

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 633 464**

51 Int. Cl.:

**G01N 27/28** (2006.01)

**G01N 27/403** (2006.01)

**F22B 37/38** (2006.01)

**G01K 7/20** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.01.2008 PCT/US2008/052246**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.08.2008 WO08094874**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.01.2008 E 08714064 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.05.2017 EP 2108057**

54 Título: **Dispositivo de medición y monitorización de potencial de oxidación-reducción a alta temperatura y presión para sistemas de agua caliente**

30 Prioridad:

**29.01.2007 US 668048**

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

**21.09.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HICKS, PETER D. y  
KNOTH, M. ALEXANDRA**

74 Agente/Representante:

**ARIAS SANZ, Juan**

ES 2 633 464 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

Dispositivo de medición y monitorización de potencial de oxidación-reducción a alta temperatura y presión para sistemas de agua caliente

### Campo técnico

- 5 Esta invención se refiere a un dispositivo de medición de potencial de oxidación-reducción. Más específicamente, la invención se refiere a un dispositivo de medición y monitorización de potencial de oxidación-reducción usado junto con programas de inhibición de la corrosión en sistemas de agua caliente. La invención tiene particular relevancia para un dispositivo de medición y monitorización de potencial de oxidación-reducción, cuyas señales de salida se usan para determinar velocidades de alimentación de productos químicos que afectan y controlan el potencial de oxidación-reducción en sistemas de calderas industriales.

### Antecedentes

- 15 La corrosión debida al aumento del potencial de oxidación-reducción en sistemas de agua caliente, tales como calderas industriales, es una preocupación principal. La afinidad del oxígeno por aleaciones usadas en la industria de agua de caldera es la causa de muchos fenómenos de corrosión. Esta corrosión es un proceso complejo que depende no solo de la cantidad de oxígeno en el sistema, sino también de factores tales como la química y metalurgia del agua. Por ejemplo, la presencia de otras especies en el agua puede convertir el oxígeno en una fuerza corrosiva agresiva o puede pasivar la metalurgia. Otros factores importantes son la temperatura, presión, velocidades de fluido y prácticas de funcionamiento. Aunque el oxígeno puede ser el componente principal o esencial en el proceso de corrosión, puede no ser el único.

- 20 Los medios convencionales para reducir la corrosión por oxígeno en sistemas de agua caliente es eliminar la mayor parte del oxígeno molecular disuelto mediante medios mecánicos y químicos. La gran mayoría del oxígeno disuelto se reduce al intervalo de partes por billón mediante el uso de desaireación mecánica. El agua se calienta normalmente hasta por encima de la temperatura de ebullición en un recipiente aireado lo que conduce a una disminución de la solubilidad del oxígeno disuelto a medida que aumenta la temperatura. La dinámica de flujo y cuestiones de funcionamiento particulares de desaireadores dejan partes por billón de oxígeno disuelto en el agua. Los eliminadores de oxígeno son productos químicos usados para reducir de manera reproducible los valores de oxígeno disuelto hasta valores bajos y constantes. Muchos de los eliminadores también funcionan como inhibidores de corrosión pasivantes. Los desaireadores no siempre funcionan a la perfección; si lo hicieran, podría no necesitarse nunca un eliminador puro, aunque un producto químico que potencie la pasivación de metal sería una adición positiva. En algunos casos, el eliminador de oxígeno se añade como política de garantía frente a la posibilidad de que el desaireador pueda presentar un mal funcionamiento. El eliminador también puede añadirse para luchar contra la fuga de aire al interior del sistema.

- 35 Tradicionalmente, la cantidad de eliminador de oxígeno alimentado a agua de alimentación de caldera se ha basado en la cantidad de oxígeno disuelto en el agua de alimentación más cierta cantidad en exceso de eliminador. La cantidad de eliminador en exceso alimentado se basa en la concentración de eliminador residual deseada en el agua de alimentación de caldera o la propia agua de caldera, lo cual depende de la concentración en exceso de eliminador y los ciclos de caldera. Hay varios problemas con este esquema de control de alimentación. El primero es que no hay ningún control activo de la velocidad de alimentación de eliminador. Pueden existir altas condiciones de oxígeno durante largos periodos antes de que se produzca una disminución del eliminador residual y se tome una acción correctora.

- 40 Una segunda cuestión es simplemente que la presencia de eliminador residual en el agua de caldera no significa que el sistema esté tratándose de manera satisfactoria. Dependiendo de las condiciones (por ejemplo, baja temperatura o tiempo de residencia breve) es posible tener tanto altas concentraciones de oxígeno como eliminador suficiente en el agua de alimentación al mismo tiempo. Cuando esta agua de alimentación rica en oxígeno alcanza la caldera, el oxígeno se elimina por ebullición con el vapor dejando el eliminador sin reaccionar en el agua de caldera. En un caso extremo, el resultado puede ser un nivel inaceptablemente alto de oxígeno disuelto en los sistemas de pre-caldera y condensado al tiempo que se tienen concentraciones residuales previstas de eliminador de oxígeno en la propia caldera.

- 45 En determinadas calderas de alta presión (de circulación forzada) que usan agua de pureza ultraalta, se ha adoptado un enfoque diferente. No se usa ningún eliminador de oxígeno. De hecho, se añaden deliberadamente pequeñas cantidades de oxígeno molecular al agua de alimentación. El oxígeno (es decir, el oxidante) actúa como agente pasivante para acero al carbono en condiciones cuidadosamente controladas de la química del agua de caldera. Las concentraciones de oxígeno usadas son muy inferiores a los valores saturados con aire (8 ppm de oxígeno disuelto), por tanto se usa algo de desaireación. Con frecuencia es más fácil desairear en cierta medida antes de añadir una cantidad controlada de oxígeno.

- 55 La corrosión en sistemas de caldera industriales se produce normalmente a la temperatura y presión de funcionamiento (es decir, elevadas). Los datos de control y funcionamiento más eficaces y precisos se basan en medidas tomadas en condiciones de funcionamiento reales. La recopilación de tales datos, que son indicativos del

estrés de corrosión en el sistema, a la temperatura y presión del agua de alimentación de caldera es difícil y pocas veces se realiza. Tradicionalmente, el potencial de oxidación-reducción se ha medido a presión y temperatura ambiente en una muestra tomada del sistema. Tales mediciones a temperatura ambiente y otras mediciones tradicionales, tales como oxígeno disuelto, velocidad de corrosión específica de la metalurgia, o mediciones de eliminador residual, no pueden detectar muchos estreses y acontecimientos de corrosión.

Por tanto, existe una necesidad continuada de medir y monitorizar de manera eficaz el potencial de oxidación-reducción a la temperatura y presión de funcionamiento en sistemas de agua caliente. Tal monitorización permitirá un ajuste proactivo de la química del agua de alimentación (tal como oxígeno, eliminadores de oxígeno, agentes reductores y agentes oxidantes) en vez de ajustes reactivos después de que ya se haya producido la corrosión. La optimización continua, en tiempo real, de la química del agua de alimentación incluyendo un programa de eliminador de oxígeno/pasivación prevendrá problemas de corrosión que conducen a la pérdida de producción de vapor, tiempo de inactividad, vida útil reducida y costes de funcionamiento superiores.

En el documento WO 2005/052 213 A2 se describen métodos y aparatos para medir la temperatura y el potencial de oxidación-reducción en un sistema de agua caliente a la temperatura y presión de funcionamiento.

## 15 **Sumario**

Por consiguiente, según la reivindicación 1 se proporciona un dispositivo para medir la temperatura y el potencial de oxidación-reducción ("ORP") a la temperatura y presión de funcionamiento en un sistema de agua caliente. En las reivindicaciones dependientes 2-6 se describen realizaciones preferidas. Según la reivindicación 7 se proporciona un sistema que comprende un dispositivo de este tipo y un sistema de controlador.

Según la reivindicación 8, la invención incluye un método de prevención de la corrosión en un sistema de agua caliente usando el sistema descrito. El método incluye determinar un intervalo de ORP ideal para el sistema de agua caliente. En una realización, el método incluye medir el ORP del sistema de agua caliente a la temperatura y presión de funcionamiento como la diferencia de potencial entre la sonda de ORP y el electrodo de referencia y medir una temperatura con el detector de temperatura. El potencial y la temperatura medidos se retransmiten a un sistema de controlador que interpreta las medidas y determina si el ORP medido está dentro del intervalo de ORP ideal. El método incluye además añadir una cantidad eficaz de oxígeno o una cantidad eficaz de reductor al agua de alimentación del sistema de agua caliente, si el ORP no está dentro del intervalo de ORP ideal.

Debe entenderse que el dispositivo dado a conocer puede medir y monitorizar el ORP y la temperatura en cualquier corriente o sistema acuoso estancado o que fluye, pero está principalmente equipado para las condiciones extremas encontradas en un sistema de agua caliente en funcionamiento o sistema de caldera industrial. Las temperaturas pueden alcanzar hasta aproximadamente 260°C y las presiones pueden alcanzar hasta aproximadamente 3000 psi en tales sistemas. En una realización, las señales de ORP y temperatura se monitorizan de manera continua. Alternativamente, las señales pueden monitorizarse según un calendario o monitorizarse de manera intermitente.

La señal de ORP medido se produce de manera natural en el entorno acuoso del sistema de agua caliente debido a la polarización de la sonda de ORP. En vez de usar corriente para producir tensión, el dispositivo de medición y monitorización de ORP especialmente diseñado permite la medición pasiva de ORP usando potenciales libres en el sistema. Normalmente se necesita una unidad de interpretación de señal de tensión adecuada, tal como un voltímetro de alta impedancia de entrada u otro, para interpretar o convertir tales potenciales o señales de tensión en un formato legible. En una realización preferida, cuando está instalado en vertical, la base del EPBRE (es decir, el sitio del alojamiento de múltiples ajustes, descrito en más detalle a continuación) está a temperatura ambiental, independientemente de la temperatura del sistema; sin embargo la base permanece a la presión del sistema. En realizaciones alternativas, la base del EPBRE puede estar en cualquier posición con respecto a la celda de flujo pasante y su temperatura puede estar a cualquier nivel entre la temperatura ambiental y la del sistema, dependiendo de la aplicación particular.

Una ventaja de la invención es proporcionar un dispositivo para medir el potencial de oxidación-reducción en tiempo real en un sistema de agua caliente a la temperatura y presión de funcionamiento.

Otra ventaja de la invención es proporcionar un dispositivo que puede medir el potencial de oxidación-reducción en tiempo real en un sistema de agua caliente a la temperatura y presión de funcionamiento y retransmitir el potencial medido a un controlador que puede hacerse funcionar para ajustar la alimentación de productos químicos, tales como oxígeno o eliminador de oxígeno, al agua de alimentación del sistema de agua caliente.

