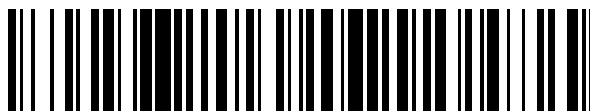


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 673 126**

51 Int. Cl.:

F24H 9/20 (2006.01)

F22B 35/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.02.2014 PCT/US2014/014920**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.08.2014 WO14130247**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.02.2014 E 14754093 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.04.2018 EP 2959235**

54 Título: **Sistemas y métodos para monitorizar y controlar en sistemas de agua caliente**

30 Prioridad:

21.02.2013 US 201313773353

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

19.06.2018

73 Titular/es:

**NALCO COMPANY (100.0%)
1601 West Diehl Road
Naperville, IL 60563, US**

72 Inventor/es:

**FOX, JEFFREY V.;
TOTURA, GEORGE T.;
HICKS, PETER;
GRATTAN, DAVID A. y
GODFREY, MARTIN**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 673 126 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

Sistemas y métodos para monitorizar y controlar en sistemas de agua caliente

Campo técnico

5 Esta invención se refiere generalmente a sistemas y métodos para monitorizar y controlar la corrosión en sistemas de agua caliente. Más específicamente, la invención se refiere a medir el potencial de oxidación-reducción en tiempo real a una temperatura y presión de funcionamiento en una o más zonas protectoras de funcionamiento y usar esas mediciones para controlar la alimentación de especies químicas activas. La invención tiene relevancia particular para monitorizar y controlar localmente y/o globalmente la corrosión en sistemas de agua caliente simples o complejos

Antecedentes

10 Los sistemas de agua caliente están compuestos generalmente por metalurgia completamente ferrosa o metalurgia mixta, como sistemas de cobre o aleaciones de cobre, níquel o aleaciones basadas en níquel y acero inoxidable se pueden mezclar también con componentes de acero dulce. Existen muchas clases/componentes generales de sistemas de agua caliente, como calderas, calentadores de agua caliente, intercambiadores de calor, generadores de vapor de agua, motores de combustión de sistemas eléctricos de energía nuclear y sistemas de refrigeración
15 dieses, sistemas evaporadores, sistemas de desalación térmica, operaciones de fabricación de papel, procedimientos de fermentación y similares, y dispositivos auxiliares anejo. Son sistemas de funcionamiento dinámico que experimentan una multitud de acontecimientos de tensión REDOX (es decir, cualquier acontecimiento electroquímico en el sistema de agua caliente relacionado con cambios en el potencial oxidante o reductor). Estos acontecimientos incluyen generalmente cualquier procedimiento que implique el espacio o régimen del potencial de oxidación-reducción ("ORP") en el sistema.

20 Estos acontecimientos resultan de una multitud de factores que incluyen pérdidas de diversos componentes, contaminación del aire en pérdidas, bombas con mal funcionamiento, cierres herméticos, conductos de vacío y medidores. Además, el uso aumentado de agua enriquecida en oxígeno, como agua de relleno de calderas, condensados de vapor de agua recirculados y/o aguas de superficie o subterráneas, mal funcionamiento de
25 purgadores, oscilaciones de cargas en vapor de agua y turbinas y problemas con bombas de alimentación de productos químicos, provocan una reducción o aumento imprevistos en los caudales de tratamiento de productos químicos. Los acontecimientos de tensión REDOX descontrolados pueden provocar problemas de corrosión graves, como corrosión localizada, corrosión por tensión, fatiga por corrosión y/o problemas de corrosión acelerada d eflujo en sistemas de agua caliente. Por su naturaleza, estos problemas tienen a ser electroquímicos y, por tanto, están
30 asociados a las propiedades oxidantes-reductoras del entorno y la interacción de los materiales estructurales. Además, los problemas de corrosión pueden ser exacerbados si un pH del agua caliente se aparta de un intervalo de control diana.

Aunque se han puesto en práctica hoy algunos métodos convencionales para identificar acontecimientos de tensión redox en sistemas de agua caliente, debido al carácter dinámico de los sistemas de agua la mayoría de los
35 acontecimientos de tensión redox son impredecibles. Por ejemplo, las temperaturas del agua de calderas pueden variar en el intervalo de aproximadamente 240°C a aproximadamente 6 MPa hasta aproximadamente 310°C a aproximadamente 10 MPa; a estas temperaturas elevadas, se pueden producir rápidamente reacciones químicas. Los métodos convencionales tienen inconvenientes inherentes (véase más adelante) en estas condiciones y, por lo tanto, no se ponen en práctica extensivamente. Como consecuencia, la mayoría de los acontecimientos de tensión redox quedan sin detectar y, por tanto, sin corregir. Los acontecimientos de tensión redox sin corregir pueden conducir a problemas de corrosión graves en estos sistemas, que tienen un impacto negativo sobre la esperanza de vida de la instalación, fiabilidad, capacidad de producción, seguridad, regulaciones medioambientales, inversión de capital y costes de funcionamiento de la planta.

40 La identificación de los acontecimientos de tensión redox y la verificación del pH del agua caliente incluyen actualmente tanto instrumentos en línea como métodos de ensayo de análisis químico en húmedo con tomas de muestras. En ambas propuestas, la muestra tiene que experimentar primero un acondicionamiento de muestras, como un enfriamiento, antes de la medición. Ejemplos de instrumentos en línea incluyen medidores de oxígeno disuelto, instrumentos de conductividad catiónica, instrumentos ORP a temperatura ambiente, instrumentos de pH, analizadores de sodio, analizadores de I a dureza, medidores de conductividad específica, analizadores de sílice,
50 medidores de partículas y turbidez, analizadores de reductores y similares. La verificación general de la corrosión, como un análisis de cupones y electroquímico, se realiza normalmente después de enfriar una muestra a temperaturas elevadas. Los métodos de toma de muestras incluyen analizar el oxígeno disuelto, pH, dureza, conductividad de sílice, hierro total y soluble, cobre y sílice, exceso de reductores y similares.

55 Algunos inconvenientes de estos métodos incluyen los siguientes. El análisis con toma de muestras proporciona un punto único en la medición del tiempo y, consecuentemente, no es un método de verificación continua viable para acontecimientos de tensión redox o el pH de agua caliente. También tiene a menudo límites de detección a nivel inadecuadamente bajo. Además, puede ser necesario corregir una lectura del pH a partir de un análisis de toma de muestras en una corriente de muestra enfriada, para tener en cuenta la variación de la temperatura.

Los medidores en línea no proporcionan una medición directa de la tensión redox y, por tanto, no pueden indicar si se está produciendo un acontecimiento de tensión redox en cualquier momento particular. Los medidores de la corrosión detectan la corrosión general, pero no son capaces de medir cambios en las velocidades de corrosión local provocados por acontecimientos de tensión redox. Los analizadores de reductores en línea miden la cantidad de reductor, pero no la tensión redox neta si un sistema está experimentando una temperatura y presión del sistema. Esa tensión redox se puede producir en la presencia aparente de un reductor y, por tanto, es otro inconveniente de esta técnica.

El oxígeno disuelto ("DO") mide inconvenientes similares. La medición de la cantidad de DO (un oxidante) pero no necesariamente la tensión redox neta que un sistema está experimentando no es un indicador exacto de la tensión de corrosión. La muestra debe ser enfriada también antes de la medición del DO, aumentando así el tiempo de espera en detectar cuando comenzó el acontecimiento de tensión redox. Además, el potencial para el consumo de oxígeno en la línea de muestras podría provocar lecturas inexactas. La tensión redox se puede producir también en ausencia aparente de DO y una cantidad pequeña o nula de DO en la muestra podría ser potencialmente un falso negativo. Además, todos los instrumentos anteriormente descritos son relativamente costosos de adquirir, y requieren una calibración y mantenimiento frecuentes.

Los cupones de corrosión proporcionan un resultado de promedio en el tiempo de la corrosión general de un sistema. Nuevamente, esta técnica no ofrece una indicación o control en tiempo real de los acontecimientos de tensión redox. Las herramientas de corrosión electroquímica en línea son inadecuadas para determinaciones de la corrosión localizada y no pueden ser usadas en entornos de baja conductividad.

El ORP a temperatura ambiente es una medición directa del ORP de una muestra tomada del sistema. Un inconveniente de esta técnica es que no consigue indicar lo que está sucediendo a la temperatura y presión del sistema. Los acontecimientos de tensión redox que se producen a temperatura y presión de funcionamiento a menudo no pueden ser observados a temperatura ambiente, ya que las características cinéticas y termodinámicas del procedimiento varían con la temperatura. Además, los dispositivos que miden el ORP a temperatura ambiente son más lentos y más propensos a resultar polarizados. La fiabilidad de estos dispositivos es deficiente y frecuentemente necesitan calibración y mantenimiento.

Por tanto, existe una necesidad continuada de desarrollar métodos para monitorizar y controlar exactamente el ORP en tiempo real y el pH en sistemas de agua caliente a temperatura y presión de funcionamiento.

Sumario

Esta descripción proporciona consecuentemente sistemas y métodos para monitorizar y controlar el ORP y pH de un sistema de agua caliente en tiempo real a temperatura y presión de funcionamiento. Una multitud de procedimientos que se producen en un sistema de agua caliente contribuyen al ORP, que a su vez actúa como un indicador de tensión redox para el sistema de agua caliente. En contraste con las mediciones convencionales de la temperatura ambiente, las mediciones de ORP tomadas en tiempo real a la temperatura y presión de funcionamiento de un sistema son capaces de indicar primariamente y secundariamente los acontecimientos de tensión redox en el sistema al pH del agua caliente, todo en tiempo real. Esta verificación del ORP en tiempo real puede ser usada para medir, identificar y valorar las necesidades de tensión redox en el sistema y el pH del agua caliente y, por lo tanto, pueden actuar como un indicador directo o indirecto del procedimiento de corrosión.

En un aspecto, la invención proporciona un sistema para monitorizar y controlar la corrosión en una caldera. El sistema incluye una sonda del potencial de oxidación-reducción y una unidad controladora. La sonda del potencial de oxidación-reducción es capaz de medir un potencial de reducción de un agua de caldera sustancialmente en tiempo real. La unidad controladora está funcionalmente acoplada a la sonda del potencial de oxidación-reducción y activa al menos un producto químico de tratamiento del agua en respuesta al potencial de reducción medido, con el fin de mantener un pH en un intervalo predeterminado.

En otro aspecto, la invención proporciona un método para monitorizar y controlar la corrosión en un sistema de agua caliente. El método incluye medir un potencial de reducción de un agua caliente sustancialmente en tiempo real usando una sonda del potencial de oxidación-reducción, y activando al menos un producto químico de tratamiento del agua en respuesta al potencial de reducción medido con el fin de mantener un pH dentro de un intervalo predeterminado.

Es una ventaja de la invención proporcionar un método para inhibir la corrosión en un sistema de agua caliente basado en la medición de un ORP en tiempo real a la temperatura y presión de funcionamiento en el sistema de agua caliente y hacer reaccionar el ORP medido alimentando una o más especies químicas activas al sistema de agua caliente para mantener un ajuste del ORP y/o el pH del agua caliente.

Otra ventaja de la invención es proporcionar un dispositivo de control de la corrosión de un sistema de agua caliente que incluye un receptor, un transformador, un transmisor y un dispositivo de alimentación, que funcionan al unísono para controlar un ORP en tiempo real y/o el pH en una o más zonas protectoras funcionales en el sistema de agua caliente.

Una ventaja adicional de la invención es aumentar la eficacia de un sistema de agua caliente haciendo posible un mantenimiento y control mejorados de los parámetros del sistema.

Todavía, otra ventaja de la invención es disminuir los costes de funcionamiento para una diversidad de sistemas y componentes de agua caliente evitando exactamente la corrosión.

- 5 Lo que antecede ha indicado de forma bastante amplia las características y ventajas técnicas de la presente invención con el fin de que la descripción detallada de la invención que sigue pueda ser comprendida mejor. Se describirán características y ventajas adicionales de la invención en lo que sigue, que forma el objeto de las reivindicaciones de la invención.

Breve descripción de los dibujos

- 10 La FIG. 1 es una ilustración esquemática de un sistema 6 de medición y verificación del ORP según una realización de la invención, que ilustra un dispositivo 10 de medición del potencial de oxidación-reducción y una unidad controladora 8.

La FIG. 2 es una vista lateral del dispositivo 10 de medición del ORP de la FIG. 1, mostrado con la celda 25 de flujo transversal, unión en T 50 de unión y conjunto 75 de electrodo de referencia equilibrado a la presión externa.

- 15 La FIG. 3 es un diagrama esquemático de una realización de la celda 25 de flujo transversal de la FIG. 2, que tiene puertos 25a, 25b, 25c y 25d, un sensor 26, ajustador 78 de presiones elevadas y acoplador 28.

La FIG. 4 es un diagrama esquemático de una realización de la unión en T50 de la FIG. 2.

La FIG. 5 ilustra una realización del sensor 26 de la FIG. 3.

- 20 La FIG. 6 expone una realización preferida de un detector 300 de la temperatura por resistencia del dispositivo 10 de medición del ORP de la FIG. 2.

La FIG. 7 es una vista posterior del dispositivo 10 de medición del ORP de la FIG. 2.

- 25 La FIG. 8 expone una realización del conjunto 75 de electrodo de referencia equilibrado a la presión externa de la FIG. 2, que incluye un tubo externo 76, ajustador 78 de presiones elevadas, conector 80 a presiones elevadas, tubo interno 82, electrodo 84 de referencia, frita porosa 86, inserción 88, alojamiento 90 de ajuste múltiple, unión reductora 92, conector 94 de la BNC, contratuerca 96, perno 98 y tornillo pasador 102.

La FIG. 9 muestra una realización del alojamiento 90 del ajuste múltiple de la FIG. 8.

La FIG. 10 es un gráfico que representa el ORP medido a diversos pH usando el dispositivo 10 de medición del ORP de la Fig 2.

- 30 La FIG. 11 es un gráfico que representa una zona de control del pH del sistema de medición y verificación del ORP de la FIG. 1.

La FIG. 12 expone diversas "zonas de control del ORP", en las que el conector del ORP del dispositivo 10 de medición del ORP de la FIG. 2 puede ser diferente para sistemas a diversas temperaturas.

- 35 La FIG. 13 ilustra múltiples especies activas redox en diversas ubicaciones para controlar el @T ORP (marca registrada de la empresa Nalco Company) en una ubicación única del sistema de medición y verificación del ORP de la FIG. 1.

Descripción detallada

- 40 Se describen en la presente memoria descriptiva sistemas y métodos para monitorizar y controlar el ORP en tiempo real y el pH en sistemas de agua caliente a temperatura y presión de funcionamiento. Los sistemas y métodos pueden ser ventajosos para prevenir la corrosión de los sistemas y componentes de agua caliente. El sistema incluye una sonda de potencial de oxidación-reducción y una unidad controladora. La sonda de potencial de oxidación-reducción es capaz de medir un potencial de reducción del agua caliente sustancialmente en tiempo real. La unidad controladora está funcionalmente acoplada a la sonda de potencial de oxidación-reducción y activa al menos un producto químico de tratamiento del agua en respuesta al potencial de reducción medido con el fin de mantener un pH dentro de un intervalo predeterminado.

