(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 644 596**

(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 13153365 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.08.2017** **EP 2589683**

(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:
29.11.2017

(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:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 644 596 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

Campo técnico

Esta invención se refiere a métodos para inhibir la corrosión de superficies metálicas en sistemas de agua caliente tales como sistemas de calderas industriales. Más particularmente, esta invención se refiere a métodos para medir los potenciales de oxidación-reducción de agua en el sistema a la temperatura y presión del sistema y a métodos para usar el potencial de oxidación-reducción medido para mantener y controlar concentraciones inhibidoras de la corrosión eficaces de secuestrantes de oxígeno o de oxígeno disuelto en el sistema.

Antecedentes de la invención

La afinidad del oxígeno por las aleaciones industriales usadas en la industria de agua de calderas es la causa de muchos fenómenos 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 de la metalurgia. Por ejemplo, la presencia de otras especies en el agua podría convertir el oxígeno en una fuerza corrosiva agresiva, o podría hacer la metalurgia pasiva. Otros factores importantes son la temperatura, presión, velocidades de fluido y prácticas de operación. Aunque el oxígeno puede ser el componente principal o esencial en el proceso de corrosión, este puede no ser 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 gran mayoría del oxígeno disuelto se reduce en el régimen de ppb mediante el uso de desaireación mecánica. Aquí el agua se calienta típicamente por encima de la temperatura de ebullición en un recipiente ventilado. La solubilidad del oxígeno disuelto en esta agua disminuye a medida que aumenta la temperatura. Los problemas de dinámica de flujo y operativos particulares a los desaireadores dejan partes por diez mil millones de oxígeno disuelto en el agua. Los productos químicos usados para reducir aún más los valores de oxígeno disuelto hasta valores bajos y constantes reproducibles se denominan secuestrantes de oxígeno. Muchos de estos secuestrantes también funcionan como inhibidores de corrosión pasivadores. Los desaireadores no siempre trabajan perfectamente. Si lo hacen, nunca debería 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 añade como una póliza de garantía contra la posibilidad de mal funcionamiento del desaireador. También se puede añadir secuestrante para combatir el escape de aire.

Tradicionalmente, la cantidad de secuestrante de oxígeno alimentado al agua de alimentación de la caldera se ha basado en la cantidad de oxígeno disuelto en el agua de alimentación más alguna cantidad en exceso de secuestrante. La cantidad en exceso de secuestrante alimentado está basada en la concentración deseada de secuestrante residual en el agua de alimentación de caldera o en 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 la alimentación. El primero es que no existe control activo de la tasa de alimentación de secuestrante. Podrían existir condiciones de oxígeno alto durante periodos largos antes de que se produzca una reducción en el secuestrante residual y se tome una acción correctiva. Un segundo problema es que la presencia de secuestrante residual en el agua de caldera simplemente no significa que el sistema se está tratando de forma satisfactoria. 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 dejando el secuestrante que no reacciona en el agua de caldera. En el caso extremo esto daría como resultado niveles oxígeno disuelto inaceptablemente altos en el sistema de precaldera y condensado aunque tengan las concentraciones residuales esperadas de secuestrante de oxígeno en la caldera propiamente dicha.

En determinadas calderas de alta presión (una vez se han pasado) que usan agua de ultra alta pureza, se ha adoptado una técnica diferente. No se usan secuestrantes de oxígeno. De hecho, se añaden de forma deliberada pequeñas cantidades de oxígeno molecular al agua de alimentación. El oxígeno, el oxidante, actúa como agente pasivador para acero al carbono bajo condiciones cuidadosamente controladas de química de agua de caldera. Las concentraciones de oxígeno usadas son mucho menores que los valores de aire saturado (8 ppm de OD), de esta forma se usa cierto grado de desaireación. Con frecuencia es más fácil desairear, hasta algún primer grado, antes de añadir una cantidad controlada de oxígeno. Por consiguiente, existe una continua necesidad de métodos efectivos para controlar el contenido de oxígeno o sistemas de agua caliente con secuestrantes de oxígeno.

En la técnica anterior, J. Haag *et al.*, “On-Line-Messung Von Redox-Und Korrosionspotentialen in Wasser Für DWR-Dampferzeuger” VGB Kraftwerkstechnik, VGB Kraftwerkstechnick GmbH, Essen, DE, Vol. 70, N.º 3, 1 de marzo de 1990 (1990-03-01), páginas 236-241, describe monitorizar la calidad del agua en plantas de energía térmica que incluyen monitorizar los cambios en productos químicos en el agua de proceso debido a condiciones de alta temperatura y presión, así como el uso de métodos complementarios que incluyen monitorizar el potencial de electrodo que son de interés particular con respecto a generadores de vapor.

El documento EP-A-193735 describe un método para la protección de la corrosión de generadores de vapor que

tienen una carcasa que contiene agua de alimentación y encierra un haz de tubos que conducen un vehículo térmico, donde el método se lleva a cabo determinando continuamente el potencial redox del agua de alimentación durante la operación del generador de vapor, determinando continuamente el potencial de corrosión de al menos un haz de tubos durante la operación del generador de vapor, y cambiando negativamente los valores de potenciales redox y de corrosión cambiando 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), Pennwell Publishing Co. US, Vol. 106, N.º 9, septiembre de 2002, páginas 32-34, describe prácticas referidas al tratamiento de agua de alimentación de caldera relacionado con prevención de corrosión asistida por flujo. Con respecto a la monitorización del potencial de oxidación-reducción, se describe que es importante, con sistemas de metalurgia mixtos, encontrar un intervalo de potencial de oxidación-reducción que minimice la corrosión de cobre y hierro. También se indica que se puede usar monitorización del potencial de oxidación-reducción en generadores de vapor con recuperación de calor.

Leonard W. Niedrach, "Electrodes for Potential Measurements in Aqueous Systems at High Temperatures and Pressures", Angewandte Chemie – Edición Internacional en Inglés, Vol. 26, N.º 3, marzo 1987, páginas 161-169, discute la medición de pH, potenciales redox, y potenciales de corrosión para controlar y monitorizar procesos industriales, por ejemplo, fabricación de papel, catálisis, polimerización, y refino de petróleo. El documento se refiere principalmente a la medición de pH usando electrodos de pH y no menciona añadir oxígeno o secuestrante de oxígeno a un sistema.

Compendio de la invención

En un aspecto, esta invención es un método para inhibir la corrosión de superficies metálicas de un sistema de agua caliente que comprende

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

(ii) añadir oxígeno o uno o más secuestrantes de oxígeno al sistema para llevar el potencial de oxidación-reducción del sistema al intervalo predeterminado; y

(iii) medir de forma continua o intermitente el potencial de oxidación-reducción del agua de alimentación en el sistema a la temperatura y presión de operación, donde la medición se lleva a cabo en una celda de potencial de oxidación-reducción que comprende un cuerpo de celda, dos termopares, un electrodo de referencia de plata-cloruro de plata y un electrodo de platino, donde uno de los termopares mide la temperatura de la celda y el otro termopar mide la temperatura de la unión fría del electrodo de referencia de plata-cloruro de plata; y

(iv) añadir oxígeno o secuestrante de oxígeno para mantener el potencial de oxidación-reducción del sistema medido dentro del intervalo predeterminado.

Esta invención conlleva controlar la alimentación de secuestrante de oxígeno basándose en el potencial redox del agua tratada. Adicionalmente, el potencial redox se mide directamente en el agua a temperatura y presión usando una celda de monitorización del potencial electroquímico de alta temperatura. Midiendo el potencial redox *in situ* se elimina la necesidad de equipo de acondicionamiento de muestra. El potencial redox del agua es una función de las concentraciones de oxígeno disuelto y de secuestrante de oxígeno. Fijando un potencial redox específico en el agua de alimentación debe ser posible alimentar la cantidad exacta de secuestrante requerido para proteger un sistema del ataque del oxígeno. Además, mediante la monitorización constante del agua es posible adoptar acciones correctivas inmediatas cuando existe una alteración del sistema, garantizando de este modo de que el sistema se trata apropiadamente en todo momento.

Breve descripción de los dibujos

La FIG. 1 es un diagrama esquemático de una celda de medición del potencial de reducción-oxidación (ORP), mostrada con un conjunto 2 de electrodo de platino y conjunto 4 de electrodo de referencia de plata/cloruro de plata y termopar 3 instalado.

La FIG. 2 es un diagrama esquemático de un conjunto de electrodo de referencia de plata/cloruro de plata.

La FIG. 3 es un diagrama esquemático de un conjunto de sonda de platino.

La FIG. 4 es un diagrama esquemático de un banco de ensayos usado para estudiar el control de la alimentación de oxidante o reductor basándose en el potencial de oxidación-reducción del agua tratada.

La FIG. 5 es una gráfica de respuestas de sonda ORP de alta temperatura y respuestas de sonda ORP de baja temperatura frente a la concentración de reductor (ácido eritórbico) y oxígeno disuelto.

La FIG. 6 es una gráfica de ORP (frente a ENH (25°C) (V)) frente a la concentración de oxígeno disuelto (en ppb) en

una corriente de agua desionizada a pH 9,2 y 205°C.

La FIG. 7 es una gráfica de ORP (frente a electrodo KCl/AgCl/Ag saturado) frente al tiempo durante ensayos de control de sulfito ENCENDIDO/APAGADO. En esta figura, las bandas de control se muestran como cuadros sombreados.

La FIG. 8 es una gráfica de ORP (frente a electrodo KCl/AgCl/Ag saturado) frente al tiempo para un experimento en el que se usa el método de ajuste de circuito abierto para determinar los parámetros PID para controlar la alimentación de sulfito a un sistema de agua caliente.

La FIG. 9 es una gráfica de ORP (frente a electrodo KCl/AgCl/Ag saturado) frente al tiempo para un experimento en el que se usa ajuste de circuito abierto (PID (P = 833, I = 1612, D = 403)) para controlar la alimentación de sulfito en el desaireador.

La FIG. 10 es una gráfica de ORP (frente a electrodo KCl/AgCl/Ag saturado) frente al tiempo para un experimento en el que se usa ajuste de circuito abierto (PID (P = 999,9, I = 644, D = 161)) para controlar la alimentación de sulfito a la salida del desaireador.

La FIG. 11 es una gráfica de ORP (frente a electrodo KCl/AgCl/Ag saturado) frente al tiempo para un experimento de alteración de oxígeno disuelto en el que se usa ajuste de circuito abierto (PID (P = 833/4, I = 1612, D = 403)) para controlar la alimentación de sulfito a un desaireador. El punto de consigna ORP es – 400 mV.

La FIG. 12 es una gráfica de ORP (frente a electrodo de referencia equilibrado a la presión externa de electrodo KCl 0,1N /AgCl/Ag) frente al tiempo para un experimento en el que se usa ajuste de circuito abierto (PID (P = 250, I = 720, D = 180)) para controlar la alimentación de carbohidrazida a la salida del desaireador. El punto de consigna ORP es -500 mV.

La FIG. 13 es un mapa de corrosión y ORP (medido frente al EPBRE a 204°C) usado para determinar el punto de consigna ORP para el control de corrosión óptimo en un experimento en el que se añaden sulfito de sodio y sosa cáustica al sistema.

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 catódica, o ambas, pueden determinar la velocidad de reacción. Cuando la velocidad de reacción catódica depende de la velocidad de reducción del oxígeno en el cátodo, la velocidad de reacción general aumenta con la concentración de oxígeno. Cuando la velocidad de corrosión general depende de la velocidad de reacción anódica, un aumento en la concentración de oxígeno puede no tener efecto o puede disminuir realmente la velocidad de corrosión general (como resultado de su efecto de pasivación en el ánodo). Por tanto, son evidentes dos enfoques para controlar la corrosión debida al oxígeno. Estos son reducir la velocidad de reacción catódica y/o anódica. La velocidad de reacción catódica se puede reducir mediante la eliminación mecánica y química de oxígeno disuelto. La pasivación reduce la velocidad de reacción anódica. La última puede conseguirse por medio del uso de secuestrantes de oxígeno pasivadores, afectando de esta forma las reacciones de semicelda anódicas y catódicas. Sin embargo, en presencia de OD, también se puede llevar a cabo sin secuestrantes de oxígeno.

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

Los valores de ORP se miden frente a un electrodo de referencia y de esta forma son valores relativos, y es necesario que se citen como tales. Estas mediciones se harán frente a un electrodo de referencia normal de plata/cloruro de plata. Estas mediciones se tomarán en condiciones representativas de temperatura, presión y flujo. Los valores de potencial se convierten seguidamente al ENH (electrodo normal de hidrógeno) a temperatura, escala. Los datos de potencial se convierten seguidamente a la escala ENH a 25°C. Por convenio, cero en esta última escala es el punto cero normal para estudios electroquímicos. Existe una diferencia de potencial entre el cero para la escala ENH (25°C) y el cero para la escala ENH, a cualquier otra temperatura, debido a que la energía libre normal de formación de hidrógeno varía en función de la temperatura.