Otra ventaja de la invención es proporcionar un dispositivo para medir el potencial de oxidación-reducción en tiempo real en un sistema de agua caliente a la temperatura y presión de funcionamiento y proporcionar a un operador los datos de salida para el ajuste de la alimentación de productos químicos, tales como oxígeno o eliminador de oxígeno, del agua de alimentación del sistema de agua caliente.

Una ventaja adicional de la invención es proporcionar un dispositivo que puede ofrecer un enfoque novedoso y eficaz para prevenir la corrosión en un sistema de agua caliente.

Una ventaja de la invención también incluye proporcionar un dispositivo que mide de manera simultánea o concurrente el potencial de oxidación-reducción y la temperatura de un sistema de agua caliente a la temperatura y presión de funcionamiento.

5 Otra ventaja de la invención es proporcionar medidas precisas y de alta sensibilidad para detectar acontecimientos de corrosión en sistemas de agua caliente que no pueden detectarse con sistemas de medición a temperatura ambiente tradicionales.

Una ventaja adicional de la invención es proporcionar un método de medir el potencial de oxidación-reducción en sistemas de agua caliente a alta temperatura y presión permitiendo por tanto una respuesta rápida y precisa a estreses de corrosión en el sistema.

10 Aún otra ventaja de la invención es proporcionar un método de usar el dispositivo descrito en el presente documento para prevenir la corrosión en un sistema de agua caliente midiendo un potencial de oxidación-reducción del sistema de agua caliente a la temperatura y presión de funcionamiento y retransmitir el potencial medido a un controlador que puede hacerse funcionar para ajustar una alimentación de oxígeno o una alimentación de eliminador de oxígeno al agua de alimentación del sistema de agua caliente.

15 Una ventaja adicional de la invención es permitir la detección temprana de tensiones de corrosión del agua de alimentación que permite ajustes proactivos a los niveles de oxígeno y/o eliminador de oxígeno en tiempo real permitiendo por tanto la optimización de tales niveles.

En el presente documento se describen características y ventajas adicionales, y resultarán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada y las figuras.

## 20 Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es una vista lateral de una realización de un dispositivo de medición de potencial de oxidación-reducción 10, mostrado con una celda de flujo pasante 25, unión en T 50 y conjunto de electrodo de referencia equilibrado a presión externa 75.

25 La figura 2 es un diagrama esquemático de una realización de una celda de flujo pasante 25 que tiene orificios 25a, 25b, 25c y 25d, sensor 26, ajuste de alta presión 78 y elemento de acoplamiento 28.

La figura 3 es un diagrama esquemático de una realización de una unión en T 50 que incluye un elemento de acoplamiento 28, conexión eléctrica de detector de temperatura 54, casquillos 56a y 56b, conexión de sonda de potencial de oxidación-reducción 58, soporte en L 60 y conectores BNC 62a y 62b.

30 La figura 4 ilustra una realización de un sensor 26 que tiene un detector de temperatura 26a, material termorretráctil aislante 26b, banda de metal noble 26c, alambre 26d, material termorretráctil de anclaje 26e y tubo 26f.

La figura 5 es una vista en sección que deja ver el interior de la relación espacial entre varios componentes descritos, incluyendo el detector de temperatura 26a, material termorretráctil aislante 26b, banda de metal noble 26c, alambre 26d, material termorretráctil de anclaje 26e, tubo 26f, unión en T 50 y casquillo 56b, según una realización preferida.

35 La figura 6 representa una realización de un conjunto de electrodo de referencia equilibrado a presión externa 75 que incluye un tubo externo 76, ajuste de alta presión 78, conector de alta presión 80, tubo interno 82, electrodo de referencia 84, frita porosa 86, elemento de inserción 88, alojamiento de múltiples ajustes 90, unión reductora 92, conector BNC 94, tuerca de bloqueo 96, perno 98 y elemento de sujeción 102.

40 La figura 7 muestra una realización de un alojamiento de múltiples ajustes 90 que tiene un empalme sellado 100, elemento de sujeción 102, tubo interno 82 y conexión de electrodo de referencia 84b.

45 La figura 8 ilustra una realización de un dispositivo de medición de potencial de oxidación-reducción 10 instalado en un sistema de agua caliente 200 que incluye una salida de muestra de agua de alimentación 202, válvula bloqueable 204, tubo de transferencia 206, válvula de aislamiento 208, válvula de aireación 210, primera salida de drenaje libre 212, tubería en T 213, manómetro 214, caudalímetro 216, válvula de control de flujo 218 y segunda salida de drenaje libre 220.

La figura 9 muestra múltiples ejemplos de variaciones de señales de ORP a alta temperatura y presión en un sistema de agua de alimentación de caldera industrial simulado. El eje de las Y muestra los valores de ORP tomados con el dispositivo de ORP descrito en el presente documento. El eje de las X muestra las lecturas de disuelto oxígeno correspondientes a cada lectura.

## 50 Descripción detallada

Tal como se usa en el presente documento, "sistema de agua caliente" se refiere a cualquier sistema en el que agua caliente está en contacto con superficies metálicas. "Agua caliente" significa agua que tiene una temperatura de

desde aproximadamente 37°C hasta aproximadamente 370°C. El sistema de agua caliente puede funcionar a o por debajo de la presión atmosférica o una presión de hasta aproximadamente 3.000 psi (15 psi = 100 kPa). Un sistema de agua caliente preferido es un sistema de caldera industrial, que tiene normalmente una temperatura de agua de aproximadamente 90°C a aproximadamente 260°C y presiones que alcanzan hasta aproximadamente 3.000 psi.

5 “ORP”, “medida de ORP”, “ORP medido” o términos similares se refieren a medidas de potencial de oxidación-reducción tomadas a la temperatura y presión de funcionamiento. En una realización, el término abarca señales de temperatura medidas de manera concurrente y retransmitidas.

10 “Sistema de controlador” y términos similares se refieren a un dispositivo electrónico que tiene componentes tales como un procesador, dispositivo de memoria, tubo de rayos catódicos, pantalla de cristal líquido, pantalla de plasma, pantalla táctil u otro monitor, y/u otros componentes. En determinados casos, el controlador puede hacerse funcionar para la integración con uno o más circuitos integrados, programas o algoritmos específicos de aplicación, uno o más dispositivos cableados, y/o uno o más dispositivos mecánicos. Algunas o la totalidad de las funciones de sistema de controlador pueden estar en una ubicación central, tal como un servidor de red, para la comunicación a través de una red de área local, red de área ancha, red inalámbrica, conexión a Internet, enlace por microondas, enlace por infrarrojos, y similares. Además, pueden incluirse otros componentes tales como un acondicionador de señales o monitor de sistema para facilitar algoritmos de procesamiento de señales.

15 En una realización, el esquema de control está automatizado. En una realización, la señal de ORP medido se interpreta por un sistema de controlador que controla una cantidad de oxígeno o eliminador de oxígeno para introducir en el sistema para mantener el ORP medido dentro de un intervalo predeterminado. En una realización, el sistema de controlador también interpreta la temperatura medida para determinar la cantidad de oxígeno o eliminador de oxígeno que debe añadirse, si la hay. El detector de temperatura también puede usarse con fines de información, tales como en esquemas de alarma y/o esquemas de control. Debe apreciarse que el esquema de control puede incorporar limitadores de bomba, dispositivos de alarma, control inteligente y/o similares, basándose en entradas adicionales, tales como pH, niveles de oxígeno disuelto y otros constituyentes de residuo.

25 En una realización preferida, los cambios y ajustes a la química del agua de alimentación incluyen añadir oxígeno o uno o más eliminadores de oxígeno al agua de alimentación. Por definición, los eliminadores de oxígeno son agentes de reducción (reductores), aunque no todos los agentes de reducción son necesariamente eliminadores de oxígeno. Los agentes de reducción, adecuados como eliminadores de oxígeno, satisfacen los requisitos termodinámicos de que existe calor de reacción exotérmico con oxígeno. Para aplicaciones prácticas, se requiere una reactividad razonable a bajas temperaturas. Es decir, debe haber una cierta cinética de reacción favorable. Además, otros cambios y ajustes a la química del agua de alimentación, tales como para el control del sistema y control de la corrosión, pueden incluir añadir otros agentes de oxidación (oxidantes) u otros agentes de reducción (reductores).

30 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 equipos de generación de vapor. Normalmente, los eliminadores de oxígeno funcionan de manera óptima a determinados intervalos de pH, temperaturas y presiones, y también se ven afectados por la catálisis de un modo u otro. La selección de los eliminadores de oxígeno apropiados para un sistema dado puede determinarse fácilmente basándose en los criterios comentados anteriormente.

35 Los reductores preferidos (es decir, eliminadores de oxígeno) incluyen hidrazina, sulfito, carbohidrazida, N,N-dietilhidroxilamina, hidroquinona, eritorbati, metil etil cetoxima, hidroxilamina, ácido tartrónico, etoxiquina, metiltetrazona, tetrametilfenilendiamina, semicarbazidas, dietilaminoetanal, 2-cetogluconato, N-isopropilhidroxilamina, ácido ascórbico, ácido gálico e hidroxiacetona.

40 No se pretende que términos tales como “elemento de acoplamiento”, “ajuste”, “tuerca” y similares tal como se usan en el presente documento sean diferenciadores, más bien se pretende que describan y representen de manera general un tipo similar de mecanismo de sujeción. Tales términos se usan por conveniencia y no debido a una limitación estructural o funcional. Puede usarse cualquier mecanismo de fijación adecuado para elementos de acoplamiento, ajustes y otros elementos de sujeción o conectores descritos. Normalmente, los mecanismos de fijación están diseñados para resistir las temperaturas y presiones encontradas en un sistema de agua caliente. Para ayudar a sellar cualquiera de los elementos de acoplamiento, ajustes, etc. descritos en el presente documento, pueden usarse agentes de sellado tales como cinta de Teflon®, Teflon® líquido, masilla de fontanero, silicona u otro agente de sellado adecuado. Además, no se pretende que la referencia a un ajuste como de “alta presión” distinga a ese ajuste de otros descritos en el presente documento, ya que cada ajuste se elige dependiendo de las características del sistema de agua caliente particular.

45 Los ejemplos representativos, no limitativos, de ajustes, elementos de acoplamiento, conectores, empalmes, tuercas, pernos y similares descritos en el presente documento incluyen ajustes de tipo NPT, ajustes de tipo NPT de liberación rápida, ajustes de tipo AN, ajustes ensanchados, ajustes por compresión (tales como los que usan casquillos), o cualquier otro elemento de acoplamiento, adaptador, ajuste o elemento de sujeción adecuado. Para algunas aplicaciones también se contempla la soldadura, soldadura fuerte, adhesión (por ejemplo, cianoacrilato, resina u otro adhesivo adecuado) u otro tipo de unión permanente o semipermanente. Puede usarse cualquier

tamaño, forma, material, etc. adecuado del elemento de acoplamiento, ajuste, conector, adaptador o empalme y se determina basándose en las características y requisitos de la aplicación particular.