- 45 I) Definiciones

Cualesquiera intervalos proporcionados en términos absolutos o en términos aproximados está previsto que abarquen ambos, y cualesquiera definiciones usadas en la presente memoria descriptiva está previsto que sean clarificadoras y no limitantes. A pesar de que los intervalos y parámetros numéricos que ajustan el alcance amplio de la invención son aproximaciones, los valores numéricos expuestos en los ejemplos específicos se expresan de

forma tan precisa como es posible. Sin embargo, cualquier valor numérico contiene inherentemente errores que resultan necesariamente de la desviación típica encontrada en sus respectivas mediciones de ensayo. Además, todos los intervalos expuestos en la presente memoria descriptiva debe entenderse que abarcan cualquiera y la totalidad de los subintervalos (incluidos todos los valores fraccionarios y completos) incluidos en los mismos.

- 5 Salvo que se establezca expresamente lo contrario, el uso de un término “un” está destinado a incluir “al menos uno” o “uno o más”. Por ejemplo, “un dispositivo” está previsto que incluya “al menos un dispositivo” o “uno o más dispositivos”.

10 Como se usa en la presente memoria descriptiva, “sistema de agua caliente”, “sistema” y términos similares se refieren a cualquier sistema en el que el agua caliente está en contacto con superficies metálicas, incluido, por ejemplo, un sistema de extracción de petróleo. “Agua caliente” significa agua que tiene una temperatura de aproximadamente 37°C hasta aproximadamente 370°C. El sistema puede funcionar a presión atmosférica o por debajo, o a una presión hasta aproximadamente 275,8 bares (4.000 psi).

15 “ORP”, “@T ORP”, “at-T ORP” y “ORP en tiempo real” se refieren al potencial de oxidación-reducción para un sistema de agua industrial a la temperatura y presión de funcionamiento. En ciertos casos de la presente invención, ORP se indica como ORP a temperatura ambiente.

20 “Dispositivo de medición del ORP” y “sonda de ORP” se refieren a cualquier dispositivo capaz de medir y transmitir una señal de ORP en tiempo real. Aunque puede ser usado cualquier dispositivo adecuado, un dispositivo preferido se divulga en la solicitud de patente de EE.UU. n° de serie 11/668.048, titulada “Dispositivo para medir y monitorizar el potencial de oxidación-reducción a temperaturas y presiones elevadas”, publicada con el n° de publicación de EE.UU. n° 2008/0179179 el 31 de julio de 2008, y la solicitud de patente de EE.UU. n° de serie 12/114.288, titulada “dispositivo de medición y verificación del potencial de oxidación-reducción a temperaturas y presiones elevadas para sistemas de agua caliente”, publicada como publicación de EE.UU. n° 2008/0202553 el 28 de agosto de 2008. Normalmente, la sonda de ORP incluye un detector de la temperatura, un electrodo de metal noble y un electrodo de referencia.

25 “Especies químicas activas” se refiere a oxidantes, reductores, inhibidores de la corrosión, corrosivos y otras especies que tienen un efecto o una influencia sobre el ORP en un sistema de agua caliente. Estas especies se describen más en detalle con posterioridad.

“Tensión redox” se refiere a cualquier acontecimiento electroquímico en un sistema de agua caliente relacionado con los cambios en el potencial oxidante o reductor, ya sea directa o indirectamente.

30 “Sistema controlador”, “controlador” y términos similares se refieren a un operador manual o dispositivo electrónico que tiene componentes como un transformador, dispositivo de memoria, medio de almacenamiento digital, tubo de rayos catódicos, pantalla de cristal líquido, pantalla de plasma, pantalla táctil u otro verificador y/o otros componentes. En ciertos casos, el controlador puede ser tratable para una integración con uno o más circuitos integrados de aplicación específica, programas, instrucciones ejecutables en ordenador o algoritmos, uno o más dispositivos inalámbricos, dispositivos inalámbricos y/o uno o más dispositivos mecánicos. Algunas o la totalidad de las funciones del sistema controlador pueden estar en una ubicación central, como un servidor de red, para una comunicación sobre una red de área local, red de zona ancha, red inalámbrica, conexión a internet, conexión de microondas, conexión de infrarrojos y similares. Además, pueden estar incluidos otros componentes como un acondicionador de señales o verificador del sistema para facilitar los algoritmos de tratamiento de señales.

35 “Especies que alternan el pH” y términos similares se refieren a cualquier agente que altere la actividad y concentración de iones de hidrógeno en solución. Estos agentes pueden ser un ácido o base fuerte como HCl o NaOH o pueden ser ácidos y bases como ácido acético o amonio. Ejemplos de especies que alteran el pH pueden ser fosfatos (CaPO_4 , MgPO_4). Otros ejemplos no limitativos representativos de especies que alteran el pH incluyen amoniaco y aminas, como ciclohexilamina, morfina, dietilaminoetano (DEAE), metoxipropilamina, monoetanolamina, similares y sus combinaciones, hidróxidos de metales como sodio, litio, potasio, magnesio y calcio, ácidos como sulfúrico, clorhídrico, fosfórico, nítrico, bórico, acético, oxálico, erotórbico, ascórbico, tartrónico, gálico y materiales que contienen fosfatos como fosfato de mono-, di- y tri-sodio.

40 “Productos químicos que alteran redox” y expresiones similares se refieren a cualquier elemento o compuesto en una reacción de reducción-oxidación (redox) que dona un electrón a otra especie. Otros ejemplos no limitativos y representativos de productos químicos que alteran redox incluyen hidrazina, sulfito, carbohidrazida, N,N-dietilhidroxilamina, hidroquinona, eritorbato, metil-etil-cetoxima, hidroxilamina, ácido tartrónico, etoxiquina, metiltetrazona, tetrametilfenilendiamina, semi-carbazidas, detilaminoetanal, 2-cetogluconato, N-isopropilhidroxilamina, ácido ascórbico, ácido gálico e hidroxiacetona, flúor, oxígeno, cloro, hidrocloreto, bromo, yodo, ozono, peróxido de hidrógeno, hidrógeno, nitrito, nitrato, cromato, permanganato, hidruros metálicos (NaH , CaH_2 y LiAlH_4 , por ejemplos) y sulfuros (como sulfuro de hidrógeno).

II) Medición del ORP y sistema de verificación

La presente invención se dirige a un sistema para monitorizar y controlar el ORP en tiempo real y el pH en sistemas

de agua caliente a una temperatura y presión de funcionamiento. Haciendo referencia a la FIG. 1, el sistema de agua caliente incluye generalmente una o más bombas de agua de alimentación ("FW") y un productor de vapor de agua (por ejemplo, una caldera). El productor de vapor de agua recibe el agua de alimentación y genera vapor de agua para un uso posterior en diversos procedimientos y descarga agua caliente a través de un conducto de purga.

5 La medición del ORP y el sistema 6 de verificación (denominado en lo sucesivo el "sistema de ORP") están colocados en el conducto de purga o en una corriente de muestra lateral e incluye un dispositivo o sonda 10 de medición y verificación del ORP (denominado en lo sucesivo el "dispositivo de medición del ORP") y una unidad controladora 8. El dispositivo 10 de medición del ORP es capaz de medir un potencial de reducción del agua caliente sustancialmente en tiempo real. La unidad controladora 8 está funcionalmente acoplada al dispositivo 10 de medición del ORP y activa al menos un producto químico de tratamiento del agua en respuesta al potencial de reducción medido con el fin de mantener un pH en un intervalo predeterminado.

A) Dispositivo de medición del ORP

Haciendo referencia a las FIGS. 2 y 3, se ilustran y explican realizaciones preferidas del dispositivo 10 de medición del ORP, en las que los números indican componentes iguales. En la FIG. 2, se muestra una realización de un dispositivo 10 de medición del ORP con celda 25 de flujo transversal, sensor 26, unión en T 50 y conjunto 75 de electrodo de referencia equilibrado con la presión externa. La celda de flujo transversal ("FTC") normalmente es el "fundamento" del dispositivo 10 de medición del ORP al que están conectados otros componentes, que incluyen un detector de la temperatura, sensor y conjunto de electrodo de referencia equilibrado con la presión externa ("EPBRE"). Sin embargo, en realizaciones alternativas, otros componentes pueden estar separados de la FTC y, por tanto, no directamente conectados a la FTC. En esta realización, el acoplador 28 conecta la FTC con la unión en T y el ajustador 78 conecta la FTC con el EPBRE.

Los tornillos pasadores preferidos incluyen ajustadores NPT de 0,635 o 0,9525 cm (1/4 o 3/8 de pulgada) para el acoplador 28 y el ajustador 78. Estos conectores pueden ser de cualquier tamaño y los ejemplos de la presente memoria descriptiva no está previsto que sean limitativos. Por ejemplo, puede ser usado un adaptador hembra de 0,9525 cm (3/8 de pulgada) para el acoplador 28, como la parte nº SS-6-TA-7-4, y se puede usar una reducción de la parte de unión nº SS-400-R-6BT para el ajustador 78 (ambas disponibles en Swagelok® en Solon, Ohio). En esta realización, el EPBRE se ilustra "colgando" por debajo y verticalmente con respecto a la FTC. Esta configuración vertical es una realización y se debe apreciar que el EPBRE puede estar colocado en cualquier ángulo relativo a la FTC según realizaciones alternativas. Preferiblemente, el dispositivo del ORP está instalado de forma que el EPBRE apunta directamente hacia abajo y hacia la tierra. Esta posición descendente mantiene la base del EPBRE a temperatura ambiente y asegura contra la formación de burbujas en la solución del electrolito (explicada con posterioridad). Si la base del EPBRE no está a temperatura ambiente, normalmente se hacen correcciones para ajustar los potenciales térmicos con el electrodo. La temperatura de la base del EPBRE puede ser determinada usando cualquier dispositivo sensor de temperatura adecuado.

La FIG. 3 ilustra una realización preferida de la FTC 25. Aunque este esquema ilustra una realización que tiene cuatro puertos, 25a a 25d, está previsto que la FTC pueda tener puertos adicionales tales como para unir o añadir otros componentes o para acomodar flujos entrantes y/o salientes adicionales. Parte o la totalidad de los puertos pueden estar interna o externamente conectados o separados. Un ejemplo de una FTC de cuatro puertos preferida es un ajustador de tubos de 0,9525 cm (3/8 de pulgada), Piezanº SS-600-4 transversal de unión (disponible en la entidad Swagelok® en Solon, Ohio). En una realización preferida, la FTC está construida de la cruz de acero inoxidable de 0,9525 cm (3/8 de pulgada) e incluye una configuración transversalmente perforada que tiene 4 puertos conectados. Está contemplado que el tamaño de los puertos y otras dimensiones de la FTC puedan ser escogidos para acomodar cualquier caudal posible, determinado para cada aplicación. Los caudales preferidos y típicos incluyen desde aproximadamente 50 ml/min hasta aproximadamente 1.000 ml/min. Los caudales más preferidos son de aproximadamente 100 ml/min a aproximadamente 500 ml/min.

Como se muestra en la FIG. 3, el puerto 25b de flujo entrante acomoda un flujo entrante de agua desde el sistema de agua caliente y el puerto 25a dirige nuevamente el agua al sistema o a la corriente residual. En realizaciones alternativas, se pueden usar válvulas u otros dispositivos de control de flujo para controlar el flujo entrante y el flujo saliente en la FTC. Una realización de este sistema de control de flujo se ilustra y explica en la FIG. 9 a continuación. Debe apreciarse que el inventor puede incluir más de un puerto de flujo entrante y/o flujo saliente, que pueden estar configurados para funcionar al unísono, independientemente controlables, o configurados y puestos en funcionamiento de cualquier forma adecuada. El puerto 25 c en esta realización incluye un ajustador 78 a presión elevada que conecta la FTC al EPBRE.

En una realización, el sensor 26 está asociado a la FTC y sobresale cerca del centro de la FTC. En una realización, el sensor incluye una sonda de ORP. En otra realización, el sensor incluye un detector de la temperatura. En una realización adicional, el detector incluye una sonda del ORP así como el detector de la temperatura. En una realización, el detector de la temperatura es un sensor de resistencia dependiente de la temperatura, descrito más en detalle con posterioridad. Cuando el flujo entrante de agua entra en contacto con la sonda de ORP, por ejemplo, se produce una señal de ORP entre la sonda de ORP y el electrodo de referencia que es transmitida al sistema de control. La sonda de ORP está colocada normalmente en relación a la frita porosa 86, como se explica más en detalle con posterioridad. Los materiales preferidos para la frita porosa incluye materiales cerámicos o

electrocerámicos, como circonia, materiales polímeros, similares, o cualquier otro material poroso adecuado. Es preferido que la frita porosa esté inerte respecto a los procedimientos del sistema de agua caliente y la medición de la señal de ORP.

5 En la FIG. 4, se muestra una realización de la unión en T 50 de unión que incluye el acoplador 28, la conexión eléctrica 54 del detector de la temperatura, los casquillos 56a y 56b, la conexión 58 de la sonda de ORP, el soporte 60 en L y los conectores 62a y 62b de la BNC. El acoplador 28 conecta la FTC en el puerto 25d a la unión en T. Un conector preferido para el acoplador 28 es la Pieza nº SS-6-TA-7-4 (disponible de Swagelok® en Solon, Ohio). En una realización preferida, la unión en T está montada o unida al soporte en L u otro dispositivo estabilizador o unión. En realizaciones alternativas, la unión en T puede tener otros ajustadores adecuadamente dimensionados, que
10 pueden ser de configuración estándar, métrica, pequeña, grande o cualquiera adecuada. Un extremo de la unión en T está conectado a la celda de flujo transversal según una realización. Están conectados a los otros dos extremos de la unión en T la conexión eléctrica del detector de la temperatura y la conexión de la sonda de ORP. Aunque se puede usar cualquier unión adecuada, una unión en T preferida es la Pieza nº SS-200-3-4-TMT (disponible de Swagelok® en Solon, Ohio).

15 La FIG. 5 expone una realización de sensor 26 que tiene detector 26a de la temperatura (en la "punta" del sensor), retracción 26 por calor aislante, banda 26c de metal noble, alambre 26d, retracción 26e por calor de anclaje y tubo 26f. En esta realización, el tubo 26f es un tubo de acero inoxidable cerrado en el extremo que tiene un diámetro externo de aproximadamente 0,3175 cm (1/8 de pulgada) y que se extiende desde aproximadamente el centro de la celda de flujo transversal hacia la unión en T. Debe apreciarse que el tubo puede ser de cualquier diámetro
20 adecuado, determinado para cada aplicación. El tubo funciona para proporcionar soporte para la banda 26c de metal noble ("banda") y puede incluir cualquier material resistente a la corrosión, como acero inoxidable de cualquier composición adecuada, aluminio, otros metales y plásticos y sus combinaciones. En una realización preferida, la banda funciona como un sensor del ORP pasivo. El ORP del agua de la muestra se mide en la superficie pasiva con respecto al electrodo de referencia. La banda está ubicada, en una realización, cerca del centro de la FTC (como se explicó anteriormente para la FIG. 3) y está en contacto directo con la corriente acuosa.
25

En una realización preferida, el detector de la temperatura en un sensor de la resistencia dependiente de la temperatura (como un PT100, PT200, PT1000, CU10, NI120). En una realización, el sensor de la resistencia dependiente de la temperatura está envuelto en el tubo 36f y no está directamente expuesto a la corriente acuosa. El detector de la temperatura puede incluir también un termopar estándar (como del tipo J, K, T o E) u otro dispositivo
30 de detección de la temperatura según realizaciones alternativas. En una realización, el sensor 26 incluye una sonda de ORP que tiene una banda de metal noble en un componente integrado. En una realización, el sensor incluye una pluralidad de alambres. Por ejemplo, el alambre 26d puede transmitir la señal del ORP y uno o más de otros alambres transmiten señal(es) de la temperatura.

