



94
2 Gen

Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE INGENIERIA

**INTRODUCCION AL ANALISIS DE AGUA
Y GASES EN CALDERAS DE PLANTAS
TERMoeLECTRICAS**

Tesis Profesional

Que para obtener el título de:

INGENIERO MECANICO ELECTRICISTA

AREA INGENIERIA ELECTRICA Y ELECTRONICA

Presentan :

JOSE GABRIEL MURADAS RODRIGUEZ

GERARDO RAMIREZ HERRERA

TOMAS OSCAR RAMIREZ MERAZ

- 1985 -



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

A NUESTROS PADRES.

**"INTRODUCCION AL ANALISIS DE AGUA Y GASES
EN CALDERAS DE PLANTAS TERMOELECTRICAS".**

C O N T E N I D O

	página
PROLOGO.	1
PRIMERA PARTE: ANALISIS DE AGUA:-	
INTRODUCCION.-	2
Capítulo 1.- Medición de pH (potencial de Hidrógeno).-	15
Capítulo 2.- Medición de la Conductividad Electrolytica.-	41
Capítulo 3.- Análisis del Oxígeno Disuelto.-	61
Capítulo 4.- Análisis Colorimétrico.-	69
Capítulo 5.- Análisis de Ión Sodio.-	74
Capítulo 6.- Medición de la Turbidez.-	89
SEGUNDA PARTE: ANALISIS DE GASES:-	
INTRODUCCION.-	109
Capítulo 7.- Analizador de Oxígeno.-	129
Capítulo 8.- Medición de la Conductividad Térmica.-	140
Capítulo 9.- Análisis Infrarrojo.-	169
TERCERA PARTE:	
Apéndice 1.- Requerimientos para análisis de agua en Centrales Termoeléctricas.-	193
Apéndice 2.- Guía para Selección de Equipo.-	202
C O N C L U S I O N E S .	222
B I B L I O G R A F I A .	224

P R O L O G O

En los procesos industriales, generalmente se hacen -- operaciones que producen cambios en el estado físico ó químico de los materiales involucrados en dicho proceso; estos cambios en estado o composición ocurren en un nivel microscópico, con - interacciones y reacomodos atómicos y moleculares. En particular en el proceso de generación de vapor es de suma importancia controlar o mantener dentro de ciertos límites las características físicas y químicas del agua y de los gases de combustión, a fin de mejorar la eficiencia de producción, proteger a los equipos y a los operadores de posibles daños, y asegurar la continuidad de dicho proceso. Por tanto, las técnicas y dispositivos para - medir y controlar dichas variables son materia de considerable importancia práctica.

El objetivo del presente trabajo es hacer una introducción a los tipos de análisis requeridos comunmente en las calderas de vapor, empleadas para la generación de energía eléctrica en plantas termoeléctricas; además, se hará una descripción del funcionamiento de los dispositivos o aparatos de análisis, y se harán algunas recomendaciones para poder especificar y comprar los tipos de analizadores adecuados a alguna aplicación en particular.

INTRODUCCION.

Las calderas modernas de alta presión requieren que su agua de alimentación tenga la más alta calidad posible. Los generadores de vapor no operan de manera eficiente y continua, a no ser que los sólidos en suspensión, los sólidos disueltos y otras impurezas que contenga el agua se eliminen casi totalmente.

Los contaminantes comunmente encontrados en el agua de alimentación y condensado son los siguientes: oxígeno disuelto, el cual se encuentra siempre presente en el agua de alimentación. Es la principal causa de corrosión de los diferentes equipos de la caldera; se elimina por medio de la deaeración mecánica y tratamiento químico. La sílice (SiO_2), que se encuentra generalmente en el agua cruda, y entra a través del desmineralizador o por alguna fuga del condensador; puede aparecer en el vapor en forma coloidal y revertirse sobre los álabes de la turbina, o incluso forzaría una reducción en la presión de admisión, al formar incrustaciones en el cabezal de vapor. Para eliminar la sílice se utilizan filtros y desmineralizadoras. La turbidez, que se debe a la presencia de materia en suspensión, finamente dividida, tal como el óxido de hierro y el cobre que aparecen en el agua de alimentación. Estos se controlan asegurando una baja conductividad

.....

mediante una buena filtración . Los sólidos disueltos son todas aquellas sales solubles (principalmente de magnesio) y el calcio que entran con el agua de alimentación ó a través de una fuga en el condensador. Estos contaminantes paran directamente a los tubos de vapor de la caldera y del sobrecalentador formando incrustaciones, las cuales abaten la eficiencia de la transferencia de calor y pueden llegar a causar una falla en los mismos. El sodio es un elemento químico que se filtra a través del condensador, y que puede depositarse en los álabes de la turbina. Tanto el sodio como los sólidos disueltos se remueven con una planta desmineralizadora.

Las cantidades máximas aceptables de contaminantes varían dependiendo de la aplicación en particular, pero algunos de los límites típicos son los siguientes:

<u>TIPO DE IMPUREZA</u>	<u>PRESION DE VAPOR (PSI)</u>	
	<u>2400</u>	<u>3500</u>
SILICE	20 ppm	10 ppm
HIERRO	10 ppm	5 ppm
COBRE	5 ppm	5 ppm
SOLIDOS DISUELTOS	500 ppm	50 ppm
OXIGENO	7 ppm	7 ppm

Como podrá observarse, los límites anteriores son canti-

.....

dades de muy baja magnitud, por lo que los sistemas de tratamiento de agua deben ser cuidadosamente diseñados y controlados.

Los sistemas de tratamiento de agua en calderas generalmente incluyen cuatro etapas de tratamiento, como se muestra en la figura 1.

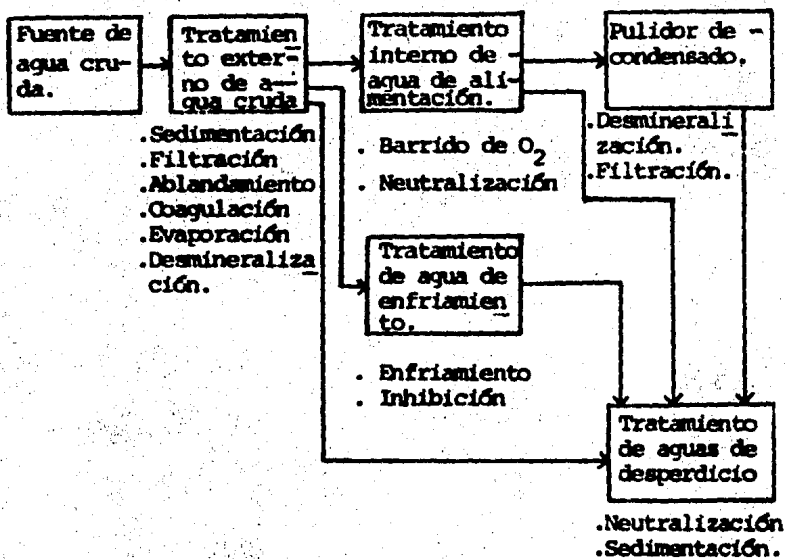


Fig. No. 1

La primera etapa es el tratamiento externo del agua de alimentación, y tiene por objeto principal eliminar la dureza y

la turbidez de la misma, así como reducir el nivel de sílice y sales disueltas.

La segunda es el tratamiento interno del agua de alimentación y del condensado del ciclo de la caldera. En éste, debe eliminarse el oxígeno disuelto y adecuar el valor del pH para prevenir la corrosión.

La tercera etapa es el tratamiento del agua de enfriamiento, con el fin de evitar que fugas en los tubos puedan contaminar el condensado.

La cuarta y última etapa de tratamiento se hace en las corrientes de agua de desperdicio que son descargadas al medio ambiente y pueden llegar a contaminarlo.

Puesto que toda el agua cruda contiene dureza, turbiedad y otros contaminantes, todas las estaciones generadoras de vapor requieren un sistema externo de tratamiento de agua cruda.

Como muestra la figura No. 2, el primer procedimiento en el tratamiento de agua cruda es la decantación de sedimentos y desechos que son encontrados principalmente en el suministro de agua de río. Las partículas perfectamente suspendidas que

constituyen una gran parte de la turbiedad, son eliminadas por alguna forma de filtración; el tipo de filtro más común es de arena. Estos procesos son mecánicos y requieren muy poca instrumentación aparte de los medidores de flujo y control de nivel.

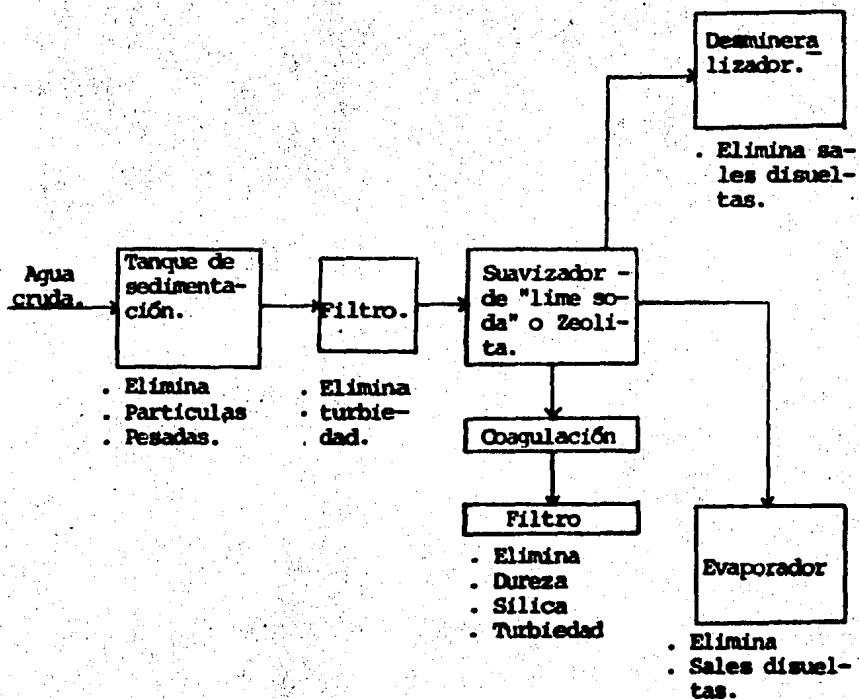


figura No. 2

Tratamiento externo de agua cruda.

El siguiente paso en los sistemas de tratamiento de - - agua cruda está diseñado para eliminar completamente la dureza - del agua y las últimas trazas de turbiedad. Los procesos involucrados son "cal-sosa" o "cal-zeolita", tratamiento acoplado con coagulación y filtración final. En el proceso de "cal-sosa", la cal se suministra para eliminar el magnesio, y la "sosa" (o carbonato de sodio) se suministra para precipitar el calcio. El - - agua producida por este proceso tiene un grado de dureza prácticamente nulo. Igualmente efectivo en quitar la dureza es el proceso "cal-zeolita", en el cual la cal se suministra para quitar el magnesio, pero en este caso el calcio se elimina añadiendo al agua zeolita, con la cual el sodio reemplaza a todos los iones - de calcio, de la misma manera que se hace con los ablandadores - domésticos.

La instrumentación para estos procesos normalmente la - suministra el fabricante de los equipos para proceso, y consiste usualmente en un paquete para medir y controlar temperatura, flujo, presión y nivel. Las cantidades de químicos que se agregan - están basados en el conocimiento de la composición del agua cruda y son normalmente proporcionales al flujo de entrada de agua cruda.

.....

Para una clarificación completa y la eliminación de la sílice, el proceso de tratamiento externo del agua incorpora un paso de coagulación.

El paso final para la producción de agua con la debida calidad para alimentación de calderas, es liberarla de sales, en el rango de 0.1 a 0.5 micromhos, lográndose esto mediante el uso de evaporadores y desmineralizadores.

El tratamiento interno del agua de alimentación en calderas de alta presión, se diseña a fin de eliminar todo el oxígeno disuelto y para establecer y mantener el nivel de pH dentro de límites muy estrechos, comunmente entre 9.2 y 9.6 pH. En éste tipo de calderas nunca se alimentan sulfitos y fosfatos por que se forman sólidos al reaccionar con el agua. Unicamente se usan reactivos volátiles y que no formen sólidos para eliminar el oxígeno disuelto y ajustar el valor de pH; estos reactivos son la hidrazina y el amoníaco.

La exclusión de sólidos, oxígeno disuelto, y el correcto ajuste del pH, deben establecerse antes de arrancar y mantener a plena carga la operación del sistema.

.....

La necesidad de agua de muy alta pureza es tan crítica que los usuarios invierten rutinariamente grandes sumas de dinero en instrumentación, misma que se instala con el propósito de supervisar y controlar la calidad del agua, vapor y condensado en el ciclo de la caldera. En una planta de alta presión típica, no es raro encontrar 20 o más mediciones continuas en diferentes puntos en el ciclo.

Como se muestra en la figura No. 3 siguiente, típicamente se extraen muestras para análisis continuos en 9 localidades diferentes en el ciclo: En el pozo caliente/condensador, en la descarga de la bomba de condensado, en el fluente del purificador del condensado y del calentador de baja presión, en el efluente del deaerador, y del tanque de almacenamiento en la entrada del economizador, en el domo de agua y de vapor y en las bombas de reposición. Para el control adecuado de la calidad del agua se requieren hacer mediciones separadas de conductividad, pH, sílice, oxígeno disuelto, hidrazina y ión sodio. También es una práctica común incluir lazos de control automático para regular la inyección de hidrazina y de amoníaco para la eliminación de oxígeno disuelto y ajuste de pH.

.....

los efluentes del pulidor y deaerador, y asegura al operador -- que tanto el agua como el vapor están libres de exceso de sólidos. Las mediciones de pH en la descarga de la bomba de condensado, en la salida del deaerador y en el agua de caldera y el vapor, son esenciales para mantener el pH dentro de los límites requeridos para prevenir la corrosión del cobre y acero. El monitoreo continuo de sílice en la bomba de condensado y en la salida de deaerador, le indica al operador si se debe reducir presión como resultado de un excesivo nivel de sílice presente en el sistema, ya sea por causa de una fuga en la tubería del condensador u otro lado. (las fugas en el condensador pueden deberse a una -- sobrepresión).

El oxígeno disuelto se mide en el pozo caliente a fin de asegurar que el condensado no lleve una cantidad excesiva. También se mide en el efluente del deaerador donde la eficiencia del proceso deaerativo se verifica estrechamente.

La hidrazina se monitorea en el efluente del calentador de baja presión y en la entrada del economizador. Cuando existe un residuo de hidrazina en el economizador, es una prueba conclusiva de que no hay en absoluto oxígeno disuelto en el agua de

.....

la caldera.

La medición de ión-sodio tiene una importancia especial en dos puntos críticos dentro del ciclo. La sensibilidad de los nuevos analizadores de ión-sodio, los cuales son capaces de realizar mediciones de abajo de 0.1 ppb, los hace instrumentos preferidos para detectar las fugas en el tubo condensador. Esto es particularmente cierto cuando el agua de enfriamiento del condensador se extrae de lagos con agua limpia o de suministros de -- agua tratada los cuales contienen bajas cantidades de sólidos disueltos. En estos casos una gran cantidad de agua de enfriamiento puede entrar al condensado a través de una fuga en el condensador sin que los instrumentos de conductividad respondan efectivamente.

Por otro lado, como todas las aguas tratadas y naturales contienen algún grado de ión-sodio y debido a la extrema sensibilidad de estos analizadores, la detección de fugas en el tubo condensador ocurre inmediatamente. El otro punto en el ciclo donde la detección de ión-sodio ofrece una ventaja distintiva sobre la detección de conductividad, es en el efluente del desmineralizador pulidor del condensado.

Los monitores de conductividad proveen en general buena

.....

sensitividad cuando se utiliza la forma estandar del hidrógeno - de la resina catiónica. Sin embargo, como la amonía usualmente - esta presente en el condensado que entra al pulidor, la forma -- estandar del hidrógeno (H_2) de la resina catiónica se agota rápidamente.

Para eliminar esto, los fabricantes de resinas las suministran ahora en la forma amoniataada, la cual permite al amoniaco pasar directamente sin agotamiento exhaustivo de la resina por la columna de intercambio. La columna remueve los cationes de la muestra, y permite la medición de conductividad del efluente, el cual debe estar libre de ciclohexilamina, morfolina e hidrazina. Con la presencia de amoniaco en el efluente del pulidor, la detección de impurezas disueltas, particularmente causticos, por métodos de conductividad pierde mucho de su sensitividad. Pero - como el analizador de ión-sodio es inerte al amoniaco, posee un medio sensitivo y selectivo para detectar las fallas en el pulidor.

CONCLUSION.-

El muestreo y monitoreo continuo del agua en el ciclo de generación de vapor, es una herramienta esencial para asegurar un buen control químico y la protección requerida del sistema. La localización de los puntos de muestra, y la selección del acondicionador y analizador son partes importantes del diseño to

tal del sistema. Aunque si bien existen muchas combinaciones de equipo generador de vapor y turbinas, las técnicas y aplicaciones de instrumentos son similares y los objetivos los mismos. A continuación se hará una descripción del principio de funcionamiento de los analizadores utilizados en generadores de vapor. - La tabla número 1 muestra en forma condensada qué tipos de análisis deben hacerse en los diferentes puntos del ciclo de agua.

PUNTO DE MUESTREO / VARIABLE	CONDUC- TIVID.	pH	SILICE	OXÍGENO DISUELT	HIDRAZI NA.	ION SODIO
POZO CALIENTE	X					X
BOMBA DE CONDENSADO	X	X	X	X		
CALENTADOR DE BAJA PRESIÓN	X				X	
DEARREADOR				X		
TANQUE DE ALMACENAMTO.	X	X	X	X		
ECONOMIZADOR					X	
DOMOS DE AGUA Y VAPOR (CALDERA)	X					
PULIDOR DE CONDENSADO	X					X

TABLA I

ANALISIS DE pH

Probablemente, el pH es y ha sido la variable más anali-
zada e instrumentada en los procesos industriales. Hasta ahora -
no existe un analizador industrial que pueda reclamar la amplia
utilización de la cual el analizador de pH há disfrutado.

La medición y control de pH se aplica cada vez en un nú-
mero mayor de áreas. Por dar unos ejemplos, mencionaremos algu--
nos casos en particular:

- La fabricación de productos donde la eficiencia del proceso es
está gobernada por el valor pH de las soluciones involucradas, -
como es el caso de la fabricación de la penicilina, la cual de-
pende críticamente del control del pH durante la fermentación.

- La neutralización de efluentes, donde el valor del pH tolerado
de las descargas en ríos y alcantarillas está controlado por -
legislación. Los límites de control típicos son de 6 a 9.

.....

- Para inhibir la corrosión de materiales y equipos, manteniendo el valor de pH a un nivel adecuado. En calderas modernas de alta presión, donde las más pequeñas actividades de corrosión -- pueden tener resultados desastrosos, y el control del pH conjuntamente con la eliminación del oxígeno casi siempre son necesarios.
- En una gran cantidad de procesos industriales el valor de pH es un factor crítico para elaborar un producto económico y de alta calidad.
- En la industria galvanoplástica, en la cual, como es el proceso del niquelado, es riguroso mantener el valor del pH entre - 5.5 y 6.0.
- En la industria cervecera, fotográfica, etc.

I.- TEORIA BASICA DEL pH.-

En su definición más simple, el pH puede definirse como una medida de la acidez o alcalinidad de una solución, como - -

.....

ejemplo de esto tenemos que, mientras que el ácido sulfúrico y el ácido bórico son considerados como ácidos, la sosa caústica y la cal son reconocidos como bases o alcalinos. Sin embargo, estos compuestos varían marcadamente en su fuerza y actividad, esto es, una solución al 5 % de ácido bórico podría usarse sin peligro para un lavado de ojos, mientras que el uso similar de una solución al 5 % de ácido sulfúrico sería desastroso.

Uno de los factores más importantes de identificación de un ácido es la actividad del hidrógeno que contiene. El ácido sulfúrico y el ácido bórico contienen hidrógeno el cual se disocia en la presencia de agua para formar iones hidrógeno libres. En el caso del ácido sulfúrico una gran cantidad de iones hidrógeno se disocian en la presencia de agua, pero en el caso del ácido bórico, muy poco del hidrógeno se libera en la forma de iones hidrógeno libres, y, en lugar de esto, permanece relativamente inerte en las moléculas no disociadas del ácido. Por esto, podemos darnos cuenta que la verdadera medida de la acidez concierne a la medida de la disociación, es decir, a la concentración de iones hidrógeno libres en una solución dada.

.....

Cuando un ácido se disuelve en agua, las moléculas de éste se disocian y liberan iones hidrógeno cargados positivamente, los cuales confieren las propiedades ácidas a la solución. Una base, en el otro caso, libera iones hidroxilo cargados negativamente, que confieren propiedades alcalinas a la solución.

Como hemos podido ver, no todos los ácidos (o bases para el caso) se disocian en la misma extensión, y por esta razón algunos ácidos (o bases) son más fuertes que otros.

Ahora bien, la expresión de la medida de la disociación sería muy difícil de manejar si estuviera en términos del número de iones hidrógeno por cm^3 , litro, o algún otra unidad de peso o volumen finita, ya que sería una cantidad demasiado pequeña de muchos dígitos. Por esta razón, el químico danés Sorensen, propuso en el año 1909 que la letra inicial de la palabra francesa -- "potenz", que significa potencia, fuera llamada el "exponente -- ión hidrógeno" y fuera denominada como pH (potencial de hidrógeno). Técnicamente, uno debería decir que el término pH es una expresión del logaritmo negativo (o recíproco) de la concentración de iones hidrógeno. Por consiguiente, la arbitraria expresión pH es simplemente un índice logarítmico utilizando pequeños números en lugar del uso inconveniente de números multidigitales.

.....

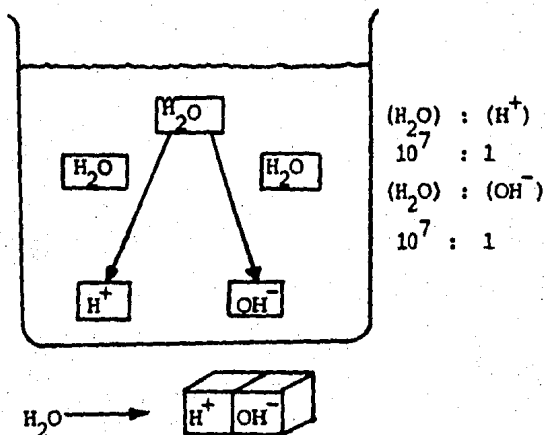


figura No. 1

Normalmente se considera que el valor del pH varía entre 0 y 14, aunque si bien es posible tener valores de pH ligeramente mayores y menores que estos límites, pero desde el punto de vista práctico son ignorados.

Refiriéndose al ejemplo antes mencionado, podemos ver que una solución de ácido sulfúrico al 5% tendrá un pH de 0.3 --

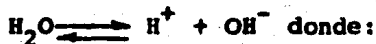
.....

aproximadamente, mientras que una solución al 5% de ácido bórico tendrá un pH de 5.0. Esto es, que éstos dos ácidos que tienen -- aproximadamente la misma concentración de hidrógeno tienen un valor de pH muy diferente, ya que como dijimos anteriormente, el -pH describe el grado de disociación del hidrógeno presente en cada uno, y nó la cantidad de hidrógeno (ver figura No. 3).

Una solución que tenga un pH con valor de 7, como es el agua (ver figura No. 1,2) se considera neutra ya que la concentración de iones hidrógeno es igual a la concentración de iones hidroxilo. Las soluciones con valor de pH menor de 7 se considera ácida, mientras que las que tienen un pH mayor de 7 se consideran alcalinas:



$$K_d = \frac{(C^+) (A^-)}{(CA)}$$



$$K_d (\text{agua}) = \frac{(H^+) (OH^-)}{(H_2O)}$$

$$K_d = 1 \times 10^{-14} \text{ a } 25^\circ C$$

puesto que $(H^+) = (OH^-)$ (a neutralidad)

$$(H^+) = 10^{-7} \text{ y } (OH^-) = 10^{-7}$$

.....

donde: C^+ : catión,
 A^- : anión,
 K_d : constante de disociación.

figura No. 2

Según el valor de pH se incrementa en una solución, la concentración de iones hidrógeno decrece, y la concentración de iones hidroxilo aumenta. El producto de iones hidrógeno - iones hidroxilo es siempre constante en una solución, sin importar el pH de la misma:

Puesto que la concentración de iones hidrógeno se expresa en una escala logarítmica, es fácil ver que la sensibilidad de los medidores de pH no tiene igual entre los analizadores de proceso, ya que uno solo debe darse cuenta de que la posición normal a media escala (7 pH) nos dice que la concentración de iones hidrógeno en solución es de 10^{-7} mol/litro de hidrógeno. (ver la tabla No. 1).