5 En el presente documento se proporcionan determinadas conexiones eléctricas, tales como conexiones catódicas y anódicas, según realizaciones de la invención. En una realización, una sonda de ORP incluye una conexión catódica y un electrodo de referencia incluye una conexión anódica. Tales conexiones se denominan así por conveniencia y por convenio. En realizaciones alternativas, los polos para estas conexiones pueden transponerse o conmutarse, en los que, por ejemplo, el electrodo de referencia es la conexión catódica y la sonda de ORP es la conexión anódica.

10 En una realización, todas las interconexiones eléctricas descritas o conexiones asociadas con estas interconexiones (es decir, conexiones para la sonda de ORP, electrodo de referencia, detector de temperatura) incluyen un conector de tipo BNC. Alternativamente, las conexiones pueden incluir otros tipos de conectores de RF, conectores de tipo TNC, enchufes de tipo banana, conectores engarzados, otros tipos de conectores eléctricos, conexiones soldadas, alambre directo o cualquier otra interconexión eléctrica o conexión adecuada.

#### Descripción del dispositivo

15 Haciendo referencia a las figuras 1 a 8, se ilustran y explican realizaciones preferidas del dispositivo de medición y monitorización de ORP (denominado a continuación en el presente documento “dispositivo de ORP”), en las que números iguales indican componentes iguales. En la figura 1, se muestra una realización del dispositivo de ORP 10 con una celda de flujo pasante 25, un sensor 26, una unión en T 50 y un conjunto de electrodo de referencia equilibrado a presión externa 75. La celda de flujo pasante (“FTC”) es normalmente los “cimientos” del dispositivo de ORP a los que se conectan los demás componentes, incluyendo el detector de temperatura, sensor y conjunto de electrodo de referencia equilibrado a presión externa (“EPBRE”). Sin embargo, en realizaciones alternativas otros componentes pueden estar separados de la FTC y por tanto no estar conectados directamente a la FTC. En esta realización, el elemento de acoplamiento 28 conecta la FTC a la unión en T y el ajuste 78 conecta la FTC al EPBRE.

25 Los elementos de sujeción preferidos incluyen ajustes de tipo NPT de 1/4 ó 3/8 de pulgada (1 in = 2,54 cm) para el elemento de acoplamiento 28 y el ajuste 78. Estos conectores pueden ser de cualquier tamaño adecuado y no se pretende que los ejemplos en el presente documento sean limitativos. Por ejemplo, puede usarse un adaptador hembra de 3/8 de pulgada para el elemento de acoplamiento 28, tal como la pieza n.º SS-6-TA-7-4, y puede usarse la pieza n.º SS-400-R-6BT de unión reductora para el ajuste 78 (ambas disponibles de Swagelok® en Solon, OH). En esta realización, el EPBRE se ilustra “colgando” por debajo de, y en vertical con respecto a, la FTC. Una configuración vertical de este tipo es una realización y debe apreciarse que, según realizaciones alternativas, el EPBRE puede colocarse en cualquier ángulo con respecto a la FTC. Preferiblemente, el dispositivo de ORP se instala de modo que el EPBRE está orientado directamente hacia abajo y hacia el suelo. Esta posición hacia abajo mantiene la base de EPBRE a temperatura ambiental y protege frente a la formación de burbujas dentro de la disolución de electrolito (explicado a continuación).

35 La figura 2 ilustra una realización preferida de la FTC 25. Aunque este esquema ilustra una realización que tiene cuatro orificios, 25a a 25d, se prevé que la FTC puede tener orificios adicionales tales como para fijar o añadir otros componentes o para admitir flujos de entrada y/o flujos de salida adicionales. Algunos o la totalidad de los orificios pueden estar conectados de manera interna o externa o separados. Un ejemplo de una FTC de cuatro orificios preferida es un ajuste de tubo de 3/8 de pulgada, pieza n.º SS-600-4 de derivación en cruz (disponible de Swagelok® en Solon, OH). En una realización preferida, la FTC está construida a partir de la cruz de acero inoxidable de 3/8 de pulgada e incluye una configuración con agujero pasante que tiene 4 orificios conectados. Se contempla que el tamaño de agujero y otras dimensiones de la FTC pueden elegirse para admitir cualquier velocidad de flujo posible, según se determine para cada aplicación. Las velocidades de flujo preferidas y típicas incluyen desde aproximadamente 50 ml/min hasta aproximadamente 1.000 ml/min. Velocidades de flujo más preferidas son de desde aproximadamente 100 ml/min hasta aproximadamente 500 ml/min.

45 Tal como se muestra en la figura 2, el orificio de flujo de entrada 25b admite un flujo de entrada de agua desde el sistema de agua caliente y el orificio de flujo de salida 25a dirige el agua de vuelta al sistema o a una corriente de residuo. En realizaciones alternativas, pueden usarse válvulas u otros dispositivos de control de flujo para controlar el flujo de entrada y el flujo de salida a la FTC. En la figura 8 a continuación se ilustra y se explica una realización de un sistema de control de flujo de este tipo. Debe apreciarse que la invención puede incluir más de un orificio de flujo de entrada y/o de flujo de salida, que pueden estar configurados para trabajar al unísono, controlables de manera independiente, o configurados y accionados de cualquier manera adecuada. El orificio 25c en esta realización incluye un ajuste de alta presión 78 que conecta la FTC con el EPBRE.

55 En una realización, el sensor 26 está asociado con la FTD y penetra hasta cerca del centro de la FTD. En una realización, el sensor incluye una sonda de ORP. En otra realización, el sensor incluye un detector de temperatura. En una realización adicional, el sensor incluye tanto la sonda de ORP como el detector de temperatura. En una realización, el detector de temperatura es un sensor de resistencia dependiente de la temperatura, descrito en más detalle a continuación. Cuando el flujo de entrada de agua entra en contacto la sonda de ORP, por ejemplo, se produce una señal de ORP entre la sonda de ORP y el electrodo de referencia que se retransmite al sistema de control. La sonda de ORP está normalmente colocada en relación con una fritada porosa 86, tal como se explica en

más detalle a continuación. Los materiales preferidos para la frita porosa incluyen materiales cerámicos o electrocerámicos, tales como circonia, materiales poliméricos, similares, o cualquier otro material poroso adecuado. Se prefiere que la frita porosa sea inerte con respecto a procedimientos del sistema de agua caliente y medición de señal de ORP.

5 En la figura 3, se muestra una realización de la unión en T 50 que incluye un elemento de acoplamiento 28, una conexión eléctrica de detector de temperatura 54, casquillos 56a y 56b, una conexión de sonda de ORP 58, un soporte en L 60 y conectores BNC 62a y 62b. El elemento de acoplamiento 28 conecta la FTC en el orificio 25d con la unión en T. Un conector preferido para el elemento de acoplamiento 28 es la pieza n.º SS-6-TA-7-4 (disponible de Swagelok® en Solon, OH). En una realización preferida, la unión en T incluye dos conectores de tubo de 1/8 de pulgada que tienen un conector de tipo NPT de 1/4 de pulgada en el extremo restante que se conecta con el elemento de acoplamiento 28. En una realización, la unión en T está montada en o unida al soporte en L u otra unión o dispositivo de estabilización. En realizaciones alternativas, la unión en T puede tener otros ajustes de tamaño adecuado, que pueden ser convencionales, métricos, pequeños, grandes o de cualquier configuración adecuada. Un extremo de la unión en T está conectado a la celda de flujo pasante según una realización. En los otros dos extremos de la unión en T están conectadas la conexión eléctrica de detector de temperatura y la conexión de sonda de ORP. Aunque puede usarse cualquier unión en T adecuada, una unión en T preferida es la pieza n.º SS-200-3-4TMT (disponible de Swagelok® en Solon, OH).

La figura 4 representa una realización del sensor 26 que tiene un detector de temperatura 26a (en la "punta" del sensor), un material termorretráctil aislante 26b, una banda de metal noble 26c, un alambre 26d, un material termorretráctil de anclaje 26e y un tubo 26f. En esta realización, el tubo 26f es un tubo de acero inoxidable cerrado en un extremo que tiene un diámetro exterior de aproximadamente 1/8 de pulgada y que se extiende aproximadamente desde el centro de la celda de flujo pasante al interior de la unión en T. Debe apreciarse que el tubo puede ser de cualquier diámetro adecuado, según se determine para cada aplicación. El tubo funciona para proporcionar soporte para la banda de metal noble 26c ("banda") y puede incluir cualquier material resistente a la corrosión, tal como acero inoxidable de cualquier composición adecuada, aluminio, otros metales y materiales de plástico, y combinaciones de los mismos. En una realización preferida, la banda funciona como sensor de ORP pasivo. El ORP del agua de muestra se mide en la superficie pasiva con respecto al electrodo de referencia. En una realización, la banda está ubicada cerca del centro de la FTC (tal como se explicó anteriormente para la figura 2) y está en contacto directo con la corriente acuosa.

En una realización preferida, el detector de temperatura es un sensor de resistencia dependiente de la temperatura (tal como un sensor PT100, PT200, PT1000, CU10, NI120). En una realización, el sensor de resistencia dependiente de la temperatura está encerrado dentro del tubo 26f y no está expuesto directamente a la corriente acuosa. El detector de temperatura también puede incluir un termopar convencional (tal como de tipo J, K, T o E) u otro dispositivo de detección de la temperatura según realizaciones alternativas. En una realización, el sensor 26 incluye tanto una sonda de ORP que tiene una banda de metal noble como un detector de temperatura, que se combinan para dar un componente integrado. En una realización, el sensor incluye dos alambres, tales como el alambre 26d, uno de los cuales transmite la señal de ORP y el otro la señal de temperatura. En otra realización, el detector de temperatura incluye una pluralidad de alambres.

Las configuraciones alternativas para el detector de temperatura pueden incluir uno, dos o más detectores de temperatura usados o bien de manera independiente o bien en conjunto entre sí. Por ejemplo, si se emplean dos detectores de temperatura, puede usarse un detector para monitorizar la temperatura cerca de la FTC mientras que el otro monitoriza la temperatura cerca del electrodo de referencia. Tales configuraciones permiten al usuario u operario del dispositivo de ORP evaluar y calcular los potenciales térmicos que pueden existir a lo largo de la longitud del EPBRE. Entonces se usarán estos datos para corregir y aclarar valores de ORP con respecto a potenciales y diferenciales de temperatura.

El alambre y la banda pueden incluir cualquier metal noble, tal como oro, plata, tantalio, platino, rodio, cobre y/o similares. Se prefiere platino. En una realización, cualquier alambre descrito en el presente documento puede incluir un material aislante, tal como material de plástico o Teflon®, envuelto alrededor de tal alambre. El alambre 26d está conectado a la banda y transmite una señal eléctrica a la conexión catiónica 58. En una realización, otro alambre (no mostrado) transmite una señal eléctrica a la conexión eléctrica de detector de temperatura 54 desde una parte "activa" de un detector de temperatura de resistencia que reside dentro del extremo cerrado del tubo en la punta 26a. La figura 5 ilustra una vista en sección que deja ver el interior detallada de la relación espacial entre varios componentes descritos según una realización preferida. En una realización, el extremo de cola del sensor 26 sobresale a través de la unión en T y penetra en el espacio en el lado opuesto de la unión en T con respecto a la FTC (tal como se muestra en la figura 5). En esta realización, la parte activa del sensor de resistencia dependiente de la temperatura está ubicado dentro del tubo 26f en la punta 26a.