En una realización más preferida, el detector de la temperatura incluye una pluralidad de alambres o cables eléctricos. Esta configuración supera los errores introducidos como consecuencia de la resistencia inherente de los cables eléctricos. La FIG. 6 ilustra un detector de la temperatura por resistencia con dos cables eléctricos positivos 303 y 304 y dos cables eléctricos negativos 305 y 306. El ajustador 309 corresponde al ajustador 62a de la BNC en la FIG. 4. Para determinar la temperatura en la zona alrededor de la resistencia 300, se aplica un voltaje (o corriente) a través de la resistencia, siendo usada la caída de voltaje resultante para determinar la temperatura (como es
40 conocido en la técnica para detectores de la temperatura basados en la resistencia). Cualesquiera desviaciones del voltaje conocido están relacionadas con cambios en la resistencia del resistor 300 como una función de la temperatura.

Una configuración como la de la FIG. 6, en la que el detector de la temperatura por resistencia incluye una pluralidad de cables eléctricos positivos y una pluralidad de cables eléctricos negativos permite a un usuario o controlador
45 descontar los errores de medición inherentes. Por ejemplo, la medición de la caída de voltaje entre los cables eléctricos positivos 303 y 304 y los cables eléctricos negativos 305 y 306 permite al controlador medir más exactamente la caída de voltaje a través de cualquier par de cables eléctricos positivos/negativos. La medición resultante proporciona una lectura exacta de la caída de voltaje a través del resistor 300, que a su vez proporciona una lectura más exacta de la temperatura.

50 En la realización representada en la FIG. 6, el resistor 300 corresponde al sensor de la temperatura 26a de la FIG. 5. Los cables eléctricos positivos 303 y 304 conectan con el ajustador 309 en el punto 302 y los cables eléctricos negativos 305 y 306 conectan con el ajustador 309 en el punto 307. El cable positivo 301 conecta el punto 309 con el resistor 300 y el cable negativo 308 conecta el punto 307 con el resistor 300.

Configuraciones alternativas para el detector de la temperatura pueden incluir uno, dos o más detectores de la temperatura independientemente o conjuntamente unos con otros. Por ejemplo, si se emplean dos detectores de la temperatura, un detector puede ser usado para monitorizar la temperatura cerca de la FTC mientras que el otro verifica la temperatura cerca del electrodo de referencia. Estas configuraciones permiten al usuario u operario del dispositivo de ORP evaluar y calcular los potenciales térmicos que puedan existir a lo largo de la longitud del EPBRE. Estos datos serían usados entonces para corregir y desentrañar los valores del ORP con respecto a las
60 diferencias de temperatura y potenciales.

El alambre y el cable pueden incluir cualquier metal noble como oro, plata, tántalo, platino, rodio, cobre y/o similares. Es preferido el platino. En una realización, cualquier alambre descrito en la presente memoria descriptiva puede incluir un material aislante, como plástico o un fluoroelastómero (que como se usa en la presente memoria descriptiva hace referencia generalmente a fluoroelastómeros como PTFE, TFE y FEP), envolviendo este alambre.

5 El alambre 26d está conectado a la banda y transmite una señal eléctrica a la conexión anódica 58. En una realización, otros alambres (no mostrados) transmiten una señal eléctrica a la conexión eléctrica 54 del detector de la temperatura desde una parte ("activa" de un detector de la temperatura por resistencia que se aloja en el extremo cerrado del tubo en la punta 26a. La FIG. 7 ilustra una vista en corte detallada de la relación espacial entre diversos componentes descritos según una realización preferida. En una realización, la cola del detector 26 sobresale a través de la unión en T y en el espacio en el lado opuesto de la unión en T de la FTC (como se muestra en la FIG. 7). En esta realización, la parte activa del sensor de la resistencia dependiente de la temperatura está ubicada en el tubo 26f en la punta 26a.

Una realización preferida del electrodo de referencia incluye el EPBRE 75, que actúa para envolver y aislar térmicamente el electrodo de referencia. Se ilustra en la FIG. 8 una realización del EPBRE 75 que incluye un tubo externo 76, un ajustador 78 de presión elevada, un conector 80 a presión elevada, tubo interno 82, un electrodo de referencia 84, frita porosa 86, inserción 88, alojamiento 90 de ajustes múltiples, unión reductora 92, conexión 94 de BNC, tuerca de bloqueo 96, perno 98 y sujeción 102. El tubo externo en esta realización es un tubo de acero inoxidable de 0,3175 a 1,27 cm (1/8 a 1/2 de pulgada) de diámetro interno y aloja el tubo interno. En una realización, el EPBRE incluye una o más inserciones 88, que funcionan para permitir que el tubo interno se separe para renovar, comprobar, sustituir, restaurar, etc. la disolución de electrolito, como se explica más en detalle con posterioridad.

Debe apreciarse que el tubo externo, el tubo interno y la inserción pueden estar hechos de cualquier material adecuado de cualquier tamaño adecuado, como acero inoxidable, aluminio, un fluoroelastómero, plástico, otro material polímero adecuado u otro metal adecuado. Preferiblemente, el tubo externo es de acero inoxidable (como una tubería de acero inoxidable 316 de diámetro externo de acero inoxidable (como 0,635 cm (1/4 de pulgada)) disponible en la entidad McMaster-Carr® en Elmhurst, Ill.) y el tubo interno es un fluoroelastómero que tiene un ajuste hermético con el tubo externo. En este ejemplo, el tubo externo 76 de aproximadamente 12,7 a aproximadamente 63,5 cm (de 5 a 25 pulgadas) de largo. Preferiblemente, el tubo externo es de aproximadamente 25,4 a aproximadamente 50,8 cm (de 10 a 20 pulgadas) de largo. La longitud del tubo externo actúa para aislar térmicamente el electrodo de referencia (en el EPBRE) del sistema de agua caliente mientras se mantiene aproximadamente igual la presión entre el sistema agua caliente y el electrodo de referencia. Está hecho de cualquier material de tuberías, y puede ser usado cualquier diámetro o longitud adecuados.

Una realización para el alojamiento multi-ajuste o "base" del EPBRE se ilustra en la FIG. 9, que incluye una junta hermética 100, tornillo 102 y conexión 84b del electrodo de referencia. La junta hermética incluye preferiblemente un material de casquillos múltiples no metálico. En esta realización, el material de sellado en la junta hermética comprende 3 casquillos de fluoroelastómero separados afianzados con una tuerca de 0,4763 cm (3/16 pulgadas) al alojamiento de ajustes múltiples. Un ejemplo de este "conjunto" de casquillos incluye la parte nº T-303 y T-304 (disponible en la entidad Swagelok® en Solon, Ohio). En otras realizaciones, pueden ser usados diferentes tipos de sellados y materiales de sellados para la junta hermética. Por ejemplo, el material de sellado puede incluir una junta, elastómero, silicona, corcho, ajuste ensanchado, manguito de caucho, anillo en o o cualquier material de sellado o sellado adecuado. En esta realización, los casquillos funcionan para aplicar presión sobre el electrodo de referencia 84, que está envuelto por el tubo interno. El conector 80 está unido a la unión reductora 92, por ejemplo, mediante casquillos de acero inoxidable estándar. Los casquillos ejercen presión sobre el tubo externo, manteniéndolo así en su sitio y proporcionando una barrera segura a la presión.

El electrodo de referencia es preferiblemente de aproximadamente 6,35 a aproximadamente 8,89 cm (de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 3,5 pulgadas) de largo y es cónico desde la punta 84a hasta la junta hermética 100. En una realización, el diámetro del electrodo de referencia permanece constante desde la junta hermética hasta la conexión 84b del electrodo de referencia. El extremo de la conexión del electrodo de referencia es de aproximadamente 0,3175 cm (0,125 pulgadas) de diámetro y la punta es de aproximadamente 0,0254 cm (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 en forma de varilla cónico incluye plasta con un revestimiento de cloruro de plata) se extiende desde el interior del tubo interno (es decir, la punta está en contacto con la solución de relleno del electrolito) hasta el extremo del tubo externo y entra en contacto con la conexión del electrodo de referencia. el extremo de la conexión del electrodo de referencia incluye una muesca para acomodar un alambre que conecta el electrodo de referencia al conector 94 de la BNC, que puede funcionar para transmitir la señal eléctrica desde el electrodo de referencia hasta un receptor o controlador, según una realización. El perno 98 actúa para evitar que el electrodo de referencia sea expulsado bajo la presión del sistema y normalmente está hecho de cualquier material aislante del a electricidad, como nilón, PVC u otro plástico.

En algunas realizaciones, el dispositivo 10 de medición del ORP es capaz de medir el potencial de reducción sustancialmente en tiempo real a una temperatura del agua de 100°C o más. En otras realizaciones, el dispositivo 10 de medición del ORP es capaz de medir el potencial de reducción sustancialmente en tiempo real a una temperatura del agua de al menos 110°C, al menos 120°C, al menos 130°, al menos 140°C, al menos 150°C, al menos 160°C, al

menos 170°C, al menos 180°C, al menos 190°C, al menos 200°C, al menos 210°C, al menos 220°C, al menos 230°C, al menos 240°C, al menos 250°C, al menos 260°C, al menos 270°C, al menos 280°C, al menos 290°C, al menos 300°C o al menos 310°C.

5 En algunas realizaciones, el dispositivo 10 de medición del ORP es capaz de medir el potencial de reducción sustancialmente en tiempo real a una presión del agua de 0,1 MPa o más. En otras realizaciones, el dispositivo 10 de medición del ORP es capaz de medir el potencial de reducción sustancialmente en tiempo real a una presión del agua de al menos 0.2 MPa, al menos 0.3 MPa, al menos 0.4 MPa, al menos 0.5 MPa, al menos 0.6 MPa, al menos 0.7 MPa, al menos 0.8 MPa, al menos 0.9 MPa, al menos 1 MPa, al menos 2 MPa, al menos 3 MPa, al menos 4 MPa, al menos 5 MPa, al menos 6 MPa, al menos 7 MPa, al menos 8 MPa, al menos 9 MPa, al menos 10 MPa, al menos 11 MPa, al menos 12 MPa, al menos 13 MPa, al menos 14 MPa, al menos 15 MPa, al menos 16 MPa, al menos 17 MPa, al menos 18 MPa, al menos 19 MPa, al menos 20 MPa, al menos 21 MPa, al menos 22 MPa, al menos 23 MPa, al menos 24 MPa, al menos 25 MPa, al menos 26 MPa o al menos 27 MPa.

15 En algunas realizaciones, el dispositivo 10 de medición del ORP es capaz de determinar el pH del agua caliente sustancialmente en tiempo real. Por ejemplo, cuando un cambio en el rendimiento en el sistema de reposición de agua caliente permite más o menos sodio, fosfato, hidróxido, combinaciones de especies que alteran el pH se filtran en el agua caliente, el valor del pH del agua caliente se puede desplazar hacia arriba o abajo. El dispositivo 10 de medición del ORP puede detectar sustancialmente en tiempo real estos cambios de valores de pH del agua caliente que pueden ser leves y pueden ser observados solo más tarde en un análisis de muestras tomadas. Al detectar rápidamente los cambios de pH y poner en práctica una dosificación química revisada sobre una base automatizada, se puede conseguir un control mejorado y un intervalo prolongado de vida del activo.

20 Haciendo referencia a la FIG. 10, el ORP medido por el dispositivo 10 de medición del ORP a la temperatura y presión de funcionamiento se puede correlacionar con el pH del agua (medido a temperatura ambiente en este caso). Por ejemplo, el aumento del pH a temperatura ambiente de 7 a 12 puede dar lugar a una disminución del ORP a temperatura (medido a 260°C o 500°F) en una cantidad de aproximadamente 540 mV. Por el contrario, el ORP medido a temperatura ambiente disminuye en una cantidad de aproximadamente 300 mV para el mismo cambio del pH. El cambio del ORP a temperatura ambiente (aproximadamente -300 mV en este caso) es de solo aproximadamente 56% del cambio del ORP a temperatura (aproximadamente -540 mV en este caso) para el cambio de pH de 7 a 12. Por tanto, la medición del ORP a temperatura puede proporcionar una mayor resolución, claridad y sensibilidad en comparación con la medición del ORP a temperatura ambiente. Aunque la FIG. 10 ilustra la correlación del ORP con el pH a temperatura ambiente, en otras realizaciones el ORP se puede correlacionar con el pH a temperatura ambiente.

30 Haciendo referencia también a la FIG. 1, el dispositivo 10 de medición del ORP puede estar ubicado en la corriente lateral l el conducto de escape del sistema de agua caliente. Por ejemplo, el dispositivo 10 de medición del ORP puede monitorizar el ORP antes de la bomba de FW (en el punto de muestra marcado con "1" en la FIG. 1), después de la bomba de FW y antes de la corriente de escape y de muestra (en los puntos de muestras marcados con "2" o "3" en la FIG. 1), o en la corriente de escape y de muestra (en el punto de muestras marcados con "4" en la FIG. 1). La ubicación controlada por el usuario puede permitir una protección de la corrosión local para una unidad específica y/o grupos de unidades, así como una protección global de la corrosión.

B) Unidad controladora

40 Como se explica con posterioridad, el controlador, unidad controladora o sistema controlador 8 activa al menos un producto químico de tratamiento del agua en respuesta al potencial de reducción medido con el fin de mantener un pH en un intervalo predeterminado. En una realización, el controlador o sistema controlador 8 está automatizado. En otra realización, el controlador 8 es manual o semimanual, de forma que un operario interpreta las señales y determina la química del agua de alimentación, como el oxígeno u otro oxidante, depurador de oxígeno u otro reductor, inhibidor de la corrosión, dosificación de corrosivo y/o el pH del agua caliente. En una realización, la señal del ORP medida es interpretada por el sistema controlador 8 que controla la química del FW según el método descrito. En algunas realizaciones, el sistema controlador 8 es capaz de generar una alerta/alarma cuando el potencial de reducción medido cambia en más de una cantidad predeterminada. En otras realizaciones, el sistema controlador 8 es capaz de generar una alerta/alarma cuando el potencial de reducción medido cambia más de una cantidad predeterminada en una cantidad predeterminada de tiempo. Como se describió anteriormente, el dispositivo 10 de medición del ORP puede proporcionar una sensibilidad mayor en comparación con mediciones del ORP a temperatura ambiente. En respuesta a la medición del ORP a temperatura, la unidad controladora 8 puede proporcionar un aviso temprano de que el sistema está cambiando con el fin de evitar potencialmente los efectos perjudiciales del cambio, como los depósitos, corrosión, raspados cáusticos o ataque de fosfatos ácidos en el sistema de agua caliente.