Se toman mediciones de ORP usando 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 accesorios de puerto de alta presión. El potencial de un electrodo de platino se mide frente a un electrodo de referencia externo, que es un electrodo de referencia de plata/cloruro de plata equilibrado 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 a intervalos regulares en un registrador de datos de alta impedancia de entrada.

Los caudales se seleccionan de tal manera que una muestra de agua representativa pasa por los electrodos. Idealmente, las condiciones encontradas en las celdas electroquímicas deben reflejar las encontradas en el agua a granel 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 también se minimicen los potenciales de corriente. Se debe asegurar que las celdas electroquímicas estén realizadas en material conductor, que estén bien conectadas a tierra. Las tuberías de gran diámetro para tomar muestras que todavía mantienen caudales lineales rápidos también ayudarán a limitar los potenciales de corriente cuando se compara con tubos de diámetro pequeño en los que los caudales lineales son excesivos. Esto es particularmente importante en agua de alta pureza.

La importancia de medir el ORP a las temperaturas y presiones de operación del ambiente de ensayo son inmediatamente obvias: efectos de productos químicos de dosificación sobre las propiedades anteriores de las soluciones y materiales pueden ser diferentes (y normalmente lo son) cuando aumenta la temperatura. Los efectos de condiciones alteradas en estas propiedades idealmente necesitan ser evaluadas en condiciones tan próximas como sea posible a las condiciones reales de operación.

La celda ORP sería de un tamaño tal que simule las condiciones de flujo a través (por ejemplo, caudales) de la condición en campo real.

La celda ORP debe incluir un electrodo de referencia estable y fiable que no cambie su potencial de referencia (con relación al electrodo normal de hidrógeno (ENH)) cuando el ORP o las condiciones de pH cambien; y un electrodo de platino (o metal noble) que es sensible a cambios en las condiciones de ORP.

Un electrodo de referencia preferido es un electrodo de plata/cloruro de plata, relleno con cloruro de potasio (0,1-0,01 normal).

En la FIG. 1 se muestra una celda 1 ORP representativa con un conjunto 2 de electrodo de platino, termopar 3 y conjunto de electrodo de plata/cloruro de plata 4 instalados. La celda está elaborada en 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 acuosos de baja conductividad. La FIG. 1 muestra la celda en un flujo a través de una disposición con varias válvulas a altas temperaturas (hasta 370°C) y presión nominal (hasta 27,6 MPa; 4000 psi) que se pueden usar para aislar la celda ORP de cualquier circuito de flujo. La celda y unidad de válvula pueden incorporarse en cualquier sistema de flujo a través. Esencialmente la línea de flujo principal será a través de válvula 5, con las válvulas 10 y 11 cerradas y la celda que no está en operación. Se puede forzar agua a través de la celda abriendo en primer lugar las válvulas 10 y 11, seguido por el cierre de la válvula 5. En esta etapa se puede llevar a cabo toda la monitorización del potencial de electrodo requerida.

Los ensayos realizadas en la celda ORP se pueden llevar a cabo sin afectar el flujo principal a través del circuito. Es decir, en cualquier etapa se puede abrir la válvula 5 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 desmontar/reemplazar o reformar. Por ejemplo, se puede instalar un nuevo electrodo de platino y se puede insertar la solución de relleno KCl nueva en el electrodo de referencia de Ag/AgCl. Por tanto, se puede hacer sin afectar el flujo principal a través del circuito. La celda puede colocarse en puntos de muestreo normales de la circuitería de la caldera y de esta forma cualquier ingreso de oxígeno en el circuito de flujo una vez que una celda ORP vuelve al servicio, tiene pocas consecuencias. Cuando este no sea el caso, se puede instalar una segunda válvula de purga (no mostrada) adyacente a la válvula 10 de tal manera que el gas inerte se puede purgar a través de la celda antes de hacer fluir agua a través de la celda. La celda también se puede colocarse en cualquier corriente lateral o circuito de salida y puede descargarse para drenar el agua que fluye a través de la celda.

En la celda ORP mostrada en la FIG. 1 existen cuatro elementos distintos (excluyendo la celda ORP propiamente dicha): dos termopares, una sonda EPBRE (electrodo de referencia equilibrado a la presión externa) y una sonda de platino. El ORP es únicamente la diferencia potencial entre la sonda EPBRE y platino. Los termopares se usan para medir la temperatura de la celda y la temperatura de unión fría del electrodo de referencia propiamente dicho.

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

A continuación, se describe la elaboración de una celda ORP representativa como se muestra en la FIG. 1. La celda ORP representativa descrita a continuación se diseña para operar a temperaturas de hasta 300°C y se pueden usar en forma segura a presiones de hasta 13,8 MPa (2000 psi; 1380 bar). Típicamente, la menor temperatura de operación coincidirá con las condiciones del sistema. Por ejemplo, un desaireador (usado principalmente para la extracción mecánica de oxígeno disuelto) puede operar en el régimen de 100-125°C a presiones hasta 340 kPa.

Se usan los siguientes elementos para la elaboración de la celda ORP mostrada en la FIG. 1: cuerpo 1 de celda ORP (cuerpo de electrodo de 3,81 cm (1 1/2”) tipo hex culata 316 SS, orificio perforado central 1,11 cm (7/16”) con conectores roscados para unirse a accesorios NPT de 0,64 cm (1/4”), High Pressure Equipment Co., Erie, PA), termopar 3 Tipo J 0,32 cm (1/8”) DE, termopar de lámina, 304 SS, hierro constantan, tipo J, 15,24 cm (6”) de longitud, diámetro de lámina 0,32 cm (0,125”), Omega Engineering, Inc., Stanford, CT.), válvulas Swagelok® 5,10 y 46 (válvulas de fuelle serie UG de 0,95 cm (3/8”) 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), unión en T 9 (CAT# SS-600-3, Dearborn Valve & Fitting Co., Wauconda, IL).

El tubo de acero inoxidable (0,95 cm, (3/8”) DE (diámetro externo) AISI tipo 316) se usa para conectar los elementos anteriores como se muestra en la FIG. 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 que la celda se ha ensamblado e instalado en el sitio, se aísla en caliente por razones de control de temperatura y seguridad.

Se describe a continuación la elaboración de un electrodo de referencia representativo equilibrado a la presión externa de plata/cloruro de plata (EPBRE) como se muestra en la FIG. 2 para unión a la celda ORP.

Se usan los siguientes elementos para fabricar el EPBRE de plata/cloruro de plata: tapa 46 de retención de presión, aislador 12 de Teflon® (barra redonda de Teflon®, 60,96 cm (24”), Parte# 2RT-8, Small Parts, Inc.; Miami Lakes, Fl), Casquillo 13 de Teflon® para accesorio de tubería de 0,476 cm, (3/16”) (CAT# 3TZ-T Instrument Associates, Inc.; Alsip, IL), tubo 14 de inserción de Teflon® (Teflon®) de 0,318 cm (0,125”) DE, 0,159 cm (1/16”) DI; CAT# L-06407-42, Colé Parmer Instruments Co., Chicago, IL), Teflon® 15 termorrectráctil (0,635 cm, (1/4”)) DE Expandido; CAT# N-06851-20 Colé 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 (accesorio PARKER, CAT#4RU2, Instrument Associates, Inc., Alsip, IL), tubo 18 de acero inoxidable DE de 0,635 cm (1/4”) (pared de 0,711 cm (0,028”)), 0,1N de electrolito 19 KCl, accesorio 20 de alta presión (accesorio perforado NPT de 1/4 de accesorio de tubo de 0,635 cm (1/4”) (conector macho), CAT# SS-400-1-4-BT, Dearborn Valve & Fitting Co., Wauconda, IL), fritas 21 de circonio, de núcleo perforado, poroso para un electrodo de plata/cloruro de plata (dimensiones de aproximadamente 0,318 cm (1/8”) de DE y aproximadamente 15 mm de longitud, Materials Engineering Associates, Lanham, MD).

Etapa 1. Preparación de la barra de plata.

a. Cortar la barra 16 de plata (dimensiones: 7 cm de largo con 4,5 cm del que tiene el extremo ahusado, que tiene 0,318 cm (1/8”) de diámetro a un punto (0”). Limar hasta un extremo cónico. Lijar con una serie de papeles de lija es decir, de 120/240/400/600.

b. Preparar una solución HCl 1N.

c. Proceso de cloración

Configurar una celda de vidrio de aproximadamente 1 litro de HCl 1N, no se requiere electrodo de referencia; dos contraelectrodos de carbono conectados juntos servirán como el contra electrodo (que se conecta a un conductor de contraelectrodo 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 contraelectrodos. Una configuración Potenciostato normal es: Potenciostato EG & G 273: Intervalo de corriente = 100 mA, modo = galvanostato; Ajustar configuración de exploración: 11 = OA; retardo 1 = 10s; exploración 1 = 1 mA/s; I2 =-8,3 mA (alimentado como 0,083 -mA); retardo 2 = 6500; exploración 2 = 10 s; I3 = 0A. Ahora presionar una vez que la celda se ha activado. Almacenar los electrodos clorados en una solución de relleno de electrodos de KCl 0,1N después de la cloración.

Etapa 2. Ensamblado del electrodo Ag/AgCl.

a. Taladrar el accesorio 17 de acero inoxidable de tal manera que la barra 16 de plata y Teflon® 15 termorretráctil sea capaz de pasar a través de la unidad. El accesorio es una unión de reducción. Un extremo toma un tubo de 0,635 cm (1/4”) y el otro extremo un tubo de 0,318 cm (1/8”). El tamaño de perforación que se va a usar es una broca de 0,437 cm (11/64”). Después de perforación, limpiar por ultrasonidos en acetona.

b. El accesorio que se va a usar para que pase el tubo 18 de acceso inoxidable de 0,635 cm (1/4”) en el autoclave es un accesorio 20 de acero inoxidable NPT de 0,635 cm (1/4”). Conectar este accesorio a la parte inferior de la celda 1 ORP. El tubo de acero inoxidable, usado en este trabajo es de 39,37 cm (15 1/2”) de longitud. Retirar cualquier fresa y restaurar los extremos de tubo a su grosor de tubería original.

c. El inserto 14 de Teflon® de pieza pequeña (no termorretráctil) se perfora en el centro con una broca de 1,98 cm (5/64”), para dar una longitud aproximada de 3 cm. Luego se limpia con acetona.

d. Un extremo de la pieza larga de Teflon® 15 (2:1 HST de 0,635 cm (1/4”) a 0,318 cm (1/8”)) es termorretráctil 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 Teflon® termorretráctil se contrae sobre el inserto 14 de Teflon® de 3 cm pequeño. Hay que asegurarse que ambas piezas de Teflon® (que incluyen el inserto de Teflon® de 3 cm) se calienten en estado transparente. Esto asegurará que se unen cuando se enfrían a su estado opaco. Se hacen termorretráctiles aproximadamente 29 cm de este tubo

en la frita 21 e inserto 14 de Teflon®. Luego hay que asegurarse de enderezar el Teflon® (puede ser necesario volver a calentar un estado transparente).

e. Tapas de alivio de presión: Se debe soldar una abrazadera de banda de acero inoxidable sobre el accesorio 17 de acero inoxidable de 0,635 cm (1/4") para evitar que la barra de plata sea expulsada bajo presión. Cortar piezas pequeñas de lámina de Teflon® (lámina de Teflon®, 15,24 x 15,24 cm (6" x 6"); Part# VT-125, Small Parts, Inc.; Miami Lakes, FL) y utilizar cinta aislante para cubrir estas piezas en la parte interna de la tapa 47 de acero inoxidable, para completar la etapa de aislamiento.

f. Termorretraer la pieza final de 0,64-0,32 cm (1/4-1/8") de tubo 15 de Teflon® a la longitud deseada, asegurarse que la pieza de extremo se termorretraiga sobre una barra de aproximadamente 0,32 cm (1/8"). Es en este punto cuando se obliga a la sección de barra de plata clorada ahusada. Dejar aproximadamente 0,96 cm (3/8") de plata sobresaliendo del extremo como punto de conexión eléctrica.

g. Deslizar la férula 13 de Teflon® y apretar el accesorio 17.

h. Utilizar una aguja hipodérmica larga para alimentar ambas partes de Teflon® termorretraído de DE 0,32 cm (1/8") con KCl 0,1 N.

i. Aplicar una pequeña cantidad de grasa de vacío al Inserto 14 de Teflon® para separar el electrodo después de uso, antes de volver a alimentar más fácilmente.

j. Deslizar el Teflon® termorretraído de DE 0,32 cm (1/8"), que contiene la barra 16 de plata, sobre el inserto 14 de Teflon®.

k. Medir el potencial restante del electrodo alimentado con KCl 0,1N 19 contra un electrodo KCl//AgCl/Ag saturado en un vaso de precipitados de KCl saturado a 25°C. El potencial de descanso puede ser +90 mV (2 mV).

A continuación, se describe la elaboración de un conjunto 2 de electrodo de platino representativo con una tapa que retiene la presión.