Una realización preferida del electrodo de referencia incluye el EPBRE 75, que actúa para encerrar y aislar térmicamente el electrodo de referencia. En la figura 6 se ilustra una realización del EPBRE 75 que incluye un externo 76, un ajuste de alta presión 78, un conector de alta presión 80, un tubo interno 82, un electrodo de referencia 84, una frita porosa 86, un elemento de inserción 88, un alojamiento de múltiples ajustes 90, una unión reductora 92, un conector BNC 94, una tuerca de bloqueo 96, un perno 98 y un elemento de sujeción 102. El tubo

externo en esta realización es un tubo de acero inoxidable de 1/8 a 1/2 de pulgada de diámetro interior y aloja el tubo interno. En una realización, el EPBRE incluye uno o más elementos de inserción 88, que funcionan para permitir separar el tubo interno para renovar, comprobar, sustituir, volver a equipar, etc. la disolución de electrolito, tal como se explica en más detalle a continuación.

5 Debe apreciarse que el tubo externo, el tubo interno y el elemento de inserción pueden fabricarse de cualquier material adecuado de cualquier tamaño adecuado, tal como acero inoxidable, aluminio, Teflon®, material de plástico, otro material polimérico adecuado u otro metal adecuado. Preferiblemente, el tubo externo es de acero inoxidable (tal como tubo de acero inoxidable de 1/4 de pulgada de diámetro exterior 316 disponible de McMaster-Carr® en Elmhurst, IL) y el tubo interno es de Teflon® que tiene un ajuste estrecho con el tubo externo. En este ejemplo, el tubo externo 76 tiene de aproximadamente 5 a aproximadamente 25 pulgadas de longitud. Preferiblemente, el tubo externo tiene de aproximadamente 10 a aproximadamente 20 pulgadas de longitud. La longitud del tubo externo actúa para aislar térmicamente el electrodo de referencia (dentro del EPBRE) del sistema de agua caliente al tiempo que mantiene una presión aproximadamente igual entre el sistema de agua caliente y el electrodo de referencia. Se fabrica a partir de cualquier material de tubo adecuado y puede usarse cualquier longitud o diámetro adecuado.

15 En la figura 7 se ilustra una realización para el alojamiento de múltiples ajustes o “base” del EPBRE, que incluye un empalme sellado 100, un elemento de sujeción 102 y una conexión de electrodo de referencia 84b del electrodo de referencia. El empalme sellado incluye preferiblemente un material no metálico de múltiples casquillos. En esta realización, el material de sellado en el empalme sellado comprende 3 casquillos de Teflon® separados fijados con una tuerca de 3/16 de pulgada al alojamiento de múltiples ajustes. Un ejemplo de un “conjunto” de casquillos de este tipo incluye la pieza n.º T-303 y T-304 (disponible de Swagelok® en Solon, OH). En otras realizaciones, pueden usarse diferentes tipos de sellos y materiales de sellado para el empalme sellado. Por ejemplo, el material de sellado puede incluir un junta de estanqueidad, elastómero, silicona, corcho, ajuste ensanchado, manguito de caucho, junta tórica, o cualquier sello o material de sellado adecuado. En esta realización, los casquillos funcionan para imponer presión sobre el electrodo de referencia 84, que está encerrado por el tubo interno. El conector 80 está fijado a la unión reductora 92, por ejemplo, mediante casquillos de acero inoxidable convencionales. Los casquillos imponen presión sobre el tubo externo, manteniéndolo por tanto en su sitio y proporcionando un límite de protección frente a la presión.

30 Preferiblemente, el electrodo de referencia tiene de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 3,5 pulgadas de longitud y presenta una sección decreciente desde la punta 84a hasta el empalme sellado 100. En una realización, el diámetro del electrodo de referencia permanece constante desde el empalme sellado hasta la conexión de electrodo de referencia 84b. Normalmente, el extremo de conexión de electrodo de referencia tiene aproximadamente 0,125 pulgadas de diámetro y normalmente la punta tiene aproximadamente 0,01 pulgadas de diámetro. Estos diámetros pueden ser cualquier diámetro adecuado según realizaciones alternativas. El electrodo de referencia (preferiblemente una semicelda de plata/cloruro de plata, en la que el electrodo con forma de vástago de sección decreciente incluye plata con un revestimiento de cloruro de plata) se extiende desde el interior del tubo interno (es decir, la punta está en contacto con la disolución de llenado de electrolito) hasta el extremo del tubo externo y entra en contacto con la conexión de electrodo de referencia. El extremo de conexión de electrodo de referencia incluye una muesca para alojar un alambre que conecta el electrodo de referencia con el conector BNC 94 que puede hacerse funcionar para transmitir la señal eléctrica desde el electrodo de referencia hasta un receptor o controlador, según una realización. El perno 98 actúa para impedir que el electrodo de referencia se expulse a la presión del sistema y normalmente se fabrica de cualquier material eléctricamente aislante, tal como nailon, PVC, u otro material de plástico.

#### Conjunto

45 Aunque existe una multitud de métodos para ensamblar el dispositivo de ORP descrito, un método a modo de ejemplo incluye perforar a través de la unión en T 50 con un taladro de 1/8 de pulgada (o cualquier tamaño que coincida con el tamaño del tubo 26f) para permitir la inserción del tubo 26f a través de la unión en T. Entonces se fija el soporte en L 60 (por ejemplo, se suelda) a la unión en T y se fija el elemento de acoplamiento 28 al lado de la FTC de la unión en T. En una etapa posterior, se usará el elemento de acoplamiento para fijar la unión en T a uno de los orificios, tal como el orificio 25c, en la FTC.

50 Formar la sonda de ORP (en una realización, la banda de metal noble 26c) incluye usar una banda (preferiblemente de platino) que tiene una anchura de aproximadamente 1/16 a aproximadamente 1/2 de pulgada (de manera preferible, aproximadamente 1/4 de pulgada) y un diámetro lo suficientemente grande como para ajustarse alrededor del tubo 26f. Se contrae el material termorretráctil aislante 26b sobre el tubo 26f, dejando aproximadamente 1/8 de pulgada del extremo cerrado del tubo expuesto. Entonces se corta una pequeña parte de la banda y se pliega o se envuelve de manera apretada la banda que ahora tiene “forma de C” alrededor del material termorretráctil aislante. La parte cortada o la costura de la banda debe estar orientada en última instancia alejándose de la fritta porosa 86 tras el ensamblaje final. Un extremo de alambre 26d se coloca entre el material termorretráctil aislante y la banda, que entonces se engarza sobre el material termorretráctil aislante. Este engarzado fija el alambre 26d entre el material termorretráctil aislante y la banda. El alambre se fija normalmente de manera adicional a la banda mediante soldadura, soldadura fuerte, etc. Normalmente, el alambre tiene de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 0,01 pulgadas de diámetro y tiene una longitud (normalmente de aproximadamente 2,5 a aproximadamente

4,5 pulgadas) lo suficientemente larga como para alcanzar la conexión de sonda de ORP 58.

En una realización, un sensor de resistencia dependiente de la temperatura reside dentro del tubo 26f. Por ejemplo, se transforma un sensor de resistencia dependiente de la temperatura de 4 alambres en un conector de 2 alambres y se une a una conexión eléctrica de detector de temperatura BNC 54. Puede colocarse una pequeña cantidad de material termorretráctil u otro material de estabilización sobre el sensor de resistencia dependiente de la temperatura para proporcionar soporte y aislamiento eléctrico. Entonces se inserta el sensor de resistencia en el extremo abierto del tubo 26f hasta el extremo cerrado del tubo. A medida que cambia la temperatura de la superficie exterior del tubo con respecto a la corriente acuosa, el cambio térmico provoca cambios de resistencia en el sensor de resistencia dependiente de la temperatura, que a su vez envía la señal eléctrica apropiada al sistema de controlador.

Por tanto, según una realización, el tubo 26f aloja o encierra de manera interna un sensor de resistencia dependiente de la temperatura y la sonda de ORP que incluye la banda de metal noble 26c reside sobre su superficie exterior. Normalmente, el tubo tiene desde aproximadamente 3,5 hasta aproximadamente 5 pulgadas; sin embargo, cualquier longitud adecuada funcionará. Tras cortar el tubo a la longitud, y colocar el material termorretráctil aislante sobre una parte del tubo, se fijan el alambre y la banda en su sitio. El material termorretráctil aislante puede o bien cubrir casi la totalidad del tubo o bien cubrir solo parcialmente el tubo dejando por tanto una parte de cada extremo del tubo expuesta. Por ejemplo, una pequeña parte del extremo cerrado, tal como 1/8 de pulgada, y una parte ligeramente mayor del extremo abierto, tal como de aproximadamente 1/2 de pulgada a aproximadamente 1 pulgada, puede quedar expuesta.

Otro componente, el material termorretráctil de anclaje 26e, actúa para ayudar a mantener la banda y el alambre en su sitio. En una realización, una primera parte del material termorretráctil de anclaje se coloca delante de la banda (es decir, entre la banda y la punta de extremo cerrado del tubo) y una segunda parte del material termorretráctil de anclaje se coloca en el otro lado de la banda. La segunda parte del material termorretráctil de anclaje se solapa ligeramente con la banda y funciona para fijar adicionalmente la banda y el alambre al tubo 26f.

Entonces se desliza el tubo ensamblado al interior de la unión en T y se bloquea en su sitio de la siguiente manera. Se inserta el alambre que se extiende desde la banda a través de la parte inferior de la unión en T hacia el casquillo 56b y se inserta el extremo del tubo (que también tiene el extremo del sensor de resistencia dependiente de la temperatura) en la unión en T hacia el casquillo 56a. Entonces se bloquean los casquillos y se sellan. Entonces se fijan los alambres que se extienden desde la sonda de ORP y el sensor de resistencia dependiente de la temperatura a los conectores BNC, preferiblemente mediante soldadura fuerte. Deben realizarse comprobaciones eléctricas para garantizar la continuidad entre la banda y el ajuste BNC y para garantizar la ausencia de conductividad entre la banda o el alambre y el resto del conjunto.