.....

pH	Concentración de Iones Hidrógeno (mol/litro).	Concentración de Iones Hidroxilo (mol/litro).
0	I	$I \times 10^{-14}$
1	$I \times 10^{-1}$	$I \times 10^{-13}$
2	$I \times 10^{-2}$	$I \times 10^{-12}$
3	$I \times 10^{-3}$	$I \times 10^{-11}$
4	$I \times 10^{-4}$	$I \times 10^{-10}$
5	$I \times 10^{-5}$	$I \times 10^{-9}$
6	$I \times 10^{-6}$	$I \times 10^{-8}$
7	$I \times 10^{-7}$	$I \times 10^{-7}$
8	$I \times 10^{-8}$	$I \times 10^{-6}$
9	$I \times 10^{-9}$	$I \times 10^{-5}$
10	$I \times 10^{-10}$	$I \times 10^{-4}$
11	$I \times 10^{-11}$	$I \times 10^{-3}$
12	$I \times 10^{-12}$	$I \times 10^{-2}$
13	$I \times 10^{-13}$	$I \times 10^{-1}$
14	$I \times 10^{-14}$	I

tabla número 1

.....

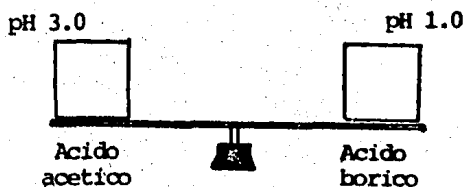
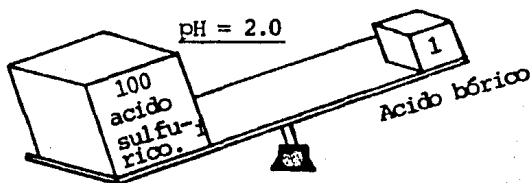
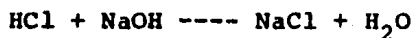


figura No. 3

Una aplicación del comportamiento exponencial del pH -- es la neutralización de los desechos ácidos de la industria de acero y refinería. Consideremos una situación en la cual el ácido clorhídrico está presente en el desecho y se requiere neutralizarlo de manera que el pH de los desechos arrojados esté dentro de los límites que permiten las regulaciones gubernamentales, por ejemplo, de 6.0 a 8.0 pH.

La manera más simple de neutralizar este ácido, consiste en añadir sosa cáustica. La reacción que se produciría es:

.....



por lo que el resultado de esta neutralización sería cloruro de sodio más agua. Puede verse más claramente como cambia el valor del pH conforme se agrega la sosa caústica al ácido en la curva de la figura No. 4 En el eje de las ordenadas tenemos el pH de cero a doce, mientras que en el eje de las abscisas se trazan -- los valores de base equivalente (a la cantidad de ácido) de cero a doscientos por ciento,

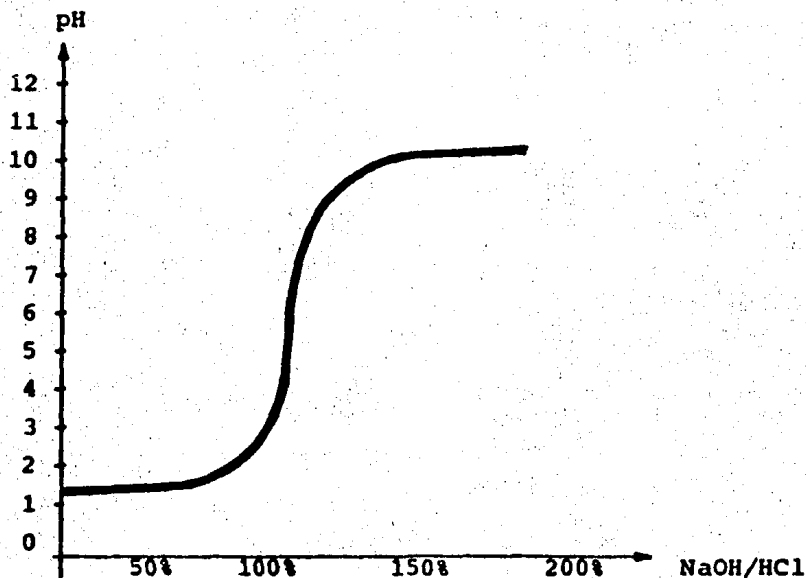


figura No. 4

.....

Puede notarse de la figura No. 4 que la pendiente de la curva está relacionada directamente con la naturaleza exponencial de la concentración de ión hidrógeno, esto es, el cambio notado - del valor de pH es inicialmente pequeño conforme se añade la base al ácido, mientras que cuando la cantidad de base agregada va - - igualando la cantidad de ácido presente en el desecho (equivalencia de 100%) el valor del pH cambia rápidamente. Conforme se agrega más y más sosa caústica la curva vuelve progresivamente a tener una pendiente menor hasta que se estabiliza en un valor de pH de 12.0 (doce). El punto de inflexión de la curva se encuentra -- precisamente en un pH de 7.0 que es el punto óptimo de neutralización y, que para este caso en particular, coincide con la equivalencia de sosa a ácido de un cien por ciento.

Esta curva es lo que se conoce como curva de titulación y es de suma importancia en el diseño de sistemas de control para la neutralización de flujos y desechos ácidos o alcalinos.

2.- METODOS DE MEDICION DE pH.-

Actualmente existen dos métodos básicos para la medición del pH, el método colorimétrico y el método potenciométrico

.....

aunque si bien solo uno de ellos ha tenido un uso generalizado.

El método colorimétrico se basa en el fenómeno de que el color de ciertos compuestos es sensible a la concentración de iones hidrógeno de la solución acuosa en la cual se encuentran. Sin embargo, éste resulta ser un método poco exacto debido a que se encuentra sujeto a errores subjetivos en la comprobación de colores, y es poco utilizado porque se encuentra su uso restringido al caso de que se tengan soluciones claras e incoloras, lo cual no es el caso de las aplicaciones industriales.

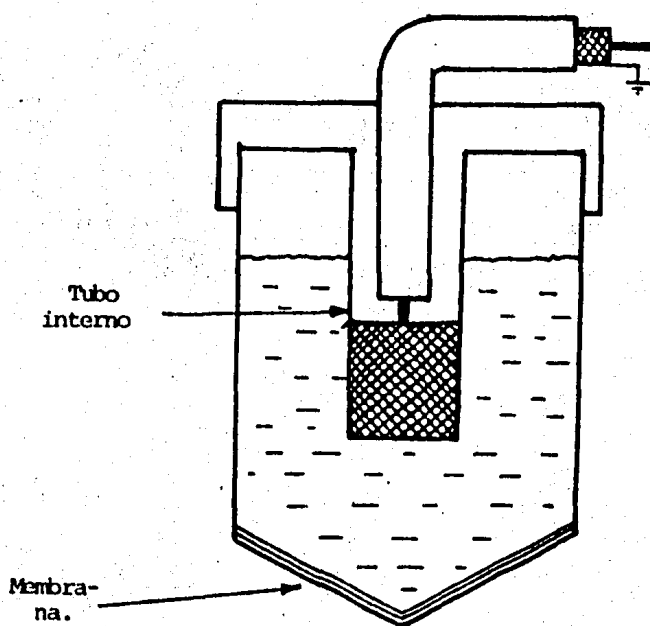
El método potenciométrico esta basado en el potencial generado en un electródo de vidrio (que se sumerge en la solución de interés), y al cual es proporcional a la concentración de iones hidrógeno presentes en ésta.

Desde un punto de vista histórico, mucho podría decirse sobre el desarrollo de la medición del pH. Numerosos libros describen en detalle la evolución de esta valiosa herramienta analítica. Brevemente, puede asentarse que antes del desarrollo del electrodo de vidrio, la medición del pH no podría ser un método analítico continuo aceptable para la industria. Fué necesario --

.....

modificar considerablemente la estructura y características del electrodo de vidrio original antes de que fuera adoptado ampliamente por la industria. El electrodo de vidrio fué el primer método de medición continua de la concentración de iones hidrógeno, o pH, de una solución. Este dispositivo consiste de un electrodo cerrado al fondo por una membrana de un vidrio especialmente sensitivo a los cambios en la concentración de iones hidrógeno. En contacto con la pared interior de la membrana de vidrio se coloca una solución clorina en la cual un alambre cubierto de plata se sumerge (ver figura No. 5). El alambre penetra un tubo de vidrio interno y es enlazado por el cable (soldado y aislado) conductor que conecta el electrodo al instrumento medidor de pH. No es posible explicar el mecanismo exacto por el cual un potencial de superficie se origina en la membrana del electrodo. Bates estableció que la explicación más plausible es que existe un intercambio de iones con transferencia de protones. Cuando por ejemplo un bulbo recién soplado se sumerge en una solución, iones hidrógeno desde la solución intercambian con iones alcalimetal, desde la membrana del vidrio, lográndose puntos de gran estabilidad en la superficie. El electrodo condicionado se porta de allí en adelante como un lugar de transferencia de protones entre la solución y el depósito de protones en la -

superficie del vidrio; el potencial en la superficie cambia según se pierdan o ganen protones. Como el proceso ocurrido en el electrodo de vidrio no es de intercambio de electrones, éste no es disturbado por agentes oxidantes y/o reductores.



ELECTRODO DE VIDRIO

figura No. 5

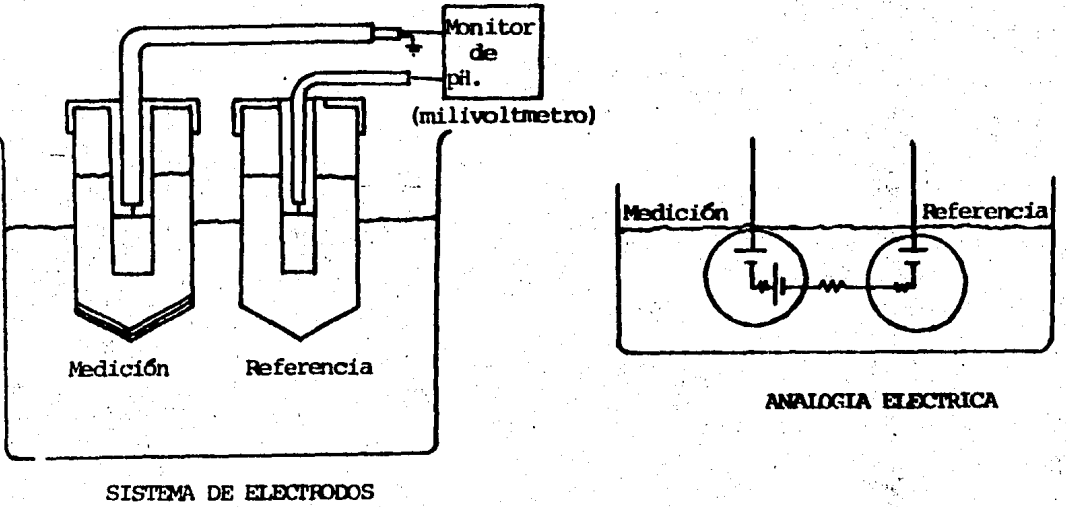


figura No. 6

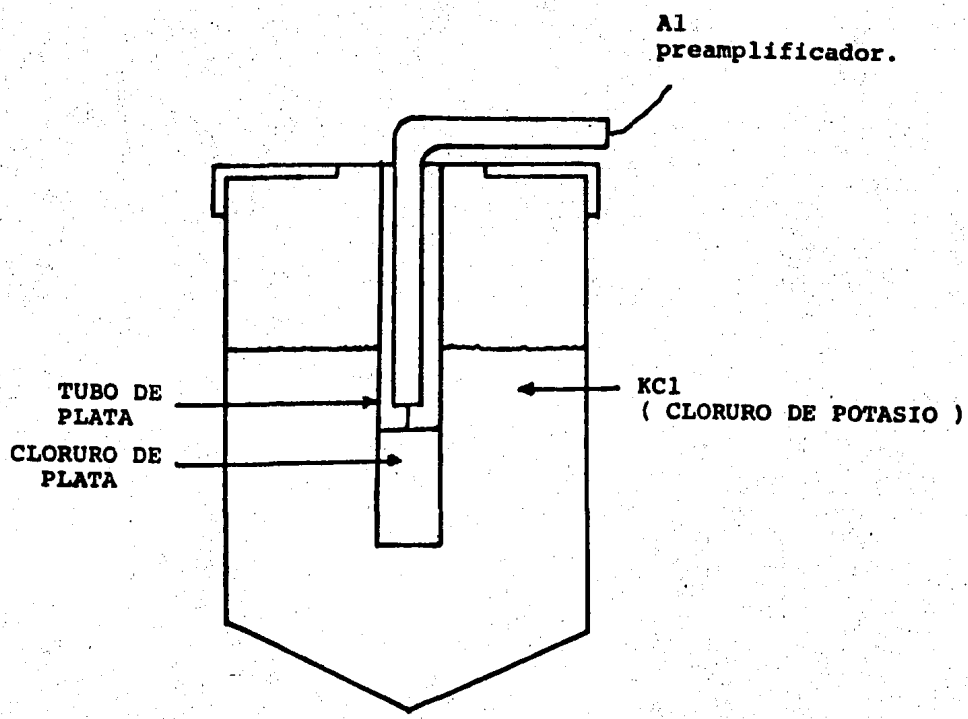
Olvidandose del mecanismo por el cual el electródo de vidrio puede medir la concentración de iones hidrógeno, está bien establecido que un potencial es originado y que está directamente relacionado a la concentración de ión hidrógeno de la solución en la cual el electródo se sumerge. No sería posible medir este potencial sin la adición de un segundo electródo a fin

.....

de completar el circuito eléctrico, esto es, se debe insertar un electrodo de referencia junto al electrodo de vidrio para servir a este propósito. (ver figura No. 6).

Básicamente, para completar un circuito eléctrico, es sólo necesario sumergir un alambre conectado al mismo amplificador que recibe el cable conductor del electrodo de vidrio. Sin embargo, este alambre sumergido en la solución puede originar un potencial variable por sí mismo, dependiendo del tipo de solución con la cual esté en contacto. Para eliminar esta variable de interferencia, medios bastante elaborados para mantener el contacto eléctrico con la solución se han desarrollado. El más utilizado de todos, consiste de un tubo empacado con mercurio y cloruro de mercurio o, preferiblemente, empacados con plata y cloruro de plata. Alrededor de este tubo interno está una solución de un fuerte electrolito inorgánico. Normalmente, éste consiste en una solución saturada de cloruro de potasio. La solución sirve como intermediario relativamente constante entre el tubo interior y la solución a medirse. (ver figura No. 7).

.....



ELECTRODO DE REFERENCIA.

Figura No. 7

Beckman empezó a mercadear hace unos años un electrodo de referencia que no requiere intercambio de líquido entre el proceso y el electrolito interno. Tiene propiamente un cuerpo de plástico que bajo numerosas pruebas ha demostrado ser una barrera para el intercambio líquido pero no para el paso de la corriente eléctrica para completar el circuito de pH. Además, este electrodo puede funcionar propiamente en un sistema presurizado, de hasta 200 psi, sin presurización interna.

Como ya se había mencionado, el mecanismo por el cual la interacción de los iones hidrógeno del fluido con el electrodo produce un potencial se desconoce; experimentalmente se ha deducido que el potencial producido obedece a la ecuación de -- Nerst como sigue:

$$E = E_0 - \frac{RT}{F} \ln (H^+)$$

donde: E es el potencial generado,

R es la constante universal de los gases (8.316 J/mol-grado).

T es la temperatura absoluta en grados Kelvin,

F es la constante de Faraday (96500 coul),

y E_0 es el potencial generado cuando el pH es cero.

.....

Si ambos lados de la membrana del electródo de vidrio - contienen soluciones de distinta concentración de iones hidrógeno, a través de ésta se generará una diferencia de potencial proporcional al valor del pH, poseyendo el potencial positivo la solución que contenga el pH menor. Si se conoce el pH de la solución del interior (solución amortiguada), puede deducirse el valor del pH desconocido de la solución a medir. Como el potencial de ambas soluciones no puede llevarse directamente a un instrumento de medición, es que se utiliza el electródo de referencia, en el cual hay un contacto directo del cloruro de potasio (usualmente) con la solución.

Como puede verse de la ecuación de Nerst, el potencial generado depende directamente de la temperatura de la solución a medir. Por lo tanto, un tercer elemento llamado compensador de temperatura debe incluirse en el ensamble de electrodos para compensar los cambios en el potencial generado debido a los cambios en dicha temperatura.

Para ilustrar ésto más claramente, de la ecuación de -- Nerst puede mostrarse que un potencial de aproximadamente 59 mV por unidad de pH se origina en el electródo de vidrio en una solución a prueba a 25 grados centígrados; sin embargo, a 100°, se

originará un potencial de 74 mV por unidad de pH.

Debido a esto es que se utiliza, dependiendo del tipo de proceso, la compensación automática o manual de temperatura.

La curva de variación del pH medido en agua por cambios en temperatura se muestra en la figura No. 8 a continuación:

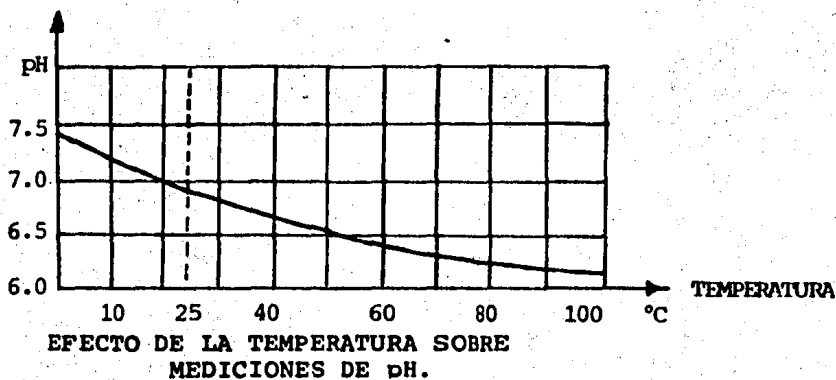


figura No. 8

La manera en que la temperatura tiene una influencia en el potencial de los electrodos puede verse también como un cambio en la pendiente de la curva que relaciona el pH y el potencial en mV de la figura No. 9.

.....

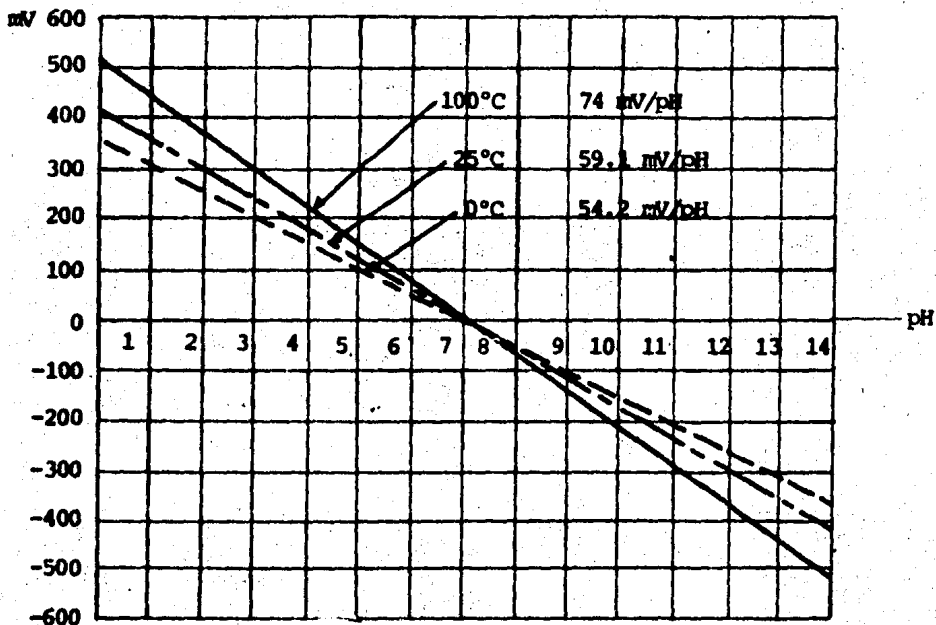


figura No. 9

La compensación manual de temperatura se utiliza cuando el cambio de temperatura del proceso con respecto al tiempo es lento, y, cuando este cambio es rápido, se utiliza la compensación automática. El compensador manual consiste de un reóstato -

.....

interno cuya resistencia se varía con una perilla que tiene acoplada una aguja indicadora que se mueve sobre una escala graduada de temperatura. En la compensación automática se añade al ensamble de electrodos un bulbo de resistencia cuya resistencia varía con la temperatura en forma directa y que sustituye al reóstato del compensador manual.

A fin de obtener una lectura del potencial desarrollado en el electrodo de vidrio, se requiere de un instrumento de medición altamente refinado. Este medidor de pH debe ser capaz por sí mismo de vencer la alta impedancia ofrecida por el electrodo de vidrio. Como los electrodos se comportan como una fuente de muy alta impedancia de salida, del orden de 1000 Mohms, es necesario que el medidor del potencial generado tenga una alta impedancia de entrada.

3.- SOLUCIONES AMORTIGUADAS.-

Estas soluciones se utilizan como una base de referencia muy estable en su valor de pH para calibración y chequeo de pH-metros, así como para la referencia interna de los electrodos de vidrio.

La particularidad principal de estas soluciones amortiguadas es la gran resistencia que oponen a toda variación de su pH, pues gracias a la reacción que ocurre en ellas el ácido o base que se les agruegue se neutraliza y amortigua. Su composición química involucra un ácido débil y simultáneamente una sal de dicho ácido, originada por la neutralización con una base fuerte, o bien todas aquellas en las cuales entra una base débil y una sal de dicha base con un ácido fuerte. Ejemplos de esta clase de soluciones son las soluciones de ácido acético con acetato sódico, o una solución de amoníaco que contenga cloruro amónico.

Todos los fabricantes de pH-metros y electrodos suministran también este tipo de soluciones con objeto de que los clientes puedan estandarizar sus equipos. En la tabla número 2 se muestran los valores que toma una solución amortiguada en particular, con respecto a la temperatura en que se encuentre:

<u>Temperatura °C</u>	<u>pH</u>
0	4.012
5	4.005
10	4.001
15	4.000
20	4.001
25	4.005
30	4.011
35	4.019
40	4.030
45	4.043
50	4.059
55	4.077
60	4.097

tabla número 2

CONCLUSION:-

a) El pH es un número indicativo de la cantidad de hidrógeno --

.....

disociado en una solución, y es, por tanto, un índice relativo de acidez y alcalinidad. La medición de pH puede ser un indicador de la polución del agua y se aplica para controlar procesos químicos. Practicamente, podríamos decir que en todo proceso industrial en el que se involucre el uso de agua o existan desechos acuosos tendrá aplicación un analizador de pH.

b) La determinación de la concentración de iones hidrógeno libres es un proceso simple el cual se lleva a cabo utilizando un sistema de electrodos, el cual consiste de:

- Un electrodo de vidrio específicamente sensitivo a los iones hidrógeno libres.
- Un electrodo de referencia, que sirve para completar el circuito eléctrico a fin de lograr la medición del potencial generado en el electrodo de vidrio, y que debe tener como característica primordial el ser estable.
- Un milivóltmetro de alta impedancia de entrada el cual traduce el potencial generado por el sistema de electrodos

.....

a una lectura comprensible para el operario.

- Un compensador automático o manual de temperatura, si es -
que la solución de interés no guarda una temperatura con -
el tiempo.