55 En una realización, el sistema controlador 8 interpreta también la temperatura medida para determinar la cantidad de producto químico activo que va a ser añadido o separado, si lo hay. El sistema controlador 8 puede funcionar también para determinar si es necesario el cambio o ajuste de un parámetro del sistema (por ejemplo, el purgado de la caldera u otros caudales del sistema) además o en lugar de añadir o separar una o más especies químicas del sistema de agua caliente. El detector de la temperatura puede ser usado también para fines de información, como

en esquemas de alarma y/o esquemas de control. Debe apreciarse que el esquema de control puede incorporar limitadores de bombas, alarmas, control inteligente y/o similares, basados en aportaciones adicionales como el pH, niveles de DO y otros constituyentes/propiedades.

II) Método para usar la medición del ORP y el sistema de verificación

5 A) Control de ORP en tiempo real

La invención es capaz de detectar y reaccionar con respecto a acontecimientos de tensión redox primarios y secundarios. Normalmente, el operario conoce las implicaciones de control de la corrosión del sistema y los posibles factores de tensión redox y es capaz consecuentemente de seleccionar una o más de las zonas protectoras de funcionamiento definidas para monitorizar apropiadamente un espacio @T ORP del sistema. De esta forma, es posible controlar la corrosión alimentando o separando especies activas redox basándose en lecturas del @T ORP locales y/o remotas como un indicador primario de la tensión redox. El espacio del @T ORP es verificado y medido para valorar e identificar las necesidades del sistema, que seguidamente se comparan con medidas conocidas/formuladas para reaccionar, resolver y controlar los acontecimientos de tensión redox. Como un indicador de la tensión redox secundario, la invención puede detectar procedimientos de corrosión resultantes de una tensión redox primaria previa, cuando el factor de tensión redox primario ya no es evidente.

Los regímenes de control de la corrosión convencionales usan una alimentación puntual. La invención divulgada usa una alimentación dirigida a diana determinando precisamente los productos químicos activos necesarios y la cantidad/dosificación apropiada para esos productos químicos. Por ejemplo, las zonas relativamente oxidantes, como los calentadores de FW a baja presión (metalurgia basada en cobre) y zonas más reductoras, con calentadores de FW a presión elevada (metalurgia no basada en cobre) pueden estar diferenciadas para paliar los aspectos relacionados con una corrosión acelerada por el flujo. Condiciones relativamente oxidantes en todos los calentadores de FW ferrosos en secciones de reactores de agua presurizados frente a reducción relativa de regímenes de calentadores de FW para paliar el agrietamiento de corrosión por tensiones en generadores de vapor de agua.

La sonda de ORP puede detectar diferentes factores que contribuyen a los acontecimientos de tensión redox en el sistema de agua caliente. Por ejemplo, una sonda de ORP en una zona seleccionada puede actuar como un indicador directo de corrosión en esa zona o en otra zona. En una realización, el ORP en tiempo real se mide en una primera zona seleccionada y se alimentan una o más especies químicas activas a la primera zona seleccionada, si el ORP en tiempo real medido en la primera zona seleccionado en el ORP calculado no es conforme al ajuste del ORP para la primera zona seleccionada. En otra realización, el ORP en tiempo real se mide en la primera zona seleccionada y se alimentan una o más especies químicas activas a una o más de otras zonas seleccionadas, si el ORP en tiempo real medido o el ORP calculado no son conformes al ajuste del ORP para la primera zona seleccionada. En otra realización, se miden uno o más ORPs en tiempo real en una o más de las zonas seleccionadas y se calculan uno o más ORPs en tiempo real para una o más de otras zonas seleccionadas, basados en uno o más ORPs en tiempo real medidos.

Como se describió anteriormente, en algunos casos, el ORP medido en la primera zona se usa para calcular un ORP para otra zona. Estos cálculos se pueden hacer haciendo diversas suposiciones relativas a las características dinámicas del sistema o midiendo las diferencias de química de temperatura/agua entre zonas. Usando la teoría del potencial mixto y principios termodinámicos conocidos por los expertos en la técnica, es posible también hacer una aproximación a las condiciones en otras zonas. Sin embargo, estos cálculos están sometidos normalmente a inexactitudes inherentes; por tanto, el método preferido es medir el ORP en tiempo real in situ en zonas seleccionadas.

Existen diversos factores importantes para determinar o definir zonas protectoras/de control de funcionamiento específicas para un sistema. El objetivo de cualquier sistema particular es conseguir "las mejores prácticas de la caldera específica de la instalación" del @T ORP para ese sistema. Por ejemplo, ciertas instalaciones están limitadas a ciertas químicas debido a la filosofía de los controles, restricciones medioambientales, factores económicos, patrones industriales, etc. Las temperaturas del sistema pueden variar también enormemente de una instalación a otra, lo que requiere ajustar la filosofía de controles específicos empleada, que se explica más en detalle en los ejemplos posteriores. Las diferentes instalaciones pueden tener también una referencia de tensiones redox única y puede ser necesario determinar los cambios incipientes para la referencia.

Otros factores incluyen ORP específicos que alteran especies intencionadamente añadidas o inherentemente presentes; aleaciones de ingeniería de construcción de diversas partes/entidades en el sistema; atenuación de la corrosión general y local deseada; limitaciones de la dosificación; otros factores específicos de diseño del sistema; consideraciones especiales como corrosión acelerada por el flujo, tensión y agrietamiento por corrosión o variabilidad del sistema. Los expertos en la técnica comprenderán el modo de valorar estos u otros variables/factores específicos del sistema para llevar a la práctica la invención para una instalación o sistema específicos.

Idealmente, una parte de una instalación puede tener su tensión redox del @T ORP medida y controlada usando

@T ORP. Es decir, la especie activa redox es alimentada directamente a una pieza específica de la instalación (o grupos de instalaciones) y se mide el @T ORP del agua en esa pieza in situ y se controla para una atenuación de la corrosión. Esta invención aborda más específicamente la corrosión local para la(s) parte(s) que está(n) siendo protegida(s) y el transporte de los productos de corrosión con efectos perjudiciales de ese transporte de la corrosión a cualquier otro lugar en el sistema, incluido el ensuciamiento, revestimiento superficial por transferencia de calor, depósitos en turbinas, etc. Este tipo de verificación de la instalación completa y propuesta de control a menudo no es posible debido a limitaciones y factores económicos del sistema. Como tales, las partes de los sistemas necesitan ser manejadas normalmente como entidades completas. En algunos casos, el tren completo de agua de alimentación o sistema de calderas puede ser la entidad. Alternativamente, solo pequeñas partes del sistema o grupos o partes del sistema son la entidad. Está contemplado que cualquier parte, componente o entidad (incluido el sistema complejo considerado como una entidad) puedan ser seleccionados y verificados/controlados.

En un aspecto, el ajuste del ORP para una zona seleccionada se puede solapar con otra zona definida o seleccionada. En otro aspecto, el ajuste del ORP para una zona seleccionada es completamente independiente de cada y de cualquier otra zona definida o seleccionada. En otro aspecto, el ajuste del ORP para una zona seleccionada es parcialmente dependiente de factores en una o más de otras zonas definidas o seleccionadas.

En una realización, el ajuste del ORP se determina para una primera zona seleccionada y opcionalmente se determinan ajustes adicionales del ORP para zonas adicionales seleccionadas, si las hay. En una realización, cada ajuste del ORP adicional se determina de forma independiente. Alternativamente, uno o más de los ajustes del ORP pueden ser dependientes de uno o más de otros ajustes del ORP. Los ajustes del ORP son generalmente dependientes y basados en limitaciones de funcionamiento del sistema de agua caliente.

La determinación del ajuste del ORP para cualquier sistema particular se puede realizar mediante cualquier método adecuado. Un método preferido se describe en la patente de EE.UU. nº 7.666.312, "Método para inhibir la corrosión en sistemas de agua caliente industrial verificando y controlado la alimentación oxidante/reductora a través de un algoritmo de control no lineal". Sin embargo, está contemplado que pueda ser empleado cualquier método conocido por los expertos en la técnica para determinar el ajuste del ORP. En una realización, el ajuste del ORP es un punto de fijación del ORP que se escoge a partir de uno o más valores únicos. En otra realización, el ajuste del ORP es un intervalo de fijaciones del ORP escogido entre uno o más intervalos de valores. A lo largo del tiempo, se puede ajustar y cambiar el ajuste del ORP para cualquier zona seleccionada. Por ejemplo, una instalación dada puede tener un programa que señale los ajustes del ORP para diferentes partes/componentes del sistema en tiempos diferentes. Este programa estaría basado normalmente en factores de funcionamiento en el sistema que pueden cambiar como exigencias sobre el cambio del sistema. Algunas zonas se pueden mantener relativamente reductoras y otras zonas pueden ser relativamente más oxidantes. Las zonas de control del @T ORP se ajustarían consecuentemente y se monitorizarían para compensar estas diferencias.

En una realización, una o más de las zonas seleccionadas pueden estar en un modo de verificación y/o alarma, mientras que una o más de otras zonas seleccionadas están en un modo de control. Una zona seleccionada en un modo de verificación y/o alarma es capaz, en una realización, de intercambiarse entre estos modos. Este intercambio puede ser manualmente controlado o automático. Se presentan con posterioridad varios ejemplos del modo en que el diseño del @T ORP puede ser usado para un control de la tensión redox.

En otra realización, el @T ORP se mide a través de cualquier bomba para detectar corrosión o fallo de la bomba o del sellado. En otra realización, el método puede ser usado para detectar pérdidas del tubo de intercambio de calor ya que una especie química activa podría transferir a través de la pérdida en el intercambiador de calor al otro lado (por ejemplo, del lado de la envoltura al lado del tubo o viceversa). Otro ejemplo sería una pérdida de agua de refrigeración del condensador de superficie en un pozo caliente de condensado de FW. En una realización adicional, el método puede ser usado para detectar cualquier intrusión no deseada de especies químicas activas externas (es decir, contaminantes del sistema). En una realización alternativa, puede ser usado un @T ORP para formar una "huella" de factores de tensión redox específicos en un sistema. De esta forma, puede ser usado como un sistema de advertencia temprana para la rotura del tubo de la caldera cuando se añade más agua de restitución de la caldera al sistema de vez en cuando con un aumento simultáneo en la tensión redox.

En algunas realizaciones, se puede medir un conjunto de señales de "huella" además del @T ORP que incluyen, pero sin limitación, una velocidad de cambio de @T ORP, una dispersión de datos estadísticos en el @T ORP, señales de disminución del @T ORP y potencial de corrosión de aleaciones de ingeniería. Basándose en estas señales, puede ser controlada la alimentación de productos químicos que alteran el redox a través de sintonización abierta basada en ordenador o algoritmos de control de PID en un sistema de agua caliente. En otras realizaciones, la sintonización abierta basada en ordenador o algoritmos de control de PID puede ser aplicable a cualquier sistema de productos químicos en el que pueda ser usada una lectura del potencial para controlar la alimentación de productos químicos por cualquier razón.

Los valores del ORP medidos o calculados y las señales de "huella" adicionales pueden indicar cantidades o especies electroquímicamente activas en una o más de las zonas seleccionadas. Esta indicación puede ser directamente observada en la zona en la que se midió el ORP o deducida en otra zona cuando el ORP no haya sido directamente medido. En ciertos casos, el ORP medido o calculado y las señales de "huella" adicionales pueden

indicar una cantidad de producto químico que afecta indirectamente a una cantidad de especies electroquímicamente activas en una o más zonas seleccionadas. En un caso más típico, la especie electroquímicamente activa ejerce una influencia sobre el ORP medido o calculado y las señales de "huella" adicionales.

5 En una realización, el método incluye la elevación de una de las zonas seleccionadas a otra de las zonas seleccionadas después de un acontecimiento de un acontecimiento desencadenante. Cualquier acontecimiento que provoque un desplazamiento o cambio en el ORP en tiempo real y señales de "huella" adicionales en una o más zonas de control puede ser un acontecimiento desencadenante. Una persona que tenga conocimientos de la técnica sería capaz de analizar estas pociiones y escoger uno o más acontecimientos desencadenantes para un sistema.
 10 Por ejemplo, poner las bombas u otras partes del sistema en línea (o llevarlas fuera de línea) puede ser un acontecimiento desencadenante. Se pueden escoger también como un acontecimiento desencadenante los cambios de la presión de vapor de agua debidos a cambios de uso en dirección descendente, como entre activación de turbinas y otros usos a bajas presiones. El desencadenamiento puede estar basado también en activar diversas corrientes condensadas, que podrían introducir factores de estrés redox específicos en el sistema. Estos acontecimientos desencadenantes podrían ser detectados por sondas, repetidores, verificadores, etc., mientras sigan siendo detectables por cambios en el ORP en tiempo real en una o más zonas de control. Además, la velocidad de cambio de estos y otros acontecimientos puede dictar la velocidad de elevación desde una zona de control hasta otra zona de control, incluidos modos de elevación espontáneos, programados, por etapas o cualquier otro adecuado.

20 Los acontecimientos desencadenantes representativos pueden incluir también numerosas operaciones programadas o programaciones u otros factores dinámicos de las instalaciones. Una programación podría ser un tiempo de comienzo fijado seguido de una elevación en algunas operaciones del sistema a lo largo del tiempo. Por ejemplo, 30 minutos después del inicio del flujo de FW, el ORP en tiempo real debe estar en 100 mV del ajuste del ORP deseado. Después de 20 minutos de cocción a plena carga de la caldera, el ORP en tiempo real debe ser elevado hasta el ajuste del ORP. La elevación puede ser desencadenada también cuando se ha conseguido un ajuste del ORP en algún otro lugar en el sistema, como en componentes en dirección ascendente. Por ejemplo, una vez que una zona de control en dirección ascendente ha conseguido su ajuste del ORP (es, por ejemplo, 50 mV) o una zona de control en dirección descendente es activada o levada a modo de control. Esta secuencia de control del ORP en tiempo real es un método preferido desencadenante.

30 El cambio de factores dinámicos de la instalación puede iniciar también el desencadenamiento y/o elevación. En una realización, el acontecimiento desencadenante puede incluir cambios de producción de energía en la instalación. Por ejemplo, una disminución de la producción de energía de 5% puede ser el acontecimiento desencadenante que inicie campos del ORP en tiempo real en una o más zonas de control en el sistema. El procedimiento usado para iniciar los cambios en tiempo real podría ser, por ejemplo, una señal inmediata para cambiar el ajuste del ORP para una o más zonas de control o una elevación gradual hasta un huevo ajuste del ORP. Este procedimiento podría estar basado en la velocidad o magnitud de la disminución de energía. Además, los mecanismos desencadenantes y/o de elevación podrían ser interconexiones complejas de señales múltiples y programación.