En una realización, el alojamiento de múltiples ajustes 90 se fabrica normalmente de acero inoxidable (también se contemplan otros metales adecuados, materiales de plástico, etc.) y tiene dos funciones principales. La primera función es alojar la conexión de electrodo de referencia eléctrica y la segunda función es proporcionar soporte estructural para impedir que el electrodo de referencia 84 se expulse a la presión del sistema. Una tuerca de unión reductora se suelda o se fija de otro modo a un primer ajuste del alojamiento de múltiples ajustes. La tuerca de bloqueo 96 se fija al interior de un segundo ajuste del alojamiento de múltiples ajustes. El perno 98 se inserta en la tuerca de bloqueo para garantizar que el electrodo de referencia está protegido frente a la presión. El conector BNC 94 se une a un tercer ajuste del alojamiento de múltiples ajustes. Cada uno de los componentes anteriores puede fijarse usando cualquier medio adecuado, incluyendo soldadura, soldadura fuerte, unión con resina epoxi y similares.

Ensamblar el EPBRE incluye preparar el electrodo de referencia, que tiene una sección decreciente que se extiende a través de una longitud del electrodo de referencia, tal como se explicó anteriormente. La parte en sección decreciente del electrodo de referencia reside en la disolución de electrolito. Preferiblemente, el electrodo de referencia se somete a electrocloración sumergiéndolo en una disolución de ácido clorhídrico aproximadamente 1 molar y haciendo pasar una corriente de aproximadamente 3,5 miliamperios a través del electrodo de referencia y un contraelectrodo durante aproximadamente 4 horas.

Un método a modo de ejemplo de electrocloración del electrodo de referencia incluye configurar en una celda de vidrio de 1 litro aproximadamente 1 litro de disolución de ácido clorhídrico 1 molar. Dos contraelectrodos de carbono conectados entre sí sirven como contraelectrodo (para conectarse a un conductor de contraelectrodo de potencióstato). El electrodo de referencia es preferiblemente un vástago de plata tal como se describió anteriormente, que está suspendido en el centro de la celda de vidrio. Ambos contraelectrodos están separados 180 grados en bordes opuestos de la celda de vidrio. Una configuración de potencióstato típica es: intervalo de corriente de 100 mA, modo galvanostato; configuración de barrido: I1 de 0 A; retardo 1 de 10 s; barrido I1 mA/s; I2 de -8,3 mA (alimentado como 0,083 mA); retardo 2 de 6500; barrido 2 de 10 s; I3 de 0 A. Los electrodos pueden almacenarse en una disolución de KCl 0,1 N tras la electrocloración.

En una realización, el tubo interno incluye un elemento de inserción 88 que separa el tubo interno en una parte superior y una parte de base (y por funcionalidad, también puede separar el tubo externo en dos partes). La parte superior se fija a uno de los orificios en la FTC y la parte de base se fija a la base del EPBRE. Las dos partes se conectan usando el elemento de inserción. Tal capacidad de separación permite realizar el mantenimiento de la

disolución de electrolito dentro del tubo interno.

Para formar la parte superior, se calienta una sección de tubo de material termorretráctil Teflon® (que se contrae hasta un diámetro exterior de aproximadamente 1/8 de pulgada) de aproximadamente 12 pulgadas de longitud hasta 345°C en un horno y se enfría. Normalmente, un tubo de acero inoxidable delgado (u otro material adecuado) colocado dentro del tubo de Teflon® proporciona soporte estructural durante el procedimiento de calentamiento y enfriamiento. El tubo de soporte se retira tras el enfriamiento. La frita porosa 86 tiene, en este ejemplo, un diámetro exterior de aproximadamente 1/8 de pulgada, una longitud de aproximadamente 1/2 de pulgada, y una porosidad de aproximadamente el 10% a aproximadamente el 20%. Se recorta un extremo del tubo contraído para lograr una longitud de aproximadamente 11,45 pulgadas y el otro extremo se ensancha ligeramente. Se presiona la frita porosa aproximadamente 1/2 de pulgada al interior del extremo cortado del tubo contraído, en el que de aproximadamente 0,05 pulgadas a aproximadamente 0,15 pulgadas de la punta de la frita porosa se dejan normalmente expuestas más allá del tubo interno. El elemento de inserción de aproximadamente 1 pulgada de longitud se ajustará dentro del extremo ensanchado (hasta aproximadamente 1/2 de pulgada). En una realización, el elemento de inserción también se somete a un procedimiento de contracción como anteriormente. De manera alternativa, el elemento de inserción no se contrae y es un tamaño adecuado de Teflon® para insertarse en el interior del material de Teflon® termorretráctil que comprende la parte superior del tubo interno.

Se contrae la parte de base del tubo interno y se ensancha ligeramente tal como se describió anteriormente para la parte superior. En una realización, el extremo de la parte de base que se fija al alojamiento de múltiples ajustes se refuerza con un tubo de material termorretráctil de Teflon® adicional (u otro material similar) y se ensancha en su extremo superior para permitir la inserción de la aproximadamente 1/2 de pulgada restante del elemento de inserción (es decir, la parte del elemento de inserción que queda fuera de la parte inferior de la parte superior del tubo interno). El material de refuerzo ayuda a proporcionar soporte para el tubo interno en la unión reductora 92. Entonces se prensa el electrodo de referencia sometido a electrocloración al interior del extremo reforzado de la parte de base, insertándose el extremo ensanchado del electrodo de referencia en el tubo interno.

En una realización, el tubo interno 82 se llena con cualquier concentración de disolución de electrolito, tal como NaCl, KCl, calomelano (es decir, cloruro de mercurio (I) o  $Hg_2Cl_2$ ), similares y combinaciones de los mismos. En una realización, llenar el tubo interno incluye separar el tubo mediante el elemento de inserción y llenar un volumen interno de la parte superior y la parte de base con disolución de electrolito usando una jeringa de aguja larga. Normalmente, las dos partes se llenan ligeramente más allá de su capacidad dando como resultado meniscos. Cuando se conectan las dos partes, las disoluciones de electrolito se combinan no dejando por tanto ninguna burbuja de aire dentro de las partes de tubo interno conectadas. La presencia de burbujas de aire provocará mediciones imprecisas y en circuito abierto. Preferiblemente, el tubo interno se llena con KCl aproximadamente 0,1 N. Alternativamente, la disolución de electrolito incluye KCl de aproximadamente 0,001 N a aproximadamente 3,8 N. En otras realizaciones, el EPBRE no tiene un tubo interno, y el tubo externo se llena con la disolución de electrolito. Es decir, un tubo realiza la función de tubo interno y tubo externo en combinación. En realizaciones alternativas, puede ensamblarse o combinarse concéntricamente una pluralidad de tubos para realizar la función descrita. En realizaciones adicionales, el EPBRE incluye un electrodo de hidrógeno convencional u otro electrodo de referencia adecuado.

Una vez deslizado el tubo interno ensamblado en el tubo externo 76 para formar un conjunto de tubo, se fija el extremo inferior del conjunto de tubo al alojamiento de múltiples ajustes y se fija el extremo superior del conjunto de tubo a la FTC. Una pequeña parte del tubo externo (por ejemplo, de aproximadamente 0,05 pulgadas a aproximadamente 0,25 pulgadas) debe quedar expuesta más allá de las uniones reductoras respectivas en cada extremo del tubo externo. Ensamblar las uniones reductoras implica normalmente estampado, prensado en frío, etc. de las uniones para formar un sello.

Según una realización, ensamblar el alojamiento de múltiples ajustes incluye soldar o fijar de otro modo el elemento de sujeción 102 al alojamiento de múltiples ajustes. El empalme sellado 100 se ajusta en el elemento de sujeción y proporciona un sello para la parte de base del tubo interno. El conector de alta presión 80, la unión reductora 92 y el elemento de sujeción 102 se ensamblan para fijar la parte de base al alojamiento de múltiples ajustes. Una pequeña parte del electrodo de referencia penetra en el alojamiento de múltiples ajustes para permitir conectar el electrodo de referencia al conector BNC 94 con un alambre u otro material conductor. Entonces se ensamblan la tuerca de bloqueo 96 y el perno 98 sobre el alojamiento de múltiples ajustes para garantizar que el electrodo de referencia permanece prensado en su posición a la presión de funcionamiento.

Ensamblar la parte superior del tubo conjunto incluye fijar el ajuste de alta presión 78 a uno de los orificios en la FTC. En una realización, se usa una unión reductora, tal como la pieza n.º SS-400-R-6BT (disponible de Swagelok® en Solon, OH). En realizaciones alternativas, puede usarse cualquier elemento de sujeción, elemento de acoplamiento, etc. adecuado para fijar la parte superior del tubo conjunto a la FTC. En una realización, la distancia o el hueco espacial entre la frita porosa 86 (la frita porosa termina el EPBRE en el extremo de FTD) y la banda es de aproximadamente 1/64 de pulgada o mayor. Preferiblemente, la distancia es de aproximadamente 1/8 de pulgada a aproximadamente 1/2 de pulgada y lo más preferiblemente la distancia es de aproximadamente 3/16. Normalmente, la distancia es aproximadamente 1,5 veces el diámetro del extremo de conexión de electrodo de referencia del electrodo de referencia y puede ser desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 2 veces ese diámetro.

Preferiblemente, el diámetro de extremo es de aproximadamente 1/100 a aproximadamente 1 pulgada, más preferiblemente de aproximadamente 1/8 de pulgada a aproximadamente 1/2 de pulgada, y lo más preferiblemente de aproximadamente 3/16 de pulgada. En realizaciones alternativas, el extremo puede tener cualquier diámetro adecuado, tal como desde aproximadamente 1/100 de pulgada o menos hasta aproximadamente varias pulgadas o más. En cada realización, el diámetro de extremo se refiere al hueco espacial y la calibración (explicada a continuación) del dispositivo de ORP incluye ajustes para adaptarse al hueco espacial.

#### Calibración e instalación

La calibración del dispositivo de ORP incluye, por ejemplo, comprobar el potencial electroquímico del EPBRE frente a una semicelda de patrón de cloruro de potasio saturado. En las condiciones de calibración, el conector eléctrico conectado normalmente (es decir, en condiciones de funcionamiento) a la sonda de ORP se conecta al EPBRE y el conector eléctrico conectado normalmente al EPBRE se conecta a la semicelda conocida convencional. Ambos electrodos deben sumergirse en una disolución de cloruro de potasio saturada. La diferencia de potencial entre estos dos electrodos debe ser de aproximadamente 82 mV a aproximadamente 92 mV si la temperatura ambiental es de aproximadamente 25°C (preferiblemente de aproximadamente 90 mV). Aunque la diferencia de potencial es una función de la temperatura, el efecto de la temperatura es relativamente pequeño, siendo de aproximadamente 2 mV desde aproximadamente 0°C hasta aproximadamente 50°C. Cualquier variación significativa de estas cifras indica normalmente burbujas de aire en la disolución de llenado de electrolito o un electrodo de referencia dañado. Un dispositivo de ORP calibrado debe proporcionar una lectura de cero milivoltios cuando se cortocircuita la conexión usada normalmente para la sonda de ORP con el conector usado normalmente para el electrodo de referencia.