- Una solución amortiguada a fin de estandarizar el equipo.

CONDUCTIVIDAD ELECTROLITICA

INTRODUCCION:

La conductividad electrolítica es una medida de la habilidad de una solución para conducir una corriente eléctrica. Este tipo de medición es ampliamente usado en la industria para monitoreo, control y registro de diferentes procesos. Estos procesos pueden variar desde la producción de agua ultra pura, hasta la producción de soluciones químicas inorgánicas altamente concentradas. En particular, en las calderas de las plantas termoeléctricas se utiliza para determinar la concentración de sólidos disueltos en el agua (sales y calcio) de trabajo.

UNIDADES DE MEDICION:

La conducción de partículas en un líquido conductor es análoga a la conducción en un conductor metálico, por eso las unidades usadas en la electricidad básica han sido aplicadas a la conductividad electrolítica. Como se recordará, la conductan-

.....

cia es el recíproco de la resistencia y la unidad de la conductancia es el mho.

La resistencia de un conductor metálico varía directamente con su longitud, e inversamente al área transversal; así, para una medición exacta de resistencias, deben conocerse las dimensiones del conductor y sus características. Además, la temperatura del conductor afecta la resistencia; por ello, se tienen que referir todas las lecturas de resistencia o conductividad a una temperatura específica o de referencia. Por ejemplo, tomemos algunos metales y conformemos cada uno de ellos en un cubo de 1 cm de lado, usando electrodos de 1 cm^2 , podemos medir la resistencia entre caras opuestas de los cubos (teniendo una temperatura de referencia fija). Convirtiendo las lecturas de resistencias a conductancias, encontraremos que cada metal tiene una conductancia diferente. Ahora, estas conductancias son específicas, porque podemos usarlas para identificar diferentes metales. La unidad usada para esta medición es el mho/cm (el cm se relaciona con la distancia entre los electrodos de medición).

De manera análoga, usando una celda como en la figura número 1, para contener un líquido, podemos medir la resistencia

de un cubo de solución de 1 cm por lado, a una temperatura de referencia, su recíproco nos da la conductividad de la solución en mho/cm.

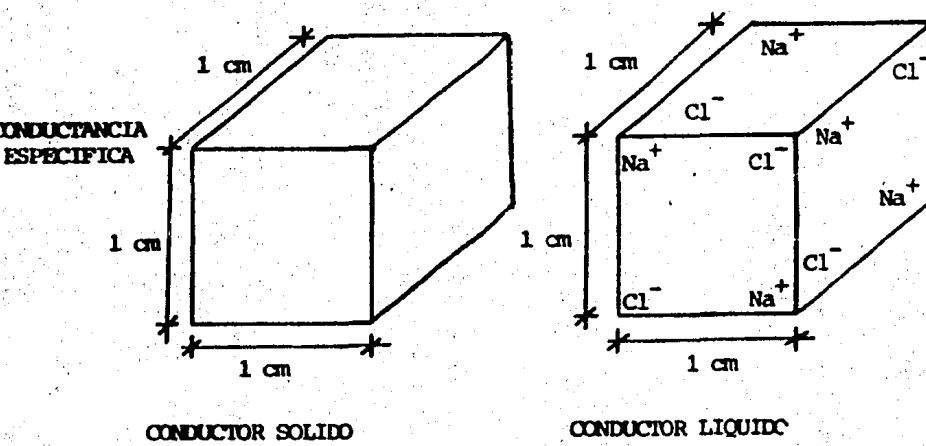


figura número 1

$$\text{Conductancia en mhos} = \frac{1}{\text{resistencia (ohms)}} = \frac{1}{R}$$

En la práctica, la conductividad de las soluciones más frecuentemente medidas es tan pequeña que para evitar el uso de

.....

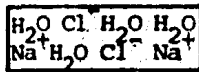
muchos decimales, se ha adoptado una unidad de $1/1'000'000$ de el mho/cm la cual es llamada micromho/cm.

MECANISMO DE CONDUCCION ELECTRICA EN LIQUIDOS:

Básicamente, la conducción de electricidad en todas las formas de materia se asocia con el flujo de electrónes; sin embargo, el mecanismo de conducción eléctrica a través de líquidos es significativamente diferente de la conducción a través de sólidos. Viendo la figura número 2, cuando un potencial se aplica a un conductor sólido, el flujo de corriente es instantáneo, sin cambio en el material, y proporcional al potencial aplicado. Por otra parte, aplicando un potencial a un conductor líquido, se provocará una corriente, conducida a través de la solución por partículas disueltas cargadas electricamente. Estas partículas son denominadas iones, los cuales tienen un movimiento más lento que los electrónes, el cual depende de su forma geométrica y del potencial aplicado.



CONDUCCION EN
LIQUIDOS Y
SOLIDOS



..... Conductor líquido.

figura número 2

.....

Los iones más pequeños generalmente tienen movimiento más rápido que los mayores. El ión hidrógeno H^+ y el ión hidróxido OH^- son extremadamente móviles, gracias a su geometría (figura número 3).

TAMAÑO RELATIVO
DE IONES

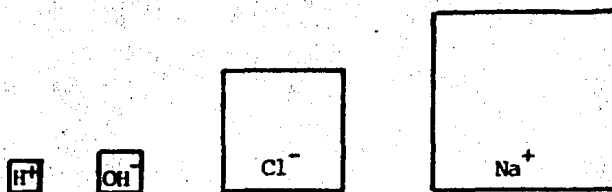


figura número 3

De esta manera, puede definirse la conductancia como -- una medida de la movilidad iónica, por ejemplo:

<u>ión</u>	<u>Conductancia</u>
H^+	350
OH^-	198
Cl^-	76
Na^+	50

.....

Las soluciones no conductoras como aceites, no tienen iones para conducir corriente eléctrica; por eso sus resistencias son enormes y sus conductividades muy bajas. Las soluciones conductoras, como agua de ríos, tienen muchos iones de los que resulta una baja resistencia y su correspondiente alta conductividad.

MEDICION RESISTIVA DE LA CONDUCTIVIDAD ELECTROLITICA:

Clásicamente, un puente de Wheatstone (figura número 4), se ha usado para efectuar mediciones de conductividad. La celda de conductividad forma un brazo del puente de Wheatstone, y desde el brazo balanceado puede calcularse la resistencia de la solución.

.....

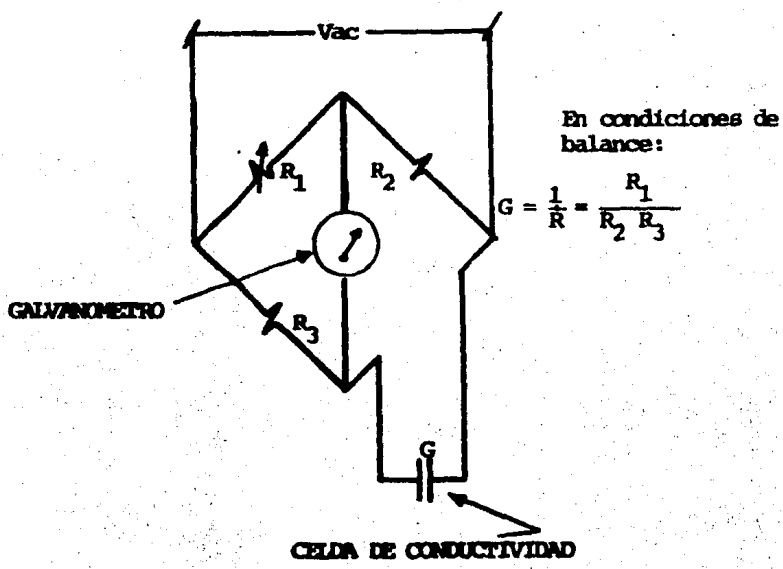


figura número 4

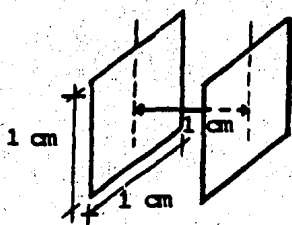
Cuando se usa corriente directa para medir conductividad electrolítica, un electródo siempre es negativo y el otro positivo. Esto causa que los iones positivos y negativos emigren a sus respectivos electrodos, donde caden sus cargas. Este proceso llamado electrólisis, da por resultado lecturas erróneas por causar variación en la concentración iónica, lo cual provoca que también la resistencia de la solución está cambiando. Esto puede evitarse usando una fuente de corriente alterna.

.....

CELDAS DE CONDUCTIVIDAD:

Las celdas de conductividad constituyen el elemento primario o sensor de la medición de conductividad. Una celda estandar, es la cual en teoría, puede medir con precisión la resistencia de 1 cm^3 (figura número 5) de una solución dada, a una temperatura de referencia específica.

$$K = \text{constante de la celda} = \frac{\text{longitud}}{\text{área}}$$



$$K = \frac{\text{cm}}{\text{cm}^2}$$

$$K = \frac{1}{\text{cm}} = \text{cm}^{-1}$$

figura número 5

.....

En la práctica, una celda consiste de dos placas metálicas cuadradas idénticas, de 1 cm^2 cada una, y separadas una distancia de 1 cm. Estas dos placas sirven como electrodos, mientras que un material con cualidades aislantes eléctricas y químicamente resistente a las soluciones, se usa para contener a la solución entre las placas (electrodos).

Las celdas comerciales se fabrican en diversidad de tamaños, conformaciones y dimensiones, dependiendo de los requerimientos en cada proceso.

No obstante que la producción de lotes de celdas es uniforme, estas no son rigurosamente idénticas, por lo cual existe un modo de calibrar todas las celdas, independientemente de su tamaño y forma. Podemos hacerlo midiendo la resistencia R_s de una solución estandar en una celda estandar tal como la descrita antes, y una vez medida la resistencia R_c de la misma solución estandar en la celda que queremos calibrar (estas mediciones deben hacerse a la misma temperatura), podemos establecer la relación R_c/R_s , la cual es conocida como la constante "K" de la celda no obstante, y se puede usar para convertir cualquier lectura hecha con la celda descalibrada a conductancias específicas, tal como

.....

sigue:

$$\text{resistencia específica} = \frac{\text{resistencia medida.}}{\text{constante de la celda.}}$$

$$\text{conductancia específica} = \text{cte. celda} \times \text{conduct. medida} \quad \frac{\text{mho}}{\text{cm.}}$$

Por ejemplo; considere una solución "A" la cual da 50 ohms en una celda estandar, y 500 ohms en una celda indefinida.- La constante de proporcionalidad puede entonces ser calculada:

$$K = \frac{R_c}{R_s} = \frac{500}{50} = 10$$

si la solución "A" tuviese 5 ohms, medidos con la celda no calibrada, la constante de la celda indefinida sería:

$$K = \frac{R_c}{R_s} = \frac{5}{50} = 0.1$$

La constante de la celda sirve también para el importante propósito de seleccionar celdas de conductividad adecuadas a los instrumentos de medición del usuario. Los instrumentos de --

.....

medición (monitores, registradores, etc.), han sido diseñados -- para un rango específico de resistencia (por ejemplo, de infinito a 100 ohms, que corresponden de 0 a 10,000 micromhos). Un procedimiento sencillo para convertir ohms a micromhos directamente, es dividir 10^6 /ohms, por ejemplo: 100 ohms equivalen a 1,000,000/100 = 10,000 micromhos. Esto debe tenerse presente siempre, ya que las escalas de los instrumentos usualmente son lineales en micromhos, requiriéndose especial atención cuando se selecciona la constante de la celda.

SELECCION DE LA CONSTANTE DE LA CELDA:

Este es un renglón muy importante cuando se trata de implementar instrumentación para algún requerimiento dado, donde la conductividad sea un parámetro importante. Principalmente se involucra el uso adecuado de los aparatos lectores; para mejor comprensión de lo anterior, se ilustra el siguiente ejemplo:

- a) Suponga que se escoge $K = 10$, para una aplicación donde el -- rango de resistencia sea de 50 a 20 ohms; ahora el rango es -- de 500 a 200 ohms. El rango del instrumento es 100 ohms a ple -- na escala, 200 ohms es la mitad de la escala completa, y 500

.....

ohms es el 20%, entonces, sólo se está aprovechando un 30 % de la escala, lo cual puede comprenderse mejor si se hace la conversión a micromhos:

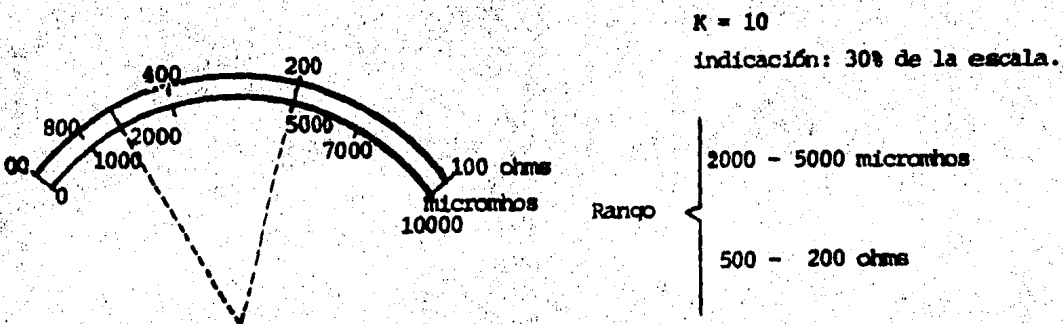


figura número 6

Ahora supongamos la $K = 5$. El nuevo rango será de 250 a 100 ohms. De la misma manera: 100 ohms es el 100% de la escala, y 250 ohms será el 40% de la escala, con la cual esta se - está aprovechando mejor (un 60%).

.....

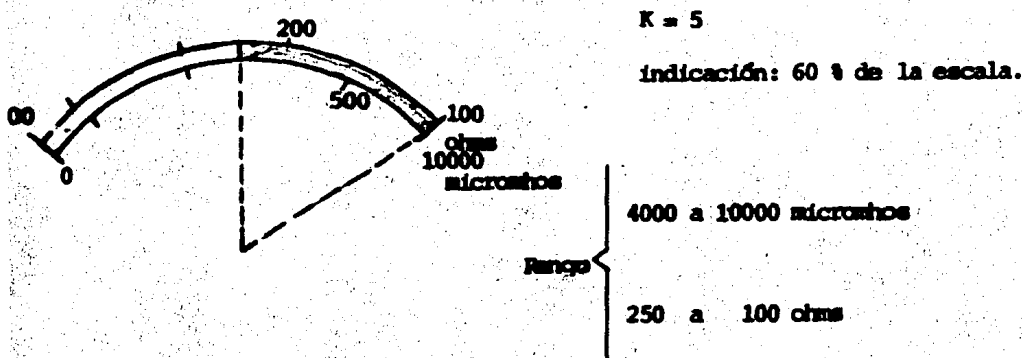


figura número 7

MATERIAL DE ELECTRODOS:

El material que se seleccione para los electrodos, depende básicamente, además del factor económico, de la precisión que sea requerida en el proceso. La experiencia ha establecido que el platino y el oro son los mejores materiales que puedan usarse en la producción de celdas de la mejor calidad (se usan

para eliminar la disolución del ánodo, misma que pueda ocurrir - durante la medición). No es sorprendente pues, encontrar electró- dos de oro o platino puro en donde se requiera alta precisión. - En aplicaciones donde esta no es tan importante, pueden usarse - electrodos de nickel o estaño, los cuales pueden inclusive estar recubiertos de platino y oro.

EFFECTOS DE LA POLARIZACION:

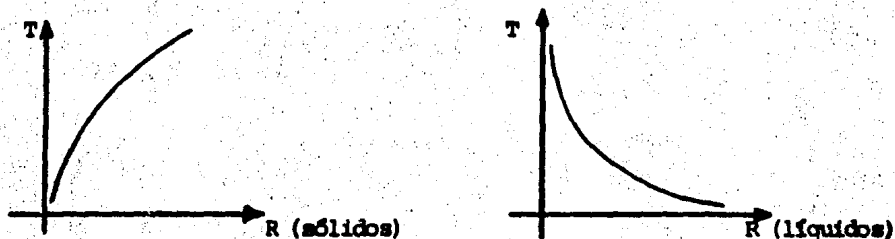
La configuración de los electrodos determina la superfi- cie de los mismos. Una celda de altas cualidades de manufactura tiene generalmente un área bastante grande de superficie en los - electrodos. Esto es necesario para evitar problemas eléctricos -- debido a la configuración de la celda. Estos problemas se conocen bajo el término de "polarización", los cuales son efectos capaci- tivos y el desarrollo de películas de gas en los electrodos, cuan- do se usan corrientes alternas de bajas frecuencias, o bien, co- rriente directa.

En la mayoría de métodos comerciales para medición de con- ductividad se usa corriente de 60 hz, la cual es suficiente para eliminar casi por completo la polarización. Otra manera es aumen- tar el área de los electrodos, sólo que esto tiene sus limitacio-

nes. Sin embargo, existe una técnica para incrementar el área efectiva, sin cambio en la configuración, llamada platinización. El método consiste en depositar (electricamente) una fina capa de platino en polvo, la cual queda debilmente adherida y debe manejarse con mucho cuidado para no removerla. El resultado es un aumento en el área (sin cambio en la configuración). Si se ha seccionado una celda con una constante adecuada, y que sin embargo, no ha sido platinizada, las lecturas de alta conductividad involucrarían error debido a efectos capacitivos. La platinización de los electrodos reduciría los efectos de error, y se tendrían lecturas más fieles del valor que posee la solución medida.

EFFECTOS DE LA TEMPERATURA:

Al contrario que lo que ocurre con los sólidos, en las soluciones la movilidad de los iones aumenta al incrementarse la temperatura, y éste incremento en la movilidad significa mayor transporte de electrones por unidad de tiempo, resultando una disminución en la resistencia de la solución (figura número 8).



CURVAS TEMPERATURA - RESISTENCIA

figura número 8

Asimismo, los conductores sólidos difieren unos de otros en su estructura química, resistencias específicas, y coeficientes de temperatura, lo cual también es cierto para los electrolitos.- La composición de una solución, generalmente involucra iones de diferentes especies, los cuales tienen diferentes geometrías y -- por tanto deben reaccionar de una manera diferente a los cambios de temperatura. Los coeficientes de temperatura que resultan son

.....

siempre negativos en estos casos; sin embargo, la magnitud del cambio es un producto de varias interacciones en la solución, tales como movilidad iónica, fuerza molecular, etc.

COMPENSACION AUTOMATICA POR TEMPERATURA:

Por la razón de que se tiene un coeficiente de temperatura para cada solución, se diseñan compensadores especiales para cada tipo de solución. Para hacerlo, deben determinarse curvas exactas de temperatura contra resistencia de las soluciones a medir. Entonces se escoge un termistor con coeficiente negativo de temperatura (N.T.C.) que tenga una curva característica con una pendiente o sesgo similar al de la curva de la solución. Las pendientes se ajustan colocando una resistencia fija en paralelo y una en serie con el termistor N.T.C. Los valores de estas resistencias se cambian hasta obtener un apareamiento que esté dentro de la precisión demandada, según la aplicación (ver figura número 9).

.....

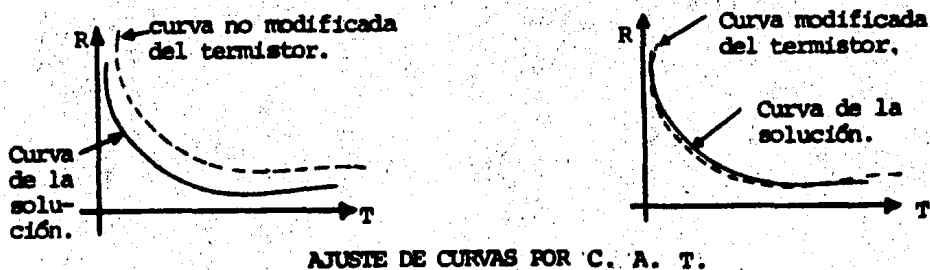


figura número 9

DETERMINACIONES DIRECTAS DE CONCENTRACION:

Aunque la conductancia eléctrica de una sustancia es una propiedad general y no específica de un determinado ión, es posible efectuar diversos tipos de análisis por medio de una medición

.....

de la conductividad. En general, el éxito de una medición depende de poder relacionar la propiedad de la muestra que se desea estimar con la conductancia de algún ión altamente conductor. -- Por ejemplo, los materiales caústicos libres en soluciones de -- limpiado pueden estimarse observando la variación de la conductancia de la solución. Esto es posible aún en presencia de sales formadas por la neutralización de la solución, porque la conductancia del ión oxhidrilo es aproximadamente cinco veces mayor que la de cualquier otro anión (REF. PAG. 44, Conductiv. en Líquidos).

La variación de conductividad, resultante de la absorción de los productos gaseosos de la combustión en soluciones adecuadas, se emplea con frecuencia para la determinación de carbono, hidrógeno, oxígeno, y azufre individualmente, en compuestos orgánicos e inorgánicos. El cambio de conductividad siempre se mide con relación a una solución idéntica que no esté en contacto con los productos de la combustión.

Por otro lado cuando se está comprobando la pureza de agua destilada o desionizada, destilados de vapor, enjuagues de agua, aguas de calderas, o en la regeneración de los intercambiadores iónicos, lo que se desea saber es el contenido de sales.

.....

Para todos estos proósitos, se pueden obtener puentes de conductancia con escalas calibradas directamente en ppm, libras/galón, porcentaje de una solución específica, etc. Por ejemplo, pueden obtenerse instrumentos para indicación directa tales como 1-12 lbs de Na_2CO_3 por 100 gal.; 0-40 partes por mil de salinidad, 0.4-10% de H_2SO_4 ; 0.4-12% de NaOH , etc., según como se requiera en el control industrial.

ANALIZADOR DE OXIGENO

DISUELTO

INTRODUCCION:

El oxígeno disuelto es una variable común en trabajos - de análisis de líquidos, y se refiere a la medición de la cantidad de oxígeno disuelto en un volumen unitario de agua. Tal cantidad es un indicador importante del grado de utilidad del agua para una aplicación específica, siendo deseable que en algunos - casos sea alto el valor de esa cantidad y en otros, el mínimo -- posible. En el caso de las plantas termoeléctricas, el oxígeno - disuelto en la sustancia de trabajo es de lo más indeseable, ya que es el generador de óxidos en todas las partes del equipo que constituyen el ciclo.

GENERALIDADES.-

Se ha determinado que la cantidad de oxígeno que un volumen de agua puede contener está en función de:

.....

- 1.- La presión que ejerce el oxígeno de la atmósfera en tal volúmen de agua.
- 2.- La temperatura del agua.
- 3.- La cantidad de otras sustancias disueltas en el agua.

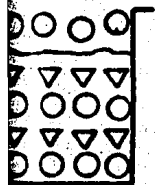
1.- EFECTO DE LA PRESION PARCIAL DEL OXIGENO EN EL OXIGENO DISUELTO.-

Un volúmen de agua en contacto con el aire, absorberá - aire, y por tanto, también una cierta cantidad de oxígeno, hasta que la presión del oxígeno disuelto ejercida en la interfase - - agua-aire, sea igual a la presión que ejerce en la misma interfase el oxígeno del aire, y su valor está determinado aproximadamente en el orden de 5 a 10 partes de oxígeno por cada millón de partes de agua.

2.- EFECTO DE LA TEMPERATURA EN EL OXIGENO DISUELTO.-

Como todos hemos visto alguna vez, al hervir el agua en un recipiente, hay una formación de burbújas en las paredes y el fondo del mismo, y el número y tamaño de las burbújas se incrementa al aumentar la temperatura. Estas burbújas están formadas por el aire que ha estado disuelto en el agua. La figura número 1 "A" representa un vaso con agua saturada de oxígeno a la - -

temperatura ambiente; la presión parcial del oxígeno arriba y -- abajo de la superficie del agua es igual. La figura número 1 "B" muestra lo que sucede al calentar el sistema, lo que en esencia es adicionar energía al mismo. Las moléculas de oxígeno, las cuales tiene una solubilidad baja, adquieren rápidamente parte de -- energía dada al sistema, en tanto que las moléculas de agua tienen un ritmo mucho más lento de adquisición de energía, y como -- resultado de ello, son más las moléculas de oxígeno que dejan el volumen donde se encontraban para pasar a la atmósfera, que las moléculas de agua, lo que hace que quede menor cantidad de oxígeno disuelto. Cuando el proceso de calentado está como en la figura número 1 "C", todas las moléculas de oxígeno han dejado el volumen de líquido y las moléculas de agua empiezan a hacer lo -- mismo de manera más rápida que antes, formando una capa de vapor inmediata a la superficie, lo cual aísla el agua del oxígeno atmosférico y el contenido de oxígeno disuelto es nulo.