En una realización preferida, los cambios y ajustes de la química del FW incluyen añadir o separar (cuando sea posible) oxígeno u otro oxidante, depurador de oxígeno u otro reductor, inhibidor de la corrosión, corrosivo y/o otros productos químicos activos para el FW. Por definición, los depuradores de oxígeno son agentes reductores, aunque no todos los agentes reductores son necesariamente depuradores de oxígeno. Los agentes reductores, adecuados como depuradores de oxígeno, satisfacen los requisitos termodinámicos de que existe un calor exotérmico de reacción con oxígeno. Para aplicaciones prácticas, se requiere normalmente una reactividad razonable a bajas temperaturas. Es decir, debe haber lagunas características cinéticas favorables de reacción. Además, otros cambios y ajustes para la química del FW, como control del sistema y control de la corrosión, pueden incluir añadir/separar otros agentes oxidantes (oxidantes), otros agentes reductores (reductores) y/o otros productos químicos activos o inertes.

Es también 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 una instalación generadora de vapor de agua. Normalmente, ciertos depuradores de oxígeno funcionan óptimamente en ciertos intervalos de pH, temperaturas y presiones y se ven afectados también por catálisis en una u otra forma. La selección de los depuradores de oxígeno apropiados para un sistema dado se puede determinar fácilmente basándose en los criterios expuestos en la presente memoria descriptiva y en los conocimientos de los expertos en la técnica.

Los reductores preferidos (es decir, depuradores de oxígeno) incluyen hidrazina, sulfito, bisulfito, carbohidrazida, N,N-dietilhidroxilamina, hidroquinona, eritorbato o ácido eritórbito, metil-etil-cetoxima, hidroxilamina, ácido tartrónico, etoxiquina, metiltetrazona, tetrametilfenilendiamina, semicarbazidas, dietilaminoetanol, monoetanolamina, 2-cetogluconato, ácido ascórbico, borohidruros, N-isopropilhidroxilamina, ácido gálico, dihidroxiacetona, ácido tánico y sus derivados, antioxidantes de calidad alimenticia, similares y cualesquiera combinaciones. Debe apreciarse que pueden ser usadas cualesquiera especies químicas activas en el método de la invención.

60 Oxidantes representativos incluyen oxígeno, peróxido de hidrógeno, peróxidos orgánicos (alquílicos y arílicos) y

perácidos, ozono, quinona, formas ácidas y básicas de nitratos y nitritos, similares y sus combinaciones.

Corrosivos representativos incluyen ácidos minerales (por ejemplo, HCl, H₂SO₄, HNO₃, H₃PO₄) y sus sales/derivados, productos cáusticos (por ejemplo, hidróxidos de Na, K, Li); hidróxido de amonio, quelantes como EDTA, NTA, HEDP; ácido fosfónico y ácidos polifosfónicos; fosfonatos; agentes complejantes polímeros orgánicos solubles en agua y/o dispersables en agua como homopolímeros, copolímeros y terpolímeros de ácido acrílico; acrilamida, acrilonitrilo; ácido metacrílico, ácidos estireno-sulfónicos; similares y combinaciones.

Inhibidores de la corrosión representativos incluyen sales alcalinas y de aminas de fosfato y polifosfatos; aminas neutralizantes; molibdatos, wolframatos, boratos, benzoatos, inhibidores de formación de películas como alquil-, alquenil- y aril-poliaminas y sus derivados; composiciones tensioactivas, como las descritas en la patente de EE.UU. n° 5.849.220; químicas de ácidos fosfinosuccinicos oligómeros, como los descritos en la patente de EE.UU. n° 5.023.000; similares y combinaciones.

En otra realización de la invención, una o más especies químicas son separadas del sistema de agua caliente. Por ejemplo, el oxígeno puede ser separado de una corriente lateral de agua del procedimiento principal a través de procedimientos de membrana. Puede ser usada cualquier membrana adecuada para esta separación y un experto en la técnica seleccionaría una membrana adecuada y un procedimiento de corriente lateral. Puede estar presente nitrógeno o un gas portador a concentración de oxígeno inferior (o corriente lateral de agua del procedimiento principal) en un lado de la membrana permeable a gases y el agua del procedimiento está en el otro lado de la membrana. El oxígeno presente en la corriente lateral de agua del procedimiento principal se difundiría fuera de la corriente lateral de agua del procedimiento principal para equilibrar su presión parcial a través de la membrana, que rebajaría seguidamente el contenido de oxígeno en el agua del procedimiento principal y rebajaría el ORP. En una realización, se puede incorporar un purgador o procedimiento de purga similar para separar o retirar mecánicamente los gases no condensables (por ejemplo, oxígeno) fuera del sistema principal con vapor de agua en flujo contrario (que tiene un valor inferior de oxígeno disuelto). El flujo del sistema principal por tanto tiene su ORP rebajado mediante la rebaja de su valor de oxígeno disuelto inherente. Esta separación de especies químicas se puede producir sin o conjuntamente con la adición de otras especies químicas en el sistema de agua caliente.

En otra realización de la invención, puede ser usada una técnica no química para cambiar al menos un parámetro del sistema sola o conjuntamente con una adición/separación química para ajustar o conformar el ORP medido. El ORP en cualquier zona real (o zona conectada) puede estar afectado por técnicas de adición no química, en dirección ascendente de la zona de control del ORP. Las técnicas no químicas y parámetros del sistema representativos incluyen, por ejemplo, la elección de un tipo articular de bomba de alimentación o bomba de condensados; dividir en partes el flujo de la corriente de procedimiento del sistema; mezclar o combinar corrientes; seleccionar materiales de construcción de diversas partes del sistema de agua caliente para controlar la velocidad de oxidación; protección catódica; producción de ondas electromagnéticas; cambios de propiedades físicas; similares y sus combinaciones.

35 B) Control del pH en tiempo real

En algunas realizaciones, la unidad controladora 8 activa al menos un producto químico de tratamiento del agua en respuesta a un potencial de reducción medido con el fin de mantener un pH en un intervalo predeterminado. La medición del ORP y el sistema 6 de verificación por tanto pueden detectar, determinar y suministrar un control del pH en tiempo real. En la etapa de detección, se mide un potencial de reducción del agua caliente sustancialmente en tiempo real usando el dispositivo 10 de medición del ORP. La medición del ORP y la verificación del sistema 6 determina seguidamente una respuesta.

En la etapa de suministro, se activa al menos un producto químico de tratamiento del agua en respuesta al potencial de reducción medido con el fin de mantener un pH en un intervalo predeterminado. Haciendo referencia a la FIG. 10, por ejemplo, si se desea un pH a temperatura ambiente de 9-10, con un punto de ajuste o diana de 9,5, la zona o espacio del control del ORP a temperatura puede ser desde aproximadamente -200 mV hasta aproximadamente -300 mV, con un punto de ajuste o diana de -250 mV. En algunas realizaciones, el pH a temperatura ambiente deseado puede ser de al menos 9,0, al menos 9,1, al menos 9,2, al menos 9,3, al menos 9,4, al menos 9,5, al menos 9,6, al menos 9,7, al menos 9,8 o al menos 9,9. En otras realizaciones, el pH a temperatura ambiente deseado puede ser de no más de 10,0, no más de 9,9, no más de 9,8, no más de 9,7, no más de 9,6, no más de 9,5, no más de 9,4, no más de 9,3, no más de 9,2 o no más de 9,1. Para conseguir el pH a temperatura ambiente deseado, la zona o espacio de control del ORP a temperatura puede ser ajustado o dirigido a diana para que sea al menos -300 mV, al menos -290 mV, al menos -280 mV, al menos -270 mV, al menos -260 mV, al menos -250 mV, al menos -240 mV, al menos -230 mV, al menos -220 mV o al menos -210 mV. En otras realizaciones, la zona o espacio de control del ORP a temperatura puede ser ajustada o dirigida a diana para que sea de no más de -200 mV, no más de -210 mV, no más de -220 mV, no más de -230 mV, no más de -240 mV, no más de -250 mV, no más de -260 mV, no más de -270 mV, no más de -280 mV o no más de -290 mV.

Haciendo referencia también a la FIG. 11, se ilustra una zona de control del pH con sombreado (aproximadamente un paralelogramo). Para mantener el pH dentro de un intervalo predeterminado deseado, los productos de tratamiento del agua como un fosfato u otra especie que altere el pH con usados o alimentado en el agua caliente.

En algunas realizaciones, los productos químicos de tratamiento del agua incluyen también sodio (hidróxido de sodio) y el sodio y el fosfato son añadidos conjuntamente al agua caliente. En otras realizaciones, sin embargo, el sodio y el fosfato son añadidos separadamente al agua caliente. En otras realizaciones, al menos una molécula trazadora inerte para medir una concentración de un fosfato, y la unidad controladora 8 activa la alimentación de los productos químicos de tratamiento del agua en respuesta a la concentración medida de fosfato con el fin de mantener el pH en el intervalo predeterminado a la concentración medida del fosfato y la relación de sodio a fosfato.

Al activar el producto químico de tratamiento del agua en respuesta al ORP a temperatura en lugar del ORP a temperatura ambiente, el tiempo de reacción puede ser más corto (hasta 10 s o minutos basados en el aparato acondicionar del flujo de muestra y muestra de agua como conductos de muestras, enfriadores, etc., evitando así una química del agua de la caldera no deseable), y puede ser sustancialmente evitado el uso excesivo de productos químicos no deseados. Aunque la FIG. 11 ilustra la correlación de valores de fosfatos para pH a temperatura ambiente, en otras realizaciones los valores del fosfato se pueden correlacionar con el pH a temperatura. Los valores del fosfato pueden ser correlacionados también con los valores TRASAR®.

C) Aplicaciones

15 1) Sistema de agua caliente/caldera

En algunas realizaciones, el sistema 6 de medición y verificación del ORP divulgado puede ser usado en una diversidad de sistemas de agua caliente, que incluyen diseños de alimentación de productos químicos activos tanto directos como por satélite. La alimentación "directa" se refiere normalmente a medir el ORP en tiempo real en una zona y alimentar el producto químico activo a la misma zona. La alimentación por "satélite" se refiere habitualmente a medir el ORP en tiempo real en una zona y alimentar el producto químico activo a una zona diferente. Los sistemas representativos y componentes de sistemas incluyen condensadores, tanto de tubo como de lateral envolvente; intercambiadores de calor; bombas; cierres herméticos; calentadores de FW basados en acero dulce o cobre; condensadores de superficies de aleaciones basadas en cobre; purgadores; calderas de tubos de agua y tubos de fuego; máquinas de fabricación de papel; receptores de condensados; conductos de transferencia de condensadores de vapor de agua con o sin separadores de vapor de agua; intercambiadores de calor de líquidos de procedimiento; evaporadores; sistemas de desalación; condensadores de agua dulce; fuentes de agua atemperada; protección de la corrosión de flujo acelerado; calentadores de aire; sistemas de refrigeración de motores para diésel y gasolina; y similares.

2) Sistema de fabricación de papel

En algunas realizaciones, el sistema 6 de medición y verificación del ORP divulgado puede ser usado en una diversidad de procedimientos de fabricación de papel, como procedimientos de obtención de pasta Kraft y blanqueo; pulido de láminas y procedimientos de planarización (por ejemplo, pulido de láminas de silicio); emisión de gases de combustión (por ejemplo, SO₂, NO_x, mercurio); procedimientos de fermentación; procedimientos geotérmicos y síntesis redox orgánica acuosa (es decir, procedimientos de polimerización que requieren iniciadores redox).

35 3) Sistema de extracción de petróleo

En algunas realizaciones, el sistema 6 de medición y verificación del ORP es aplicable a la purificación de agua en un procedimiento de extracción de petróleo. El petróleo se produce como una emulsión que contiene agua. El agua puede ser separada del petróleo y usada para procedimientos como la generación de vapor de agua. El vapor de agua puede ser útil para ser inyectado en formaciones que portan petróleo, aumentando así la velocidad de producción de petróleo. El agua producida con petróleo puede requerir una purificación antes de que pueda ser usada para otros procedimientos como la generación de vapor de agua. El ion sulfuro es una impureza comúnmente encontrada en el agua producida a partir del procedimiento de extracción de petróleo. El ion sulfuro puede producir un gas de sulfuro de hidrógeno maloliente y potencialmente tóxico. Sin embargo, el ion sulfuro puede ser destruido añadiendo peróxido de hidrógeno al agua caliente, opcionalmente con un catalizador. Para asegurar la destrucción completa del ion sulfuro, necesariamente tiene que ser añadido peróxido de hidrógeno en exceso. Sin embargo, la adición de un gran exceso de peróxido de hidrógeno puede ser un despilfarro y provocar potencialmente problemas con la corrosión de la instalación metálica usada para tratar la corriente de agua. Por tanto, puede ser deseable un control cuidadoso de la adición de peróxido de hidrógeno. En algunas realizaciones, la medición del ORP a temperatura se puede usar para controlar la adición de peróxido de hidrógeno. La medición del ORP a temperatura puede facilitar una respuesta rápida a los cambios en la corriente de agua y, potencialmente, dar lugar a una reducción del despilfarro de peróxido de hidrógeno, aumentando así la eficacia de la destrucción del sulfuro.

Lo que antecede se puede comprender mejor haciendo referencia a los siguientes ejemplos, que están previstos para fines ilustrativos y no están previstos para limitar el alcance de la invención o su aplicación en modo alguno.

III) Ejemplos

55 Ejemplo 1

La FIG. 12 expone cómo el ajuste del ORP puede ser diferente para sistemas a diferentes temperaturas. Las

temperaturas mostradas en la FIG. 12 pueden representar, por ejemplo, diferentes instalaciones o diferentes zonas de protección/control del funcionamiento en la misma instalación. En este ejemplo, el ajuste del ORP es una gama de ajustes del ORP seleccionada entre una serie de gamas, mostradas como líneas verticales marcadas como "preferida", "más amplia" y "la más amplia". Dependiendo de la sofisticación de la instalación en la fábrica (es decir, limitaciones de funcionamiento), la gama o punto de ajuste del ORP utilizable puede variar. Es decir, algunas fábricas pueden manejar en una gama de ajuste del ORP estrecha, o preferida, mientras que otras fábricas pueden manejar solamente una gama de ajuste del ORP más amplia. Los números del @T ORP serán registrados normalmente frente a un electrodo de referencia equilibrado a presión externa (denominado "EPBRE" en la FIG. 12) que tiene una solución de relleno de cloruro de potasio 0,1 normal.

10 Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra la alimentación de múltiples especies activas redox en diversos lugares para controlar la @T ORP en un único lugar, como se muestra en la FIG. 13. La sonda de @T ORP controladora se colocó directamente en dirección ascendente del lugar de alimentación para la especie activa redox nº 2. La sonda de @T ORP se usó para medir el @T ORP antes de la alimentación de la especie activa redox nº 2. La sonda de @T ORP se desplazó seguidamente para controlar la alimentación de otra especie activa redox (nº 1), que estaba siendo alimentada en dirección ascendente de la sonda de @T ORP única. Debe apreciarse que cuando la especie activa redox nº 2 (que estaba siendo manualmente controlada) se apagó, el efecto de esa pérdida penetró rápidamente la química del agua de la fábrica y fue detectada por la sonda de @T ORP. El controlador (en este ejemplo, el controlador estaba automatizado para la especie activa redox nº 1) inició inmediatamente una alimentación adicional de especie activa redox nº 1 para restituir la falta de especie activa redox nº 2.