Se usan los siguientes elementos para fabricar el electrodo de platino: tapa 22 de retención de Teflon® (barra redonda de Teflon®, 60,96 cm (24"); Part# 2RT-8, Small Parts, Inc., Miami Lakes, FL), Accesorio Conax (TG-14-AT, Patrick and Douglass, Inc., Lombard, IL) que consiste en un seguidor 23 de acero inoxidable, Guía 24 de acero inoxidable, Aislador 25 cerámico (2), Teflon® (sello D 26, y accesorio 27 de acero inoxidable, Teflon® 28 termorretraído (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 Teflon®.

Ensamblado del electrodo de platino.

a. Enderezar el cable 29 de platino y asegurarse que la longitud es aproximadamente 10 cm.

b. Perforar cuatro orificios en el lavador 30 de acero inoxidable separados 90° y 2 mm del borde externo, usando una broca de 19,8 mm (5/64"). El lavador debe tener un DI (diámetro interno) de 17,4 mm y un DE de 38 mm.

c. Tapa 22 de Teflon®. Cortar una pieza de 11 mm de largo de Teflon® (D de una barra de diámetro 1,27 cm (1/2") y perforar un orificio en el centro de uno de los extremos planos a 1/3 del camino con una broca 19,8 mm (5/64"). Este orificio actuará como un punto de anclaje para el cable de Pt. En el otro lado del Teflon® cortar 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 de Teflon®.

d. El sello 26 de Teflon® viene con EG Gland, aumenta el tamaño del orificio con una broca 19,8 mm (5/64").

e. Cortar una sección de Teflon® 28 termorretraído de aproximadamente 7 cm de largo. Limpiar el cable de platino con acetona y luego etanol. Deslizar el Teflon® en el cable de Pt dejando 1 cm expuesto en otro extremo. Calentar el Teflon® con una pistola térmica hasta que el Teflon® sea transparente.

f. Montar el cuerpo 32 de electrodos como se muestra en la Figura 3. La punta expuesta a una solución debe sobresalir 15 mm del extremo del accesorio Conax® y debe apretar el conjunto. Apretar hasta < 2,07 kg m (15 pies lbs) para mantener el sellado. El sello probará la presión en frío. Si se filtra se puede apretar un poco más.

g. Cortar 4 piezas de cable de acero inoxidable de aproximadamente 24 cm de largo con 0,8 mm de DE y luego doblar por la mitad.

h. Poner el cable doblado a través de los orificios en el lavador 30 con el extremo doblado hacia atrás del Conax® Gland.

I. Poner 4,5 cm de tubo de Teflon® DE de 0,32 cm (1/8") sobre cada cable doblado para asegurar que la pinza

(usada para conexión eléctrica a esta sonda de platino) no se conecta eléctricamente al cable.

j. Poner la tapa 22 de Teflon® en el cable 29 de platino (orificio perforado insertado sobre el cable de Pt) y doblar los cables sobre la parte superior, en las ranuras cortadas antes.

k. Envolver el extremo de los cables alrededor de la parte superior del aislador de Teflon®, con el fin de unir el aislador firmemente a la parte superior del cable de Pt. Esto es para evitar que el cable de Pt se deslice fuera del accesorio Conax®, como resultado de la presión interna en la celda 1 ECP.

l. Envolver cinta de Teflon® alrededor de la parte superior para cubrir los cables de acero inoxidable expuestos.

El ORP medido a la temperatura usando 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 al terminal positivo (frecuentemente cable rojo) de un dispositivo de medición de voltaje. Otro cable está unido 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, se puede usar para 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.

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

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

Los datos generados usando la celda ORP como se describe aquí puede ser registrados por cualquier serie de instrumentos comercialmente disponibles, un ejemplo es un registrador de datos multímetro digital de alto rendimiento modelo 2001/MEM2 (DMM) con memoria de 128 K y conductores de ensayo 8605, disponible con una tarjeta de exploración TC (Keithley Instruments, Arlington Heights, Il).

La temperatura de la unión fría del EPBRE se puede supervisar mediante la unión de un extremo de un termopar a la base externa del EPBRE. Para los propósitos de los experimentos descritos aquí, un extremo de una sonda de termopar desnuda 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 pega a la parte externa de la base del EPBRE. Esta región está normalmente a temperatura ambiente.

Con el uso de un registrador de datos de alta impedancia de entrada, un programa de descarga Quick Basic y un paquete de representación 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.

A continuación se describe la conversión de los potenciales de electrodo medidos con el electrodo de referencia de cloruro de plata-plata a la escala de electrodo normal de hidrógeno a la temperatura de ensayo y a 25°C (ENH está a 0V a 25°C, por convención).

El electrodo Ag/AgCl descrito aquí tiene la punta de la solución de relleno (aproximadamente la frita 21 de circonio) a la temperatura de ensayo, aunque el electrolito a la punta activa de Ag/AgCl está esencialmente a temperatura ambiente (tomado como 25°C). Se necesita conocer el potencial de la reacción de semicelda:

$$AgCl + e \leftrightarrow Ag^{\circ} + Cl^{-}$$

Esto requiere un conocimiento de:

(1) Potencial (E°) de la semicelda Ag/AgCl en el escala de ENH a temperatura;

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

(3) Coeficientes de actividad de KCl a temperaturas elevadas

(4) Conversión para la reacción a escala de hidrógeno corregida

$$H^{+}\ (T) + 1/2\ H_2\ (25°C) \leftrightarrow 1/2\ H_2\ (T) + H^{+}\ (25°C)$$

Mucha de la información anterior está tabulada en la bibliografía y solo necesita ser representada gráficamente y disponerse en forma de ecuación. Los datos dados a continuación son para una solución de relleno de electrodo de KCl 0,1N (todas las temperaturas están en grados Celsius).

Para convertir un ORP medido frente a EPBRE (T) al ENH (T), en donde c2 = temperatura de muestra de agua (°C), c7 = temperatura ambiente (°C) (esta es la temperatura base del EPBRE), y c5 = el ORP medido en platino frente a EPBRE en Voltios, en la celda ORP anterior a temperatura:

E(ENH(T)) en voltios = c5+0,2371-(0,5226e-3)c2 - (2,4713e-6)c2^2- (1,9844e-4)(c2+273,15)log(0,0777-2,023e-5c2-9,810e-8c2^2-4,368e-10c2^3)-9,015e-4(c2-c7)+ 5,524e-6(c2^2-c7^2) - 1,746e-8(c2^3-c7^3) +2,346e -11(c2^4-e7^4)

Luego para convertir de la escala ENH a la temperatura a la escala ENH (25°):

E(ENH(25°C)) = E(ENH(T))-2,344e-2+9,821e-4c2-1,771e-6c2^2-1,672e-10c2^3.

De este modo, por ejemplo, si la temperatura de celda es 206,2 (°C); la temperatura alrededor de la base del EPBRE es 25,1 (°C); y el potencial de platino frente al EPBRE (este es el ORP) se mide como -0,3265 V, entonces: El ORP frente al EPBRE (T) es -0,3265V, el ORP frente al ENH (T) se calcula que es -0,2319 V y el ORP frente al ENH (25°C) se calcula que es -0,1296 V.

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

Tal como se usa aquí, “sistema de agua caliente” significa cualquier sistema en el que esté en contacto agua caliente con superficies metálicas. “Agua caliente” significa que el agua tiene una temperatura de 37,8°C a 371,1°C (100°F a 700°F). El sistema de agua caliente puede operar a presión atmosférica o una presión de hasta aproximadamente 20,68 MPa (3,000 psi). Un sistema de agua caliente preferido es un sistema de caldera industrial. A modo de ejemplo, el agua de alimentación de caldera tiene normalmente una temperatura de 93,3°C a 204,4°C (200°F a 400°F).

La corrosión de oxígeno puede producirse en cualquier parte de un sistema generador de corriente. Su naturaleza y gravedad puede variar dependiendo de la fuente de oxígeno disuelto, presión, temperatura, química del agua, condiciones de flujo y metalurgia. El ataque se produce en cualquier punto débil en la película protectora y se forman picaduras de bordes afilados con corrosión celular. El objetivo del control de corrosión de oxígeno es evitar la corrosión por OD en todas las partes del sistema. Por tanto, es imperativo considerar por donde puede entrar el oxígeno al sistema y cómo seleccionar puntos de adición para secuestrantes de oxígeno para una efectividad óptima. La fuente de oxígeno principal es frecuentemente el agua de alimentación. Los desaireadores de vacío de etapa simple no deben reducir los valores de OD mucho por debajo de 100 ppb, mientras que los calentadores de desaireación más eficientes deben reducir los valores de OD hasta aproximadamente 7 ppb.

A menos que se reduzca por los secuestrantes de oxígeno, el OD es llevado a través del resto del sistema en donde puede corroer los precalentadores de agua de alimentación y economizadores. Puesto que el OD no puede escapar con el vapor antes de los regímenes de ebullición de agua, las regiones de precaldera están más predispuestas al ataque del oxígeno. Dentro de la precaldera, el ataque es más severo en áreas en las que el flujo de calor y las temperaturas son las más altas. Esto significa que el ataque es más probable en regiones de economizador. Debido a que el ataque adopta la forma de picaduras, la corrosión puede ser bastante rápida. Para evitar estos tipos de fallas, el secuestrante de oxígeno se añade frecuentemente al depósito de almacenamiento de agua de alimentación o la sección de almacenamiento de los calentadores de desaireación.

Otras fuentes de oxígeno “infiltrado” podrían incluir el lado de succión de las bombas de agua de alimentación, sellos, los condensadores, las regiones de cruce entre las etapas de alta y baja presión de turbina. El cobre y determinadas aleaciones de cobre son particularmente sensibles a la entrada de oxígeno, en presencia de amoniaco.

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

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

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

La pasivación es una forma de inhibición de la corrosión en la que las barreras de materiales no porosos, insolubles se generan en la superficie de metal como resultado de reacciones químicas entre iones de metal y especies iónicas 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 color negro oscuro a gris metálico a azul grisáceo. La capa es magnetita; y aparte de esta capa, los tubos de la caldera están completamente libres de cualquier corrosión.

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

El ORP también se puede medir en el agua de caldera (purga de caldera) y condensado. El condensado es frecuentemente una región en la que el oxígeno infiltrado puede representar un problema significativo de corrosión.

El potencial ORP del agua de alimentación es una función tanto de oxígeno disuelto y de concentraciones de secuestrante de oxígeno. En principio dirigiendo 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 proporcionar pasivación adecuada e inhibición de la corrosión.

Una de las ventajas clave de este concepto es que al monitorizar constantemente el agua de alimentación es posible adoptar una acción correctiva inmediata cuando existe una alteración del sistema. De esta forma se asegura que el sistema de caldera completo es tratado apropiadamente en todo momento. También puede haber situaciones en las que debería alimentarse exceso de secuestrante (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.

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 realidad. Aun es necesario desarrollar teorías acerca de los índices de corrosión de aleaciones industriales.

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

Con el fin de emplear un esquema de control ORP es importante comprender las respuestas de secuestrante individuales a la temperatura, puesto que los secuestrantes varían en la reducción de energía. También es necesario conocer las implicaciones y ramificaciones de las filosofías de control ORP cuando pertenecen a la corrosión del sistema.

En la **Fig. 4** se muestra un banco de ensayos usado durante los estudios ORP descritos a continuación. Normalmente se añade agua **33** desionizada a un desaireador **35** del tipo bandeja usando la bomba **34** donde el oxígeno disuelto es eliminado mecánicamente. La solución **36** de sosa cáustica y/o la solución **37** de secuestrante de oxígeno se pueden añadir posteriormente al agua desaireada a través de válvulas **38** y **39**, respectivamente. Alternativamente, el secuestrante de oxigeno se puede añadir directamente al desaireador. Para los estudios descritos aquí, el pH se controla a aproximadamente 9,2 mediante adición de sosa cáustica. A través de esta secuencia de ensayo el caudal del banco de ensayos es 440 ml/min.

A continuación se añade agua mediante la bomba **41** de suministro principal a 10 intercambiadores de calor **42** en los que el agua se puede calentar a cualquier temperatura. Las presiones son tales que se evita la ebullición. Esto simula los ambientes de precaldera (hasta después del economizador en calderas típicas). En esta serie de ensayos la presión es 5,52 MPa (800 psi) y las temperaturas de agua que salen de la rejilla de intercambiador de calor son normalmente aproximadamente 205°C. Si se desea, se pueden extraer muestras de agua del punto **40** de muestra de entrada para análisis como se describe a continuación para muestras de agua tomadas en la sección **45** de

muestra.

Durante las secuencias de ensayo ORP, se pueden hacer aplicaciones de dosificación adicionales después de la rejilla de intercambiador de calor. Hay suficiente flexibilidad para que el oxígeno y/o secuestrante (reductor) se pueda añadir justo antes de la celda 1 ORP de alta temperatura, que incorpora el platino y el electrodo de referencia para la medición ORP.