○ : Moléculas de O_2

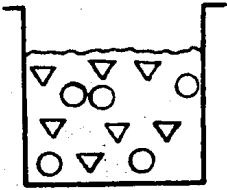
▽ : Moléculas de agua.

Considerando una temperatura ambiente, las presiones parciales del O_2 arriba y abajo de la superficie son iguales.

EFEECTO DE LA TEMPERATURA EN EL OXIGENO DISUELTO

figura 1 "A".

.....

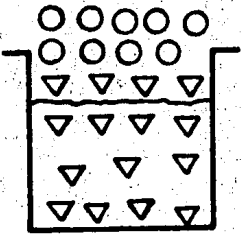


Adición de calor.

Al incrementar la energía en el sistema, las moléculas de O_2 escapan más rápidamente que las de agua.

**EFFECTO DE LA TEMPERATURA EN EL
OXIGENO DISUELTO.**

figura 1 "B"



Adición de calor

Agua hirviendo.

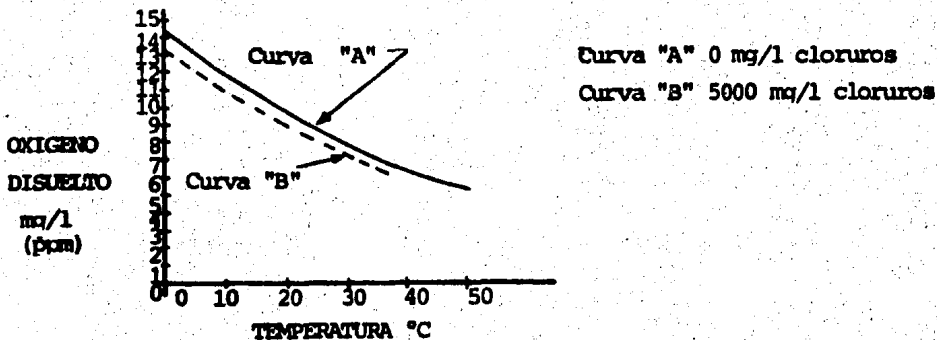
Ahora todas las moléculas de O_2 , han abandonado el volumen de agua, junto con algunas de vapor.

EFFECTO DE LA TEMPERATURA

figura 1 "C"

3.- EFECTO DE SALES DISUELTAS EN EL OXIGENO DISUELTO.-

Podemos pensar en un volumen de agua como si fuera un medio homogéneo con un número de huecos intercalados a través de él. La presión del aire inmediato a la superficie causará que estos huecos se llenen de él. Si ahora una sustancia como una sal se disuelve en el agua, ocupará algunos de los huecos usados por las moléculas de oxígeno, mudándose estas del agua al aire o del aire al agua, para mantener una situación equilibrada. La cantidad de oxígeno que el agua puede contener a una temperatura dada se ve disminuida ahora, y la presión parcial del oxígeno arriba de la superficie debe igualar a la del oxígeno abajo. Esta situación se representa gráficamente en la figura número 2, donde la curva "A" es el "agua limpia" y la curva "B" es la "salada".



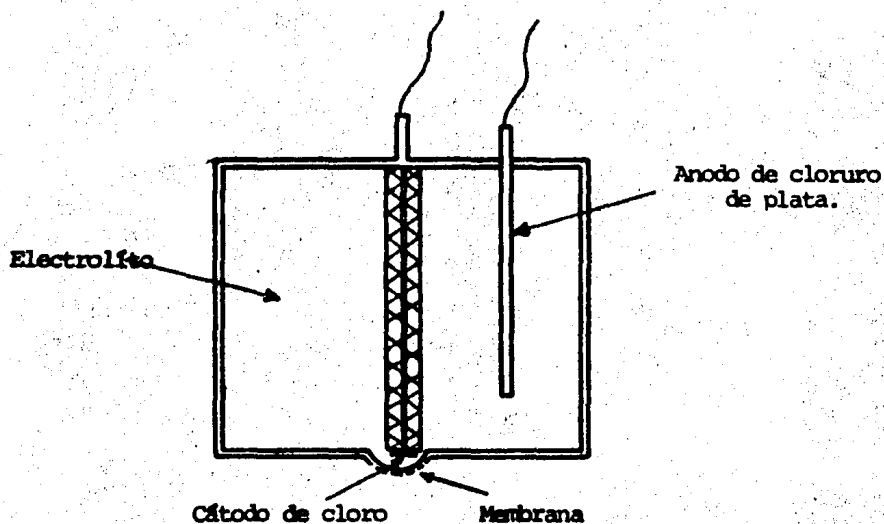
CURVAS TÍPICAS DE CONCENTRACION DE OXIGENO DISUELTO EN SATURACION.

FIGURA 2.

.....

TECNICA DE MEDICION. -

Generalmente se usa una celda llamada "tipo clark", que es un sistema de electrodos separados de la muestra por una membrana semipermeable (ver figura número 3). Esta membrana permite el paso del oxígeno disuelto en la muestra hacia los electrodos, y previene que lo hagan los líquidos y otros iones. El cátodo -- tiene aplicado un potencial negativo con respecto al ánodo; el par de electrodos está rodeado por un electrolito, por ejemplo, ácido nítrico, el cual está contenido por la membrana. En ausencia de un reactante, el cátodo se polariza con el hidrógeno y la resistencia al flujo de corriente se convierte en infinita. - Cuando un reactante, como por ejemplo, el oxígeno que ha pasado a través de la membrana se presenta, el cátodo se depolariza y hay consumo (flujo) de electrones. El ánodo debe reaccionar con el producto de la depolarización con una correspondiente liberación de electrones. Como resultado, el par de electrodos permite un flujo de corriente en proporción directa a la cantidad de reactante (oxígeno disuelto) que entró al sistema, de aquí que la -- magnitud de la corriente nos pueda dar directamente una medida - de la cantidad de oxígeno disuelto en la muestra.



SENSOR SIMPLIFICADO DE OXIGENO DISUELTO

figura número 3.

EJEMPLOS DE APLICACION.-

Una aplicación se tiene en las mediciones de la calidad del agua, donde se desea mantener fresca el agua corriente que se adapta a propósitos recreacionales, tales como la natación y la pesca. En éste caso el contenido de oxígeno disuelto que debe

mantenerse tiene que ser alto. Cuando éste contenido se abate, - existe sofocación en los peces, además de que se propicia el desarrollo de bacterias dañinas (anaerobias).

En tratamiento de aguas negras, los sólidos presentes - son depositados en recipientes apropiados, donde se les agrega - soluciones ricas en bacterias para acelerar su descomposición. - En este proceso hay un nivel óptimo de oxígeno disuelto, el cual es mantenido mecánicamente por venteo del "lodo activado". En -- éste caso, si el contenido de oxígeno disuelto es demasiado bajo, las bacterias mueren y se detiene la degradación de los materia- les; si el contenido es excesivo, quiere decir que se está pro-- porcionando más energía de la necesaria en el venteo mecánico y el proceso se torna incesariamente costoso.

Otra aplicación importante está en el control del agua que entra a una caldera. En éste caso debido a la presencia de - oxígeno disuelto en el agua se favorece la corrosión, y hay adhe- sión de materiales indeseables a las paredes de la caldera, in-- hibiendo por consiguiente la mejor transferencia de calor posi-- ble, además de la degradación de los equipos, por tanto es desea- ble mantener la concentración de oxígeno disuelto al mínimo, ya que basta recordar que como en el caso del hidrógeno, que es el generador de ácidos, el oxígeno es el generador de los óxidos.

ANALISIS COLORIMETRICO

GENERALIDADES:

La necesidad de conocer la presencia de variables tales como los fosfatos, sílice, dureza, etc., en la sustancia de trabajo de las calderas, constituye un aspecto muy importante en el cuidado de los equipos y lugares en general dentro del proceso, ya sea para evitar formación de materiales indeseables por su acción destructora de las superficies por donde circulan, o bien, para evitar acumulación de esos mismos materiales que pueden alterar las condiciones originales de operación tales como la presión, flujo, temperatura, etc. Por ejemplo, cuando existe adherencia de material en las paredes de las tuberías de intercambiadores de calor, existe un aumento en el espesor de dichas paredes, afectando directamente a la transferencia de esa energía -- que se tenía entre la sustancia circulante dentro de la tubería y la circulante externa.

La colorimetría es una técnica mediante la cual se puede efectuar el análisis de las variables mencionadas, y se basa en el hecho de que la presencia de una cierta cantidad de alguna de ellas en el agua a analizar, produce un color específico -

al adicionar un determinado reactivo; entonces la medición de ese color resultante por una fotocelda y un circuito electrónico acondicionador de la señal de salida de la fotocelda, se puede aprovechar utilizando una escala graduada directamente en las unidades de interés (por ejemplo partes por millón).

PRINCIPIO DE OPERACION.-

Aunque existen varios métodos de efectuar un análisis colorimétrico (en laboratorio, por gravedad, por bombeo, etc.), los fundamentos para obtener una lectura que dé la información requerida son prácticamente los mismos para todos, por tal razón se trata el principio de operación de éste análisis ejemplificado en uno de los métodos (bombeo) para mayor claridad de la explicación.

Se tiene una sustancia amortiguada (sustancia con características bien específicas y conocidas) para mezclar con la muestra que se va a analizar, de tal manera que al hacerlo, la sustancia amortiguada por efecto de sus características, reacciona con la variable de interés para nosotros (por ejemplo si es dureza, reaccionará con el calcio y magnesio presentes). El color resultante de la reacción determina la excitación que se tendrá en la fotocelda.

La sustancia amortiguada se mezcla con la muestra en la "T" de la línea de muestreo (ver figura número uno). Su volumen se determina por la bomba de reactivo. La mezcla de muestra-reactivo pasa por la sección superior de la bomba de reactivo donde se filtra para prevenir el paso de posibles sales o materia extraña al fotómetro, que es donde se efectúa la medición.

Una vez efectuada la medición, la mezcla sale del fotómetro y se envía al drenaje a través de una válvula limitadora, la función de esta válvula es controlar la dirección del flujo - a través del analizador, y esto se hace abriendo o cerrando los conductos en determinado instante relacionado con los movimientos de la bomba de reactivo y la situación del fotómetro.

La sección donde se puede apreciar la entrada de sustancias estandar (0 y 1) y la muestra, tiene por objeto permitir la entrada a estas sustancias estandar según se requiera en el proceso de estandarización del equipo, de tal manera que el estandar cero ayuda a ajustar el nivel de escala baja (conocido como "cero"), y el estandar 1 ayuda a ajustar el nivel alto de la escala (conocido como "plena escala"). Una vez efectuados estos ajustes el selector se posiciona normalmente en "muestra"

.....

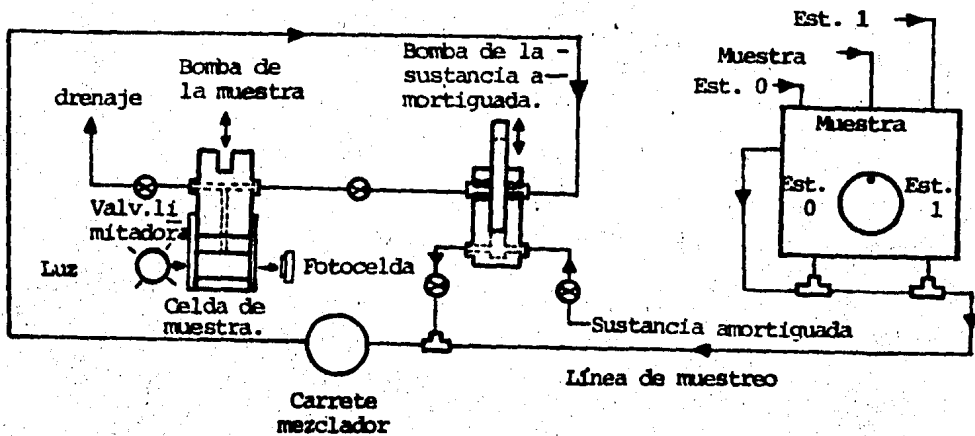


DIAGRAMA DE FLUJO

figura No. 1

La configuración óptica (fotómetro) se ilustra en forma más detallada en la figura número 2. Mientras el pistón de muestreo se encuentra en la parte superior, se transmite la luz a través de los lentes de enfoque y de la mezcla que está en el cilindro de la bomba. La luz transmitida se vuelve a enfocar después de pasar por la muestra hacia un travesaño que refleja aproximadamente el 10 % del haz, el cual pasa por un filtro de cier-

.....

tas características y llega a la fotocelda de referencia. El resto se transmite al otro filtro para llegar a la fotocelda de medición. De ambas fotoceldas sale una señal eléctrica proporcional a la luz que incidió sobre ellas, de tal modo que efectuando la diferencia entre los logaritmos de ambas salidas y luego acondicionando electrónicamente, se puede proveer una salida casi lineal que puede ser leída fácilmente en un monitor o registrador según se necesite, y en los cuales se tiene una escala graduada en partes por millón, por billón, etc., según el caso, de tal manera, - que se tenga una lectura continua y directa.

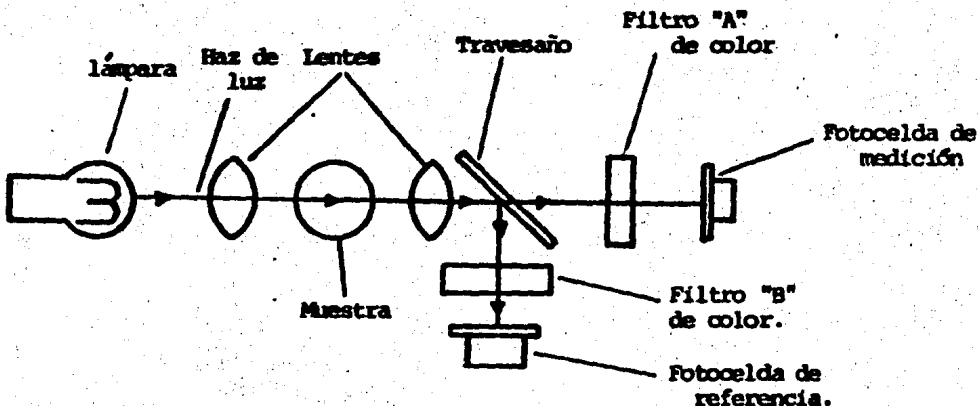


DIAGRAMA DEL TRAYECTO DE LA LUZ

ANALIZADOR DE ION SODIO

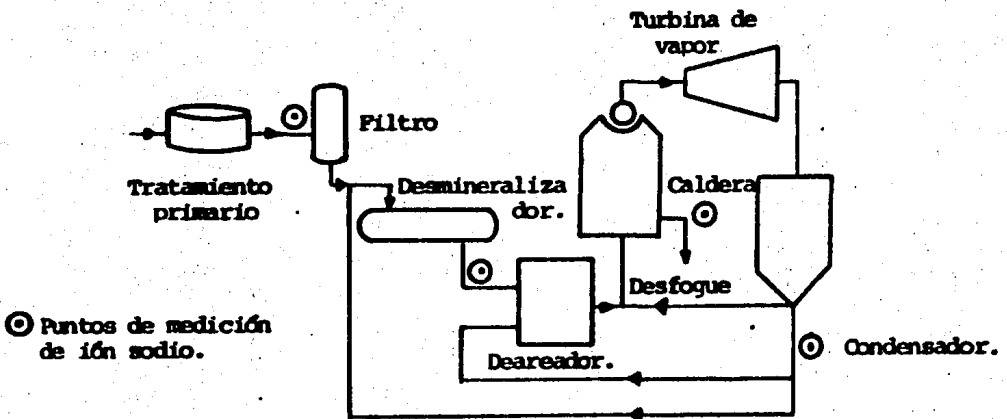
INTRODUCCION.-

La medición de la concentración de los iones de sodio - presentes en un volumen de agua, es un parámetro extremadamente importante en el control de un gran número de procesos industriales, y uno de los más importantes es la generación de vapor, ya sea para las plantas termoeléctricas, municipalidades, procesamiento químico, refinado de petróleo y calderas industriales - en general.

GENERACION DE VAPOR.-

La operación eficiente de una planta termoeléctrica requiere que se use un agua de buena calidad en el proceso de generar vapor; por ello se ha prestado mucha atención a las técnicas analíticas y a la instrumentación para asegurar dicha calidad, - minimizando la formación material indeseable, el cual afecta la eficiencia en la transferencia de calor, dañando además las calderas y turbinas.

Cabe decir que los detectores de conductividad electro-lítica, normalmente no tienen la suficiente sensibilidad para de- tectar bajas concentraciones de partes por millón de contaminan- tes. La medición de la concentración del ión sodio, con analiza- dores diseñados específicamente para ello, provee una indicación en extremo sensitiva de la pureza del agua. La naturaleza y fuen- te de contaminación es determinada por monitoreo del ión sodio - en puntos apropiados en el sistema. Una distribución típica de - estos puntos se muestra en la figura número 1.



ANALISIS DE ION SODIO EN UN CICLO DE VAPOR DE AGUA

figura No.1

.....

La razón de lo anterior es la fácil combinación del ión sodio (Na^+) con el ión oxhidrilo (OH^-) en las condiciones presentes en el ciclo, formando lo que comúnmente se conoce como sosa caústica, o sea, NaOH .

Las partes de éste ciclo que están selladas y manejan - condensados con un pH de tres o mayor, también generalmente exentas de oxígeno disuelto, y por lo tanto, de corrosión. En éste caso, los contaminantes resultan de filtraciones en el tubo de condensado.

La medición del ión sodio se efectuaba hasta antes de 1968 por medio del método fotométrico. Aunque este método permite que la determinación del sodio sea hecha en rargos de muestras de 0.25 ppb a 100 ppm, resultaba caro y se debían tener conocimiento y experiencia del tema para poder lograr buenos resultados. Además de la complejidad de la instrumentación, requerida y el alto costo de operación, el método fotométrico no era aplicable a mediciones continuas, lo que daba por resultado un monitoreo no adecuado en las plantas.

Las primeras mediciones de ión sodio usando un electródo de vidrio fueron hechas por Gurney, W.B.

Este tipo de electródo es susceptible de causar ciertas complicaciones, como por ejemplo la interferencia de otros iones diferentes al de sodio (como el de hidrógeno), y también la necesidad de tener elementos de calibración no usuales comunmente en el análisis de otras variables. Sin embargo, un electródo de vidrio resulta un elemento barato y fácil de manejar.

DESCRIPCION DEL METODO.-

La medición básica de ión sodio se efectúa por un sistema formado por dos electródos y un instrumento de medición calibrado. El electródo de medición y el de referencia producen un milivoltaje, el que varía de acuerdo con el logaritmo de la concentración de ión sodio, esto es fundamentalmente, el mismo principio de medición de pH.

El método hace uso de un incremento de una concentración conocida y depende de la respuesta logarítmica característica del electródo de ión sodio, expresada por la ecuación:

$$E = A + B \log c \quad (1)$$

donde E es el voltaje del electródo, c es la concentración de ión sodio, y A, B son constantes.

En principio, el método hace una primer medición del voltaje del electródo E_a , en una solución de concentración desconocida c_a , la cual puede ser la muestra de agua que está fluyendo por el equipo en ese instante. Una cantidad conocida de ión sodio se agrega a un volúmen definido de la primera solución con el propósito de producir una segunda solución, la cual tendrá otra concentración, misma que es desconocida y se le denomina c_a más el incremento de concentración conocido c_i . Una medición con el electródo se hace ahora para esta segunda solución. La diferencia de voltaje entre las dos mediciones provee la información para determinar las concentraciones de ambas soluciones, y para definir la constante A , tal como se verá a continuación. Si la ecuación (1) se reescribe adecuadamente para la primera y segunda mediciones, una ecuación puede ser restada de la otra para obtener:

$$E_b - E_a = B \log \frac{(c_a + c_i)}{c_a} \quad (2)$$

donde $C_b = c_a + c_i$

.....

Puesto que los electrodos de medición de ión sodio siguen bastante cerca el comportamiento de la ecuación teórica de Nernst, el valor de la constante B es conocido, al menos aproximadamente. De aquí que todos los valores en la ecuación 2 sean conocidos, excepto la concentración c_a original. Cuando la ecuación 2 se resuelve despejando a c_a (pues E_a y E_b son medibles), los valores de concentración de la primera y segunda soluciones se vuelven conocidos, pudiéndose conocer también el valor de la constante A con sólo despejarla y resolver en la primera ecuación.

En la práctica lo anterior no es necesario para seguir exactamente los pasos sucesivos descritos antes. Un número de procedimientos alternativos matemáticamente correctos y reducidos se han investigado, incluyendo el uso de tablas, nomogramas, escalas auxiliares especiales y determinadas combinaciones de estas alternativas se pueden utilizar para simplificar el procedimiento. Así, la calibración de los instrumentos se efectúa con un mínimo de habilidad requerida. El comportamiento de la Ley de Nernst en el electrodo, permite mediciones útiles de concentraciones de ión sodio de (0.1 a 1.0 ppb), que son apreciablemente pequeñas.

.....

Si bien es cierto que el electródo de medición tiene -- excelente especificidad para el sodio, todos los electródos de -- medición construidos de vidrio tienen alguna sensibilidad al ión hidrógeno. Este efecto debe resolverse elevando el valor de pH -- de la muestra antes del análisis para suprimir la concentración del ión hidrógeno tres o más décadas abajo de la concentración -- del ión sodio. Elevando la muestra a un valor de pH arriba de 10 se elimina efectivamente la interferencia del ión hidrógeno, y -- esto se puede lograr agregandole algún reactivo, como el gas llamado Dimetilamina (DMA).

Como se ilustra en la figura número 2, la muestra de -- agua pasa directamente a través de las válvulas al medidor de -- flujo. Este se mantiene constante por medio de un regulador. La muestra de agua fluye hacia abajo por el cilindro absorbente a -- el sistema de electródos. Para elevar el pH de la muestra, un -- reactivo gaseoso alcalino (dimetilamina) se introduce a la columna absorbente en una relación regulada. El uso de este gas pro-- vee un valor alto de pH con un mínimo consumo. Los cationes grandes, no se esparcen dentro de la membrana del electródo de medi-- ción y por tanto, no pueden afectar la respuesta del electródo. Además, ellos proporcionan un fondo libre de cationes y su alta conductividad míniniza la posibilidad de brotes de potencial.

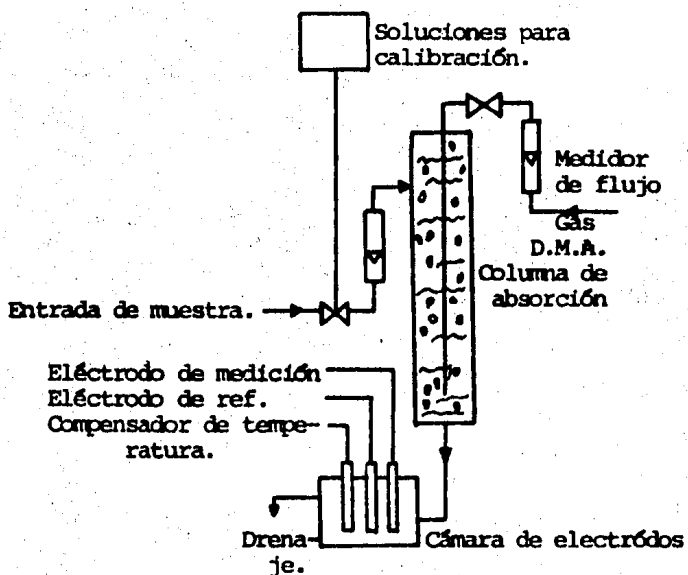


DIAGRAMA SIMPLIFICADO DEL ANALIZADOR DE
ION SODIO.

figura No. 2

.....

