodo de referencia balanceado a la presión externa de cloruro de plata/plata (solución de relleno KCl 0.1 N) a un pH de 9.2 a 9.5.
12. El método de la reivindicación 2 en donde el sistema de calderas industrial es un sistema completamente ferroso que tiene un pH de 9.2 a 9.5.
- 65 13. El método de la reivindicación 11 en donde se agrega oxígeno al sistema.

14. El método de la reivindicación 13 en donde el rango de potenciales de reducción de oxidación es de 0 V a 0.3 V a 204°C (400° F) vs electrodo de referencia balanceado a la presión externa de cloruro de plata/plata (solución de relleno KCl 0.1 N). 1

5 15. El método de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente agregar una cantidad efectiva que inhibe la corrosión de oxígeno o uno o más secuestrantes de oxígeno al sistema antes de la etapa de medición.

16. El método de la reivindicación 15 en donde la medición de los potenciales de reducción de oxidación y la adición de oxígeno o secuestrantes de oxígeno se realiza continuamente.

10 17. El método de la reivindicación 15 en donde la medición de potenciales de reducción de oxidación y la adición de oxígeno o secuestrantes de oxígeno se realiza intermitentemente.

FIGURA 1

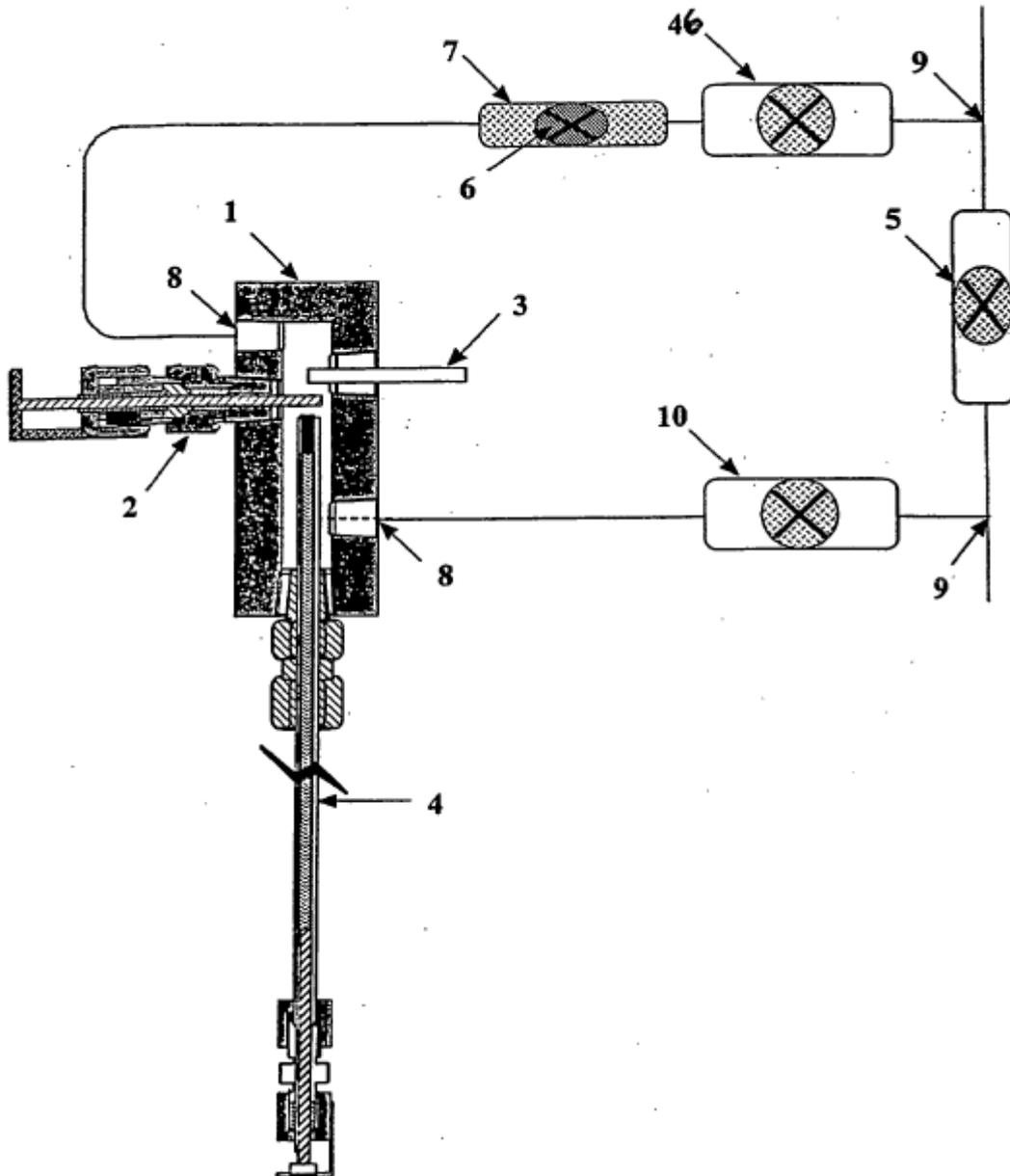


FIGURA 2

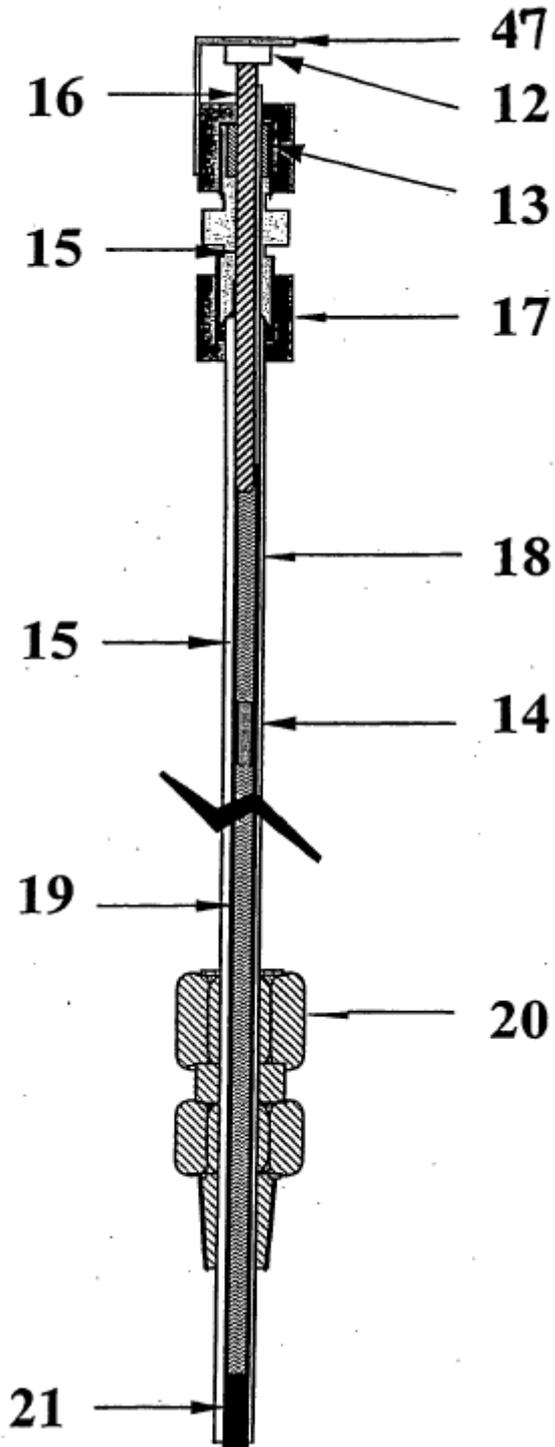


FIGURA 3