Cuando el oxígeno se añade de forma deliberada al agua se añade como agua saturada de aire o agua saturada de oxígeno. La ubicación de la dosificación de oxígeno es justo después que el desaireador o justo antes de la celda ECP de alta temperatura.

Una celda **43** de corrosión de alta temperatura se instala después que la celda ORP para llevar a cabo el ensayo de corrosión general y localizada. Después que el agua se despresuriza y se enfría en el enfriador **44** se hace pasar a través de la sección **45** de muestra. En la sección de muestra existen varias 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 ensayos descrito anteriormente para medir el efecto de oxígeno disuelto y las concentraciones de secuestrante de oxígeno (reductor) en respuesta de ORP y el 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 de oxígeno disuelto.

La **FIG. 5** muestra una serie de ensayos que comparan el rendimiento de sondas ORP de temperatura ambiente (baja temperatura) con la sonda ORP de alta temperatura usando el banco de ensayos descrito anteriormente. La figura muestra dos mediciones ORP que se realizan para diferentes adiciones de oxígeno disuelto y ácido eritórbico. Los valores de oxígeno disuelto se representan en la escala Y a la derecha. El eje X es el tiempo en días. Los cambios en saltos en la respuesta de sonda ORP de alta temperatura (110°C) corresponden al momento en que se hacen cambios en la concentración de ácido eritórbico o valores de oxígeno disuelto. Los únicos cambios apreciados por la sonda ORP de baja temperatura corresponden al momento en que se hacen macrocambios a los valores de oxígeno disuelto. Como puede apreciarse, la sonda ORP de baja temperatura no responde a las adiciones cambiantes de reductor (ácido eritórbico en este caso).

La **FIG. 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 la sonda ORP de baja temperatura también es lenta cuando se compara con las respuestas de la sonda ORP de alta temperatura. También cabe indicar que los cambios relativos en respuesta a la sonda ORP de baja temperatura son mucho más pequeños que los apreciados por la sonda ORP de alta temperatura.

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

Se deben tener en cuenta diversos factores que incluyen temperatura, pH, concentración de oxígeno disuelto, y la presencia de secuestrantes de oxígeno en el sistema en cualquier esquema de control basado en ORP. Estos factores se discuten con detalle a continuación.

Ejemplo 2

Efecto de la temperatura y pH en la medición ORP.

Es importante observar que la medición de temperatura de ORP es crítica en la determinación del valor ORP que se va a obtener. Por ejemplo, la disminución de la temperatura de 204°C a 121°C en un ambiente de agua de pH (temperatura ambiente) de 9,2 (sosa cáustica ajustada) elevará el ORP en varios de cientos de milivoltios cuando se mide frente al EPBRE (T). Este es un resultado directo del efecto de la temperatura sobre los factores en la Ecuación de Nernst. El aumento de la temperatura reduce los valores ORP.

La Ecuación Nernst establece que: $E = Eo- (RT/zF) \ln ([\text{óxido}]^{0}/[\text{reductor}]^{r})$

Por tanto, la temperatura afectará el potencial medido (E) de forma directa y proporcional. Cuando aumenta la temperatura, el potencial debe reducirse (se vuelve más negativo). La temperatura no solo afecta el término “T” en la ecuación anterior, sino que también puede afectar el término “z” (número de electrones transferidos) y las concentraciones de oxidación y reductor, y de esta forma el término logarítmico anterior también. Esto es por lo que las sondas ORP no se compensan usualmente para los efectos de la temperatura.

Normalmente para el caso de la sonda ORP de alta temperatura, para cada aumento de 1°C, el ORP se reduce en aproximadamente 2,6 mV. La magnitud de este cambio, y su importancia, necesitará ser evaluada con respecto a

cualquier intervalo de control para ORP si, y cuando la temperatura del agua que fluye por los cambios de sonda ORP.

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

Ejemplo 3

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

Se espera que los valores de ORP aumenten cuando aumentan los valores de oxígeno disuelto. Se realiza una serie de ensayos en las que el valor de oxígeno disuelto varía hasta 300 ppb, a pH = 9,2 (adiciones de sosa cáustica) en agua a 205°C. En la **FIG. 6** se muestra la respuesta ORP.

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

Las sondas de mayor temperatura tienen una respuesta más pronunciada cuando se comparan con sondas de temperatura ambiente que exhiben una respuesta “más plana” al oxígeno disuelto. La sonda ORP de alta temperatura también exhibe un intervalo mucho mayor de respuesta que las sondas de ORP de temperatura ambiente.

Los secuestrantes de oxígeno usados para inhibir la corrosión en sistemas de agua caliente tendrán potencias de reducción variables bajo las condiciones del sistema de agua caliente particular dando lugar a equilibrios únicos de oxidante y reductor. Por ejemplo, el ORP se reduce al añadir más secuestrante de oxígeno (reductor), aunque la disminución en el ORP se vuelve menor y menor para aumentos proporcionalmente mayores de secuestrante. El mismo efecto se observa para aumentar el oxígeno disuelto.

Esto conducirá a su vez a condiciones ORP únicas. Las condiciones ORP variarán con la temperatura, pH y cualesquiera otros factores que afectan al ORP o el secuestrante para cinética y termodinámica de OD. El uso del ORP para controlar la alimentación de reductor en el agua de alimentación de la caldera se describe a continuación.

El potencial de 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 del ataque de oxígeno.

La ventaja clave de este concepto es que al monitorizar constantemente el agua de alimentación es posible adoptar una acción correctiva inmediata cuando exista una alteración del sistema, asegurando de esta forma que el sistema de caldera se trata químicamente de forma apropiada en todo momento. También puede haber situaciones en las que se puede alimentar exceso de secuestrante (en el caso de secuestrantes de oxígeno pasivadores) 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 la alimentación de secuestrante de oxígeno.

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

El secuestrante de oxígeno se alimenta a la sección de almacenamiento de desaireador por medio de una cánula dosificadora, o a la salida del desaireador. Cuando se añade de forma deliberada oxígeno al agua desaireada, se añade como agua saturada con oxígeno y el punto de dosificación es la salida del desaireador.

El reductor (en este caso el secuestrante de oxígeno) se alimenta basado en un punto de consigna ORP. Normalmente se establece un punto de consigna y también se determina un intervalo de control, para control de ENCENDIDO/APAGADO. Por definición, en este esquema de control la bomba está ENCENDIDA o APAGADA.

El esquema de control se maneja como sigue. Si el ORP es demasiado alto, la bomba se encenderá para aumentar el flujo de secuestrante y reducir el ORP. El ORP se reducirá hasta el punto de consigna. Cuando se alcance el punto de consigna se apagará la bomba. Si se asume que el punto de consigna es -400 mV y el intervalo de control es 50 mV, entonces la bomba se apagará cuando el ORP disminuya hasta -400 mV. En el ejemplo anterior la bomba solo se encenderá si la lectura de ORP supera los -350 mV (-400 mV + 50 mV = punto de consigna + intervalo de

control).

Como ejemplo se usa sulfito como el secuestrante/reductor añadido. Se alimenta una solución de sulfito en el banco de ensayos de precaldera con una bomba LMI con una capacidad de bombeo establecida de 47 ml/min. El agua del banco de ensayos normalizado es agua desionizada que tiene pH ajustado en un pH de 9,2 al añadir el producto cáustico.

En este caso se añade sulfito de sodio, secuestrante de oxígeno y oxígeno disuelto a la salida del desaireador. El valor de oxígeno disuelto inicial sería 140 ppb, sin adición de secuestrante. La bomba de sulfito se enciende y apaga para intentar mantener el ORP dentro de las bandas de control mostradas en la **FIG. 7**.

Como se puede observar existen mayores variaciones de ORP alrededor de las bandas de control, relacionadas con el progreso de oxígeno seguido de secuestrante de oxígeno disuelto por sulfito. Los tiempos de retardo del sistema y la respuesta de la sonda de ORP conducen a las oscilaciones anteriores en el ORP.

Si el evento de adición 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 OD y “lo neutraliza” químicamente. En este caso, se añade el máximo de oxígeno que pasaría por la sonda ORP, seguido por una posterior disminución en el máximo de ORP cuando se alimenta más reductor y esto alcanza la sonda ORP.

Puede haber un punto de muestra en el que se le da al secuestrante suficiente oportunidad para reaccionar con el oxígeno disuelto. La implicación es que se cargue el secuestrante que se cargue, necesita ser capaz de reducir el ORP al punto de consigna. 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 los cuales cinéticamente el secuestrante es incapaz de reducir el valor de 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 finalmente la cantidad deseada de OD corriente abajo.

La adición de oxígeno en el desaireador será similar a la pérdida de OD después del desaireador, excepto que variarán los tiempos de residencia para reacciones de secuestrante. También variarán los tiempos de alimentación de secuestrante.

Cuando existe un gran antecedente de OD el control ORP funcionará en la parte empinada de la curva de titulación de ORP frente a OD. Se esperan grandes fluctuaciones de ORP para cambios pequeños de OD, especialmente si el tiempo de retardo es largo con respecto al tiempo de avance de OD.

Es importante conocer cómo cambian todas las demás 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.

Las variaciones ORP en la alimentación de ENCENDIDO/APAGADO están relacionadas con múltiples cosas. Estas incluyen:

1. El punto de consigna.

2. El intervalo de control.

3. El tiempo entre variaciones ORP cíclicas variará con el tiempo de residencia. Si los productos químicos permanecen en el sistema mucho tiempo, entonces las variaciones cíclicas serán más largas. Las variaciones de agua de alimentación en línea conducirán a tiempos de ciclo de ENCENDIDO/APAGADO más cortos.

4. Las variaciones en ORP cambiarán en el lado superior mediante el avance de OD y los valores de OD alcanzados antes que el secuestrante entre en acción y tiene un efecto secuestrante en el OD. Las variaciones en la parte inferior cambiarán con la concentración del secuestrante en el sistema después que se ha secuestrado las existencias de OD, o el OD se ha reducido y existe exceso de reductor. Las concentraciones relativas de oxidante y reductor son aquí un problema, así como también la potencia del reductor específico como un secuestrante.

La cantidad de paso de OD que se producirá dependerá del valor absoluto del OD sin el secuestrante presente y el tiempo en el que el sistema reacciona con OD y las concentraciones de secuestrante presentes. Este es un equilibrio cinético y termodinámico que se logra, dentro de las variaciones del sistema.

En la secuencia de ensayo anterior debe señalarse que el control se intenta en un escenario del peor caso. Existe un valor inicial de OD, constante, completo, que no es el esperado en el campo, si hay un desaireador en funcionamiento presente.

Se debe tener cuidado al considerar los limitadores de bomba y alarmas, de tal manera que no se alimente a un sistema particular mucho secuestrante.

Una aplicación en la que el control de ENCENDIDO/APAGADO debe funcionar muy bien es aquella en la que existe una bomba que proporciona secuestrante inicial y otro cabezal de bomba que proporciona exceso de secuestrante

necesario para mantener los valores de ORP bajos en condiciones “alteradas”. Dicha condición alterada debe tener momentáneamente volúmenes relativamente grandes de agua de desaireador que “vienen” del desaireador. Esto puede conducir a altos valores de oxígeno disuelto durante cortos periodos de tiempo, en algunos sistemas. En estos casos el cabezal de bomba de control de ENCENDIDO/APAGADO se usa como una bomba de compensación para la adición de secuestrante.

Ejemplo 5

Control PID de la alimentación de secuestrante de oxígeno.

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

La primera etapa es enviar la señal de sonda ORP a una alta impedancia de entrada a un convertidor de baja impedancia de entrada. Esta señal se envía a continuación al controlador Yokogawa y se usa el controlador para accionar una bomba LMI a un punto de consigna.

La salida de 4-20mA desde el controlador ORP LMI se usa como entrada al controlador PID Yokogawa. A continuación, se envía una señal de salida de 4-20 mA del controlador PID a la bomba LMI.

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 generador de señal para una bomba de alimentación.

Los parámetros PID se desarrollan preferiblemente usando ajuste de circuito abierto. Son de importancia los tiempos de retardo y la máxima velocidad de cambio de la señal ORP durante operación normal. A continuación se proporciona el procedimiento para calcular los parámetros P, I y D.

Inicialmente se deja que la señal ORP aumente sin ningún secuestrante que se va a alimentar. En este experimento, el valor ORP es dirigido por una condición inicial OD 140ppb. Una vez se ha estabilizado el ORP se alimenta el secuestrante en el sistema a velocidad de 100% en la bomba de alimentación de secuestrante. Esto corresponderá a la máxima velocidad de alimentación de secuestrante posible en la aplicación.

Como se muestra en la **FIG. 8**, existe un tiempo de retardo “L” que resulta desde que se ajusta el tiempo de bomba de secuestrante a una velocidad de 100%, hasta cuando se observa la reducción inicial en el valor ORP. La distancia “LR” se puede construir como se muestra en la **FIG. 8**. La máxima velocidad 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%.

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). De modo que D = 1/41. En el control PID, aumentar P, reducir D, y aumentar I, hace la respuesta menos sensible.