La muestra de agua, fluye a través de la cámara de polietileno, en la cual se montan los electrodos. El diseño de la cámara asegura que los electrodos se mantienen mojados cuando se detiene el flujo de la muestra, con lo que se previene la deshidratación del electrodo de vidrio y la obstrucción de la junta de referencia. Un compensador automático de temperatura, el cual opera generalmente en un rango de 0 a 100 °C, corrige las variaciones de temperatura en los electrodos.

DESCRIPCION DEL EQUIPO.-

El sistema analizador de ión sodio consiste básicamente de un analizador (electrodos), una unidad para facilitar la calibración y una columna de absorción. En la figura número 3 se muestra el diagrama de flujo del analizador.

El corazón de éste ensamble (figura número 3), es el electrodo de medición de vidrio. La membrana de vidrio se diseña para tener una selectividad muy alta de los iones de sodio. La composición de éste vidrio provee una eficiencia superior y representa así una contribución significativa a la tecnología involucrada en los electrodos.

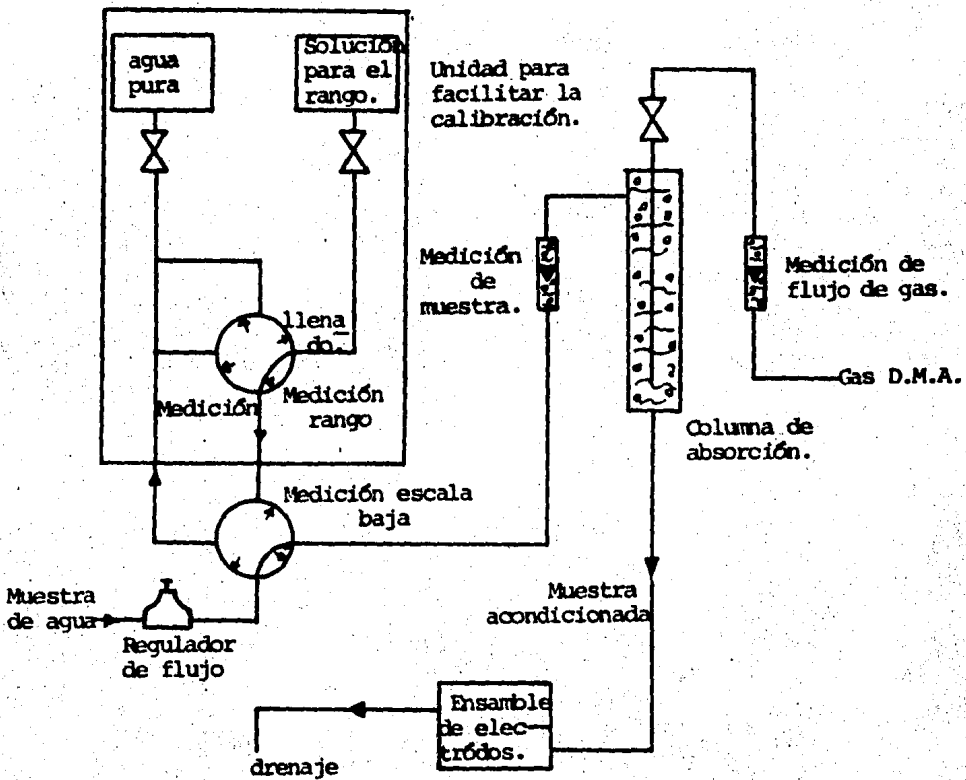


DIAGRAMA DE FLUJO DEL ANALIZADOR DE ION SODIO

FIGURA No. 3

MONITOR.-

Se proveen generalmente tres décadas de rangos logarítmicos, que van de 0.1 a 100 ppb, el cual es el primer rango, hasta el último que es de 10 a 10,000 ppm. Esto conforma a una gama amplísima, aplicable a la mayoría de procesos. Además generalmente se proveen alarmas y demás accesorios comunmente encontrados en monitores de otras variables,

UNIDAD DE CALIBRACION.-

La precisión en la calibración depende de los estándares usados. Una unidad para calibración integrada simplifica este procedimiento y no expone al sistema, totalmente aislado, a contaminantes externos durante la estandarización.

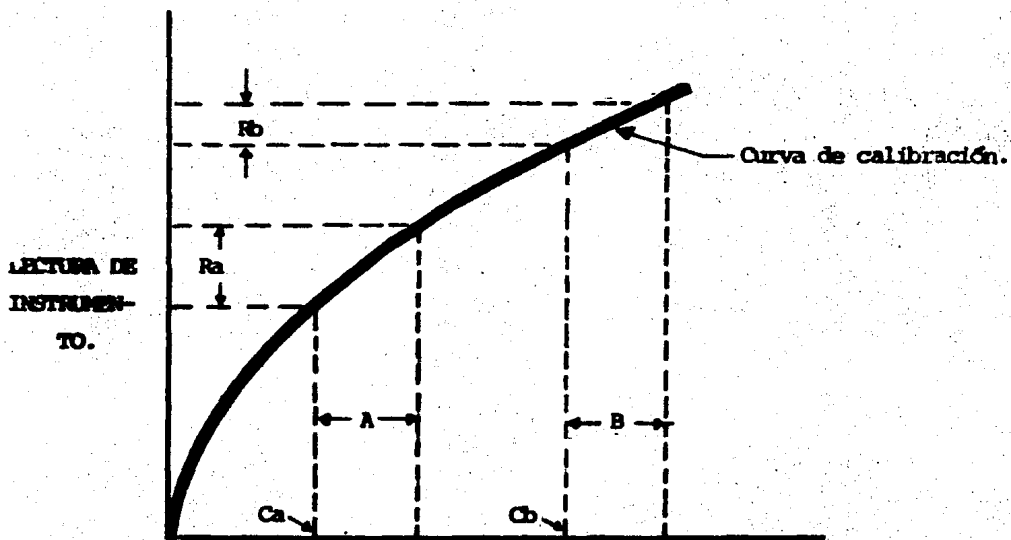
El ajuste de la pendiente del electródo, mismo que es la salida de milivoltaje por década de concentración, puede ser efectuado por el uso de estándares externos, o por una estandarización eléctrica interna, en el amplificador del monitor.

.....

El personal de operación encontrará éste procedimiento preciso bastante sencillo. Cuando se calibra un instrumento que tiene una respuesta no lineal a los cambios de concentración, - la adición de una concentración conocida que incremente la de la solución, da por resultado una respuesta similar del instrumento, independiente de la concentración original. Por esta razón es inútil agregar un incremento conocido a una solución des conocida y esperar llevar a cabo una calibración. Sin embargo, - con una respuesta logarítmica, tal como se indica en la figura número 4, la situación es completamente diferente. El incremento del cambio como se nota en el monitor, variará dependiendo - sobre todo de la concentración inicial.

Cuando la concentración inicial es pequeña, la respuesta de instrumento es grande para un incremento dado de concentración, cuando por el contrario, la concentración inicial es grande, la respuesta al mismo incremento de concentración es pequeña. Es evidente que hay una relación única entre la primera concentración y el incremento agregado. Esta relación sirve como - base para el procedimiento de calibración de incremento conocido.

.....

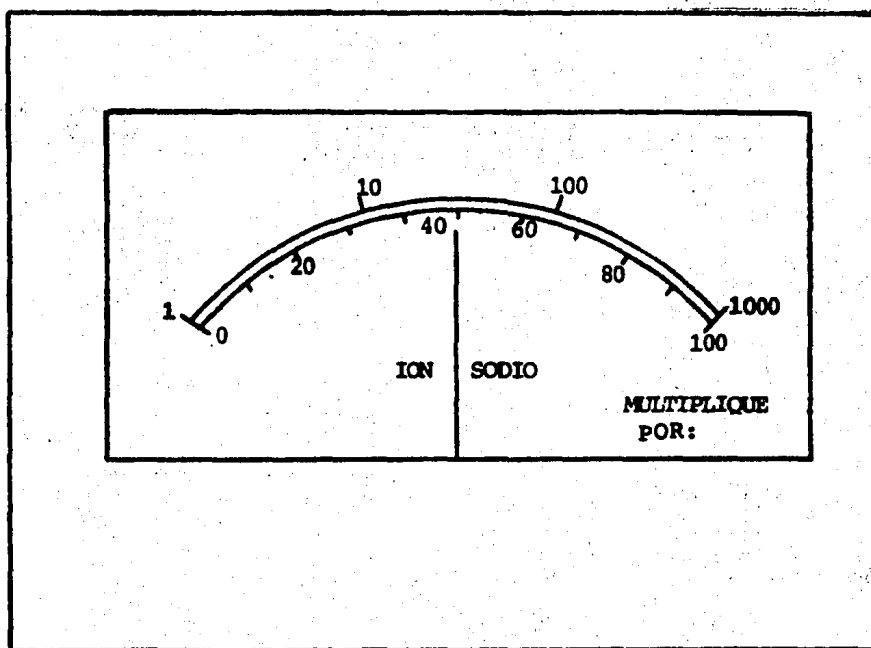


CONCENTRACION

figura No. 4.

.....

Para describir el procedimiento actual, ayudará la ilustración - de la figura número 5.



ESCALA DE MEDICION EN UN MONITOR DE ION SODIO

figura No. 5.

.....

TURBIDEZ

La turbidez puede definirse como una expresión de la propiedad óptica de una sustancia que causa que la luz que incide sobre ella sea dispersada y absorbida en lugar de ser transmitida en línea recta a través de ella.

La turbidez es causada por la presencia de materia suspendida, tal como el óxido de hierro y el cobre. La presencia de turbidez en el agua de alimentación o condensado en una caldera de vapor puede causar deterioros mecánicos serios a los tubos é inclusive a los álabes de la turbina, además de que reduce la eficiencia de la transferencia de calor.

En los últimos años han existido muchos cambios en cuanto a la unidad de medición y expresión de la turbidez. Una de las primeras medidas de la turbidez data de los trabajos hechos por Whipple y Jackson en 1900. En su primer intento, ellos formularon un fluido en suspensión estandar utilizando 1,000 partes por millón de tierra en agua destilada. Esta fué luego diluida a fin de preparar una serie de suspensiones estandares, las cuales fueron utilizadas para calibrar los turbidímetros usados en aquellos días. El desarrollo de una escala de calibración en partes por millón por Whipple y Jackson ha permanecido

.....

En primer lugar, se tienen dos escalas, una de tres décadas logarítmicas y otra paralela de 0 a 100 lineal. El primer paso es hacer una medición en el agua de proceso; en éste punto no se conoce la concentración en la muestra. El segundo paso es agregar un incremento conocido de ión sodio, el cual se hace por medio de un aditivo formado por una pequeña cantidad de cloruro de sodio en solución al agua de proceso previamente medida. Este incremento conocido genera un cambio, el cual es único a la concentración original del agua de proceso. Ahora, midiendo la magnitud de éste cambio en la escala lineal y relacionandolo con la curva suministrada por la escala logarítmica, la concentración original del agua de proceso (muestra) es rápidamente determinada. El tercer paso es ajustar que para que el amplificador lea el valor conocido del agua de proceso, teniendo entonces la calibración lista.

OTROS ACCESORIOS.-

El resto de accesorios mostrados en la figura número 3, tienen una función meramente auxiliar para el buen desempeño de la función del analizador, tal como mantener un flujo constante de la muestra (regulador), verificación de flujos (rotámetros), etc.

TURBIDEZ

La turbidez puede definirse como una expresión de la propiedad óptica de una sustancia que causa que la luz que incide sobre ella sea dispersada y absorbida en lugar de ser transmitida en línea recta a través de ella.

La turbidez es causada por la presencia de materia suspendida, tal como el óxido de hierro y el cobre. La presencia de turbidez en el agua de alimentación o condensado en una caldera de vapor puede causar deterioros mecánicos serios a los tubos e inclusive a los álabes de la turbina, además de que reduce la eficiencia de la transferencia de calor.

En los últimos años han existido muchos cambios en cuanto a la unidad de medición y expresión de la turbidez. Una de las primeras medidas de la turbidez data de los trabajos hechos por Whipple y Jackson en 1900. En su primer intento, ellos formularon un fluido en suspensión estandar utilizando 1,000 partes por millón de tierra en agua destilada. Esta fué luego diluida a fin de preparar una serie de suspensiones estandares, las cuales fueron utilizadas para calibrar los turbidímetros usados en aquellos días. El desarrollo de una escala de calibración en partes por millón por Whipple y Jackson ha permanecido

.....

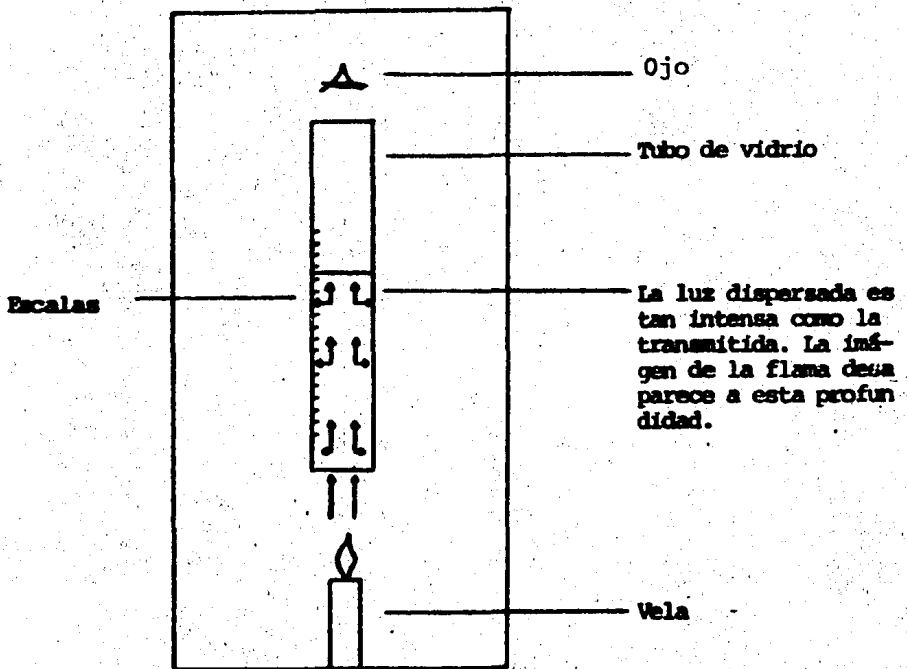
en uso actualmente. Uno de los primeros turbidímetros utilizados fue llamado Diaphanómetro y consistía de un tubo con una ventana en forma de cruz en el fondo, para que la luz entrara. En este turbidímetro, la muestra se servía lentamente dentro del tubo -- mientras que desde la parte superior se observaba la imagen de la cruz. En el punto al cual la cruz desaparecía en un "encendido", se suspendía el llenado y se tomaba una lectura de la turbidez de la escala graduada sobre el tubo. El turbidímetro de vela (candela) desarrollado más tarde por Jackson, y que se utiliza aun actualmente, utiliza una flama de una veladora como la fuente de luz en lugar de la ventana en forma de cruz, aunque el principio de extinción es el mismo.

El turbidímetro tipo veladora de Jackson consiste de -- una veladora especial y un tubo de vidrio de fondo plano, graduado en unidades de turbidez de Jackson (JTU), más un sostén para soportar el dispositivo (ver figura No. 1).

Para realizar la medición, se vierte lentamente la muestra turbia dentro del tubo de vidrio, mientras que se observa la imagen de la flama desde la parte superior abierta del tubo.

La muestra se continúa vertiendo hasta que la imagen -- "desaparece en un encendido uniforme". El tubo de vidrio se --

gradúa de manera que la altura de muestra en el tubo corresponda a un equivalente JTU.



TURBIDIMETRO DE JACKSON

figura No. 1

.....

la escala calibrada del tubo fué derivada originalmente de manera que ésta correspondiera a las partes de millón de la turbidez de sílice en suspensión, la cual era preparada por Fuller.

Esta escala permanece actualmente y es la base para todas las mediciones de turbidez en JTU. En el pasado, el término "turbidez en partes por millón, escala sílice" fué comunmente -- usada intercambiabilmente con JTU. Actualmente esto se considera incorrecto y el término es poco utilizado, cuya razón se hará -- evidente posteriormente.

La definición de turbidez especifica que ésta es una -- propiedad óptima de la muestra. Las partículas de materia suspendida absorben y dispersan parte de la luz transmitida. El instrumento de Jackson compara la intensidad del rayo de luz transmitida con la intensidad de la luz dispersada o refleja. La luz utilizada proviene de la flama de una vela y está, por consiguien-- te, al fin de la parte visible del espectro (amarillo-rojo). Fue de demostrarse que las partículas muy finas de turbidez no dis-- persan o reflectan las longitudes de onda largas de la luz. Por ejemplo, turbidez de sílice muy fina o de un plástico no produce la extinción de la imagen de flama en el turbidímetro de Jackson,

.....

esto es, el turbidímetro de Jackson no puede medir partículas -- muy finas de materia en suspensión mientras que, por otro lado, -- estas finas partículas pueden medirse por un turbidímetro fotoeléctrico, el cual usa una lámpara incandescente como fuente de luz.

El turbidímetro de Jackson es utilizable únicamente en rangos mayores de 25 JTU.

Otra limitación del turbidímetro de Jackson es que es -- incapaz de medir partículas negras, tal como lo es la turbidez -- del carbón. En este caso, la cantidad de luz absorbida es tan -- grande en comparación con la luz dispersada que el campo visual se vuelve oscuro antes que se vierta suficiente muestra dentro del tubo para alcanzar el punto de extinción de la imagen.

Estas limitaciones son características del turbidímetro de Jackson y no aplican, ó aplican en diferente grado, a otros -- turbidímetros; por consiguiente, hay poca correlación entre la medición de turbidez hecha con tipos diferentes de turbidímetros y el instrumento de Jackson cuando se mide la turbidez de diversos materiales.

.....

Por 1946, y posiblemente antes, "standard Methods" -- (9a. edición) de la Asociación Americana de Salud Pública, expresó las unidades de turbidez en partes por millón. Por 1955, sin embargo, una nueva filosofía tuvo aceptación según evidencian -- las ediciones subsecuentes de ésta. La relación entre ppm de materia suspendida y turbidez ya no fué sostenida, y la turbidez se describió como se enunció al principio de éstas páginas, adoptándose las "unidades de turbidez (TU). De acuerdo a "Standar -- Methods", hasta la doceava edición inclusive, el JCT fué el único instrumento estandar para la medición de turbidez, y este usaba las T.U.

En la 13a. edición publicada en 1971, el método instrumental nefelométrico (dispersión de luz) para medición de la turbidez fué introducido, lo que marcó un gran avance en el "estado del arte" hacia métodos de medición más precisos.

La 14a. edición movió la ciencia de la medición de la turbidez un paso más al introducir el término Unidad de Turbidez Nefelométrica (NTU) como una expresión estándar.

Los primeros materiales utilizados para preparar suspensiones estandares fueron aquellos encontrados comunmente en la naturaleza. En 1926 se desarrolló un material de turbidez casi ideal, llamado Formazín, a fin de estandarizar los turbidímetros. Este material se preparó precisamente pesando y disolviendo 5 g. de Sulfato de Hidrazina ($N_2H_4H_2SO_4$) y 50 g. de Hexametonitetraina en 1 lt. de agua destilada. La solución se deja reposar por 48 horas, durante lo cual desarrolla una turbidez blanca. La experiencia ha mostrado que ésta turbidez puede prepararse repetidamente dentro de una precisión de $\pm 1\%$. La turbidez estandar del Formazín preparado de esta manera tiene un valor de turbidez de Jackson de 4,000 unidades. Esta mezcla puede diluirse para preparar estandares de cualquier valor deseado.

El Formazín actualmente ha sido adoptado universalmente como el material estandar de turbidez.

PRINCIPIOS DE NEFELOMETRIA Y

ABSORTOMETRIA

Aunque si bien el método visual de medición de turbidez utilizando el turbidímetro de vela es aún aceptable en algunas -

aplicaciones, el método fotoeléctrico es superior a las subjetividades inherentes al ojo humano. De entre los instrumentos fotoeléctricos utilizados hoy en día, el nefelómetro (ver figura número 2) es el que goza de mayor aceptación. Debido a su precisión, sensibilidad y aplicabilidad sobre un amplio rango de turbidez el Nefelómetro ha sido adoptado ampliamente.

Como puede verse de la figura número 2, el nefelómetro es un instrumento que nos da una indicación de la turbidez, basándose en la medición de la cantidad de luz dispersada por las partículas que se encuentran en la "muestra" en particular.

VENTAJAS DEL NEFELOMETRO

- 1.- Es altamente sensitivo para mediciones de valores bajos de turbidez.
- 2.- Da cero respuesta a cero turbidez.
- 3.- Su respuesta es directa - la señal se incrementa con incrementos en turbidez.
- 4.- Su respuesta es lineal con respecto a la turbidez en los rangos más bajos. Puede ser lineal en rangos altos si la ruta de luz es corta.

.....

- 5.- No registra el color disuelto como turbidez, aunque algunos colores pueden causar error negativo.
- 6.- No tiene límite superior para rango de turbidez.
Depende del diseño físico.

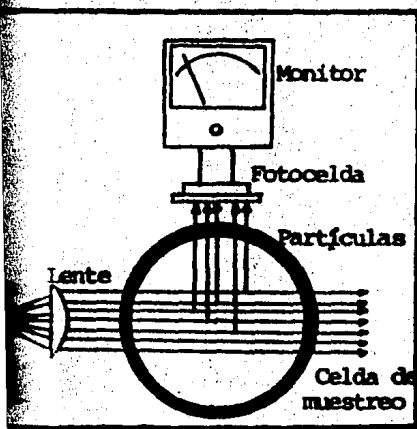


figura número 2

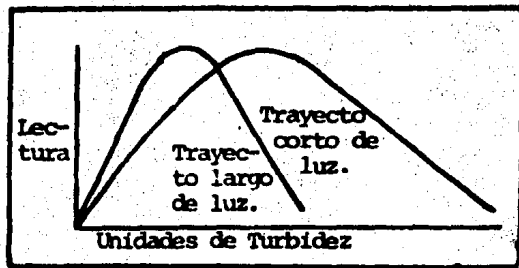


figura número 3

RESPUESTA DEL NEFELOMETRO

En la figura número 3 puede verse que la respuesta del Nefelómetro es cero a cero turbidez y que se obtiene una respuesta lineal a cero y extendiéndose a cierta turbidez, después de lo cual la respuesta decae, ya que a grandes valores de turbidez, la muestra se vuelve opaca y la luz no puede penetrarla. Así pues, a medida que la ruta de la luz sea más corta, mayor será el rango posible de ser medido.

Como la señal de salida de un nefelómetro es cero a cero turbidez, y se incrementa directamente con ésta, se puede obtener cualquier grado deseado de sensibilidad, ya sea incrementando la brillantez de la luz que pasa a través de la muestra, o incrementando la sensibilidad de la fotocelda, o ambos. Esto es, los nefelómetros pueden ajustarse para valores a escala completa tan pequeños como 0.2 TU, así como valores de centenas de TU.

Otro instrumento fotoeléctrico utilizado actualmente es el absorptómetro que, al contrario del Nefelómetro, mide la cantidad de luz transmitida a través de la muestra en lugar de la dispersada por las partículas. (ver figura número 4).

.....

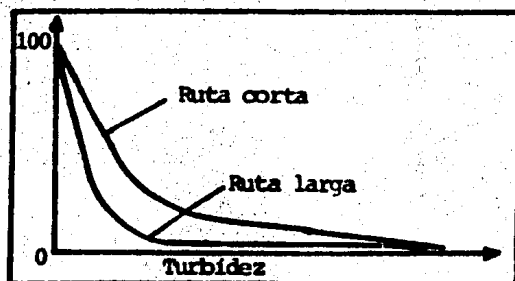
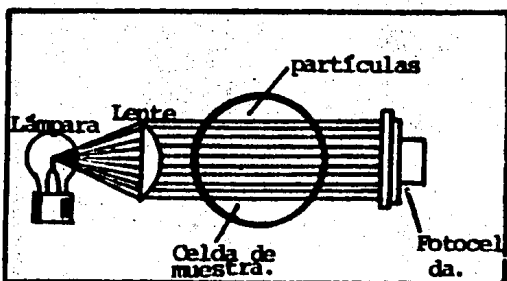
Aunque el nefelómetro presenta mayores ventajas que el absortómetro, este último, como puede verse de la figura número 5, tiene mayor aplicación para valores muy altos de turbidez.