La alimentación controlada de especie activa redox nº 1 fue capaz de conseguir y mantener el ajuste del @T ORP, minimizando así la corrosión en los intercambiadores de calor durante este acontecimiento. Debe apreciarse que tan pronto como la especie activa redox nº 2 fue manualmente activada de nuevo, el dispositivo de control de la corrosión (es decir, el sistema de sonda de @T ORP) compensó inmediatamente cortando la alimentación de especie activa redox nº 1 para mantener el ajuste del @T ORP deseado para el control de la corrosión.

Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra una respuesta imprevista de la sonda de @T ORP para medir acontecimientos de corrosión directamente y cómo las mediciones del ORP en tiempo real actúan como un indicador directo de la corrosión en sistemas de agua caliente a partir de acontecimientos de tensión redox.

30 La sonda de @T ORP reacciona a la formación de productos de corrosión en el FW. Las tensiones redox en el FW incluyen los pares de corrosión iónico conjugados complejos como $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ o $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$, por ejemplo. En un calentador del FW completamente basado en hierro, el agua de DO elevada (es decir, más de 500 ppb) comienza a entrar en el calentador del FW. El ORP a temperatura ambiente y el ORP en tiempo real a la entrada del calentador eran inicialmente -125 mV y -280 mV, respectivamente. Al experimentar el acontecimiento de tensión redox añadida, el ORP a temperatura ambiente y el ORP en tiempo real a la entrada del calentador se elevaron hasta -70 mV y -30 mV, respectivamente. La sensibilidad de la sonda del @T ORP (el ORP en tiempo real aumenta 250 mV) se observa claramente en comparación con la sonda del ORP a temperatura ambiente (aumentó solamente 55 mV). Las sondas del ORP en tiempo real y a temperatura ambiente en la salida del calentador de FW eran inicialmente de -540 mV y -280 mV, respectivamente. Después del acontecimiento de tensión redox elevada, las sondas del ORP en tiempo real y a temperatura ambiente a la salida del calentador de FW se convirtieron en -140 y -280 mV, respectivamente. Es importante apreciar que la ORP en tiempo real se elevó en 400 mV, mientras que la ORP a temperatura ambiente no mostró cambios.

45 No están previstas vinculaciones a teoría particular alguna; sin embargo, una teoría de que las mediciones del ORP a temperatura ambiente a la salida del calentador de FW no mostró cambios fue que el DO que sale del calentador de FW permaneció inalterado durante todo el acontecimiento de ingreso de DO a la entrada del calentador de FW. La razón de que los números del ORP en tiempo real se elevaran tan enormemente a la salida del calentador de FW fue lo más probablemente debido a la corrosión que se produjo en el propio calentador de FW. Este acontecimiento generó un suministro abundante de especies de hierro oxidadas iónicas, que la sonda del @T ORP detectó, pero la sonda del ORP a temperatura ambiente no lo hizo.

50 Se observó el mismo efecto a través de calentadores de FW basados en cobre cuando el oxígeno disuelto se consumió en los calentadores de FW. Una vez más, las mediciones del ORP a temperatura ambiente no mostraron cambios a la salida de los calentadores de FW, pero las respuestas de la sonda del @T ORP mostró números elevados cuando las especies iónicas de cobre oxidado (pares conjugados) fueron liberadas en el FW y salieron del calentador de FW, para ser detectadas solamente por las sondas del @T ORP y no por los instrumentos del ORP a temperatura ambiente.

55 Ejemplo 4

Técnicas no químicas

Los párrafos que siguen proporcionan varios ejemplos de técnicas no químicas para cambiar un parámetro del sistema que podría ser usado para controlar el ORP medido en un sistema de agua caliente. Un experto en la técnica sería capaz de utilizar estas

técnicas sin experimentación excesiva.

- 5 Elección de la bomba: las bombas pueden ser actuantes notoriamente malos para el ingreso de aire (a menudo un efecto no deseable) y pueden añadir tensión redox in los sistemas. Dependiendo de si este ingreso era deseado o por el contrario su exclusión era deseada, la elección de un tipo de bomba de alimentación o bomba de condensado podría afectar de forma bastante considerable a las mediciones del ORP. Por ejemplo, los parámetros de diseño de la bomba, como envoltura de los pistones, válvulas de retención, diafragmas, cierres herméticos, prensaestopas, propulsores, etc. son todas zonas de posible fallo e ingreso de aire. El ingreso de aire se produce normalmente en el lado de presión inferior de una bomba durante la fase de succión del bombeo.
- 10 División en partes: el flujo y la cantidad de la corriente pueden ser divididos en partes de forma que algo o parte del flujo del sistema se desvíe a través de la corriente lateral hasta piezas del aparato que pueden afectar al ORP inherentes y retornar a la corriente principal del sistema. Por ejemplo, se podrían usar procedimientos de ionización electroquímica para afectar sus propiedades químicas y, por tanto, las propiedades del ORP en la corriente lateral.
- Mezcla: Las corrientes del sistema o procedimiento con propiedades del ORP diferentes se podrían mezclar juntas en relaciones conocidas/controladas/calculadas para afectar al ORP y, por tanto, a la corrosión del sistema en dirección descendente.
- 15 Materiales: Se separan secciones del sistema hechas de materiales diferentes que podrían afectar a las propiedades del ORP y la corrosión podrían ser incorporados y usados en una combinación específica para conseguir el ORP deseado para el sistema de agua caliente. Por ejemplo, un material que tuviera una gran afinidad por el oxígeno disuelto (por ejemplo, cualquier material que pueda oxidarse activamente, como aluminio, cromo o similares, y sus combinaciones e incluso más reactivos serían litio, sodio, magnesio, zinc o similares, y sus combinaciones) para reducir localmente los valores de oxígeno disuelto en el agua del procedimiento oxidándose a una velocidad controlada. Posteriormente en el procedimiento, el agua tendría entonces valores inferiores del ORP y una propensión rebajada a corroer otros materiales que estarían así mejor protegidos. Esto es algo similar a la protección anódica, excepto que en este caso una zona completa o pieza de la instalación podría ser la zona anódica para proteger una zona posterior de las fuerzas corrosivas. Se añaden una o más especies que afectan al ORP (por ejemplo, una pieza de hardware o componente del sistema) en dirección ascendente desde una zona posterior que requiere números específicos de ORP para la protección de la corrosión. Aunque las piezas o hardware se cree generalmente que son metálicas, no lo son necesariamente. Por ejemplo, el carbón activado podría mostrar ser una especie de alteración eficaz de la química y, por tanto, especies que alteran el ORP también.
- 20
- 25
- 30 Protección catódica: Se puede usar una corriente empresa similar a la protección catódica para alterar el espacio del ORP, con lo que las secciones de la instalación o zonas en contacto con el agua del procedimiento pueden ser catódicamente protegidas. En un caso extremo, la protección catódica podría realizarse a voltajes electroquímicos suficientemente impresos para introducir especies de alteración química, como hidrógeno. El hidrógeno rebajarían entonces por sí mismo los valores del ORP y se podría combinar con el oxígeno localmente (o en dirección descendente) para rebajar los valores del ORP medidos.
- 35 Ondas electromagnéticas: las piezas del aparato podrían estar en una zona de producción de ondas electromagnéticas, como fuentes de luz, adiciones ultravioletas, ondas de inducción por microondas o similares, y sus combinaciones. Las fuentes de ondas electromagnéticas podrían seguir continuamente o intermitentemente como de una forma controlada, por impulsos, etc. Las fuentes de ondas, a través de su acción específica, podrían ser usadas para afectar a las especies del ORP directamente o indirectamente en cualquier zona. Por ejemplo, la luz LTV puede activar una reacción catalizada por cobalto entre oxígeno y sulfito en el agua.
- 40 Propiedades físicas: cambios intencionados y localizados de las propiedades físicas, por ejemplo, temperatura, presión, flujo, turbulencia y similares podrían ser diseñados para que afecten localmente al ORP del sistema y, por tanto, a la corrosividad resultante.
- 45 Todas las composiciones y métodos descritos y reivindicaciones en la presente memoria descriptiva pueden ser preparados y ejecutados sin experimentación excesiva considerando la presente descripción. Aunque esta invención pueden ser realizada de muchas formas diferentes, se describen en detalle en la presente memoria descriptiva las realizaciones preferidas específicas de la invención. La presente descripción es una ilustración de los principios de la invención y no está previsto que limite la invención a las realizaciones particulares ilustradas.

REIVINDICACIONES

1. Un sistema para monitorizar y controlar la corrosión en un sistema de agua caliente, que comprende:
una sonda (10) del potencial de oxidación-reducción capaz de medir un potencial de reducción del agua caliente sustancialmente en tiempo real; y
- 5 una unidad controladora (8) funcionalmente acoplada a la sonda del potencial de oxidación-reducción, en donde la unidad controladora (8) activa una alimentación de al menos un producto químico de tratamiento del agua en respuesta al potencial de reducción medido con el fin de mantener un pH en un intervalo predeterminado,
que comprende además al menos una molécula trazadora inerte para medir una concentración de una especie que altera el pH, y en donde la unidad controladora activa la alimentación de los productos químicos de tratamiento del agua en respuesta a la
- 10 concentración medida de las especies que alteran el pH con el fin de mantener el pH en un intervalo predeterminado a la concentración medida de las especies que alteran el pH y la relación de sodio a especies que alteran el pH.
2. El sistema de la reivindicación 1, en donde la sonda (10) del potencial de oxidación-reducción es capaz de medir el potencial de reducción sustancialmente en tiempo real a una temperatura del agua de 100°C o más.
3. El sistema de la reivindicación 1, en donde la sonda (10) del potencial de oxidación-reducción es capaz de medir el potencial de
- 15 reducción sustancialmente en tiempo real a una presión del agua de 0,1 MPa o más.
4. El sistema de la reivindicación 1, en donde la sonda (10) del potencial de oxidación-reducción es capaz de determinar el pH del agua caliente sustancialmente en tiempo real.
5. El sistema de la reivindicación 1, en donde la unidad controladora (8) es capaz de generar una alerta/alarma cuando el potencial de reducción medido cambia en más de una cantidad predeterminada.
- 20 6. El sistema de la reivindicación 1, en donde la unidad controladora (8) es capaz de generar una alerta/alarma cuando el potencial de reducción medido cambia en más de una cantidad predeterminada en una cantidad de tiempo predeterminada.
7. El sistema de la reivindicación 1, en donde el agua caliente es descargada o tomada como muestra a través de un conducto de purga y/o una corriente lateral, y la sonda del potencial de oxidación-reducción se coloca en la corriente lateral o el conducto de purga.
- 25 8. El sistema de la reivindicación 1, en donde la unidad controladora (8) controla la alimentación de los productos químicos de tratamiento del agua para conseguir un potencial de reducción deseado.
9. Un método para monitorizar y controlar la corrosión en un sistema de agua caliente, comprendiendo el método:
medir un potencial de reducción del agua caliente sustancialmente en tiempo real usando una sonda (10) del potencial de oxidación-reducción; y
- 30 activar una alimentación de al menos un producto químico de tratamiento del agua en respuesta al potencial de reducción medido con el fin de mantener un pH en un intervalo predeterminado,
comprendiendo además medir una concentración de una especie que altera el pH usando al menos una molécula trazadora inerte, y en que los productos químicos de tratamiento del agua son activados en respuesta a la concentración medida de la especie que
- 35 altera el pH con el fin de mantener el pH en el intervalo predeterminado a la concentración medida de la especie que altera el pH y la relación de sodio a especies que alteran el pH.
10. El método de la reivindicación 9, en el que el potencial de reducción es medido sustancialmente en tiempo real a una temperatura del agua de 100°C o más.
11. El método de la reivindicación 9, en el que el potencial de reducción es medido sustancialmente en tiempo real a una presión del agua de 0,1 MPa o más.
- 40 12. El método de la reivindicación 9, en el que el pH del agua caliente se determina sustancialmente en tiempo real usando la sonda del potencial de oxidación-reducción.
13. El método de la reivindicación 9, que comprende además generar una alerta/alarma cuando el potencial de reducción medido cambia en más de una cantidad predeterminada.
- 45 14. El método de la reivindicación 9, que comprende además generar una alerta/alarma cuando el potencial de reducción medido cambia en más de una cantidad predeterminada en una cantidad de tiempo predeterminada.
15. El método de la reivindicación 9, en el que el agua caliente es extraída o tomada como muestra a través de un conducto de purga y/o una corriente lateral, y en que el método comprende además colocar la sonda (10) del potencial de oxidación-reducción en la corriente lateral o el conducto de purga.
- 50 16. El método de la reivindicación 9, en el que la alimentación de los productos químicos de tratamiento del agua es controlada para conseguir un potencial de reducción deseado.
17. El método de la reivindicación 9, en el que el agua caliente es alimentada desde una bomba de alimentación de agua a una caldera, y en que la molécula trazadora inerte es añadida a la caldera o antes de la caldera y es verificada antes y/o después de la caldera.

18. El método de la reivindicación 9, en el que los productos químicos de tratamiento del agua incluyen sodio y un fosfato.
19. El método de la reivindicación 18, en el que el sodio y el fosfato son añadidos conjuntamente al agua caliente.
20. El método de la reivindicación 18, en el que el sodio y el fosfato son añadidos separadamente al agua caliente.