La figura 8 representa una realización de una instalación de dispositivo de ORP típica en un sistema de agua caliente 200. Debe apreciarse que pueden usarse uno, dos o más dispositivos de ORP en un sistema de agua caliente. Por ejemplo, determinadas plantas usan múltiples desaireadores en los que el agua de alimentación se encamina hacia múltiples calderas a través de múltiples bombas de alimentación de caldera y sistemas de respaldo. En estos casos, pueden necesitarse varios dispositivos de ORP instalados en varias ubicaciones de puntos de muestra diferentes. En una realización, las señales de ORP desde una o más de estas ubicaciones se transmitirán hacia un controlador, que calculará y determinará cualquier cambio necesario en la química del sistema.

Las válvulas incluidas en la figura 8 se nombran por conveniencia. Puede usarse cualquier tipo de válvula en cada aparición de una válvula, tal como de 2 vías, de 3 vías, de patrón en Y, de llave de cierre, de aguja, de bolas, de asiento, de retención, piloto, de compuerta, de mariposa, similares o cualquier diseño de válvula adecuado. Además, las válvulas pueden estar automatizadas, controlarse manualmente o hacerse funcionar de cualquier manera según se necesite para aplicaciones particulares para regular la velocidad de flujo pasante de la celda de flujo pasante. En esta realización, el sistema de agua caliente incluye una válvula bloqueable 204 que recibe una muestra en línea desde la salida de agua de alimentación 202 y actúa como punto inicial para introducir flujo en el dispositivo de ORP a través del tubo de transferencia 206 y la válvula de aislamiento 208. En este ejemplo, la salida de agua de alimentación está fijada a una entrada de economizador, marcada como "punto de muestra de entrada de economizador tras la bomba de agua de alimentación de caldera", en la figura 8. Puede emplearse cualquier velocidad de flujo adecuada, según determine el operador o el sistema de controlador. Las velocidades de flujo pueden ser diferentes y controlarse de manera independiente para diferentes partes del sistema representado en la figura 8. Además, las velocidades de flujo constantes proporcionan normalmente mediciones de ORP más precisas. Tal como se explicó anteriormente, preferiblemente las velocidades de flujo son de desde aproximadamente 50 ml/min hasta aproximadamente 1.000 ml/min. Velocidades de flujo más preferidas son de desde aproximadamente 100 ml/min hasta aproximadamente 500 ml/min.

Pueden usarse tubos o conductos de cualquier tamaño de cualquier material adecuado para el tubo de transferencia, aunque se prefieren tubos de acero inoxidable de 1/4 ó 3/8 de pulgada. La tubería en T 213 reside entre la válvula de aislamiento y el dispositivo de ORP. También está conectado a la tubería en T un manómetro 214, que puede ser un manómetro simple o un dispositivo/conjunto de detección de presión que puede retransmitir datos de presión a cualquier receptor. En una instalación típica, debe usarse aislamiento adecuado en los componentes entre la salida de agua de alimentación y el dispositivo de ORP para reducir la pérdida de calor y garantizar que se mantienen temperaturas estables en el dispositivo de ORP. Entonces, el agua de alimentación tomada como muestra fluye a través del dispositivo de ORP, opcionalmente se enfría y se despresuriza o alternativamente se devuelve al sistema o se drena como residuo a través del drenaje libre 220.

En una aplicación de caldera industrial (por ejemplo, calderas radiantes o de vapor convencionales), el dispositivo de ORP (y sus componentes) está colocado normalmente cerca de la toma de muestra de línea de agua de alimentación (a la temperatura y presión de funcionamiento). Con calderas de vapor convencionales, la posición será preferiblemente después de la bomba de alimentación principal pero antes del economizador o después del desaireador. En calderas radiantes de generación de electricidad, la toma de muestra está normalmente antes del desaireador. Debe apreciarse que las ubicaciones del dispositivo de ORP varían según aplicaciones y configuraciones específicas. Normalmente debe realizarse una auditoría completa del agua de alimentación de planta para determinar dónde proporcionarán las mediciones de ORP (es decir, "estrés redox") el mayor beneficio para cualquier aplicación particular.

**Ejemplo**

Lo anterior puede entenderse mejor mediante referencia al siguiente ejemplo, que se pretende que tenga fines ilustrativos y no se pretende que limite el alcance de la invención.

5 La figura 9 muestra múltiples ejemplos de variaciones de señal de ORP a alta temperatura y presión en un sistema de agua de alimentación de caldera industrial simulado (@T ORP™). El eje de las Y muestra las lecturas de ORP medidas con el dispositivo de ORP descrito en el presente documento. El eje de las X muestra las lecturas de oxígeno disuelto correspondientes a cada lectura. Las condiciones de prueba y algunas de las variables que pueden conducir a diferentes cifras de ORP se facilitan en la leyenda para la figura 9. Pasando a lo largo del segmento de línea de "A" a "B", se elimina una cantidad creciente de oxígeno del sistema mediante desaireación mecánica. Sin embargo, desde el punto "B" hasta el punto "C" se añaden cantidades crecientes de reductor (carbohidrazida en este ejemplo) con la resultante disminución de los valores de ORP. En este caso, la designación de "1" en la figura corresponde a 0,06 ppm (1X) de carbohidrazida añadida. Los puntos "5" y "10" son adición de carbohidrazida 5x y 10x. Tal como puede observarse, disminuir la cantidad de oxígeno disuelto y aumentar la cantidad de eliminador de oxígeno/reductor añadido tiene un efecto significativo sobre los valores de ORP medidos tomados a la temperatura y presión.

15 Debe entenderse que diversos cambios y modificaciones de las realizaciones preferidas actualmente descritas en el presente documento resultarán evidentes para los expertos en la técnica. Tales cambios y modificaciones pueden realizarse sin apartarse del alcance de la invención según se define por las reivindicaciones adjuntas.

**REIVINDICACIONES**

1. Dispositivo (10) para medir un potencial de oxidación-reducción ("ORP") y una temperatura a una temperatura y presión de funcionamiento en un sistema de agua caliente y que puede hacerse funcionar para transmitir un ORP medido y una temperatura medida a un sistema de controlador, comprendiendo el dispositivo:
  - (a) una celda de flujo pasante (25) que tiene una pluralidad de orificios (25a-d) que incluye un primer orificio, un segundo orificio, un orificio de flujo de entrada y un orificio de flujo de salida, en el que fluye agua al interior del orificio de flujo de entrada y hacia fuera del orificio de flujo de salida;
  - (b) una sonda de ORP y un sensor de resistencia dependiente de la temperatura (26a) asociados con el primer orificio, encontrándose tanto la sonda como el sensor al menos parcialmente dentro de la celda de flujo pasante y teniendo cada uno del sensor y la sonda al menos una conexión eléctrica que puede hacerse funcionar para retransmitir información al sistema de controlador;
  - (c) un conjunto de electrodo de referencia equilibrado a presión externa (75) asociado con el segundo orificio, incluyendo dicho conjunto una frita porosa (86) en un primer extremo del conjunto parcialmente dentro de la celda de flujo pasante, un tubo que incluye una disolución de electrolito y que se extiende desde el primer extremo del conjunto hasta un segundo extremo del conjunto, estando el segundo extremo del conjunto unido a un alojamiento de múltiples ajustes y teniendo un electrodo de referencia de semicelda de plata/cloruro de plata (84) parcialmente sumergido en la disolución de electrolito y que tiene una conexión eléctrica que puede hacerse funcionar para retransmitir información al controlador;

en el que la sonda comprende una banda de metal noble (26c) que tiene una forma de C y una costura, y en el que el dispositivo está dispuesto de tal manera que la costura está orientada alejándose de la frita porosa del conjunto de electrodo de referencia equilibrado a presión externa.
2. Dispositivo según la reivindicación 1, en el que el ORP medido y la temperatura medida son un componente de sensor integrado.
3. Dispositivo según la reivindicación 1, que incluye una pluralidad de detectores de temperatura.
4. Dispositivo según la reivindicación 1, que incluye una pluralidad de conexiones eléctricas en comunicación con el sistema de controlador.
5. Dispositivo según la reivindicación 1, que puede hacerse funcionar para transmitir electrónicamente el ORP medido y la temperatura medida del sistema de controlador.
6. Dispositivo según la reivindicación 1, en el que el conjunto de electrodo de referencia equilibrado a presión externa incluye una disolución de cloruro de potasio a desde aproximadamente 0,001 Normal hasta aproximadamente 3,8 Normal.
7. Sistema que comprende el dispositivo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 y un sistema de controlador, en el que el dispositivo puede hacerse funcionar para transmitir un ORP medido y una temperatura medida al sistema de controlador, y el sistema de controlador puede hacerse funcionar para determinar si un ORP en tiempo real está dentro de un intervalo de ORP ideal y añadir una cantidad eficaz de oxígeno o una cantidad eficaz de uno o más reductores a un agua de alimentación del sistema de agua caliente, si el ORP en tiempo real no está dentro del intervalo de ORP ideal.
8. Método de prevención de la corrosión en un sistema de agua caliente usando el sistema según la reivindicación 6, comprendiendo el método:
  - (a) determinar un intervalo de potencial de oxidación-reducción ("ORP") ideal para el sistema de agua caliente;
  - (b) medir un ORP en tiempo real del sistema de agua caliente a una temperatura y presión de funcionamiento;
  - (c) medir una temperatura en tiempo real del sistema de agua caliente;
  - (d) retransmitir dicho ORP medido y dicha temperatura medida al sistema de controlador;
  - (e) determinar si el ORP medido está dentro del intervalo de ORP ideal;
  - (f) regular opcionalmente una velocidad de flujo pasante de la celda de flujo pasante; y
  - (g) añadir de manera manual y/o automática una cantidad eficaz de oxígeno o una cantidad eficaz de uno o más reductores al agua de alimentación del sistema de agua caliente, si el ORP medido no está dentro del

intervalo de ORP ideal.