CARACTERISTICAS PRINCIPALES DEL ABSORTOMETRO:-

- 1.- No es sensitivo a pequeñas turbideces.
- 2.- Dé máxima señal a cero turbidez.
- 3.- Dé respuesta negativa.
- 4.- Obedece la Ley de Obeyes-beer que da una respuesta - no lineal, aún en rangos moderados.
- 5.- Colores disueltos se registran como turbidez.
- 6.- No hay límite superior para rango de turbidez - depende del diseño físico.

La respuesta de un absortómetro se muestra en la figura número 5. Es muy poco lo que puede hacerse para obtener mayor -- sensitividad de un absortómetro.

.....



ABSORTOMETRO

figura número 4

figura número 5

.....

La más seria desventaja de un nefelómetro es la presencia de luz errante, según se muestra en la figura número 6. Cualquier raspadura o imperfección en las ventanas de vidrio, polvo, capa o condensación en el vidrio dispersará luz, alguna de la cual usualmente alcanza la fotocelda y da un error positivo a la medición de turbidez. Este es un serio problema cuando se miden bajos rangos, e impidió el desarrollo de nefelómetros continuos prácticos hasta hace poco tiempo, ya que se pensaba que el monitoreo de la turbidez era imposible puesto que no había manera de mantener la ventana limpia.

Para salvar este problema, se adoptó un principio de la industria manufacturera del vidrio. En esta industria, se conoce que la superficie superior del vidrio fundido, cuando se vierte en una superficie plana, alisa por sí sola y obtiene un pulido y brillantez mucho mayor que la que pudiese lograrse puliéndolo.

El proceso de manufacturar el vidrio por un proceso de flote fué desarrollado para tomar ventaja de éste principio. El vidrio fundido se vierte sobre una superficie de metal fundido - a fin de obtener vidrio con ambas superficies del mejor pulido.

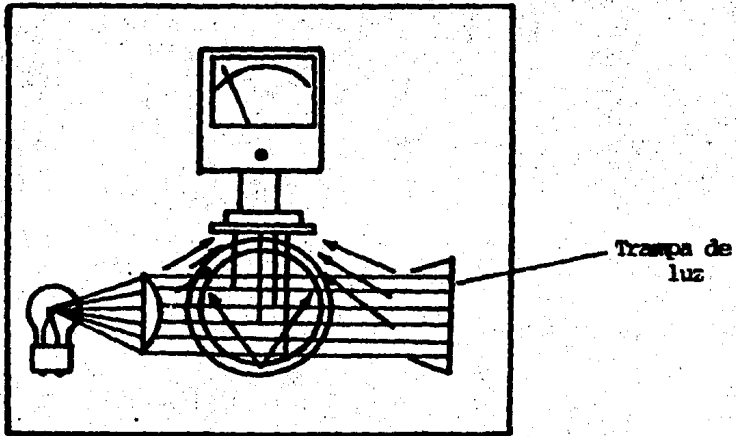


figura número 6

FUENTES DE LUZ ERRANTE EN UN NEPELOMETRO CONVENCIONAL

Así, pues, fué razonado que si la luz era admitida a --
traves de la superficie superior de la muestra de agua en un ne-
felómetro, el problema de la dispersión de luz por la ventana se
ría salvado. La adopción de éste principio resultó en turbidíme-
tros que realizan la medición de pequeños y grandes valores de -
turbidez satisfactoriamente. Este principio de diseño se usa en
turbidímetros mostrados en la figura 7 y también en la 8. La dis-
persión de la luz en la superficie donde el rayo de luz entra al
agua es cero tanto como puede ser medido con instrumentos moder-
nos.

Estos dos turbidímetros son capaces de medir precisamen-
te restos de turbidez en centésimos de NTU. Un rango a plena es-
cala tan bajo como 0 - 0.2 NTU es posible con estos instrumentos
y no se requiere limpiar rutinariamente la superficie optica.

Durante la década de los 60's, una gran cantidad de tra-
bajo fué hecho en un nefelómetro. En tal investigación, fué gene-
ralmente asumido que la turbidez del agua absolutamente pura era
cero. Sin embargo, en la practica fué siempre imposible obtener
una lectura de cero en cualquier nefelómetro, aún cuando sea me-
dia agua de la más alta pureza obtenible. Esto sugirió que el --
agua pura puede efectivamente mostrar un cierto grado de turbidez

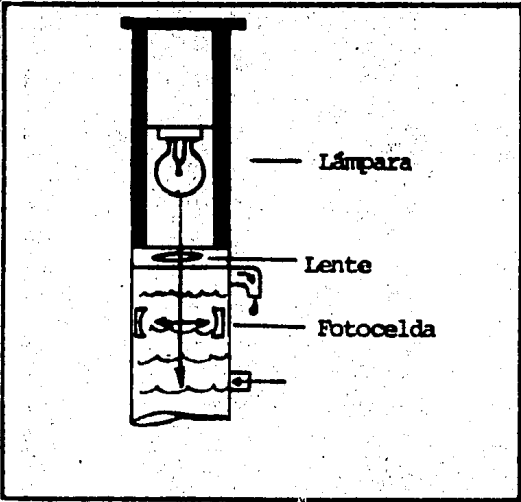


figura número 7

TURBIDIMETRO DE BAJO RANGO.

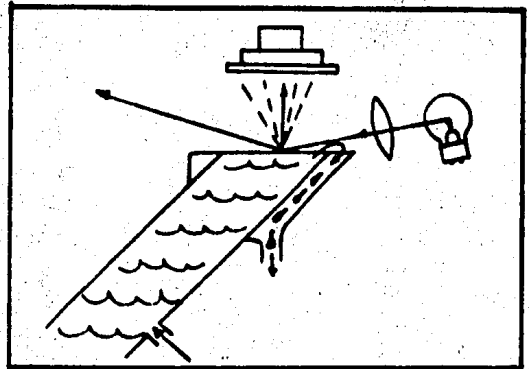


figura número 8

TURBIDIMETRO DE SUPERFICIE DISPERSORA

cuando se medía con un nefelómetro. A fin de determinar esto, -- sin embargo, el efecto de la luz errante a muy bajos niveles de turbidez ha tenido que ser más investigado.

Numerosa literatura ha mostrado que muchos líquidos puros dispersan la luz y que la dispersión definida en términos -- absolutos puede llamarse la razón de Raleigh (R90). Esto es la -- razón de la cantidad de luz dispersada a 90° a la cantidad de -- luz que pasa a través del líquido, por centímetro de distancia. El valor de R90 del agua, por ejemplo, es 0.865×10^{-6} por cm. -- El valor R90 para varios líquidos ha sido derivado matemáticamente de las propiedades físicas del líquido y verificado por medición.

Para estudiar aún más los efectos de la luz errante en mediciones de agua ultrapura, varios líquidos químicos puros fueron medidos en nefelómetros para los cuales se consideró que la luz errante existente era casi cero. Los valores de NTU obtenidos fueron comparados a las razones R90 publicados. Se revisó -- una fórmula matemática la cual dió la luz errante presente en -- el nefelómetro. Los valores para benceno puro y agua pura se pusieron en la fórmula:

.....

$$\frac{\text{NTU medida del agua} - x}{\text{NTU medida del benzeno} - x} = 0.054$$

donde el valor de x es la cantidad equivalente de luz errante en el nephelómetro en NTUs. Después de realizar cálculos se encontró que la luz errante en los turbidímetros tipo "Surface Scatter" y - 1720 era 0.01 ± 0.005 NTU; de éste dato fué luego posible determinar el valor NTU del agua absolutamente pura: 0.022 ± 0.003 .

APLICACIONES EN LA INDUSTRIA:

En términos generales, podríamos decir que la medición de la turbidez es necesaria en todos aquellos procesos que involucran agua. Para dar unos ejemplos, mencionaremos los siguientes:

- Para conocer la eficiencia de los filtros, centrifugas, etc., las cuáles se utilizan para remover la arena, arcilla, el barro y otros sólidos que se encuentran en el agua, los cuales pueden ser dañinos cuando ésta se utiliza para consumo humano, o pueden alterar el buen desarrollo de un proceso químico o petroquímico. Al monitorear la eficiencia de estos dispositi-

vos, se minimizan los costos de su funcionamiento.

- En torres de enfriamiento o calderas, se recicla el agua a fin de reducir los costos. Si dicha agua es excesivamente turbia, puede causar serios problemas al buen funcionamiento de los equipos e inclusive deteriorarlos seriamente, y, además, reducir la eficiencia de enfriamiento en la torre, como degeneración de vapor en la caldera.
- Por razones legales, ya que los efluentes o desechos de las plantas no deben de contener un alto grado de turbidez.
- En la industria refresquera, de jugos o similares, su uso es imprescindible por razones obvias.

CONCLUSIONES:-

- La turbidez es causada por presencia de materia en suspensión en el agua.
- La turbidez del agua debe ser supervisada en casi todos los --

.....

procesos industriales, debido a los problemas que la materia en suspensión puede causar a la eficiencia de los procesos y funcionamiento de los equipos.

- La medición de la turbidez puede realizarse fácilmente utilizando instrumentos fotométricos, ya sea de uso continuo, o para laboratorio.
- Como todos los tipos de análisis existentes, el análisis o medición de la turbidez redundará en una reducción de costos de operación.

ANALISIS DE LOS GASES DE COMBUSTION

Debido al bajo costo de los combustibles fósiles en el pasado, muchas empresas que utilizan proceso de combustión no le daban demasiada importancia a la eficiencia de operación de dicho proceso. Para las calderas de servicio e industriales donde descomunales cantidades de combustible se consumían diariamente, muy poco esfuerzo se hacía para controlar la eficiencia, puesto que los costos de combustible representaban una porción menor -- en el total de las operaciones.

La escasez y los incrementos en los costos del combustible han cambiado el panorama drásticamente. Los costos de estos ya no son insignificantes en ningún proceso, y la perspectiva a largo plazo es de un continuo incremento en sus precios. Por -- otro lado, la concentración de las industrias en determinadas zonas o distritos crean potencialmente en conjunto un problema grave de contaminación ambiental. Es por estas dos razones principalmente que se ha desarrollado el control de la combustión, a tal grado que podemos calcular con razonable exactitud los ahorros -- de combustible. Los analizadores han venido a optimizar el uso --

.....

los controles de la combustión y ofrecen una operación más confiable del sistema de control.

Teóricamente, una cantidad de combustible dada, reaccionará con una cantidad muy específica de oxígeno para producir -- calor, CO_2 y vapor de agua. De aquí, que en la situación de una combustión ideal, no debería existir H_2 , CO y O_2 en los gases de escape; pero esto no es posible. Debido a la construcción del -- hogar, diseño del quemador, patrones de mezcla aire/combustible, y otros factores, es necesario suministrar más aire del que especifica la teoría, para asegurar que todo el combustible se quemama. Si el aire es insuficiente, parte del combustible subirá a -- la chimenea como CO , H_2 ó humo (como por ejemplo carbón no quemado), debido a la combustión incompleta. Hoy en día estos productos de la combustión incompleta conllevan un alto precio como -- combustible no quemado.

Por otro lado, suministrar más aire que lo necesario para asegurarse que todo el combustible se quema, puede ser solamente un despilfarro. El exceso de aire es calentado, y por tanto la energía térmica que calienta el aire no se aprovecha en el -- proceso. Aún más, el aire generalmente es suministrado por un -- ventilador el cual consume energía para operar; en calderas de -

gran capacidad en donde se requirieren mayores volúmenes de aire, significa un costo adicional en la operación del ventilador.

En la actualidad no existe una medición simple y directa de la eficiencia de la combustión que sea realmente práctica. Se han hecho muchos esfuerzos para determinar directamente las características del proceso químico de la combustión incluyendo la brillantez de la flama, contenido y composición de radiación, y medida del calor liberado, pero las mediciones intensivas por sí solas no son adecuadas puesto que la geometría del horno y la flama juegan un papel significante en la eficiencia de la combustión.

Los primeros esfuerzos para usar el análisis de los productos de la combustión como una medida de la eficiencia de ésta, condujeron al desarrollo del aparato de Orsat, el cual podía -- analizar en una base de chequeo discreto CO_2 , CO y O_2 . Con éste aparato, en las manos de un operador experimentado, que mantuviera apropiadamente los absorbentes en el aparato, estas mediciones podían ser hechas con razonable exactitud.

Sin embargo, la utilidad obvia del análisis continuo -- del flujo de gas condujo al desarrollo de los analizadores tipo

"conductividad térmica", los cuales determinaban continuamente CO_2 . Estos fueron ampliamente aceptados debido a sus características de monitoreo continuo a pesar del hecho que la concentración de CO_2 alcanza un máximo cerca del punto donde se tiene la cantidad óptima de exceso de aire (esto significa que las desviaciones de éste punto podían producir un valor de CO_2 el cual podría indicar ya sea un exceso en la cantidad de aire o una deficiencia de éste).

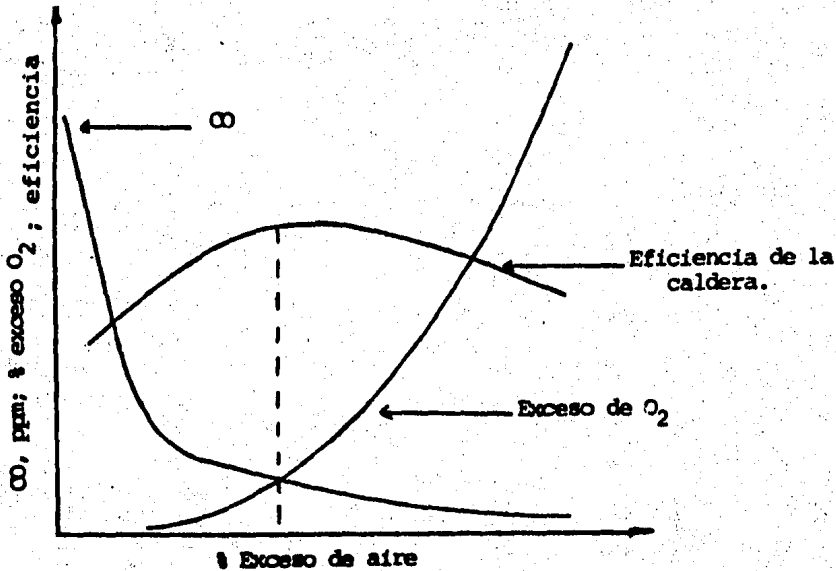
El desarrollo reciente de los analizadores de oxígeno - para análisis continuo han desplazado a los analizadores de CO y CO_2 por las ventajas de bajo costo, tiempos de respuesta menores y menor mantenimiento.

Analizar únicamente CO_2 y O_2 no nos da una información completa. Estos componentes implican solamente que hay o no suficiente aire disponible para una combustión completa. Ellos no indican que tan cabal ha sido la combustión, ya que pueden existir combustibles simultáneamente con exceso de O_2 en los gases de escape. Esto puede ser resultado de material combustible no quemado que ha sido enfriado por debajo de, o no calentado a, la temperatura de encendido antes de que abandone la zona de combustión. Aunque si bien el análisis de CO da una indicación de -

.....

los combustibles presentes, no suministra una información completa ya que puede haber combustibles presentes diferentes al CO. - Es recomendable que un analizador del total de combustibles sea utilizado en conjunto con un analizador de oxígeno, a fin de asegurarse contra la exclusión de combustibles diferentes al CO, principalmente H_2 ó CH_4 .

En la gráfica número 1 se observa que el punto de operación óptimo ocurre donde las pérdidas totales son minimizadas.



RELACION ENTRE CO, EXCESO DE AIRE, O_2 y EFICIENCIA DE LA CALDERA.

gráfica número 1

.....

Los análisis de oxígeno y total de combustibles para de-
terminar la eficiencia de la combustión, ofrece las siguientes -
ventajas:

- De las distintas mediciones de los componentes del gas de es-
cape, la medición de oxígeno, cuando se aplica apropiadamente,
es muy exacta y fácil de repetir. Acoplada con el análisis de
combustibles es la mejor técnica existente para determinar la
eficiencia de la combustión.
- La relación entre O_2 y el exceso de aire, es una curva decre-
ciente monotonicamente. Esto significa que para cada valor de
exceso de aire existe uno y sólo un valor de oxígeno. Lo con-
trario es con el CO_2 para el cual pueden existir dos valores -
diferentes de exceso de aire que producen el mismo valor de --
 CO_2 , uno con exceso de aire y el otro con deficiencia de éste.
- Para cualquier rango normal de relación carbón-hidrógeno en el
combustible, el contenido de oxígeno residual de los productos
de la combustión es una medida válida de la eficiencia, lo que
no es cierto con el CO_2 . El dióxido de carbono en los produc-
tos de la combustión varía con la relación carbón-hidrógeno. -

.....

Esto pone de manifiesto el mérito que tiene el análisis de oxígeno como medida de la eficiencia cuando se utilizan diferentes tipos de combustibles.

- Como una medición de los productos de la combustión puede ser usada como una variable controlada en control realimentado convencional. Esto conduce a un estado estable de la eficiencia de la combustión.
- La disponibilidad de analizadores de oxígeno que son insensitivos a las condiciones de los gases de fondo.

La principal desventaja del analizador de oxígeno es -- que la estratificación en los gases de la chimenea pueden hacer imprecisas las mediciones de oxígeno.

El objetivo del control de combustión es modular los -- flujos de alimentación de combustible y aire a la caldera, en relación a la carga demandada por el cabezal de vapor. Para cumplir esta función existen diferentes métodos de control.

Los esquemas de control presentados aquí, fueron escogidos sólo para dar a conocer los principios e interacciones que -

tienen en el proceso de la combustión. Estos sistemas pueden ser implementados con instrumentos analógicos o digitales. Muchos de los sistemas digitales incorporan a algunas de las funciones ilustradas en un bloque, aunque internamente ellas desempeñen básicamente las mismas funciones como las unidades mostradas individualmente.

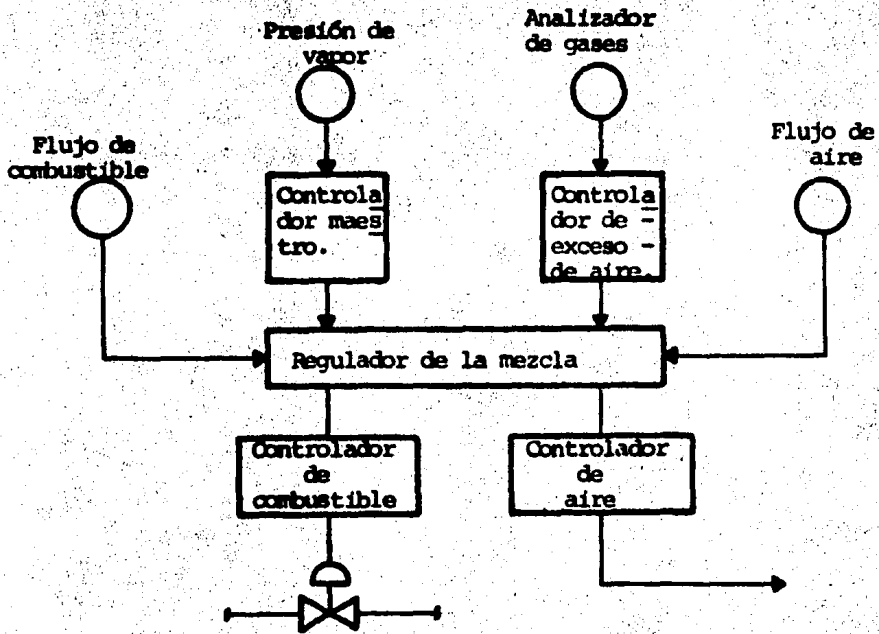
Control de Nivel.- El control de nivel en el domo, era frecuentemente descuidado en el diseño del control de la combustión de una caldera, a causa de su papel aparentemente menor en el control de la relación aire combustible. Actualmente juega un papel importante en el mantenimiento de la estabilidad del sistema de control de la relación aire/combustible, y que en consecuencia incrementa los ahorros potenciales de combustible.

Si se permite fluctuar el nivel del domo, porciones de agua fría entraran al domo de la caldera, causando un decremento rápido en la velocidad de evaporación.

Puesto que en las calderas el sistema de control aire/combustible esta enlazado con el flujo de vapor o la presión del cabezal (ver figura número 1), las fluctuaciones en la velocidad

.....

de vaporización, debido al deficiente control de nivel, causan incrementos y decrementos alternados en la demanda aire/combustible, los cuales impiden el control conciso de la relación aire/combustible.

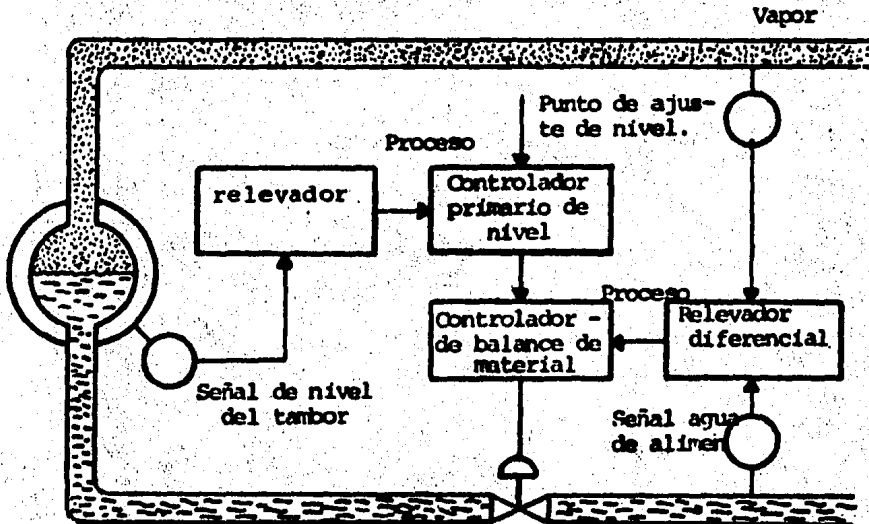


SISTEMA DE CONTROL AIRE-COMBUSTIBLE

figura número 1

La figura número 2 muestra un sistema de control de nivel del domo de tres elementos, incorporando los requerimientos principales para un control de nivel preciso.

El nivel del domo, el flujo de vapor y el flujo de alimentación de agua, se monitorean y son transmitidos a el sistema de control. La filosofía básica es mantener el flujo de agua de alimentación igual al flujo de vapor de salida, para que el nivel del domo se mantenga constante.



SISTEMA DE CONTROL DE NIVEL

figura número 2

La ventaja principal de este método es que las correcciones del agua de alimentación son hechas antes de los cambios de nivel, a causa de la respuesta inherentemente rápida de los lazos de control de flujo. Por el contrario, controlando únicamente el nivel se requiere que el nivel cambie antes de que se lleve a cabo cualquier acción de control, causando una respuesta lenta del sistema.

Los circuitos operan como sigue: un circuito restador calcula la diferencia entre los flujos de vapor y de agua de alimentación, y transmite esta señal a un controlador de balance de material. El controlador de balance de material mantiene esta diferencia igual a cero modulando la válvula de control de flujo del agua de alimentación. El punto de ajuste del controlador de balance de material es gobernado por el controlador primario de nivel, cuya entrada es el nivel actual del domo. Esto evita que el domo funcione lleno o seco, ya que no es posible mantener los flujos de vapor y agua de alimentación exactamente iguales para todas las condiciones.