FIG. 1

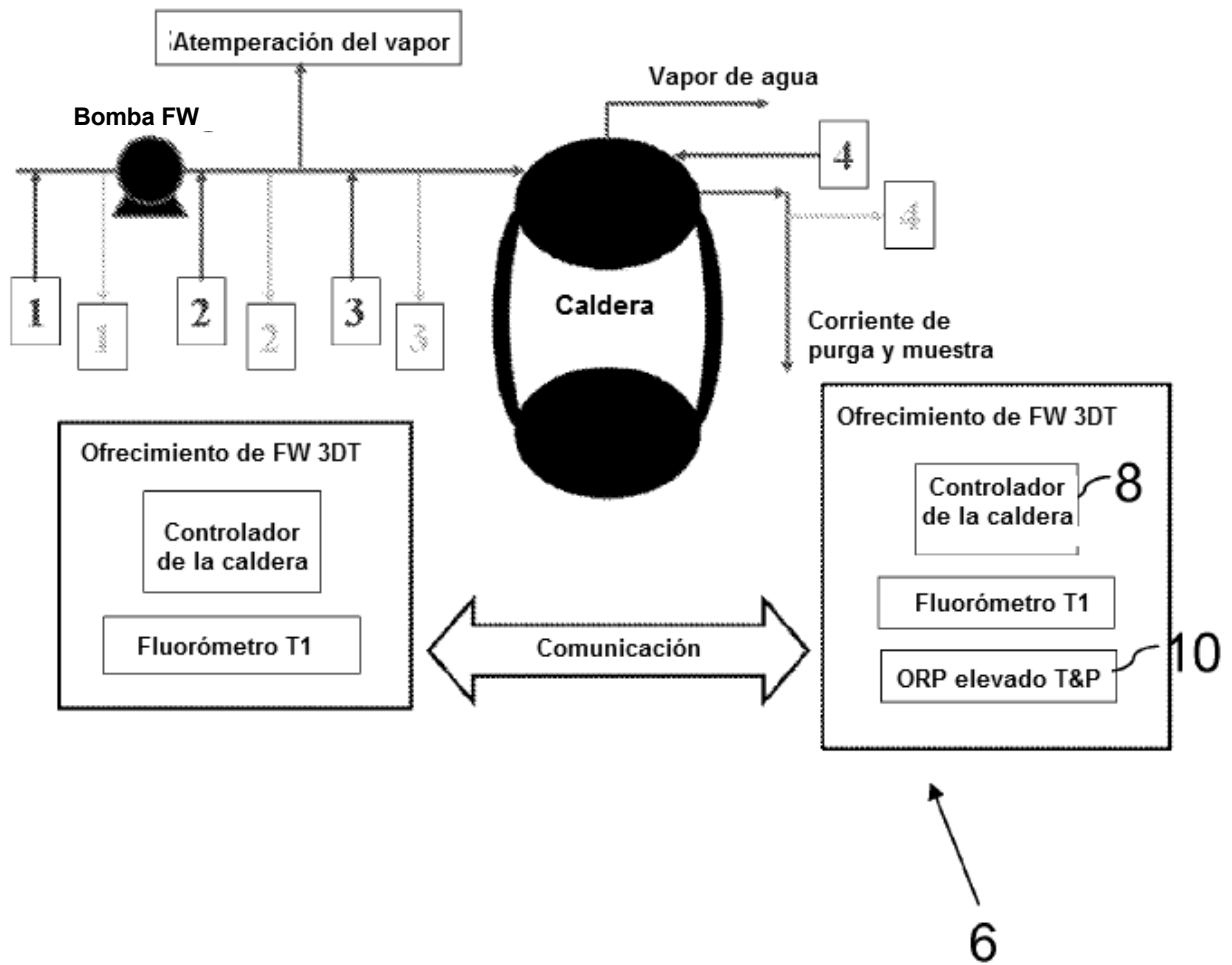


FIG. 2

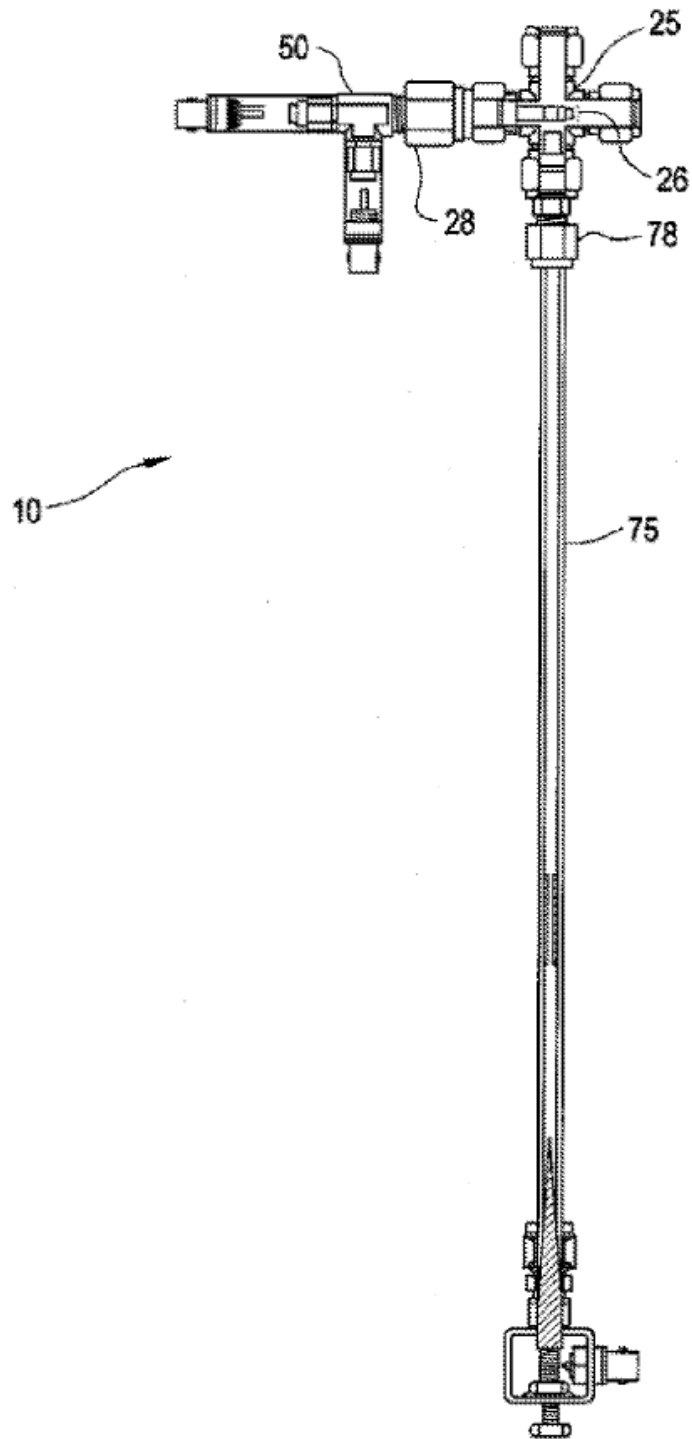


FIG. 3

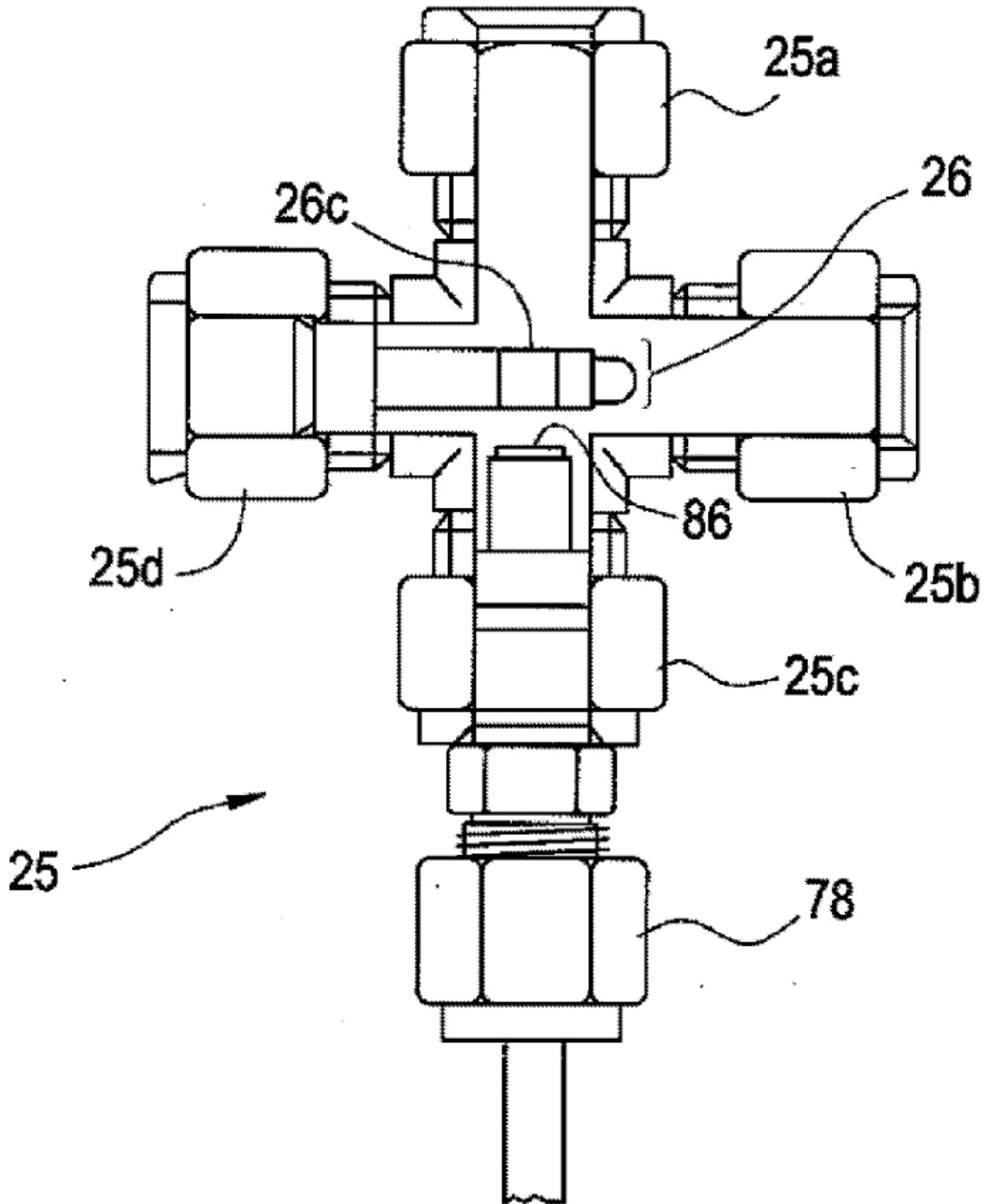


FIG. 4

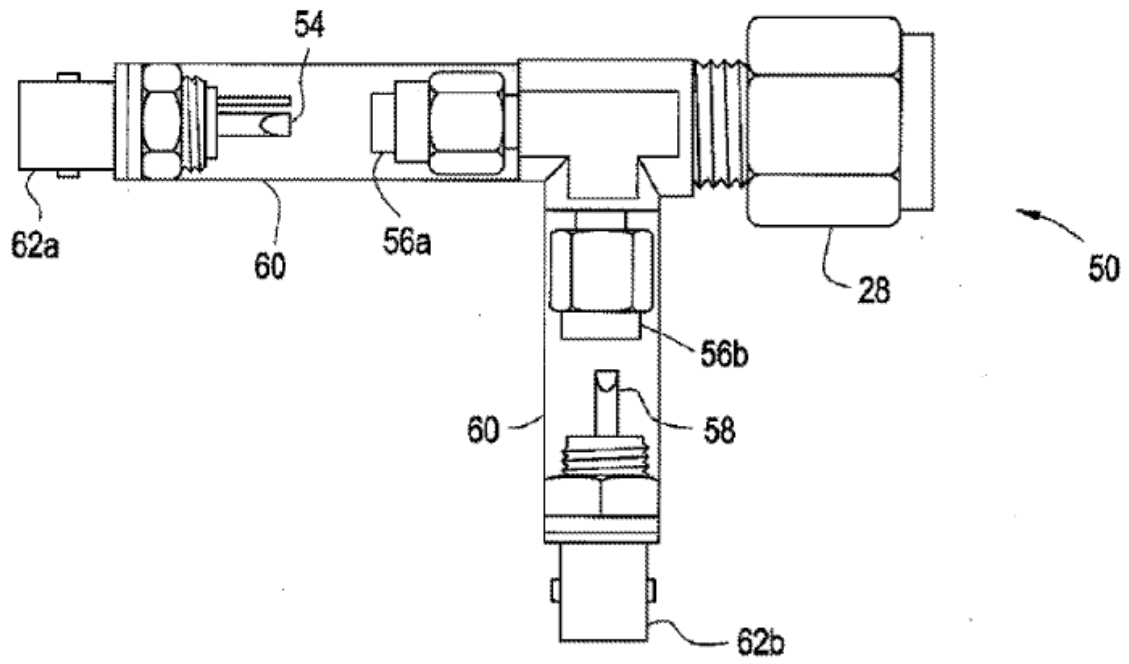


FIG. 5

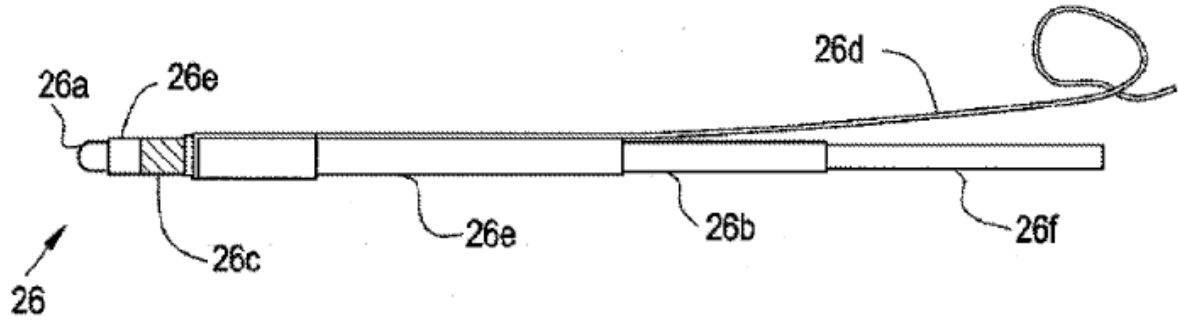


FIG. 6

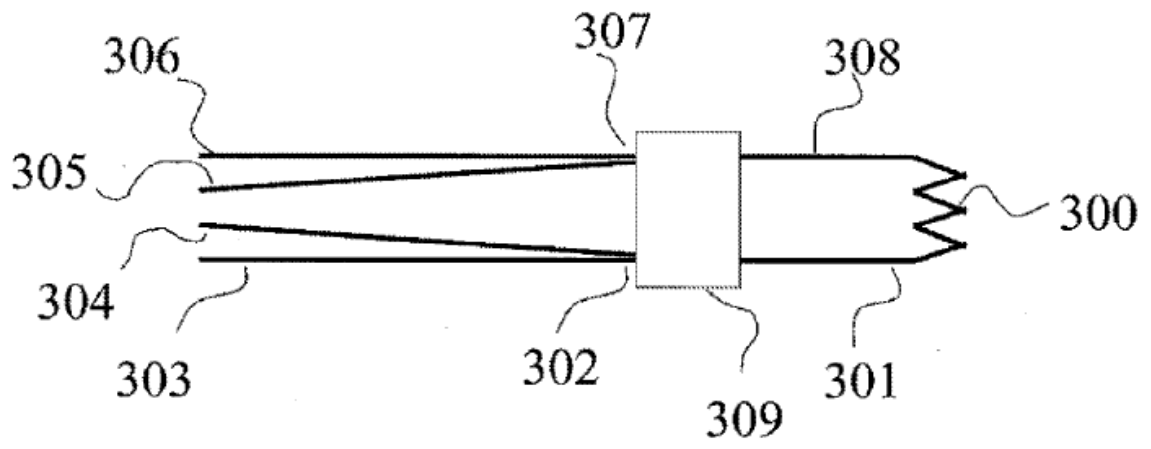


FIG. 7

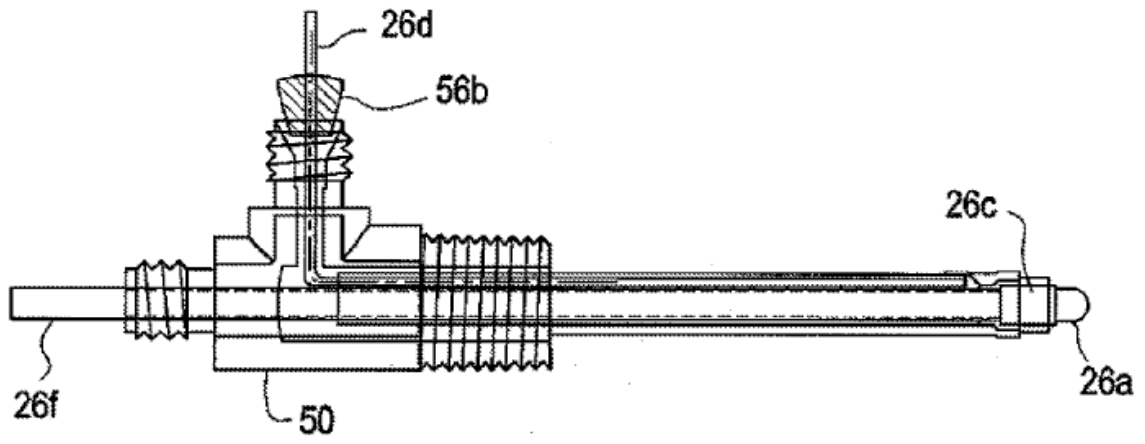


FIG. 8