Ejemplo 6

Control PID de la alimentación de sulfito al desaireador.

En este ensayo se alimenta sulfito al desaireador por medio de una cánula de desaireador. Los parámetros PID se calculan como P = 833; I =1612; d = 403 usando el método de ajuste de circuito abierto. El punto de control ORP se fija a -400 mV. El valor OD inicial es 140ppb obtenido al bombear agua saturada con oxígeno después del desaireador. Los resultados de fijar el controlador PID con los parámetros PID anteriores y ejecutar bajo alimentación controlada totalmente por PID de secuestrante se muestran en la **FIG. 9**.

Como puede observarse el controlador obtiene el ORP al punto de consigna y lo mantiene allí. El tiempo que el controlador tarda en llevar el sistema al punto de consigna es una función de muchas cosas y una de las variables de control será la concentración de producto secuestrante. En este caso el producto secuestrante está muy diluido. Apréciese también que no existe excepción en este caso. Este es un excelente control de estado estacionario. Variar los parámetros PID apropiadamente puede aumentar el tiempo de respuesta basado en las variables de sistema.

Ejemplo 7

Control PID de la alimentación de sulfito en la salida del desaireador.

La alimentación controlada por PID de sulfito en la salida del desaireador se lleva a cabo usando nuevos parámetros de ajuste de circuito abierto. Se añade la solución de sulfito de sodio diluida en el banco de ensayos para reducir el valor inicial OD de 140 ppb alimentado en la salida del desaireador. La **FIG. 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 consigna es excelente bajo estas condiciones de demanda. En este caso el oxígeno disuelto se reduce en una hora. Existe un

ciclo de exceso de ORP. En este caso la salida de bomba promedio es 9,6% durante la fase de estado estacionario anterior. Esto iguala el consumo de 100 % de la adición de sulfito.

Ejemplo 8

Efecto del cambio de la concentración de oxígeno disuelto en el sistema mientras se alimenta sulfito al desaireador.

En este ejemplo se describe el cambio de la concentración de oxígeno disuelto en el sistema mientras se alimenta sulfito al desaireador bajo el control PID. La **FIG. 11** muestra 3 condiciones probadas. Las tres regiones se marcan como “Alimentación de OD”; “APAGADO de OD”; y “APAGADO de OD APAGADO de Sulfito”. En la primera región existe alimentación de OD (140ppb inicial). La alimentación de OD complementaria se apaga luego en la segunda región y finalmente en la tercera región se apaga la alimentación se secuestrante y el banco de ensayos se saca del control PID. En este caso el parámetro P (en el algoritmo PID) se reduce del calculado por método de ajuste de circuito abierto. Esto aumenta el movimiento hacia el punto de consigna, pero crea una región de exceso, seguido de una de defecto. Esto es típico de sistemas controlados por PID.

Como se puede apreciar, en un ciclo después de preparar un cambio, se consigue el control ORP a -400 mV. Con este parámetro P reducido en la secuencia de control PID, existe una región de exceso y una de defecto. La adición de la bomba de sulfito está a una velocidad de aproximadamente 24% cuando se bombea OD en el sistema y está en una velocidad promedio de 2,3% cuando no existe OD adicional añadido al banco de ensayos. En ambos casos, se consigue el control ORP a -400 mV. El control ORP está dentro de 10 mV del punto de consigna, que es control excepcional.

En la tercera región el ORP aumenta por encima de -400mV cuando el sistema se saca del control PID, se detiene la alimentación de sulfito y se alcanzan valores iniciales de oxígeno disuelto de desaireador.

Se observa el mismo control ORP excelente para ensayos en las que se añade alimentación de secuestrante de carbohidrazida y ácido eritórbico, y se espera que funcione para todas las químicas que afectan de forma similar el ORP.

Ejemplo 9

Control PID de alimentación de carbohidrazida.

Cuando se añaden agua burbujeado con oxígeno y sosa cáustica en el banco de ensayos de precaldera, bajo las condiciones actuales, los valores de ORP son del orden de +100 mV a +200 mV frente a EPBRE (T) para un ambiente OD de 140 ppb. Alimentar grandes excesos de carbohidrazida con

Ejemplo 10

Selección del punto de consigna ORP.

El punto de consigna usado en cualquier esquema de control ORP se determina empíricamente basándose en variables del sistema que incluyen la química del agua y filosofía de control de la planta. Las decisiones en la filosofía de control deben depender de la metalurgia de las aleaciones industriales, si se usa tratamiento de agua oxigenada, y dinámica específica de la planta. Los constituyentes químicos van a incluir reductor usado, temperatura, pH, oxígeno disuelto, etc.

La respuesta de un sistema a oxígeno añadido o secuestrantes de oxígeno y medidos por ORP es dependiente de múltiples factores que incluyen, pero no se limitan al punto de dosificación de secuestrante de oxígeno, punto de monitorización ORP, tiempos de retardo del sistema, secuestrante de oxígeno usado, sonda ORP usada y el controlador usado que incluye sus parámetros asociados y algoritmos de ajuste.

La determinación del punto de consigna ORP cuando se alimentan sulfito de sodio y sosa cáustica a un sistema de agua desionizada se describe en este ejemplo. La medición de ORP se produce a 204°C (400°F). En cualquier sistema industrial el objetivo principal es minimizar la corrosión de las aleaciones industriales (acero al carbono en este caso) del agua de alimentación de caldera. Normalmente habrá preocupación sobre el ataque de picaduras localizadas de oxígeno disuelto. Las velocidades generales de corrosión (desperdicio de material uniforme) también deben ser bajas. En el esquema siguiente, se usan ensayos de polarización cíclicas (con compensación para resistencia de solución) para determinar los potenciales de picadura y se usan ensayos de impedancia ac para ejecutar ensayos de velocidad de corrosión general.

Se tiene en cuenta diversa información que se muestra en la **FIG. 13**. Primero el eje más a la izquierda está en un intervalo de valores de ORP (en mV) medido a 204°C, frente al EPBRE. Los valores se muestran desde +300 mV hasta -600 mV. También se muestra sobre el eje la ubicación aproximada del valor ORP si existe 140ppb de oxígeno disuelto en el agua. El intervalo ORP se da a continuación si se envía agua a través de un buen desaireador que eliminaría mecánicamente la mayor parte del oxígeno disuelto, dejando normalmente <10 ppb de oxígeno disuelto en el agua.

El siguiente intervalo de valores de ORP muestra que una sonda ORP a temperatura ambiente solo exhibe 90 mV de intervalo mientras que la sonda ORP a la temperatura muestra el movimiento 600 mV en los ensayos realizadas.

La siguiente sección de la gráfica muestra el "sulfito residual (equivalencia de secuestrante de OD ppb)", con valores que varían de 0 a 2500. Esta gráfica muestra cómo el ORP, en agua bien desaireada, variará cuando se aumente la cantidad de sulfito. En este caso el pH del agua es 9,2 (logrado con adición de sosa cáustica). Así, por ejemplo, se mediría un ORP de -500 mV si se añade suficiente sulfito para proporcionar un exceso de concentración de sulfito capaz de secuestrar otras 60 ppb adicionales de OD. Como se puede observar cuando aumenta la cantidad de exceso de reductor, entonces disminuye el valor ORP. Esto es de esperar.

La parte final de la figura proporciona un mapa de corrosión para el rendimiento de corrosión de acero al carbono en este ambiente de sulfito y sosa cáustica. El ECP (potenciales electroquímicos que se corroen libremente) para acero al carbono se muestra para los valores equivalentes de ORP. Se encuentra que si los potenciales de corrosión están por encima de -672 mV (frente al EPBRE) entonces el acero al carbono se picará y el ataque de picaduras se empeora para altos potenciales. Es decir, las picaduras que se formarán se propagarán autocatalíticamente. Como tal se ha trazado una "Línea de Confianza" arbitraria para picaduras aproximadamente 100 mV por debajo de la línea de -672 mV. Esto implica que el sistema deberá operar por debajo de esta línea de tal manera que no haya oportunidad de que se produzcan picaduras. La parte final del rompecabezas es la zona mostrada como "Baja Corrosión General". 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 micrómetros por año.

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

El potencial de corrosión del propio acero al carbono no se puede usar para controlar la adición de secuestrante cuando los valores ECP responden muy lentamente para el control de alimentación de secuestrante en sistemas dinámicos. También existen problemas con inconvenientes de polarización de electrodos.

Se puede desarrollar cualquier control basado en ORP usando el método y aparato descritos en la presente invención. Esto incluye hardware y software. Las primeras unidades deberían ser tan sencillas como solo herramientas de monitorización de ORP, seguidas de herramientas de control ORP, seguidas de ORP integrado, pH, herramientas de temperatura para alimentación controlada basada en ORP completamente automatizada de reductores. Las herramientas finales son dispositivos inteligentes que detectarían una alteración ORP y podrían atribuir la alteración a un problema de control de pH y no a un cambio de equilibrio de oxidante/reductor. Dicho sistema no puede ajustar la bomba de alimentación de secuestrante. Dicho sistema podría ser suficientemente inteligente para ajustar la bomba de dosificación de secuestrante conociendo que la reacción de secuestrante a oxígeno se ve afectada por pH. El punto de control ORP de esta forma podría variar para optimizar el secuestrante. En un sistema más complicado también podrían tenerse en cuenta la implicaciones de corrosión implícitas para ajustar el ORP a un punto de consigna que proporcionaría una respuesta de baja corrosión. La información de corrosión se puede generar localmente o inferir de datos de laboratorio.

Usando el aparato y los métodos descritos anteriormente, los autores de la presente invención han determinado que el control efectivo de la corrosión en un sistema de caldera industrial puede realizarse preferiblemente añadiendo secuestrante de oxígeno al sistema de tal manera que el ORP, cuando se mide a temperatura y presión, se mantiene en un intervalo de -0,7 V a -0,3 V a 204°C (400°F) frente al electrodo de referencia equilibrado a la presión externa de plata/cloruro de plata.

En un aspecto, el secuestrante de oxígeno se añade al agua de alimentación y de condensado de una caldera industrial.

Para un sistema de agua de alimentación y de condensado completamente de acero al carbono que tiene un pH de 8 a 10 en el que se emplea sulfito de sodio como secuestrante de oxígeno, el control efectivo de la corrosión se consigue preferiblemente manteniendo el ORP en un intervalo de -0,65 V a -0,5 V a 204°C (400°F) frente al electrodo de referencia equilibrado a la presión externa de plata/cloruro de plata (solución de relleno KCl 0,1N).

Para un sistema de agua de alimentación y de condensado completamente de acero al carbono que tiene un pH de 8 a 10 en el que se emplea carbohidrazida como el secuestrante de oxígeno, el control efectivo de corrosión se consigue preferiblemente manteniendo el ORP en un intervalo de -0,6 V a -0,45 V a 204°C (400°F) frente al electrodo de referencia equilibrado a la presión externa de plata/cloruro de plata (solución de relleno KCl 0,1N).

Para un sistema de agua de alimentación y de condensado completamente de acero al carbono que tiene un pH de 8 a 10 en el que se emplea ácido eritórbico como el secuestrante de oxígeno, el control efectivo de corrosión se consigue preferiblemente manteniendo el intervalo de ORP de -0,6 V a -0,35 V a 204°C (400°F) frente al electrodo de referencia equilibrado a la presión externa de plata/cloruro de plata (solución de relleno KCl 0,1N).

Para un sistema de agua de alimentación y de condensado de metalurgia mixta que contiene cobre y que tiene un pH de 8 a 10, se añade preferiblemente secuestrante de oxígeno para mantener el intervalo de ORP de -0,65 V a

-0,5 V a 204°C (400°F) frente al electrodo de referencia equilibrado a la presión externa de plata/cloruro de plata (solución de relleno KCl 0,1N). Ajustar el pH a 8,8 a 9,2 reducirá las velocidades de corrosión del cobre.

En un sistema de caldera industrial completamente ferroso que cumple los requerimientos de química de tratamiento de agua oxigenada, el control efectivo de la corrosión se lleva a cabo preferiblemente añadiendo oxígeno al sistema de tal manera que el ORP se mantiene en un intervalo de 0 V a 0,3 V a 204°C (400°F) frente al electrodo de referencia equilibrado a la presión externa de plata/cloruro de plata (solución de relleno KCl 0,1N).

Los secuestrantes de oxígeno se suministran típicamente a sistemas de agua caliente en forma líquida. Los secuestrantes se añaden al sistema de agua caliente después de que se ha producido cierta desaireación mecánica, aunque algunas veces se añade sulfito a sistemas con baja a nula desaireación. Las mejores prácticas dictan que los secuestrantes se alimenten a la sección de almacenamiento de desaireador o depósito de almacenamiento de agua caliente. Aquí el agua ya ha experimentado desaireación mecánica y el secuestrante de oxígeno químico tiene tiempo para reaccionar con el oxígeno disuelto restante antes de ser denominado como el agua de alimentación de caldera. Sin embargo, los secuestrantes también pueden añadirse a la propia línea de agua de alimentación de caldera y a regiones de condensado.