FIG. 1

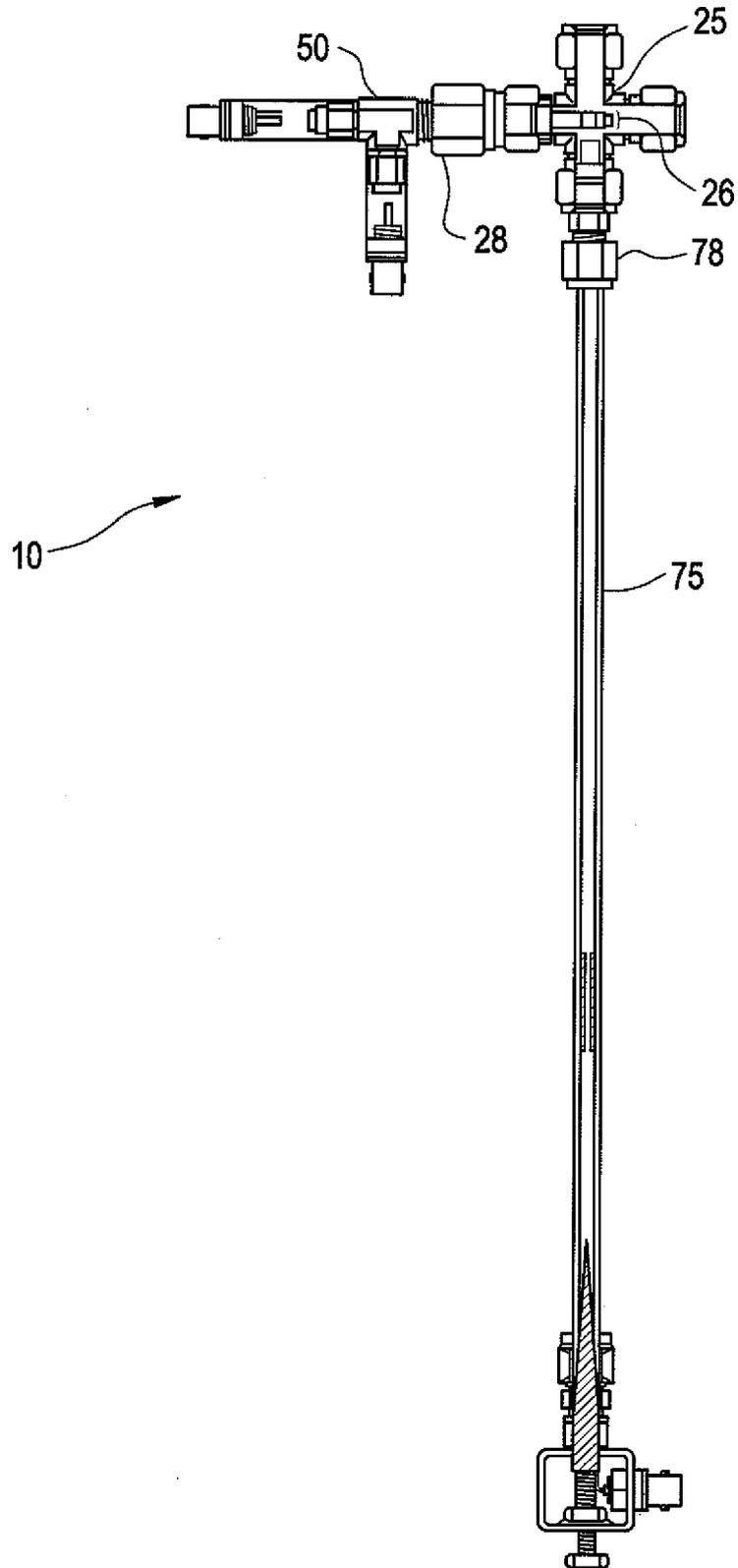


FIG. 2

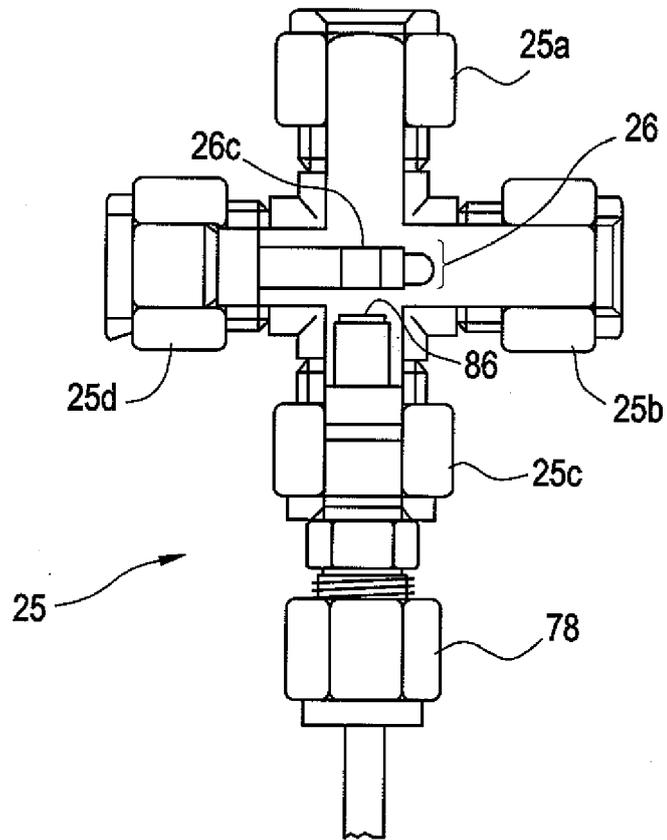


FIG. 3

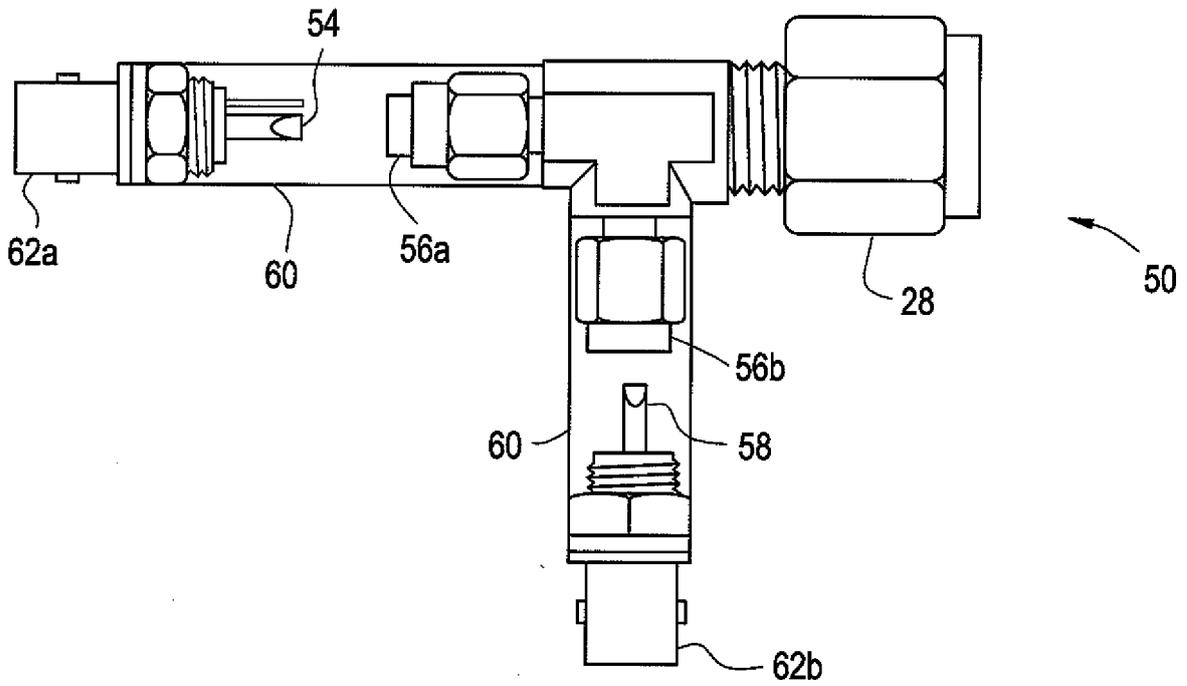


FIG. 4

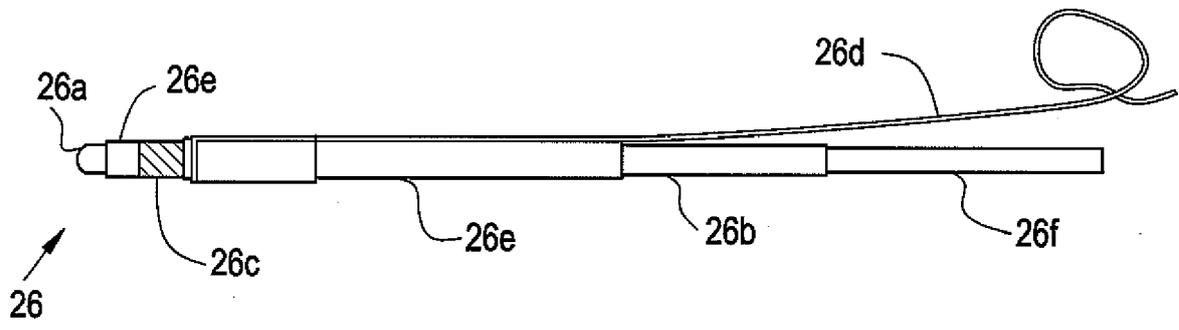


FIG. 5

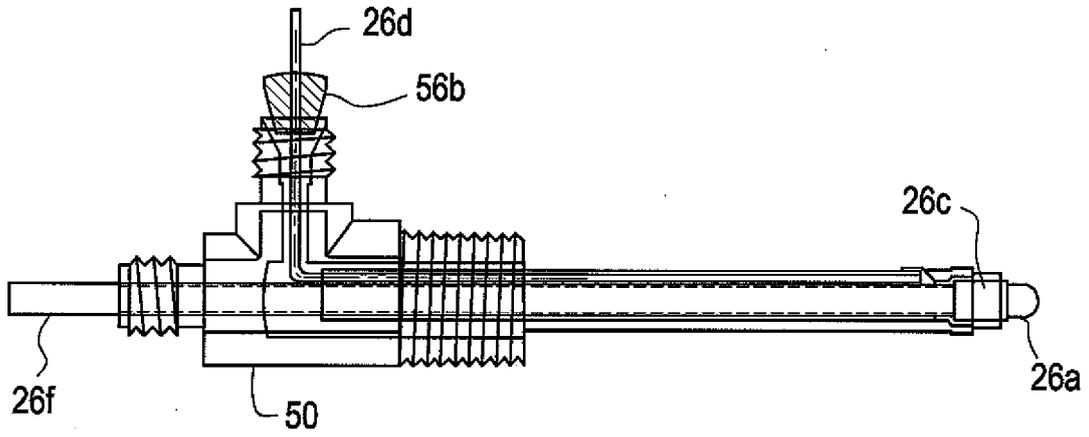


FIG. 6

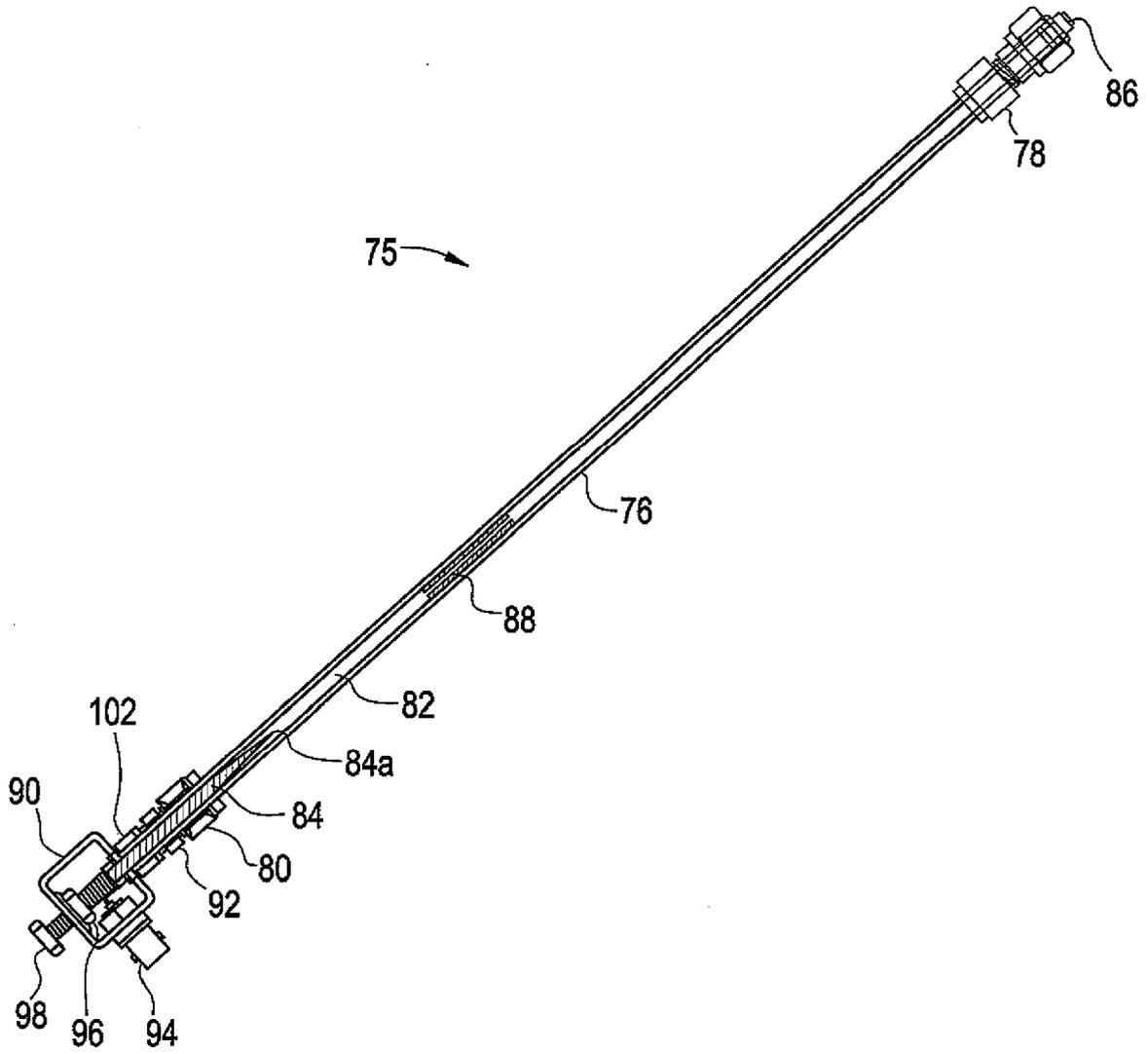


FIG. 7

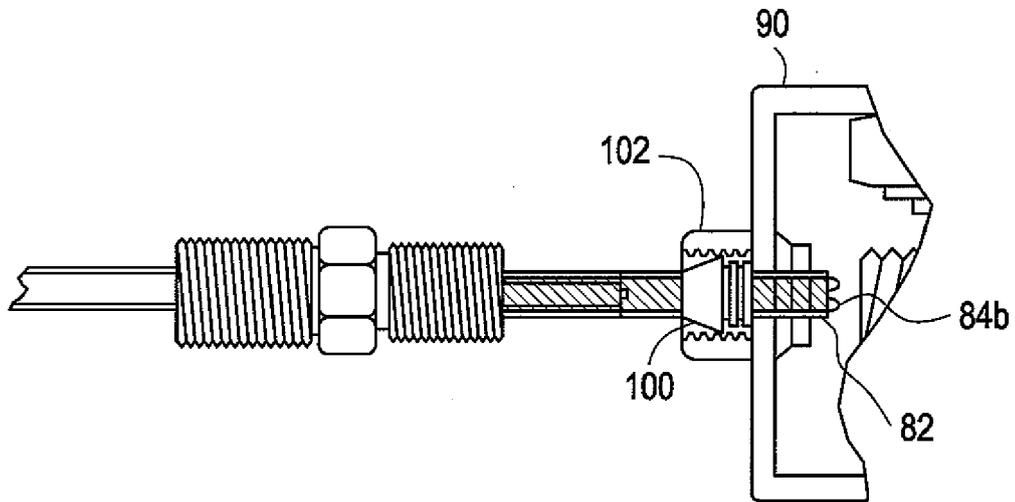