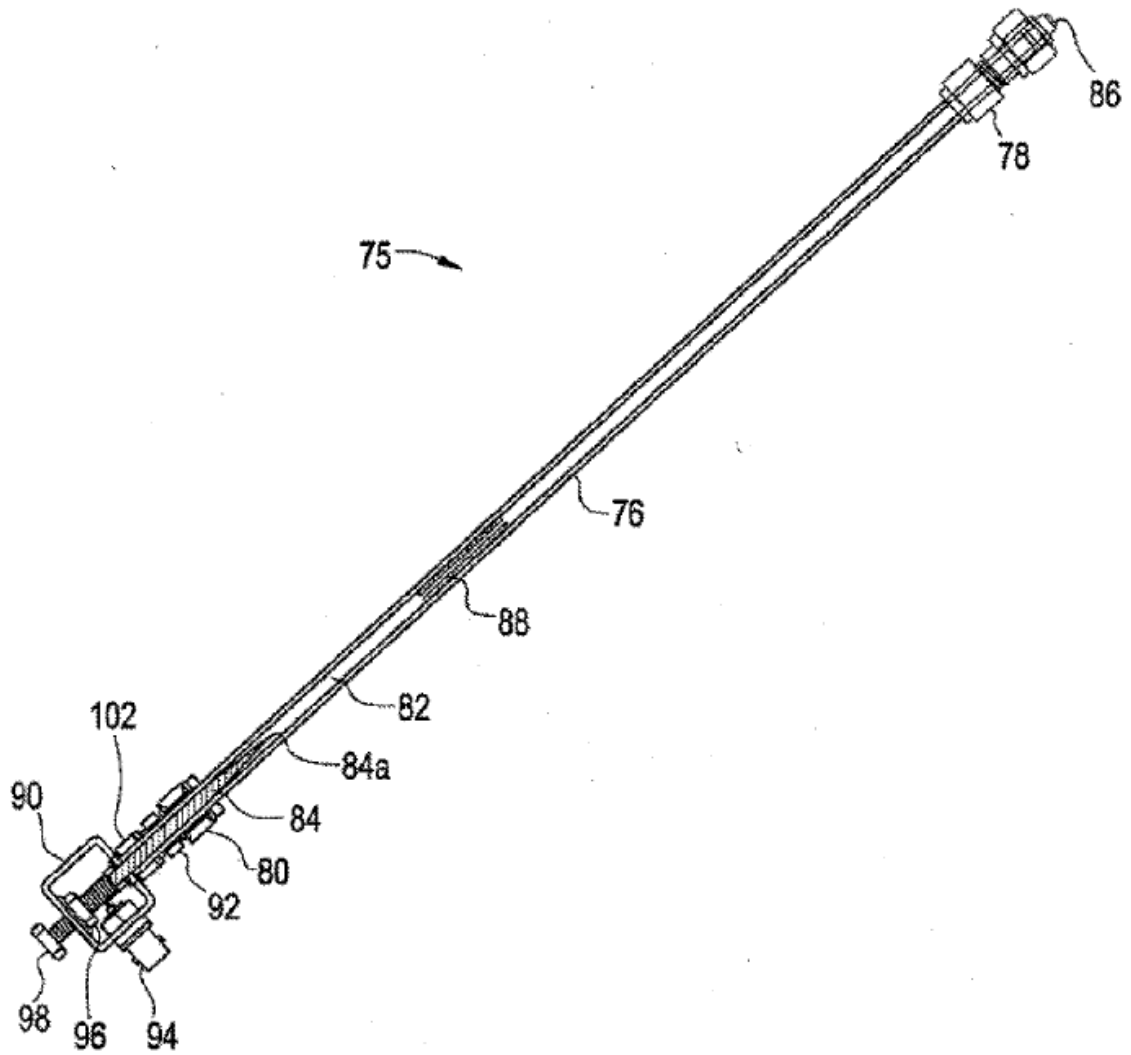


FIG. 9

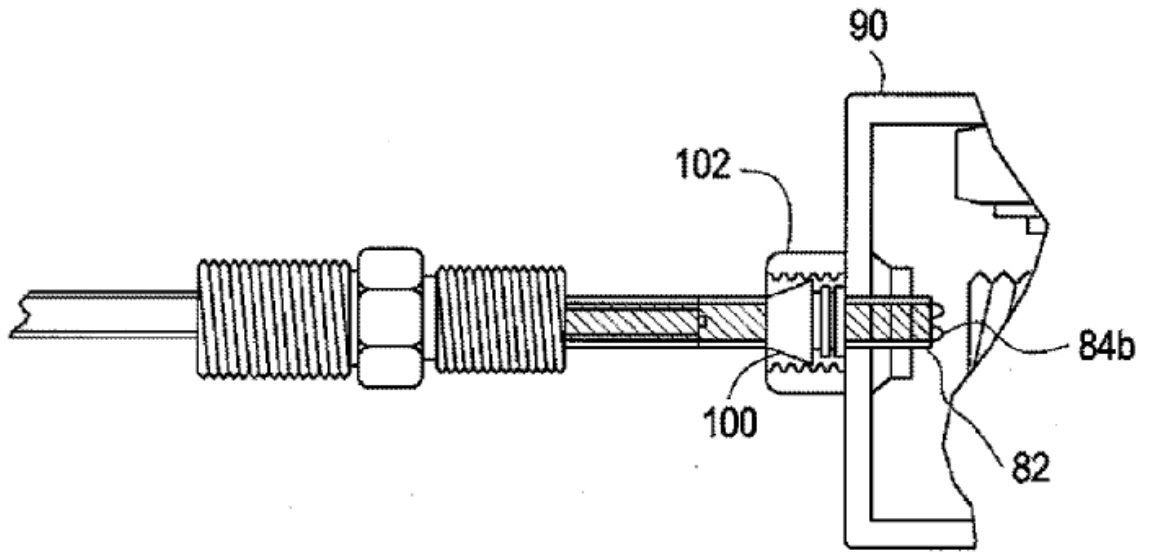


FIG. 10

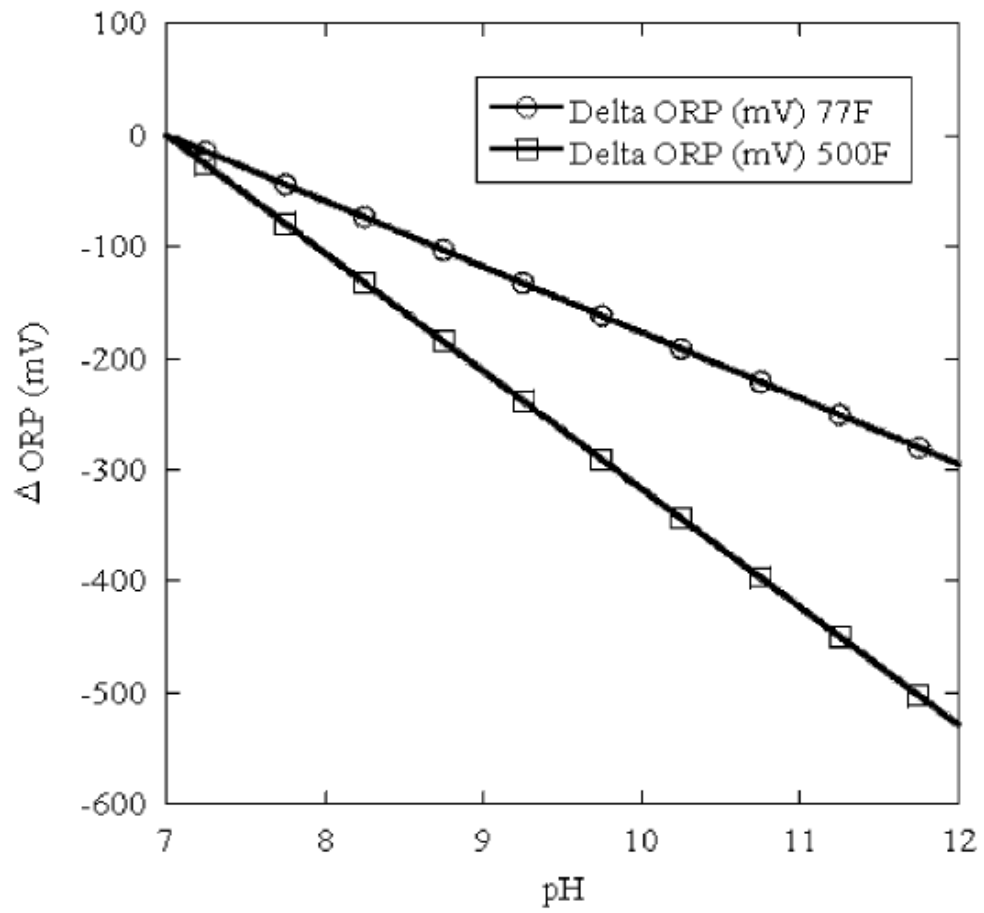


FIG. 11

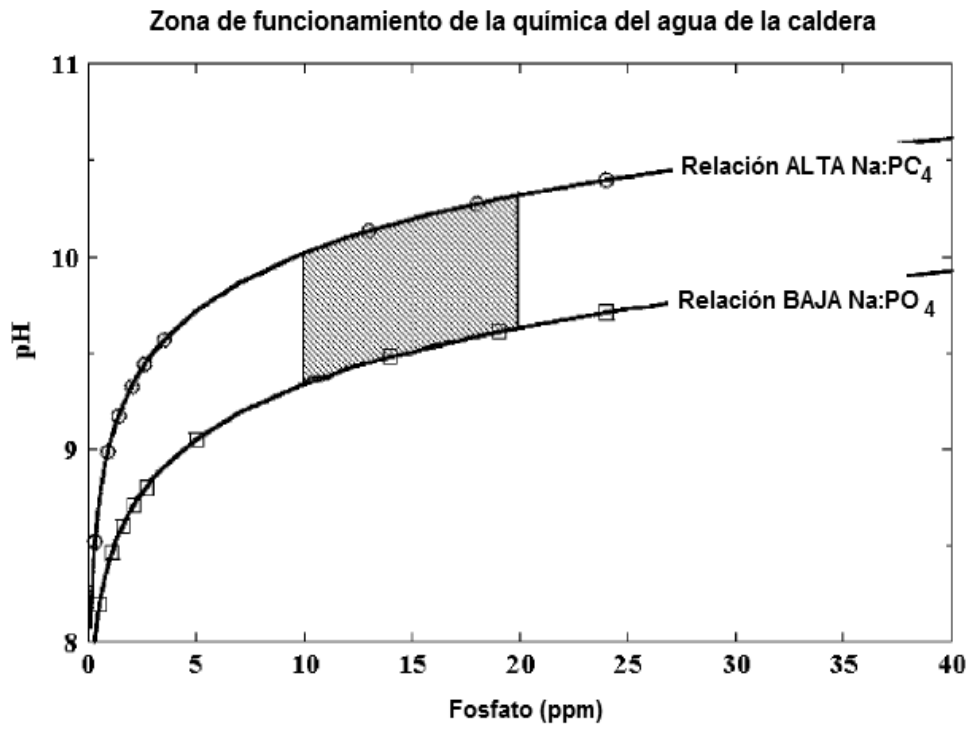





FIG. 12

Zonas de Control de ORP

| | |
|--------------|---|
| Preferido |  |
| Más ancha |  |
| La más ancha |  |

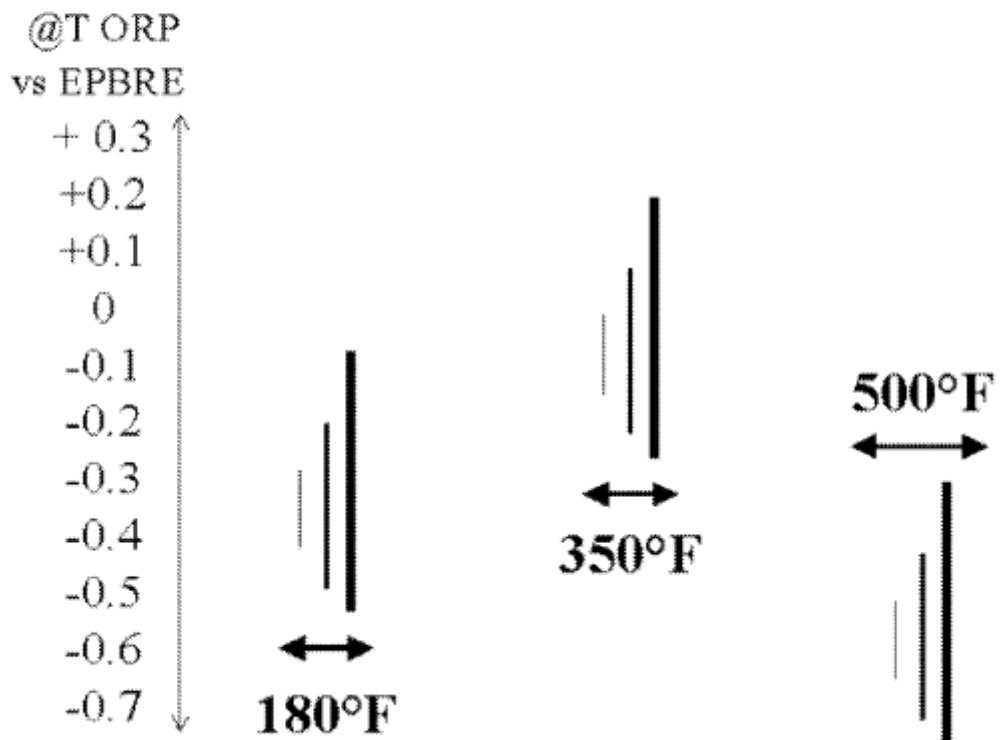


FIG. 13