Los secuestrantes de oxígeno se pueden usar en combinación con otros productos químicos que se añaden rutinariamente a sistemas de agua caliente. Estos incluyen productos químicos para reducir las incrustaciones y evitar la corrosión de las aleaciones industriales usadas en la fabricación de calderas. Dichos productos químicos incluyen (pero no se limitan a) fosfatos, fosfonatos, quelantes, polímeros, aminas, formadores de película, antiespumantes, agentes que controlan el pH y similares. Los productos multifunción se pueden premezclar o añadir individualmente a un sistema de caldera.

Pueden realizarse cambios en la composición, operación y disposición del método de la invención descrito en el presente documento sin apartarse del concepto y ámbito de la invención tal como se define en las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un método para inhibir la corrosión de superficies metálicas de un sistema de agua caliente que comprende

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

(ii) añadir oxígeno o uno o más secuestrantes de oxígeno al sistema para llevar el potencial de oxidación-reducción del sistema al intervalo predeterminado; y

(iii) medir de forma continua o intermitente el potencial de oxidación-reducción del agua de alimentación en el sistema a la temperatura y presión de operación, donde la medición se lleva a cabo en una celda de potencial de oxidación-reducción que comprende un cuerpo de celda, dos termopares, un electrodo de referencia de plata-cloruro de plata y un electrodo de platino, donde uno de los termopares mide la temperatura de la celda y el otro termopar mide la temperatura de la unión fría del electrodo de referencia de plata-cloruro de plata; y

(iv) añadir una cantidad de oxígeno o secuestrante de oxígeno al sistema basado en el potencial de oxidación-reducción medido para mantener el potencial de oxidación-reducción del sistema medido del agua de alimentación dentro del intervalo predeterminado de potenciales de oxidación-reducción.

2. El método de la reivindicación 1, donde el sistema de agua caliente es un sistema de caldera industrial.

3. El método de la reivindicación 1, donde un secuestrante de oxígeno se añade al sistema de agua caliente.

4. El método de la reivindicación 1, donde el intervalo de potenciales de oxidación-reducción varía de -0,7 V a -0,3 V a 204,4°C) (400°F) frente al electrodo de referencia equilibrado a la presión externa de plata/cloruro de plata.

5. El método de la reivindicación 3, donde el secuestrante de oxígeno está seleccionado del grupo que consiste en hidrazina, sulfito de sodio, carbohidrazida, *N,N*-dietilhidroxilamina, hidroquinona, eritorbato, metil etil cetoxima, hidroxilamina y ácido gálico.

6. El método de la reivindicación 1, donde se añade un secuestrante de oxígeno a un sistema de agua de alimentación y condensado de caldera industrial.

7. El método de la reivindicación 6, donde el sistema agua de alimentación y condensado es un sistema completamente de acero al carbono que tiene un pH de 8 a 10.

8. El método de la reivindicación 3, donde el secuestrante de oxígeno es sulfito de sodio y el intervalo de potenciales de oxidación-reducción varía -0,65 V a -0,5 V a 204,4°C (400°F) frente a un electrodo de referencia equilibrado a la presión externa de plata/cloruro de plata, donde dicho electrodo de referencia contiene solución de relleno de KCl 0,1 N.

9. El método de la reivindicación 3, donde el secuestrante de oxígeno es carbohidrazida y el intervalo de potenciales de oxidación-reducción varía -0,6 V a -0,45 V a 204,4°C (400°F) frente a un electrodo de referencia equilibrado a la presión externa de plata/cloruro de plata, donde dicho electrodo de referencia contiene solución de relleno de KCl 0,1 N.

10. El método de la reivindicación 3, donde el secuestrante de oxígeno es ácido eritórbico y el intervalo de potenciales de oxidación-reducción varía -0,6 V a -0,35 V a 204,4°C (400°F) frente a un electrodo de referencia equilibrado a la presión externa de plata/cloruro de plata, donde dicho electrodo de referencia contiene solución de relleno de KCl 0,1 N.

11. El método de la reivindicación 6, donde el sistema de agua de alimentación y condensado es un sistema de metalurgia mixto que contiene cobre y que tiene un pH de 8 a 10.

12. El método de la reivindicación 11, donde el intervalo de potenciales de oxidación-reducción varía -0,65 V a -0,5 V a 204,4°C (400°F) frente a un electrodo de referencia equilibrado a la presión externa de plata/cloruro de plata a un pH de 9,2 a 9,5, donde dicho electrodo de referencia contiene solución de relleno de KCl 0,1 N.

13. El método de la reivindicación 2, donde el sistema de caldera industrial es un sistema completamente ferroso que tiene un pH de 9,2 a 9,5.

14. El método de la reivindicación 12, donde se añade oxígeno al sistema.

15. El método de la reivindicación 11, donde el intervalo de potenciales de oxidación-reducción varía 0 V a -0,3 V a 204,4°C (400°F) frente a un electrodo de referencia equilibrado a la presión externa de plata/cloruro de plata, donde dicho electrodo de referencia contiene solución de relleno de KCl 0,1 N y donde se añade oxígeno al sistema.