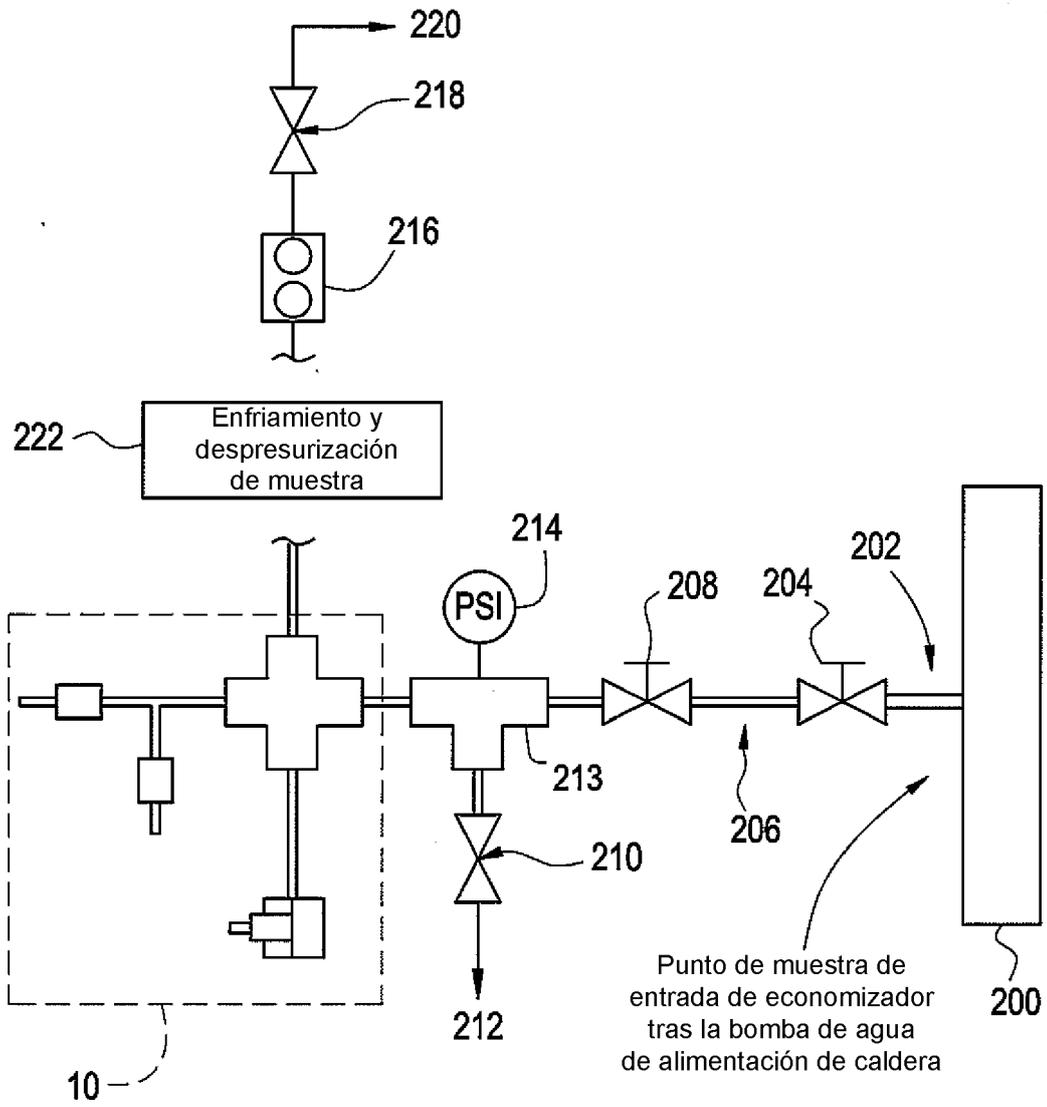
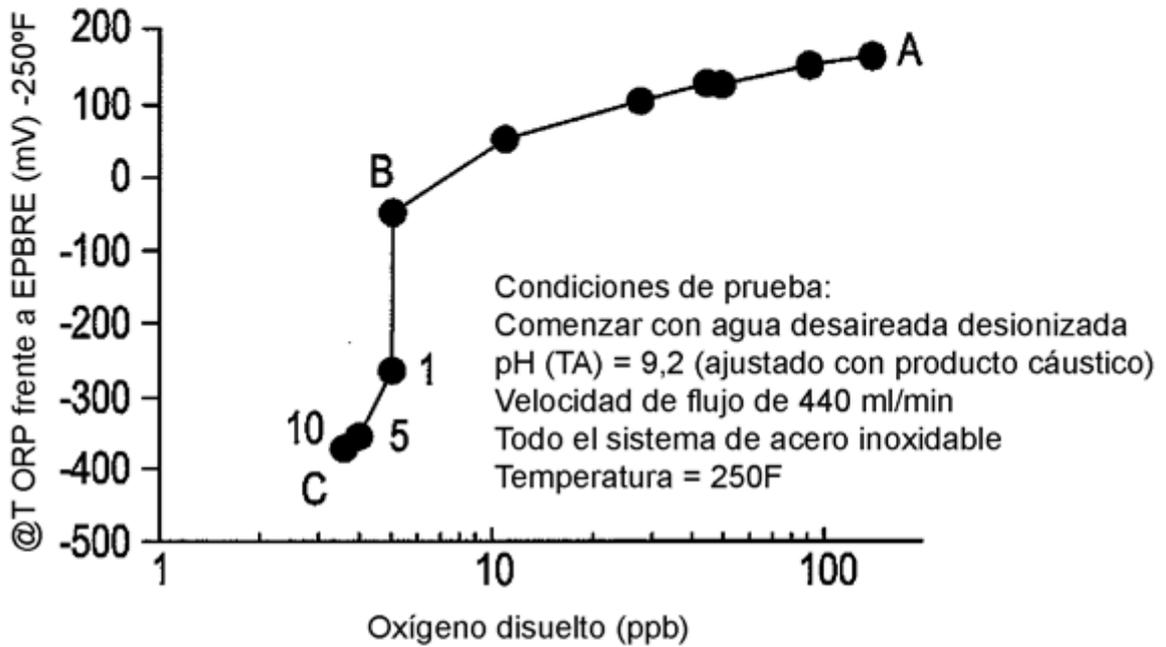


FIG. 8



# FIG. 9

Ejemplo de valores de @T ORP durante la reducción de oxígeno mediante medios mecánicos y químicos



Variables

- Sistema
- Ubicación
- Catálisis
- Metalurgia
- Sonda
- Química del agua
- Termodinámica
- Cinética
- Flujo
- pH
- etc.