Este sistema también incorpora un mecanismo para el efecto de compresión/expansión, entre el transmisor de nivel y

.....

el controlador primario. El efecto de compresión en el domo ocurre cuando entra agua fría en la alimentación de la caldera, causando un decremento en la velocidad de evaporación, debido a que la cantidad y volúmen de las burbujas de vapor disminuye; el volúmen desocupado por las burbujas es ahora ocupado por el agua, lo que produce un abrupto abatimiento del nivel del domo. Este mismo efecto se produce cuando hay un rechazo de carga súbito. - El efecto de expansión sucede cuando la demanda de vapor se incrementa y la presión del cabezal decrece, la velocidad de evaporación se incrementa, debido a que se producen burbujas de vapor adicionales; el aumento del volúmen de las burbujas que es consecuencia de este efecto, produce un desplazamiento de agua lo que crea un súbito incremento en el nivel del domo. Este mecanismo es básicamente un retardador de señal que evita la acción del sistema de control en dirección equivocada debido a éste efecto.

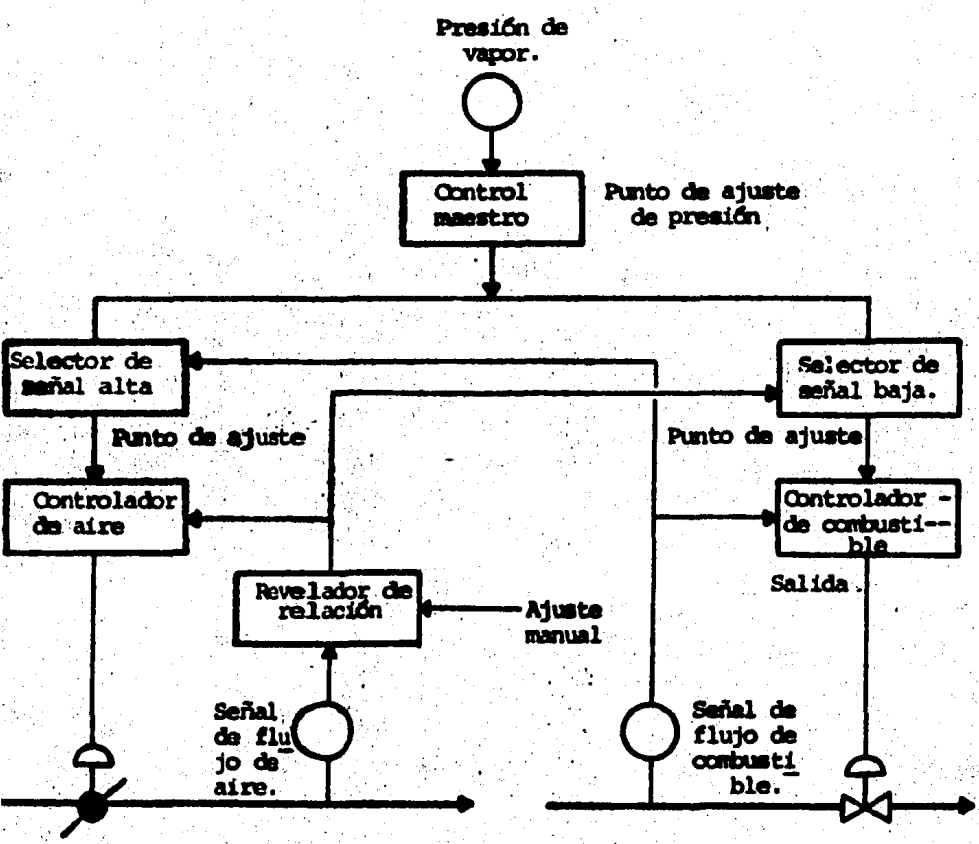
Anticontaminación.- Los controles anticontaminantes (figura número 3), también permiten un estrecho control de la relación aire/combustible, y subsecuentemente el ahorro de combustible. Tradicionalmente, las calderas son controladas con exceso de aire para asegurar una combustión completa por razones de emisión y seguridad. Como se discutió anteriormente, éste exceso de aire

acarrea calor fuera del proceso de combustión y desperdicio de combustible.

Los controles anticontaminantes operan para prevenir las mezclas ricas en combustible durante los cambios de carga. Los selectores de señal alta o baja son usados para asegurar que durante el incremento de demandas de carga, el aire al proceso de combustión sea incrementado antes que el combustible. Para decrementos de la demanda de combustión, el flujo de combustible es disminuido antes que el flujo de aire.

Brevemente, los circuitos operan como sigue: Cuando la demanda de calor se incrementa, la señal del controlador maestro también se incrementa. Esta señal pasa a través del selector de señal alta, incrementando el punto de ajuste del controlador de aire. Este controlador entonces abre la valvula de control de flujo de aire. El selector de baja señal inhibe a la señal del controlador maestro pasar a el controlador de flujo de combustible. Cuando la señal del transmisor de flujo se incrementa, la señal del controlador maestro se deja pasar a través del selector de señal baja, y el controlador de flujo de combustible puede incrementar dicho flujo. Lo inverso ocurrirá para -

.....



SISTEMA DE CONTROL DE RELACION MANUAL

figura número 3

.....

un decremento de la demanda de calor.

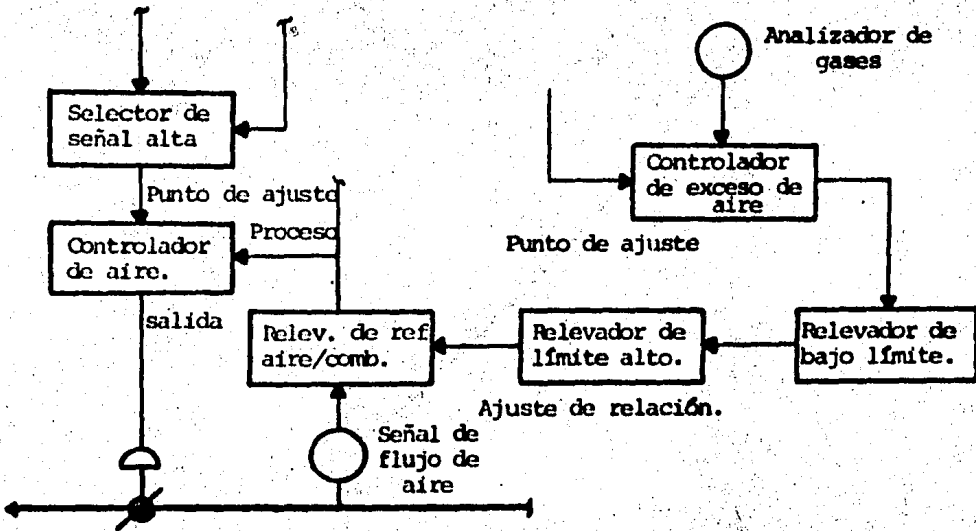
Esta configuración también asegura el corte del flujo - de combustible en caso de falla en el control de flujo de aire. Una señal (de no flujo) proveniente del transmisor de flujo de aire, pasará a través del selector de señal baja a el controlador de flujo de combustible el cual cerrará la válvula de éste flujo.

Control de relación aire/combustible.- el concepto de control de relación aire/combustible sin un analizador es también ilustrado en la figura número 3. La salida del transmisor de flujo de aire es multiplicada por un mecanismo de relación - de ajuste manual. La señal de flujo de aire recibida por el controlador de flujo de aire es en consecuencia alterada, permiti--- tiendo que los flujos de aire y combustibles sean relacionados.

Incorporación de los analizadores.- un control de relación aire/combustible fijo es generalmente insatisfactorio para los requerimientos de hoy. La demanda de carga variable y los - encendidos ciclicos comunmente establecidos en los procesos industriales alteran la optima relación de aire combustible. - --

.....

También, la quema de varios combustibles y la variación de BTU -
 contenidas en los combustibles hacen impracticable frecuentemente -
 los reajustes de relación aire/combustible. De aquí que, las cal-
 deras siempre operan con un alto exceso de aire para asegurar --
 una combustión completa para el peor de los casos.



CONTROL DE LA RELACION AIRE-COMBUSTIBLE INCORPORANDO ANALIZADORES

figura número 4

La tabla número 1 muestra las desventajas pagadas en -- costos de combustible por la operación de niveles altos de exceso de aire. La combustión completa no es posible sin un poco de exceso de aire, principalmente porque el combustible y oxígeno -- no pueden ser mezclados perfectamente, (por esta razón, aproxi-- madamente entre el 10 y el 20% es el valor más bajo en que podemos basarnos en el diseño actual de quemadores de calderas). El 10% figura generalmente con combustibles gaseosos en tanto se -- requiere un mayor exceso de aire para combustibles líquidos.

% O ₂	% Exceso de aire.	% pérdida de energía (combustible-gaseoso).	% pérdida de energía (combustible líquido).
0	0	1.5	3.5
1	5	0.5	1.5
2	10	0.0	0.5
3	15	0.5	0.0
4	20	2.5	0.5
5	30	3.5	2.5
6	40	5.0	3.5
7	50	6.5	5.0
8	60	8.0	6.5
9	70	9.5	8.0
10	80	11.5	9.5
11	90	13.0	11.5
12	100	14.5	13.0

PERDIDAS DE ENERGIA CONTRA EXCESO DE AIRE

tabla número 1

.....

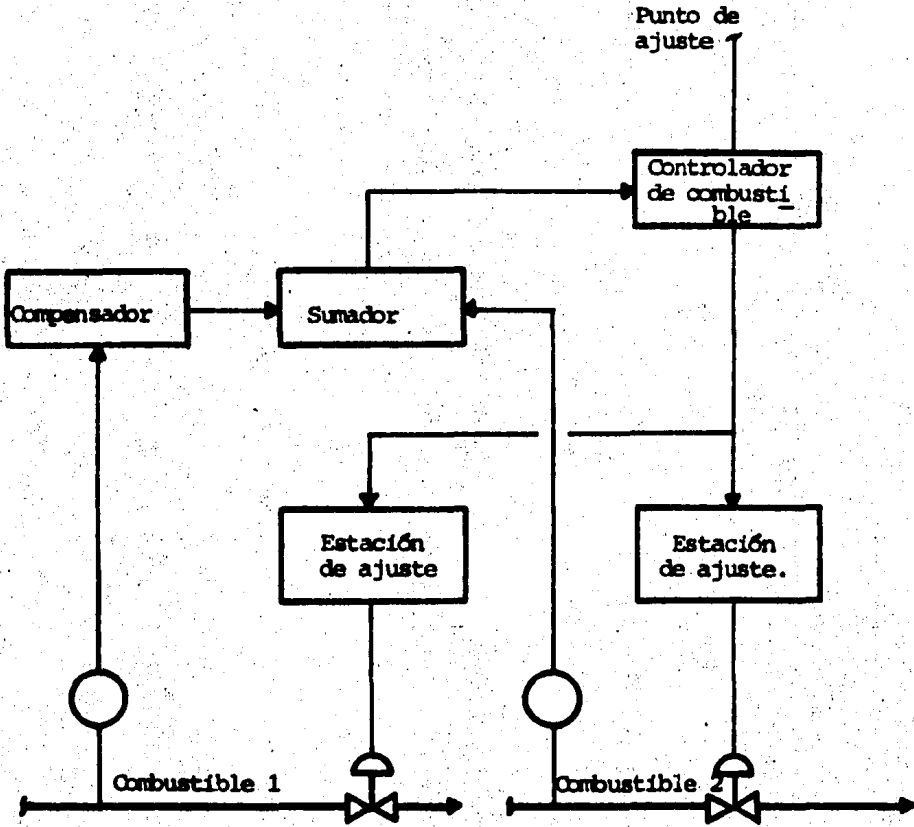
La figura número 4 ilustra un circuito de control de relación aire/combustible incorporando un analizador de oxígeno. La relación entre el exceso de aire y el porcentaje de oxígeno en la chimenea de gas es también mostrado en la tabla número 1. Aquí, la salida del analizador de gas en la chimenea es pasada a través de los relevadores límites altos y bajos al control de relación. Los relevadores límites previenen al sistema de salirse de control en caso de falla de los analizadores. La señal del transmisor de flujo de aire al controlador de flujo de aire es ajustada por la salida del analizador (a través del control de relación de exceso de aire) para asegurar que la correcta relación aire/combustible sea mantenida bajo todas las condiciones de operación.

Quema múltiple de combustibles.- los analizadores son particularmente ventajosos para las calderas con quema múltiple de combustibles. Aumentar las capacidades de control es bastante fácil. Las modificaciones de una caldera, sin embargo, son mucho más costosas (particularmente para el carbón) que la adición de controles.

Básicamente, las señales de flujo de combustible solo necesitan ser sumadas y alimentadas al controlador de combusti-

.....

ble (figura número 5).



SISTEMA DE CONTROL PARA QUEMADORES
 figura número 5

.....

Un interruptor automático/manual y estaciones de ajuste se requieren usualmente para ajustar las proporciones de combustible, estableciendo una operación manual durante el arranque y/o estipulando capacidad de carga nominal. Las calderas se operan comunmente con un flujo de combustible ajustado manualmente (carga nominal), mientras que el otro flujo fluctúa para compensar por cambios de carga.

Si el valor de BTU del combustible es significativamente diferente, un mecanismo multiplicador debe ser incorporado para compensar por la diferencia, previniendo trastornos durante los cambios de combustibles. Las fluctuaciones menores en los valores de BTU serán compensados automáticamente por el analizador. Si el flujo de vapor es usado como entrada para el circuito de control de combustión en adición a la presión de vapor, la respuesta a las variaciones de BTU en el combustible es mejorada -- puesto que el flujo reacciona más rápido que la presión.

ANALISIS DE OXIGENO

INTRODUCCION:-

En los últimos años ha existido un desarrollo importante en cuanto a análisis de oxígeno concierne, debido a su importante juego en reacciones de oxidación y combustión. Actualmente existen varios métodos de análisis de oxígeno, completamente diferentes entre sí, de entre los cuales dos de ellos, el método termomagnético y el de zirconia, siendo este último un desarrollo reciente, son ampliamente utilizados.

El uso más importante y difundido de estos analizadores es para la determinación de oxígeno en productos de la combustión, es decir, en gases de escape. Antiguamente, la variable que se consideraba como un indicativo de la eficiencia de la combustión era el CO_2 , ya que el pico de ésta (gráfica contra \dot{V} aire) corresponde exactamente con la relación aire/combustible adecuada; sin embargo, para condiciones diferentes de ésta, un mismo valor de CO_2 puede indicar ya sea faltante o ex-

.....

ceso de aire. Por esta razón y otras, actualmente se ha preferido optar por el análisis de O_2 como un indicativo real para conocer y controlar la eficiencia de los procesos de combustión.

El análisis de O_2 (junto con el análisis del total de combustibles y CO_2) es esencial para el uso económico de los combustibles en aplicaciones de calentamiento y generación. Tiene importancia también en actividades de investigación, como son los estudios biológicos.

METODO TERMOMAGNETICO:-

Esta técnica fué desarrollada a partir de una más antigua, llamada paramagnética. Esta última, se basaba en el hecho de que el oxígeno es el único de los gases (con muy pocas excepciones) que es fuertemente paramagnético, es decir, que es atraído por un campo magnético. Esta susceptibilidad paramagnética se mide determinando el cambio de la fuerza magnética que actúa en un cuerpo de prueba suspendido en un campo magnético no uniforme, y rodeado por el gas de muestra (ver figura número 1).

.....

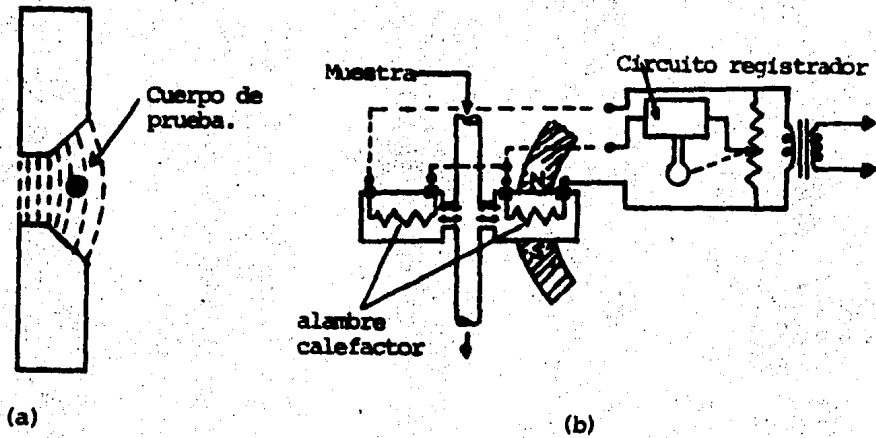


figura número 1

Si el gas de muestra es más paramagnético que el cuerpo de prueba, el gas tenderá a desplazar al cuerpo lejos de la región de máxima densidad de flujo magnético; si el gas es menos paramagnético que el cuerpo, este será atraído hacia la región de densidad de flujo mayor. Observando este desplazamiento puede conocerse la susceptibilidad del gas y, por tanto, su contenido de oxígeno.

.....

El método termomagnético se basa en este principio y en el hecho de que la susceptibilidad paramagnética del oxígeno varía inversamente al cuadrado de la temperatura del mismo, y por tanto, decrece rápidamente según la temperatura se incrementa. De acuerdo a esto, un sistema de convección térmica, un tanto similar a una celda de conductividad térmica pero con cambios en el circuito y la adición de un campo magnético, puede utilizarse para analizar oxígeno. Este método compensa por los efectos de conductividad térmica y da una salida proporcional a la susceptibilidad paramagnética del gas de muestra, la cual, en muchos casos prácticos, es directamente proporcional a la concentración de oxígeno.

Sin embargo, debido a la conductividad térmica de los gases de fondo, requieren que se use una calibración individual para cada aplicación.

Los analizadores comerciales que basan su funcionamiento en este principio se muestran esquemáticamente en la figura número 1. Se le permite al gas de muestra difundirse en dos celdas similares, cada una de las cuales tiene un alambre calefactor, los cuales son enfriados en igual cantidad por los efectos

.....

de conducción y convección natural del gas, así como por radiación, de tal manera que si ambos alambres tienen igual coeficiente térmico de resistencia, si son igualmente calentados, y son simétricos con respecto a pérdidas de calor, no habrá diferencia en su valor resistivo al ser medido éste. Sin embargo, si un imán permanente se coloca de forma que uno de los elementos se localice en una región de gran flujo magnético, el oxígeno, el cual es paramagnético, tenderá a concentrarse en esa región, desplazando a los otros gases. Según el oxígeno se calienta por el alambre, pierde mucho de su susceptibilidad paramagnética y es desplazado por oxígeno más frío, causando una corriente de convección termomagnética que enfría el alambre en la celda de medición más que en la de referencia.

Un puente de Wheatstone se utiliza para la medición de las resistencias de los alambres en las celdas, las cuales serán diferentes debido a la diferencia de temperaturas. Esta diferencia es proporcional a la susceptibilidad magnética efectiva del gas y, si el oxígeno es el único gas paramagnético presente en la muestra, es proporcional al contenido de oxígeno.

.....

ANALIZADOR DE OXIGENO TIPO ZIRCONIA:-

El principio de operación del sensor zirconia de oxígeno es similar al del electrodo de vidrio para pH. Consideremos - la figura número 2, la cual suministra una analogía clara y descriptiva.

En su forma más simple los sensores de zirconia y pH -- pueden integrarse y suministrarse como un "sensor combinado".

En la práctica actual las probetas - zirconia usan un electrodo de medición y otro de referencia, similares a los primeros sistemas de pH .

Ambos dispositivos producen una FEM (V) proporcional a la relación de una concentración interna de $O_2 (H^+)$ a una concentración externa de $O_2 (H^+)$.

Para operar requieren una membrana conductiva y selectiva, ya sea vidrio sensible al pH (H^+) o zirconia conductora del Ion O_2 . Una referencia se requiere en ambos casos para comparar contra una condición constante. En el caso de pH es una solución amortiguada y, en el caso del zirconia es una fuente de aire de

.....

buena calidad que contenga una cantidad fija de O_2 (20.95%).

A fin de completar la ruta conductiva se requiere de -- electrodos internos y externos. El sistema de pH requiere un - - "alambre líquido", y el zirconia utiliza un conductor metálico - convencional.

Ambos sensores pH y zirconia, producen una salida logarítmica no lineal, la cual obedece la ecuación de Nerst:

$$E = \frac{RT}{4F} \ln O_2 + C.$$

E=Potencial generado
 C=Constante
 R=Cte. universal de los gases
 T=Temp. absoluta
 F=Cte. de Faraday

Para el par de electrodos de zirconia la salida es aproximadamente 50 mV/década. Como con los electrodos de pH, la alta impedancia de la membrana es un problema. Los sistemas de medición de pH usan amplificadores de alta impedancia para salvar el problema. El zirconia sin embargo, no es conductivo a temperatura ambiente. A fin de lograr flujo de corriente es necesario elevar la temperatura del sensor a 760°C aproximadamente, temperatura a la cual la impedancia cae abajo de 100 ohms. El calor puede suministrarse por un calentador interconstruido (una probeta autocalentada) o exponiendo el sensor a las altas temperaturas de

.....

los gases de proceso (una probeta calentada por el proceso).

<u>Comparación</u>	<u>zirconia</u>	<u>pH</u>
señal de salida.	50 mV/década (FEM)	59mV/década (FEM)
elemento sensor.	cerámica sensitiva al ión O ₂ .	vidrio sensitivo al ión H ⁺ .
fluído de referencia interno.	aire.	solución amortiguada.
electrodo interno de referencia.	platino.	tipicamente Ag-AgCl
electrodo externo.	platino.	electrodo de referencia convencional para -- sensar el potencial externo de la membrana de vidrio.
impedancia del sensor.	no conductiva a temperatura ambiente. Debe calentarse a 760°C.	100 mohms a temperatura ambiente.

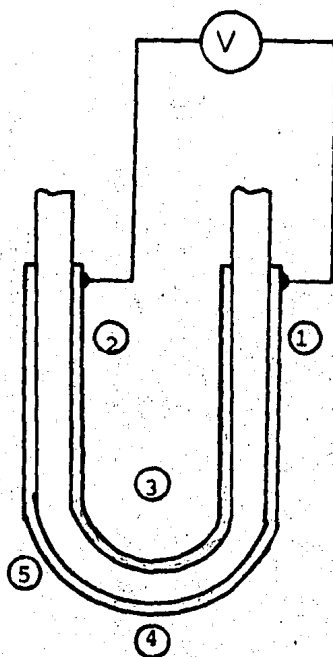
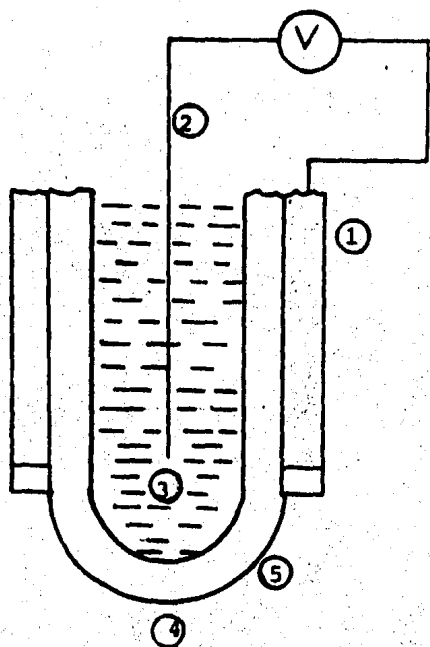
ecuación.

$$E = 2.3 \frac{RT}{4F} \log \frac{(\% O_2 \text{ aire})}{(\% O_2 \text{ muestra})} ;$$

$$E = 2.3 RT \log \frac{(H^+ \text{ muestra})}{(H^+ \text{ amortiguada})}$$

.....

SISTEMA DE MEDICION DE pH.

SISTEMA DE MEDICION DE O₂

	pH	O ₂
1.- electrodo externo.	Tapón poroso -Ag-Cl. plata	Platino poroso.
2.- electrodo interno.	Solución.	Platino poroso.
3.- Referencia.	(7 pH).	Aire (20.95 % O ₂).
4.- muestra.	Solución.	Gas de escape.
5.- Membrana.	Vidrio.	Zirconia.

figura número 2

.....