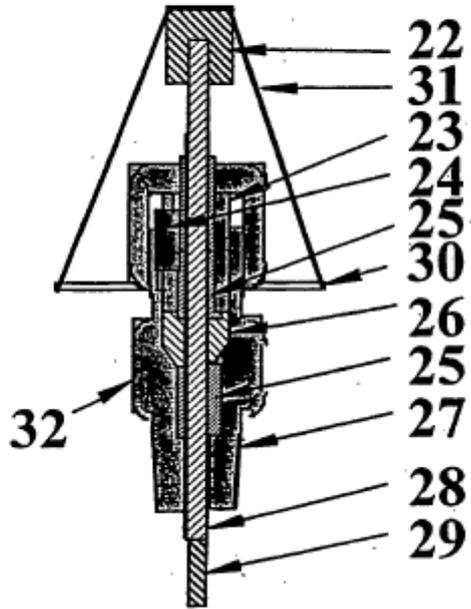


FIGURA 4

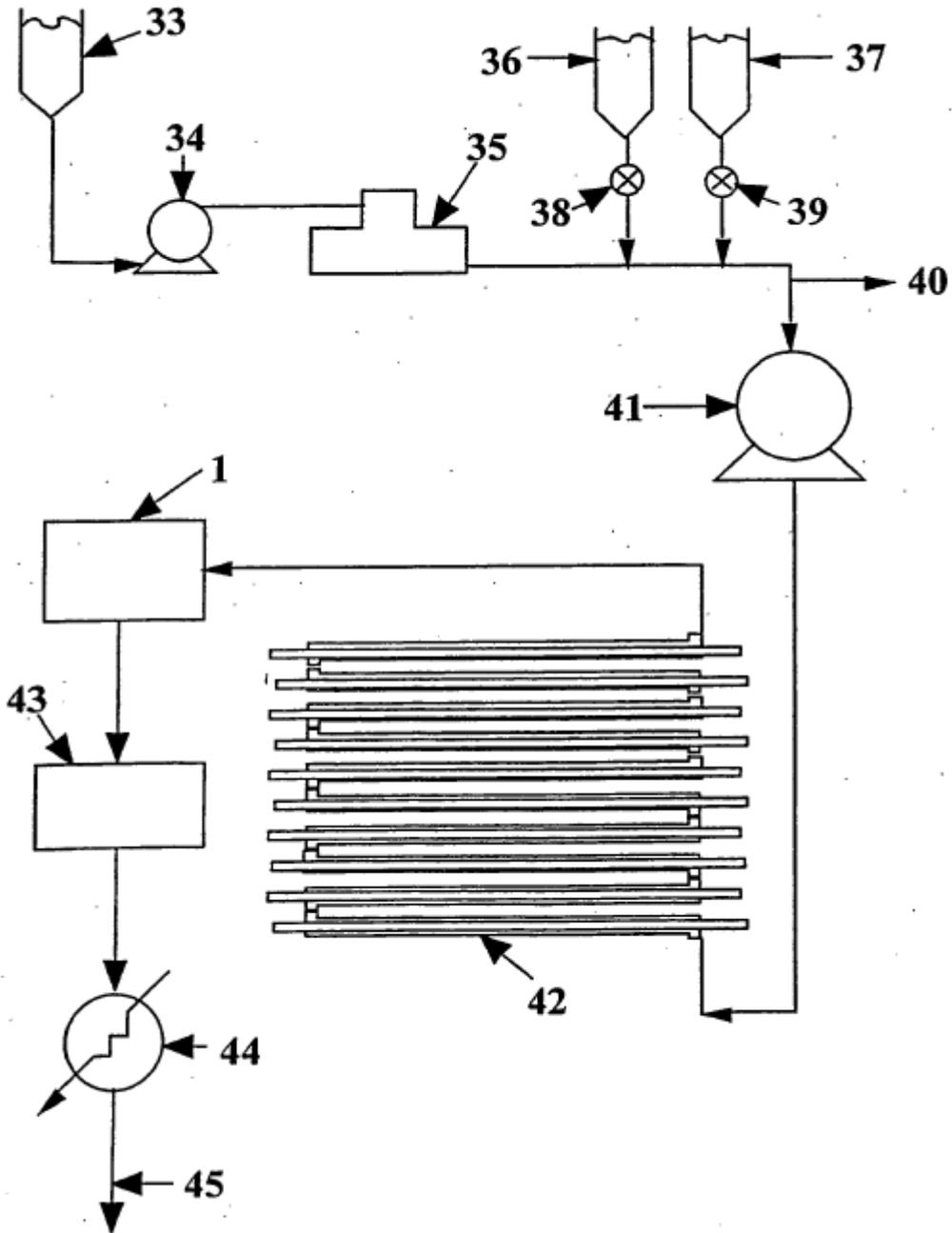


FIGURA 5

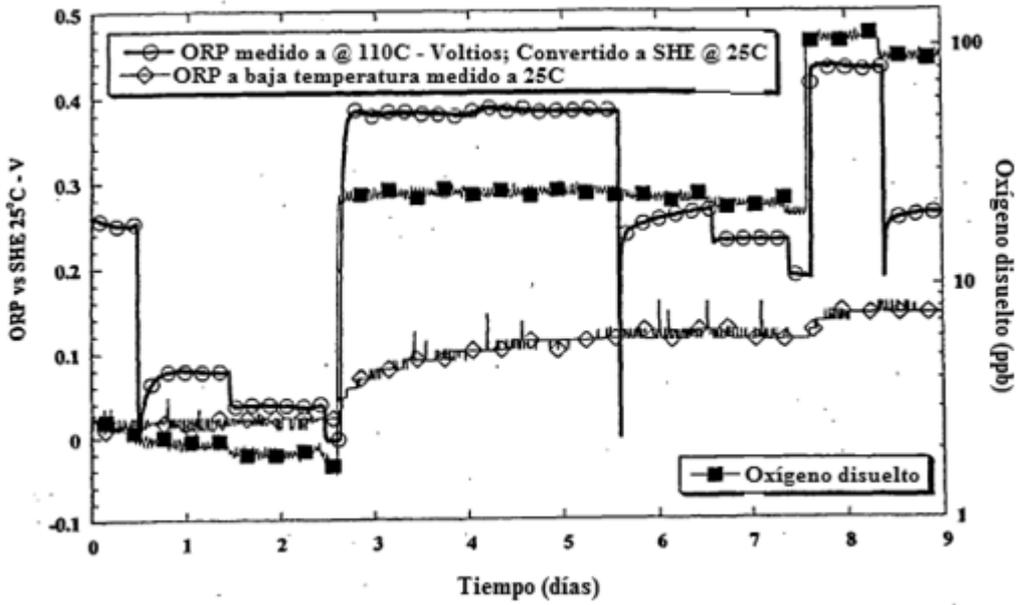


FIGURA 6

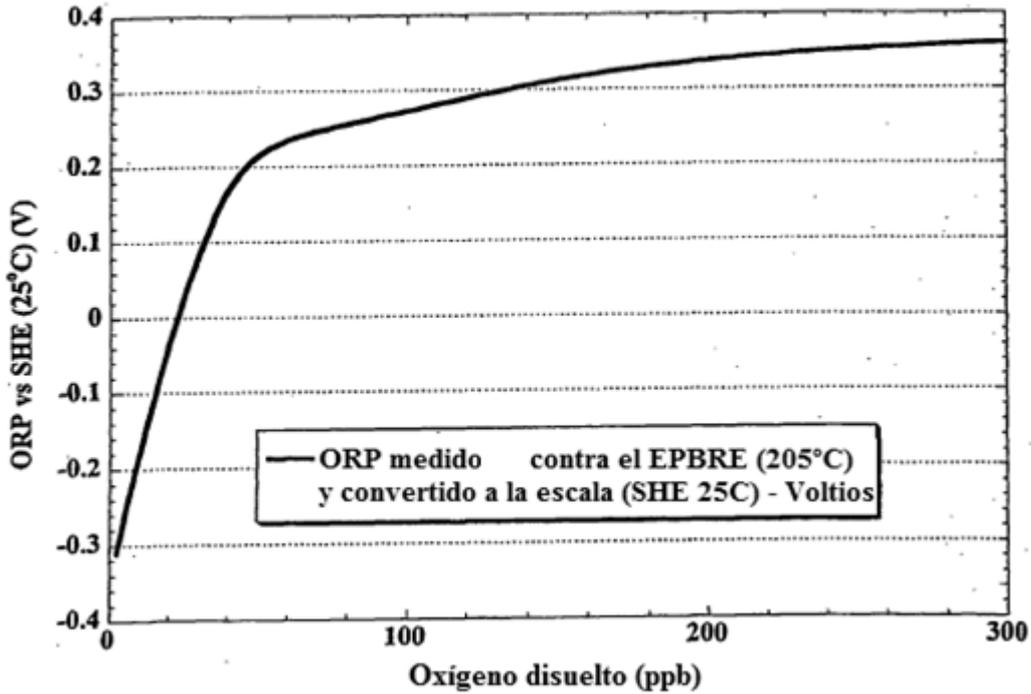


FIGURA 7

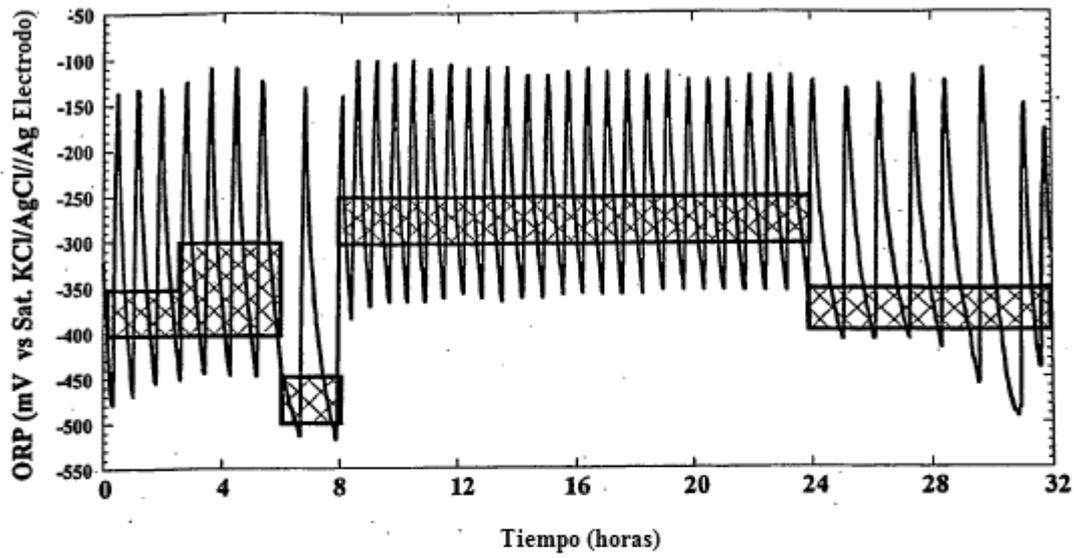


FIGURA 8