FIGURA 1

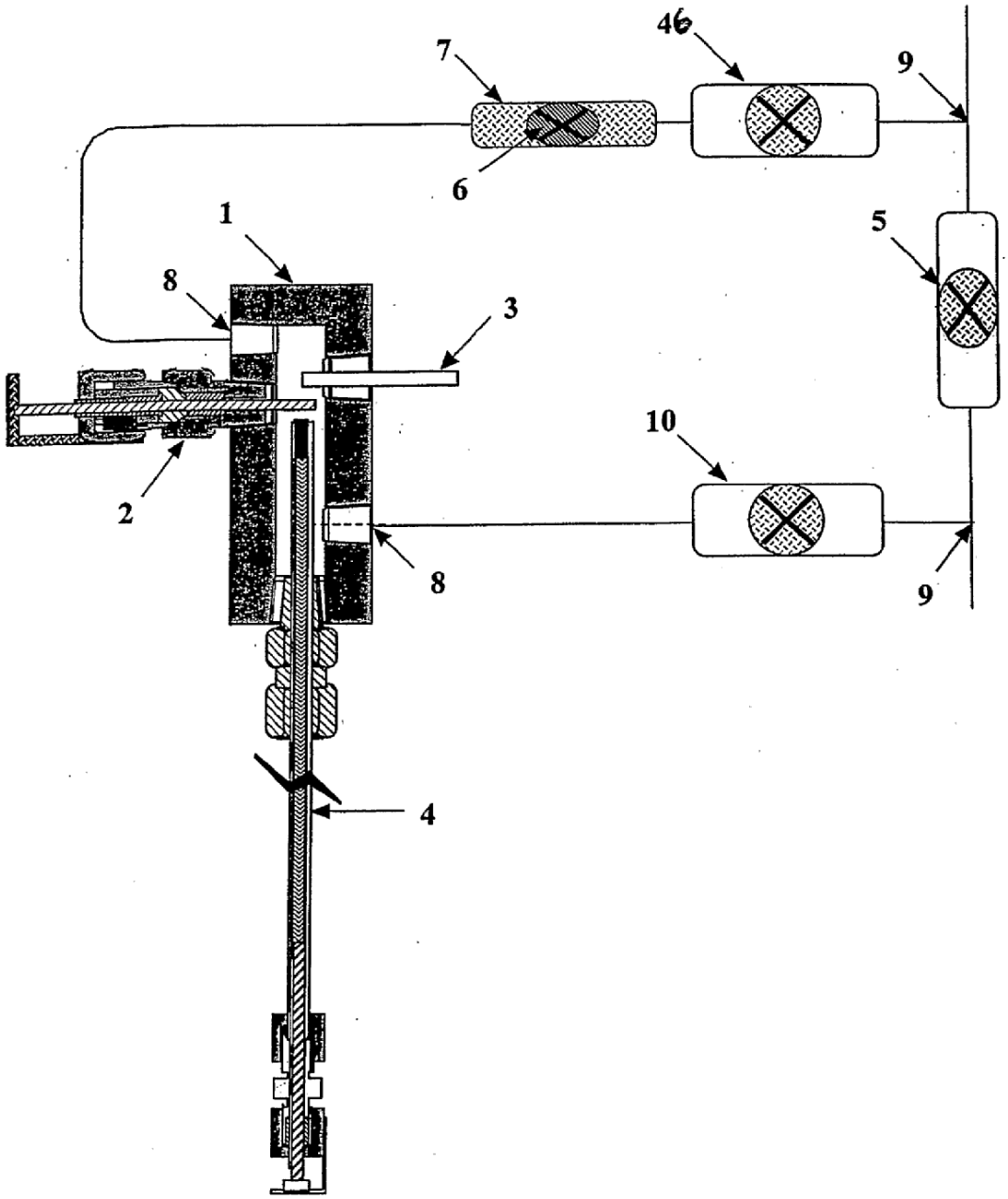


FIGURA 2

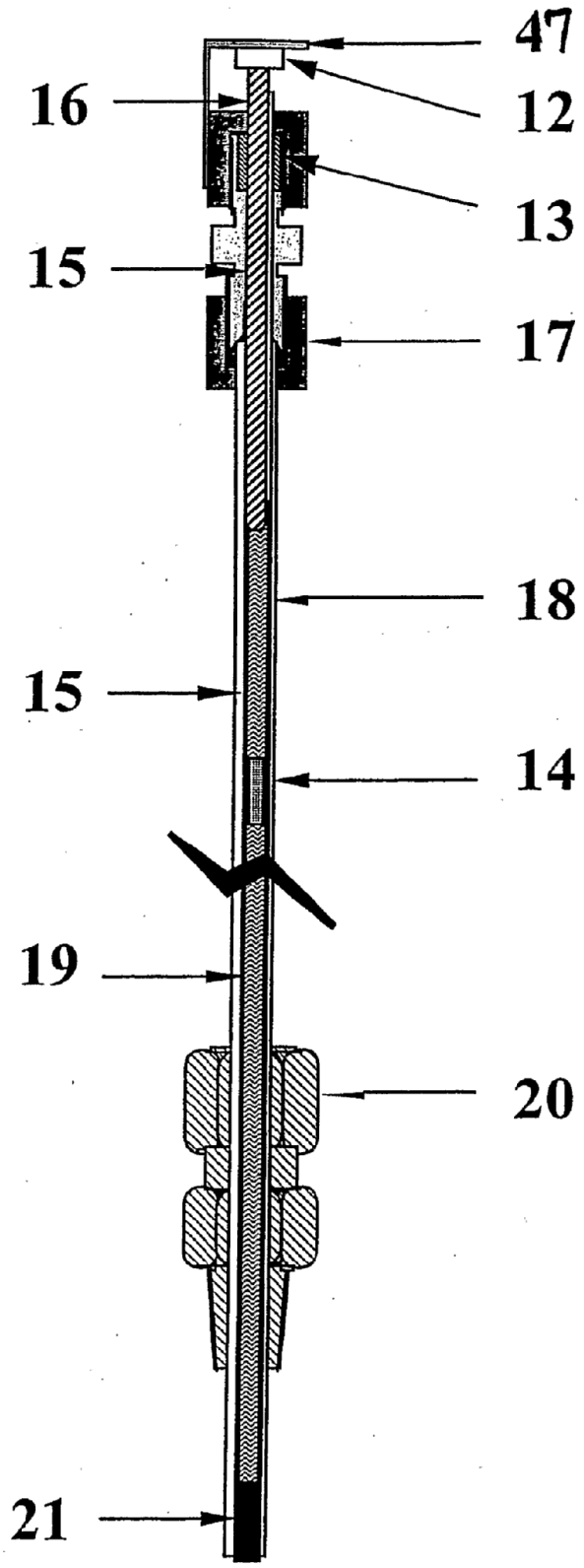


FIGURA 3

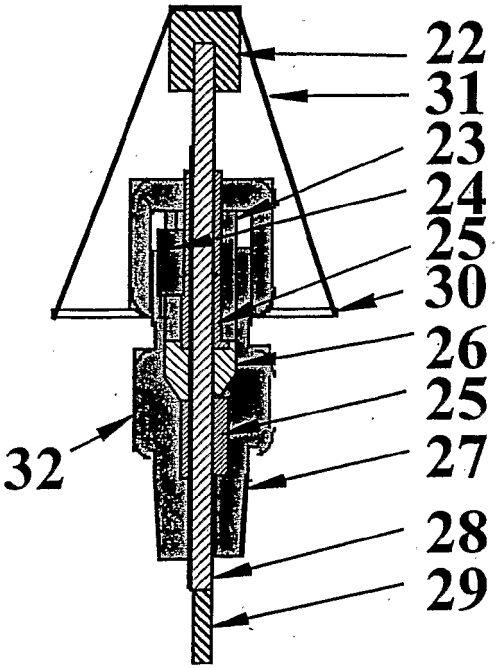


FIGURA 4

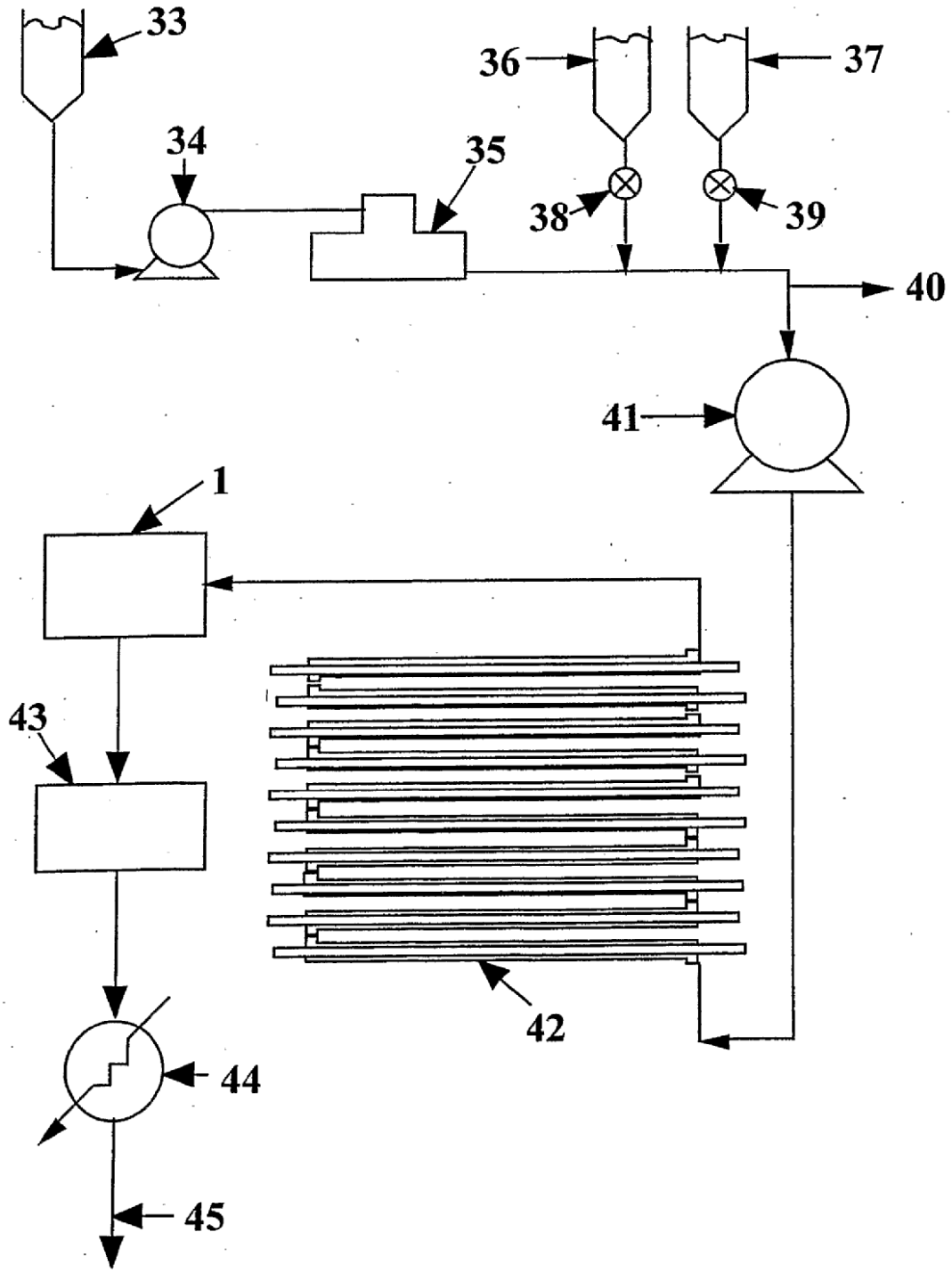


FIGURA 5

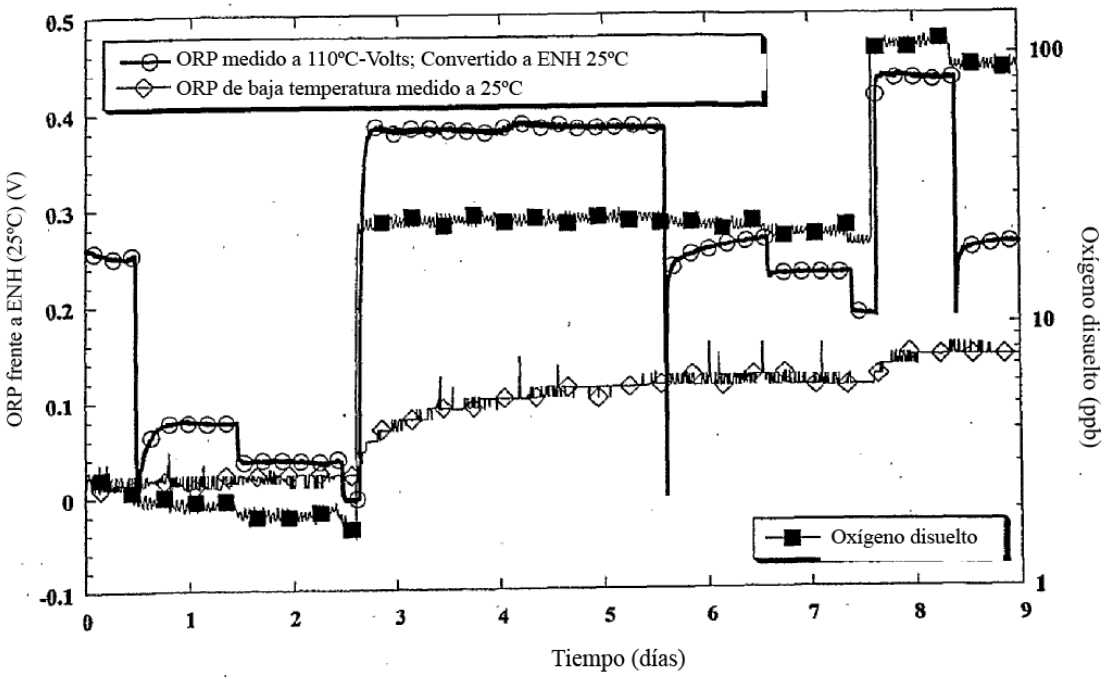


FIGURA 6

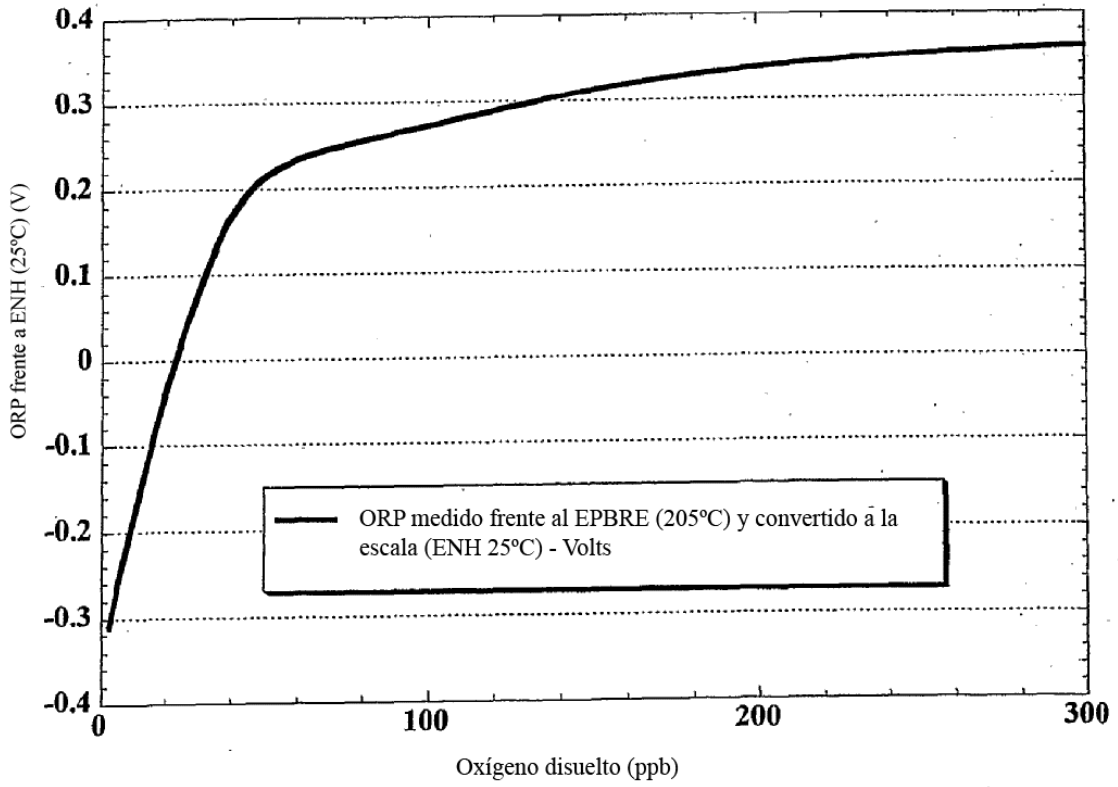


FIGURA 7

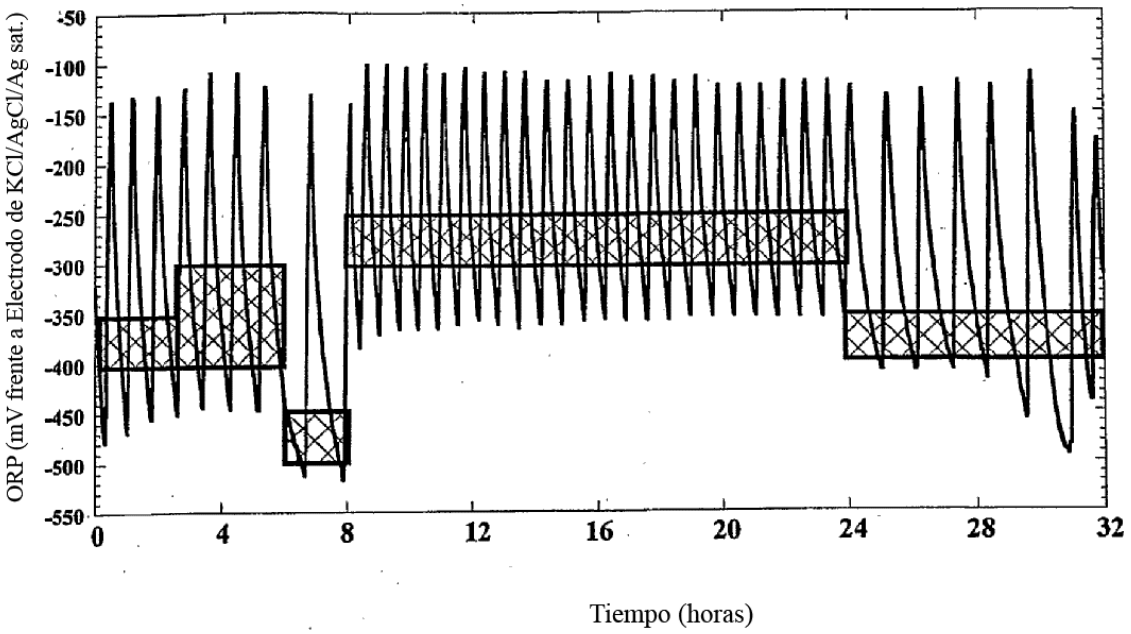


FIGURA 8

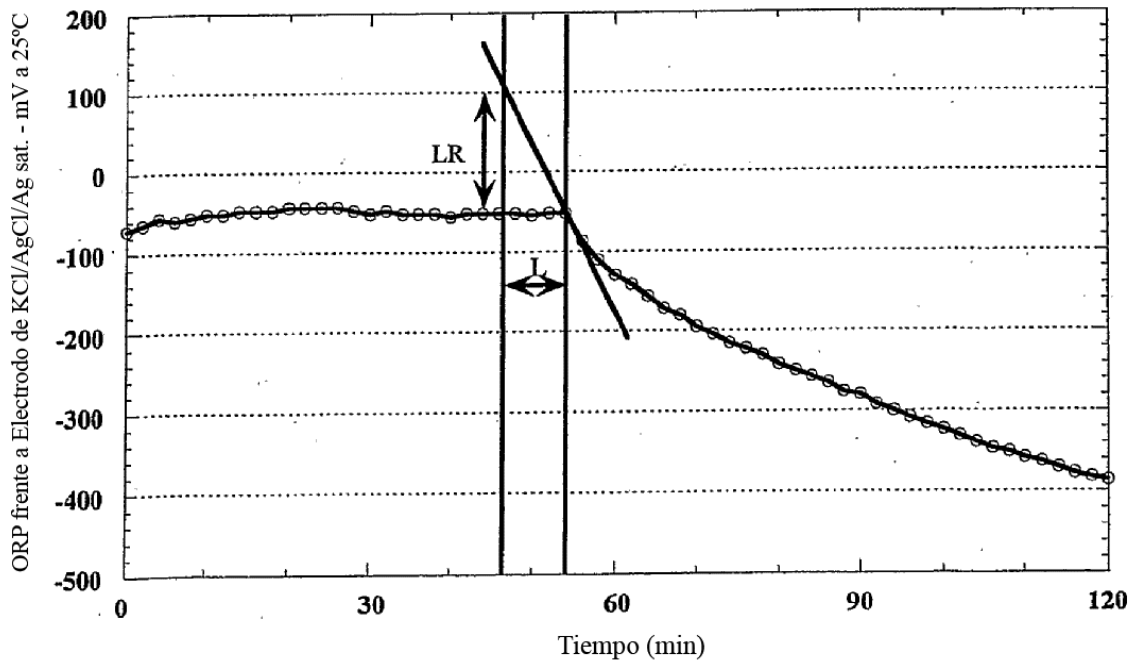


FIGURA 9

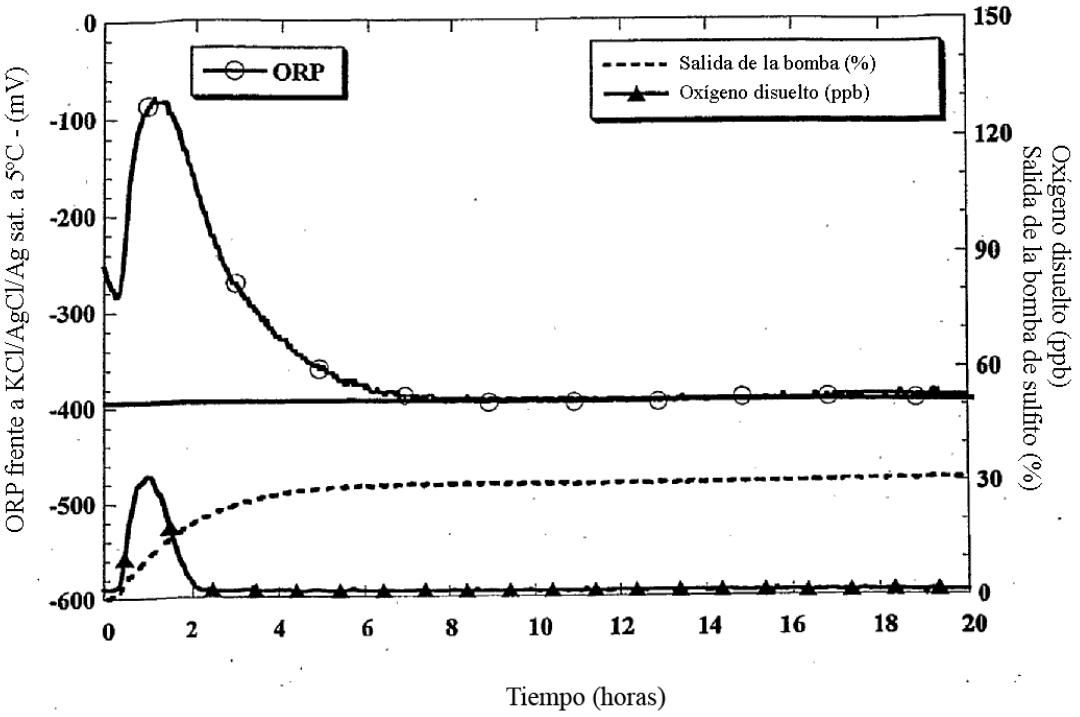


FIGURA 10

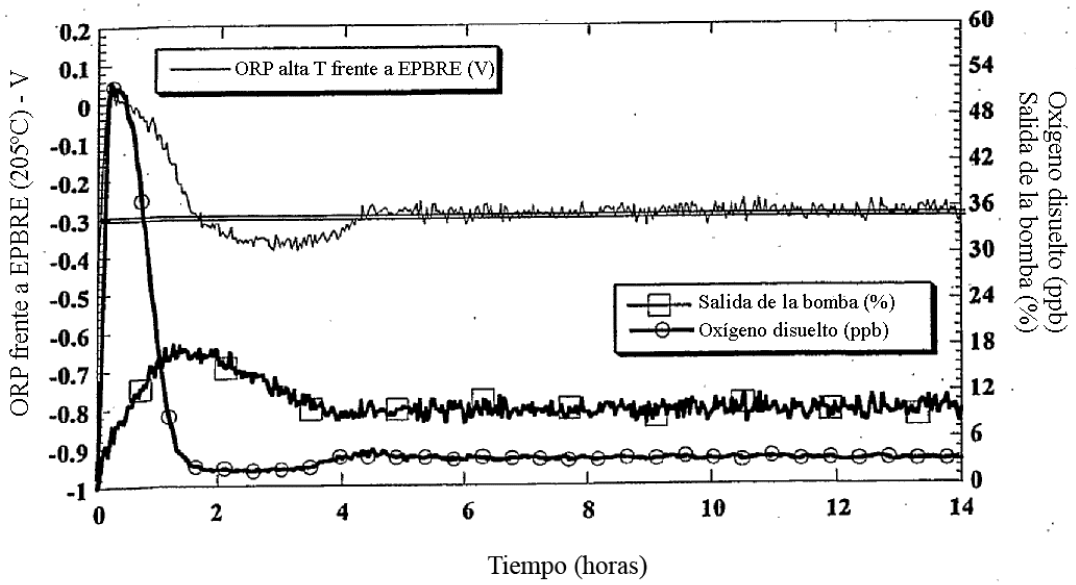


FIGURA 11