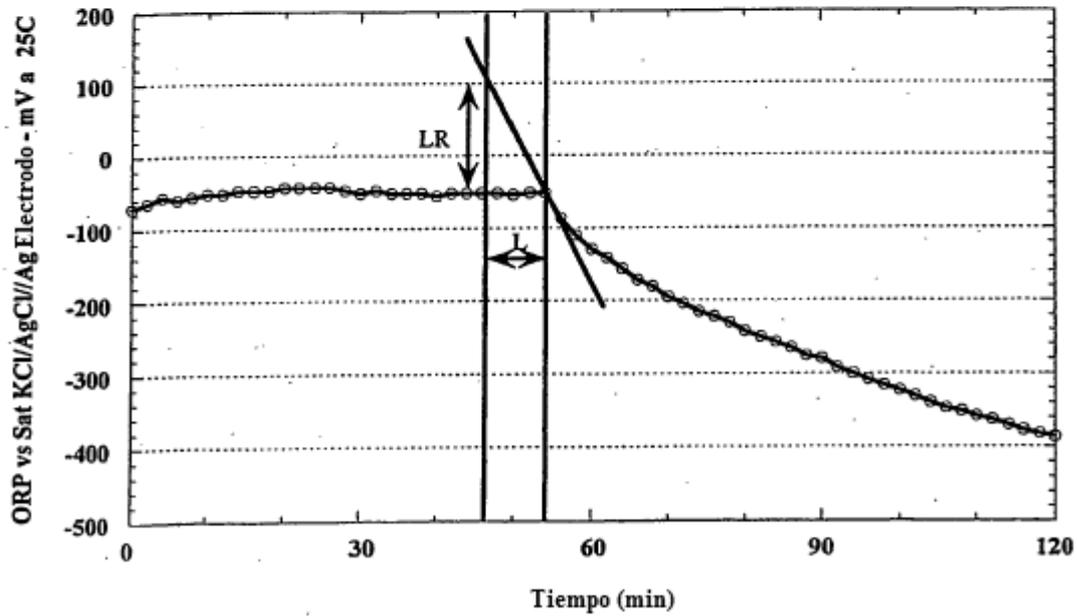


FIGURA 9

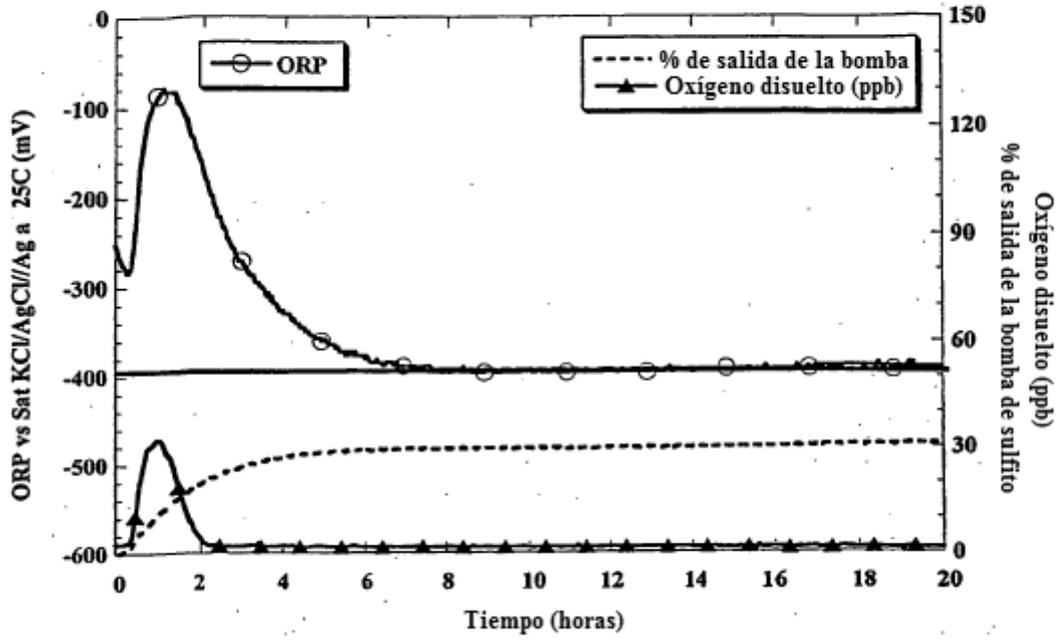


FIGURA 10

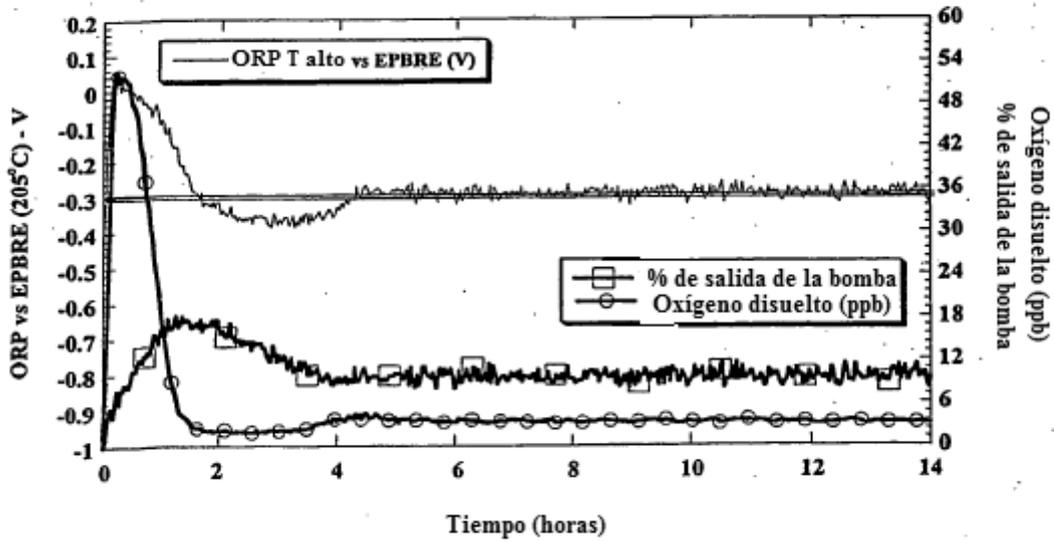


FIGURA 11

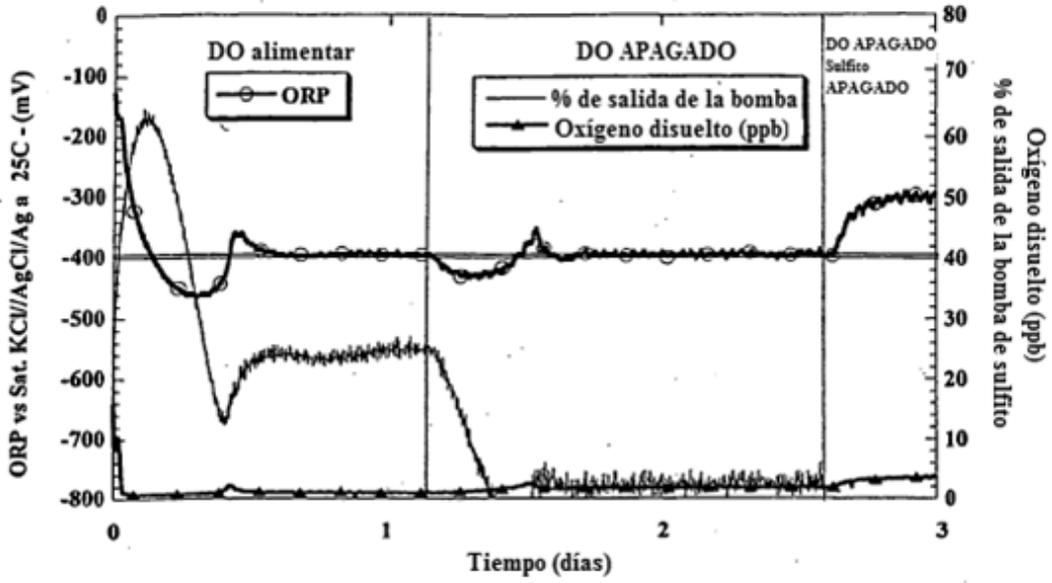


FIGURA 12

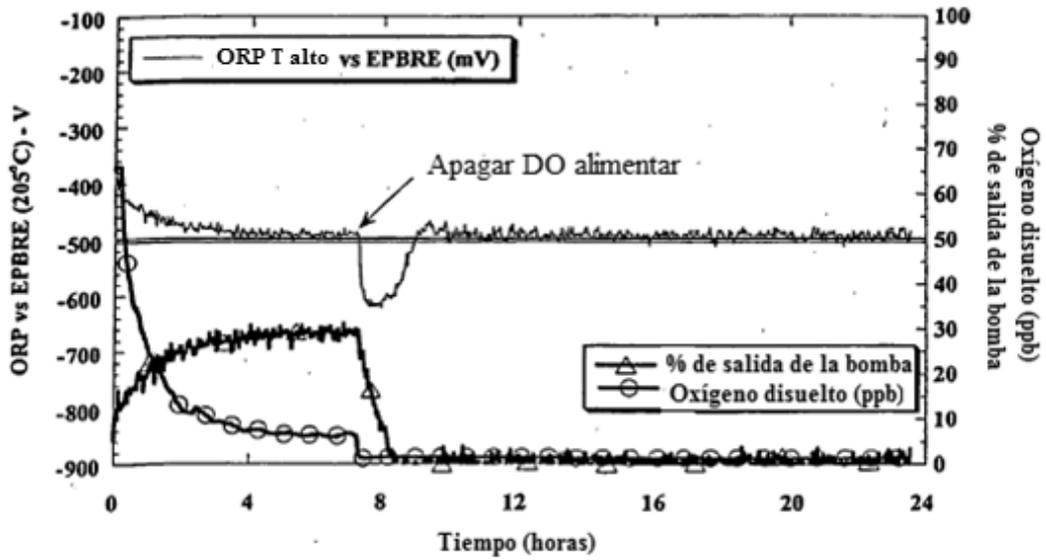


FIGURA 13