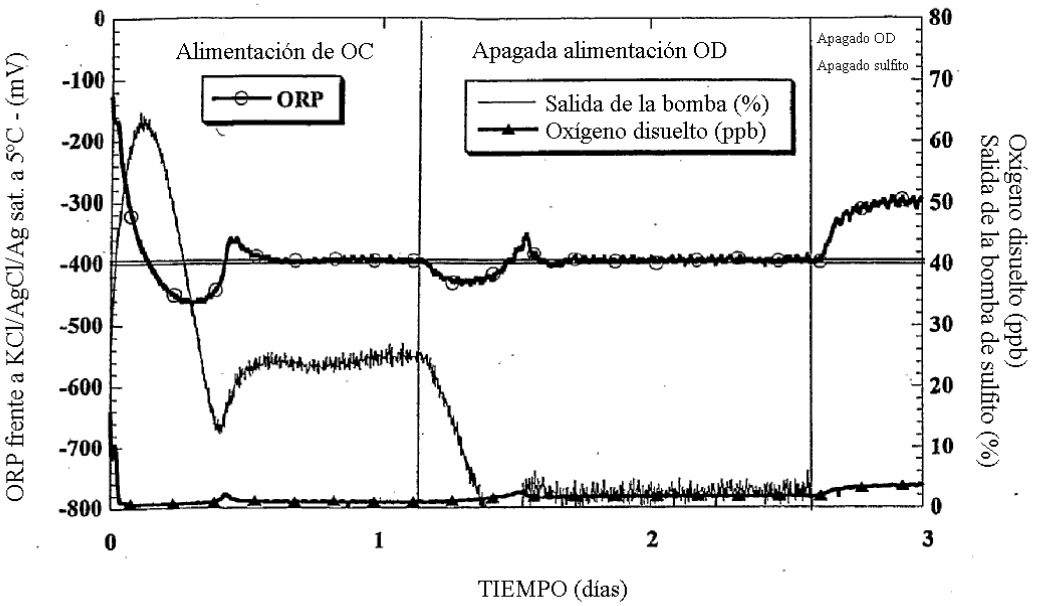


FIGURA 12

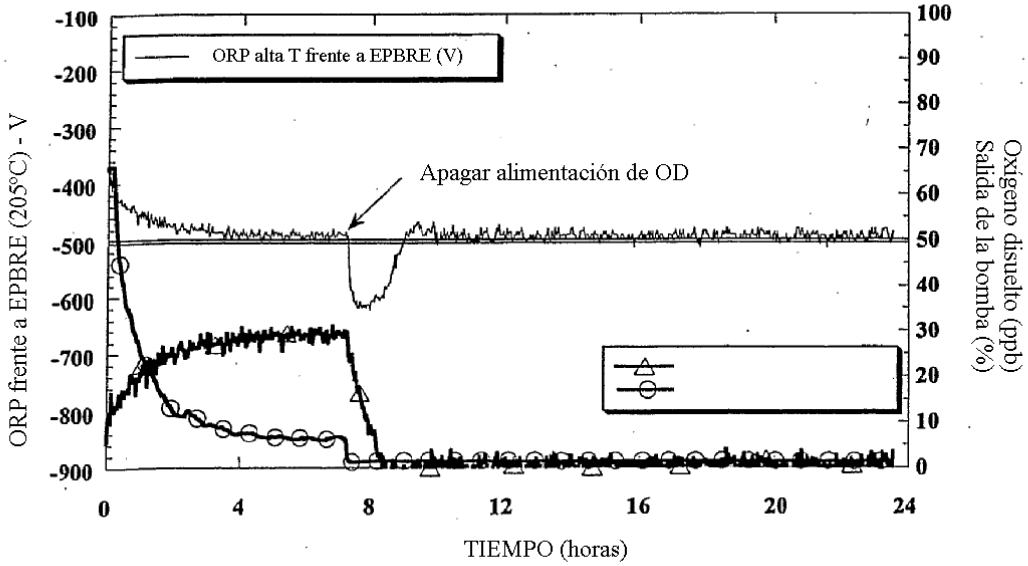
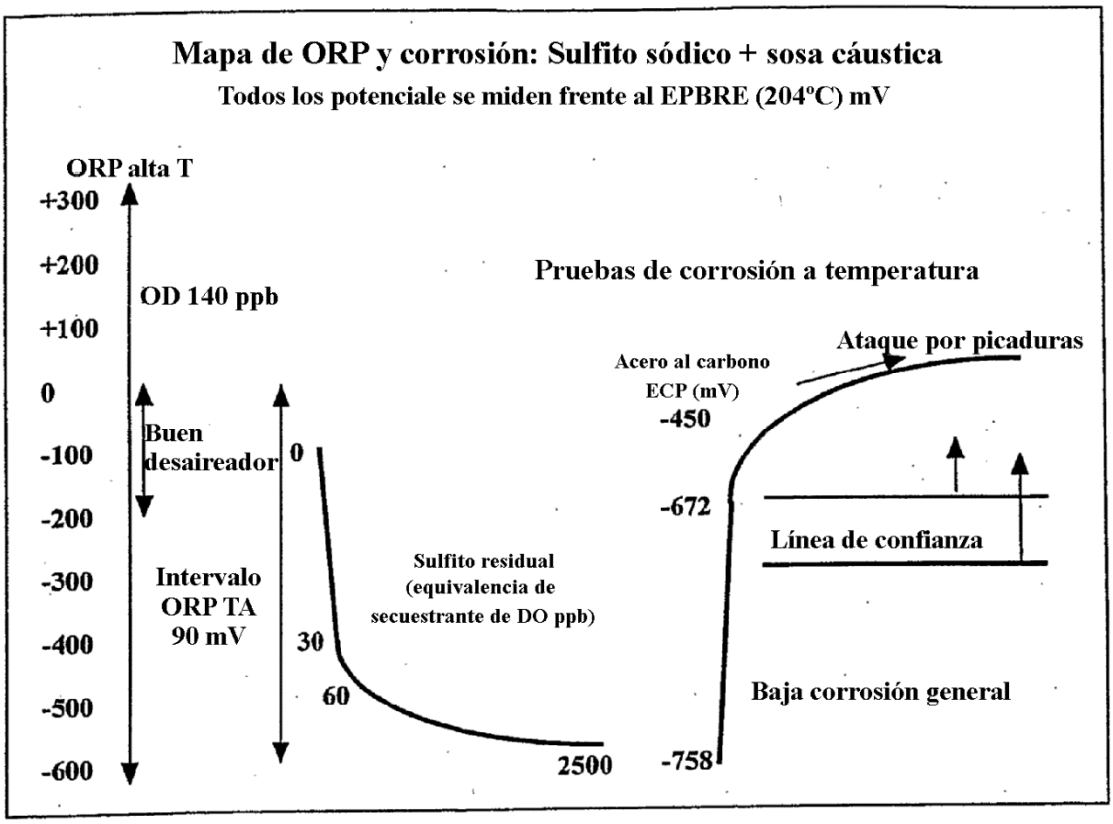


FIGURA 13


Mapa de ORP y corrosión: Sulfito sódico + sosa cáustica
Todos los potenciale se miden frente al EPBRE (204ºC) mV
ORP alta T
+300
+200
+100
0
-100
-200
-300
-400
-500
-600
OD 140 ppb
Buen desaireador
Intervalo ORP TA 90 mV
0
30
60
2500
Sulfito residual (equivalencia de secuestrante de DO ppb)
Pruebas de corrosión a temperatura
Acero al carbono ECP (mV)
-450
-672
-758
Ataque por picaduras
Línea de confianza
Baja corrosión general