El analizador de zirconia utiliza una celda sensora de oxido de zirconia para la medición directa del oxígeno disponible en una corriente gaseosa de proceso. Esta celda, por ser -- conductora del Ión O_2 , no sufre de interferencia de gases de -- fondo y, debido a que la señal generada por ella puede ser fácilmente amplificada y transformada, es aplicable para el monitoreo y control continuo de O_2 , con la gran ventaja de que no requiere de un sistema de acondicionamiento de muestra (de aquí su designación común como analizador de oxígeno en sitio (in-situ), con lo que se reducen los costos de instalación y mantenimiento, y se obtiene una respuesta en tiempo mucho más rápida. -- La celda opera a temperatura controlada y su señal se compensa por temperatura, con lo que se hace virtualmente insensitiva a cambios en la temperatura.

VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE AMBOS TIPOS DE ANALIZADORES:-

El analizador con celda de óxido de zirconia presenta -- ventajas en cuanto su uso continuo, facilidad de mantenimiento, -- instalación y operación, y es más sensitivo (especifico) que el termomagnético. Sin embargo, éste último es aplicable a temperaturas de proceso superiores a las del método de zirconia.

.....

Además la celda de óxido de zirconia tiene un tiempo de vida de entre 6 a 12 meses, que comparada con la celda termomagnética, es muy corto. Sin embargo, actualmente ya se están haciendo modificaciones a fin de evitar estas inconveniencias, lo que hará que en un futuro el método del óxido de zirconia sea adoptado ampliamente.

Por otro lado, como el tiempo de respuesta de este sistema es mucho menor que cualquier otro, lo hace muy ventajoso para su uso en el plazo del control de combustión.

ANALIZADORES DE CONDUCTIVIDAD TERMICA

Los analizadores de conductividad térmica son instrumentos para medir continuamente la concentración de un componente seleccionado de un flujo de gas, basando su funcionamiento en el hecho de que los distintos gases difieren considerablemente en su habilidad para conducir calor, o mejor dicho, difieren en su conductividad térmica. Un cambio en la conductividad térmica de una muestra de gas, indica un cambio en la concentración de uno o más componentes de la muestra.

Alrededor de 1880, el método fué sugerido por Leon Zomsee; sin embargo, fué usado hasta el año de 1908, que Koepel desarrolló un instrumento práctico para la indicación continua del contenido de hidrógeno presente en un gas. Desde entonces numerosos analizadores de conductividad térmica se han desarrollado -- utilizando el método del filamento caliente o su equivalente en una u otra forma. En la práctica, estos analizadores miden continuamente un cambio en la disipación de calor del filamento.

El análisis de gas por medio de la conductividad térmica es un método no específico y no absoluto, el cual depende de

una calibración empírica. A pesar de esto, la simplicidad, la velocidad relativa, la confiabilidad y la fácil adaptación para registro y control continuo, hacen del método uno de los medios industriales más ampliamente usado para análisis de gas. En la determinación del contenido de CO_2 , en los gases de la combustión ha sido usado extensivamente.

Este método es especialmente recomendado para análisis de flujos de mezclas binarias de gases, pero también es recomendable a corrientes de multicomponentes, si los diferentes componentes del gas tienen conductividades térmicas similares o si -- existe una relación constante entre ellas. Su uso se puede extender acoplándolo con técnicas analíticas como cromatografía de -- gas.

PRINCIPIO DE OPERACION:-

Una de las propiedades de la materia que puede ser medida, es la conductividad térmica. Debido a que esta propiedad difiere de una sustancia a otra, esta propiedad puede ser usada para identificar sustancias.

.....

La medición de la conductividad térmica de un gas en -- unidades absolutas es demasiado difícil tal como lo han demostrado las amplias discrepancias en los resultados obtenidos por diferentes métodos y observaciones. Una breve consideración de lo que significa la conductividad térmica, nos ayudará a entender la dificultad. En la figura número 1, se muestra el cubo unitario de una sustancia, con el calor fluyendo en la dirección de la flecha de una a otra cara opuestas paralelamente. Designaremos como "A" a la cara del cubo donde entra la flecha y "B", a la cara donde la flecha lo abandona. Para que el calor fluya en la dirección que se describió, la temperatura de "A" (t_A) debe ser más grande que la temperatura de "B" (t_B). Ahora bien, la conductividad térmica de una sustancia se define como el total de calor fluyendo de "A" a "B" en la unidad de tiempo, cuando la diferencia de temperaturas existentes entre A y B es la unidad -- -- ($t_A - t_B = 1$).

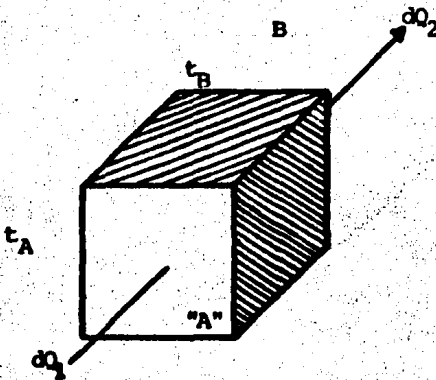


figura número 1

Es claro que pueden ocurrir cualquiera de estos tres -- efectos:

- 1.- Que dQ_1 , puede ser mayor que dQ_2 , de manera que el volúmen -- elemental almacena calor, aumentando la temperatura promedio del cubo.
- 2.- Que dQ_2 puede ser mayor que dQ_1 , de manera que el cubo pierde calor, disminuyendo su temperatura promedio.
- 3.- Que dQ_1 sea igual a dQ_2 , de modo que el calor simplemente pa--sará a través del cubo sin afectar el almacenamiento de calor.

Dependiendo de la conductividad térmica de la sustancia, será el efecto que se presente. Obviamente los problemas de medi--ción difieren y se vuelven más difíciles conforme vamos de sus--tancias sólidas a gaseosas, atravesando por las sustancias líqui--das. El principal problema en las mediciones de gas, es aislar - y minimizar todas las pérdidas de calor del sistema, de las pér--didas por conductividad térmica.

El método clásico para medir la conductividad térmica - de los gases y el único aún en uso hoy en día, es la celda de -- conductividad térmica. Esta celda es propiamente un termómetro - de resistencia eléctrica que se basa en el hecho de que la resis--

tencia eléctrica de los metales aumenta al crecer la temperatura; puesto que la resistencia puede medirse con mucha precisión, el termómetro de resistencia es uno de los más precisos para la medición de temperatura, pudiéndose alcanzar aproximaciones de 0.0001°C . La temperatura límite superior, que puede alcanzar el elemento resistivo, es el punto de fusión de éste metal. En principio, la temperatura límite inferior, es la más baja temperatura obtenible, pero en la práctica, el instrumento no es útil a temperaturas extremadamente bajas, en las aproximaciones del cero absoluto, porque la resistencia se hace aproximadamente constante y no varía con la temperatura.

Este termómetro o celda de conductividad térmica consiste en un filamento de alambre o un termistor, fabricados de un material compatible con la muestra de gas que va a analizarse; sujeto en el centro de una pequeña cámara cilíndrica a través de la cual circula el gas. En la figura número 2 se muestra un esquema de la celda. Ordinariamente la cámara se localiza en un bloque metálico, cuya masa es relativamente grande con el propósito de tener un abatimiento estable de calor, y así mantener una temperatura uniforme en las paredes de la celda. El elemento sensor de la celda es mantenido a una temperatura elevada

.....

con respecto a las paredes de la celda por medio del paso de una corriente eléctrica a través de este.

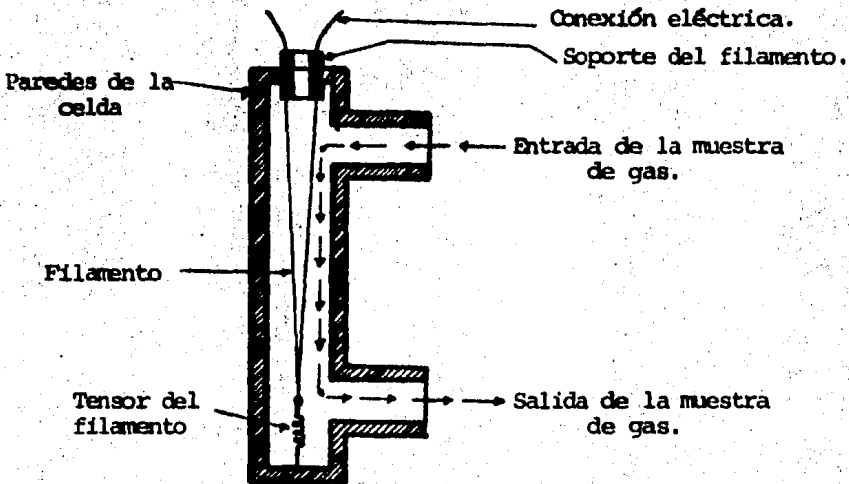


figura número 2

Cuando el material de la resistencia usada tiene un coeficiente térmico adecuado, el elemento sensor puede hacer la función dual de fuente de calor y sensor del equilibrio térmico. --

La magnitud de la diferencia de temperatura entre el elemento -- sensor y las paredes de la celda es función de la entrada de -- energía eléctrica y las pérdidas de energía térmica por convec-- ción, conducción del gas, radiación y conducción a través de los soportes sólidos del elemento sensor.

La celda de conductividad térmica funciona de la siguien-- te manera. Cuando un determinado gas fluye a través de la celda, el elemento sensor puede lograr un equilibrio de temperatura, has-- ta que la entrada de energía eléctrica sea igualada por todas -- las pérdidas de energía térmica. En este momento la resistencia eléctrica que presenta el elemento sensor se hace constante. Si ahora el gas de muestra que esta fluyendo por la celda, cambia -- en uno o más de sus componentes, el equilibrio térmico logrado -- se destruirá alterando por consecuencia la temperatura del ele-- mento sensor. Por ejemplo si el o los componenetes que cambiaron tienen una mayor conductividad térmica, el calor generado por el elemento sensor se disipará más rápidamente y la temperatura del equilibrio del elemento disminuirá. Es claro que el grado de de-- sequilibrio o variación de la temperatura dependerá del grado de la concentración del, o los, componentes que cambiaron en el gas.

.....

Anteriormente se mencionó que la resistencia eléctrica es una función de la temperatura, así que de manera sólo -- nos falta sensar la resistencia eléctrica del elemento para saber el cambio en la conductividad térmica del gas. Para esto -- usualmente se emplea un puente de Wheatstone, que además de -- sensar la variación en la resistencia proporciona la corriente eléctrica a la celda de conductividad térmica. (ver figura número 2). De esta manera el grado de desequilibrio en el puente indicará la variación en la conductividad térmica del gas.

Emplear una celda de conductividad térmica en el puente de medición es impráctico, ya que tales mediciones son extremadamente sensibles a las variaciones de voltaje de la fuente -- de alimentación y de la temperatura ambiente. Estas desventajas se minimizan usando una celda dual como la mostrada en la figura número 3, conteniendo una de las celdas un gas de referencia y la otra el gas a ser analizado.

.....

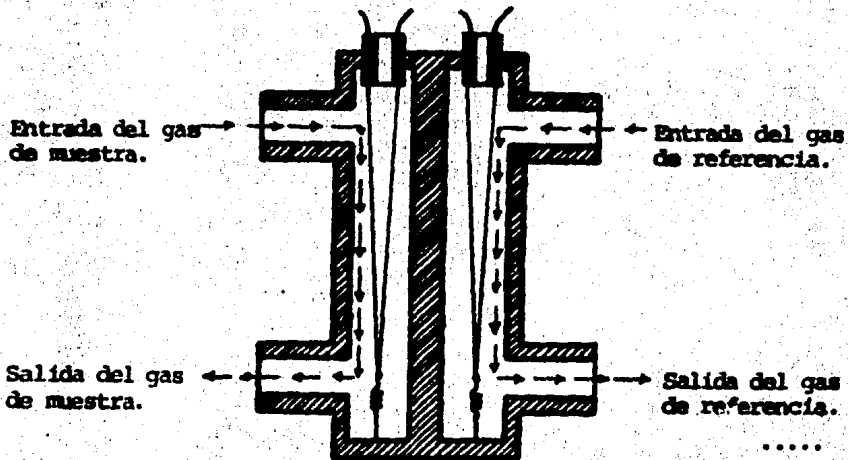


figura número 3.

Conectando las celdas en ramas opuestas adyacentemente en el puente, tiene la ventaja de que una vez equilibrado el --

.....

puente, con los gases de muestra y de referencia fluyendo en sus celdas respectivas, cualquier cambio en la resistencia eléctrica de los elementos sensores, causada por una mala regulación del voltaje o variaciones en la temperatura ambiente, se reflejará exactamente igual en las dos ramas opuestas del puente, guardando de esta manera el equilibrio. Por tanto, el puente de Wheatstone solo responderá a las variaciones de conductividad térmica del gas de muestra.

Hay que hacer notar que, mientras el calor se pierde en el elemento sensor, no solo por conducción térmica sino por el flujo de gas, radiación y convección, es afortunado el hecho de que el efecto de la conductividad térmica sea el más grande de estas. La reproducibilidad de la respuesta dependerá de la regulación estrecha de la energía proporcionada al puente, de la colocación de las celdas de muestra y de referencia en el mismo bloque, de la termostatización de la celda, y el control de la presión del gas; naturalmente la composición del gas de referencia debe ser constante y la temperatura de la celda, lo suficientemente elevada para evitar la condensación.

Podemos encontrar una primera aproximación de la respuesta de la celda, pasando por alto la radiación y otros efec-

tos indeseables, de manera que el calor generado en el filamento o resistencia térmica es igual, en equilibrio, al calor que se conduce como lo expresa la siguiente ecuación:

$$i^2 R_m = a K_m (t_1 - t_2) \dots\dots (1)$$

en donde:

- i = a la corriente del filamento
- R_m = a la resistencia del elemento sensor a su temperatura media.
- K_m = a la conductividad térmica del gas a su temperatura media.
- a = a la constante de la celda.
- t_1 = a la temperatura del elemento sensor en la celda de referencia.
- t_2 = a la temperatura del bloque de la celda.

Quando un gas de composición ligeramente diferente penetra en la celda, se registra un cambio de ΔK en K_m y la temperatura del filamento o resistencia térmica cambia en ΔT . Si se mantiene constante la entrada de energía eléctrica al elemento sensor, la ecuación 1 puede modificarse para que muestre la igualdad entre la condición original y la actual como sigue:

.....

$$K_m (t_1 - t_2) = (K_m + \Delta K) (t_1 + \Delta t - t_2) \dots (2)$$

$$K_m t_1 - K_m t_2 = K_m t_1 + K_m \Delta t - K_m t_2 + \Delta K t_1 + \Delta K \Delta t - \Delta K t_2$$

Desdeñando el término $\Delta K \Delta t$ como un infinitesimal de segundo orden y anulando los términos comunes en ambos lados, obtenemos la siguiente expresión:

$$0 = K_m \Delta t + \Delta K t_1 - \Delta K t_2; \quad -\Delta t = \frac{\Delta K}{K_m} (t_1 - t_2) \dots (3)$$

El cambio de resistencia ΔR que acompaña al incremento de temperatura Δt será directamente proporcional a este incremento.

$$\Delta R = \alpha R_0 \Delta t.$$

sustituyendo en esta ecuación Δt obtendremos el cambio de la resistencia en función del cambio en la conductividad térmica.

$$\Delta R = -\alpha R_0 \frac{\Delta K}{K_m} (t_1 - t_2) \dots (4)$$

en donde: $\frac{\Delta K}{K_m}$ = al coeficiente de temperatura de la resistencia del elemento.

.....

R_0 = la resistencia del elemento a la temperatura t_1 .

α = constante de proporcionalidad

De esta última expresión se observa inmediatamente que para mejorar la sensibilidad y la respuesta ΔR a un cambio dado de ΔK , los coeficientes α , R_0 , ó la diferencia en temperaturas de funcionamiento del elemento sensor y de la pared de la celda pueden ser incrementados. Los elementos sensores se seleccionan siempre para obtener un valor de α y R_0 tan alto como sea posible, sin embargo, la mejor posibilidad de incrementar $(t_1 - t_2)$, es aumentar t_1 ya que la temperatura t_2 debe ser siempre lo suficientemente alta para evitar la condensación en las paredes de la celda.

El término ΔK en la ecuación (4) es la diferencia de conductividades de la celda de muestra y la celda de referencia.

$$\Delta K = K_{ref} - K_m \dots (5)$$

en donde K_{ref} es conocido.

.....

Sustituyendo la ecuación (5) en la ecuación (4) podemos obtener la conductividad térmica de la muestra en función de los cambios de la resistencia eléctrica del elemento sensor.

$$\Delta R = - R_0 \frac{(K_{ref} - K_m)}{K_m} (t_1 - t_2)$$

$$\frac{\Delta R}{R_0 (t_1 - t_2)} = - \frac{(K_{ref} - K_m)}{K_m}, \quad \frac{\Delta R}{R_0 (t_1 - t_2)} = - \frac{K_{ref}}{K_m} + 1$$

$$\frac{\Delta R}{R_0 (t_1 - t_2)} - 1 = - \frac{K_{ref}}{K_m}, \quad K_m = - \frac{K_{ref}}{\frac{\Delta R}{R_0 (t_1 - t_2)} - 1}$$

$$K_m = \frac{K_{ref}}{1 - \frac{R}{R_0 (t_1 - t_2)}} \dots (6)$$

En la ecuación (6) podemos observar que cuando el puente está en equilibrio $\Delta R=0$, las conductividades de las dos celdas son iguales, o están igualadas.

.....

La conductividad térmica de la mezcla de un gas, es aproximadamente la suma de los productos de las fracciones molares de cada sustancia por sus conductividades respectivas. Por ejemplo, para una mezcla binaria tenemos:

$$K_m = K_a A + K_b B \dots (7)$$

en donde:

K_a, K_b = la conductividad de la sustancia A y B.

A, B = representan las fracciones molares.

La suma de A y B hacen el total de fracciones molares - de la mezcla gaseosa, por lo tanto, podemos decir que $A+B = 1$, - despejando A tenemos la siguiente ecuación:

$$A = 1 - B \dots (8)$$

De (8) en (7) tenemos:

$$K_m = K_a (1 - B) + K_b (B)$$

$$K_m = K_a - K_a B + K_b B \quad K_m = K_a + B (K_b - K_a)$$

.....

$$B = \frac{K_m - K_a}{K_b - K_a} \dots\dots (9)$$

Finalmente la expresión (9) demuestra que una vez obtenida la conductividad de la mezcla gaseosa podemos determinar directamente la concentración de la sustancia B. De igual manera es para saber la concentración de la sustancia A.

En la fabricación de la celda, el latón se usa más comúnmente en el cuerpo de la celda, aunque se haya utilizado aluminio, acero inoxidable y otros materiales. El latón chapado de oro asegura una resistencia a la corrosión.

Los metales que generalmente se emplean para el alambre caliente son el platino, tungsteno, níquel y kovar (una aleación de níquel, cobalto y hierro). Por supuesto para obtener una respuesta segura, deben evitarse los efectos catalíticos en la superficie del filamento, así como la corrosión. En caso de no ser resistente, se le puede hacer inactivo chapándolo con un material inerte como el oro, o aplicándole un recubrimiento como vidrio o plástico.

.....

Estos filamentos desarrollan temperaturas superficiales entre los 204°C y 371°C y son usados algunas veces con una capa catalizadora para provocar un rompimiento de hidrocarburos para incrementar más allá la sensibilidad del sistema. Este tipo de elemento sensor opera con flujos de corriente eléctrica relativamente altos (hasta 0.5 amperes con helio e hidrógeno) y su sensibilidad se incrementa exponencialmente con el incremento de la corriente. Este tipo puede ser usado a temperaturas relativamente altas ya que su sensibilidad es afectada solo ligeramente por el incremento en la temperatura de operación. Sin embargo, tiene baja impedancia y requiere cuidadosa atención para las conexiones eléctricas. La desventaja es que a bajas temperaturas su sensibilidad decrece.

Las resistencias térmicas son burbujas de óxido de metal con un delgado recubrimiento (típicamente vidrio) sobre la superficie. Este recubrimiento tiende a romperse con el exceso de calor, y cuando éste elemento es usado con gases de alto contenido de hidrógeno, el óxido es reducido con el hidrógeno. Este tipo de elemento tiene un poco más alta la sensibilidad que el tipo filamentosos a temperaturas relativamente bajas (por ejemplo 60°C) --

.....

porque el coeficiente de temperatura de la resistencia es hecho mucho más grande en este rango, sin embargo, su sensibilidad de crece al aumentar la temperatura de operación. Por otra parte la corriente que fluye en puentes formados por resistencias térmicas son limitados a valores bajos (aproximadamente 0.02 amp., - con niveles de impedancia de algunos cientos de ohms). A diferencia del tipo filamento, la sensibilidad del tipo termistor decrece con el incremento del flujo de corrientes más allá del flujo óptimo. La combinación de los factores mencionados, causan que los detectores de tipo termistor sean mas sensitivos que los de tipo filamento solamente hasta alrededor de 90°C ó 100°C.

La selección del material para el filamento y su geometría, es decir, su diseño y ubicación, tienen un gran efecto sobre la respuesta de la celda. Puesto que la sensibilidad de un filamento como elemento detector, se incrementa con el área de superficie relativa (con el incremento de la longitud del filamento y la disminución de su radio), en la celda se usan largos, en resorte y hasta dobles. Sin embargo, para lograr una sensibilidad sobre muestras diminutas, el volúmen de la cámara debe ser tan pequeño como sea posible; la superficie del filamento generalmente se incrementa en tanto que se mantiene pequeña la cámara de la celda.

.....

Puesto que las resistencias térmicas son extremadamente pequeñas, su diseño es menos importante que otras variaciones, en la determinación de la respuesta de la celda. Por otro lado, la ubicación del filamento y los medios que se emplean para dirigir el gas hacia éste, se deciden tomando en consideración, tanto el tiempo de respuesta que se busca, como por el grado de dependencia en la proporción del flujo del gas, y la presión que pueda tolerarse.

En la siguiente tabla se muestran los valores de conductividad térmica para algunas de las sustancias más importantes.

G A S	K _{gas} *		K _{gas} /K _{aire}	
	0°C	100°C	0°C	100°C
Aire.	2.23	2.854	1.000	1.000
Acetona.	0.406	1.558	0.406	0.546
Amonia.	2.00	3.10	0.897	1.086
Bióxido de carbón.	1.37	2.069	0.614	0.725
Monóxido de carbón.	2.15	- - -	0.964	- - -
Cloro.	0.718	- - -	0.322	- - -
Ethano.	1.80	3.204	0.807	1.123

.....

G A S	K _{gas}		K _{gas} /K _{aire}	
	0°C	100°C	0°C	100°C
Etileno.	1.64	2.624	0.735	0.919
Alcohol etílico.	1.11	1.96	0.498	0.687
Helio.	13.9	16.68	6.233	5.844
Hidrógeno.	15.9	20.03	7.130	7.018
Metano.	2.94	- - -	1.318	- - -
Alcohol metílico.	1.32	2.033	0.592	0.712
Neón.	4.44	5.44	1.99	1.91
Nitrógeno.	2.28	2.896	1.022	1.015
Oxido nítrico.	2.08	- - -	0.933	- - -
Oxido nítrico.	1.44	2.09	0.646	0.732
Oxígeno.	2.33	3.006	1.045	1.053
Dióxido de sulfuro.	0.768	- - -	0.344	- - -
Vapor de agua.	- - -	2.17	- - -	0.760

* K está dado en Kergs/seg/cm². (C/cm).

Para el diseño de la cámara, existen tres tipos básicamente: el tipo difusión, el tipo convección, y el tipo de paso directo. En el arreglo tipo difusión, la celda recibe el flujo -

.....

de gas de muestra, a través de un orificio o barrera porosa, que separa a la celda de la corriente principal del flujo de gas de muestra. Esta característica hace que la celda sea insensible a, las fluctuaciones del flujo principal del gas de muestra, y a la posición de la celda; pero tiene la desventaja de que el tiempo de respuesta es muy grande. Este tipo de celda se muestra en la figura número 4 (a). Este tipo de celda es comunmente usado en la industria, para controlar el gas de combustión de una caldera, o la corriente de gas en un sintetizador de amoniaco.

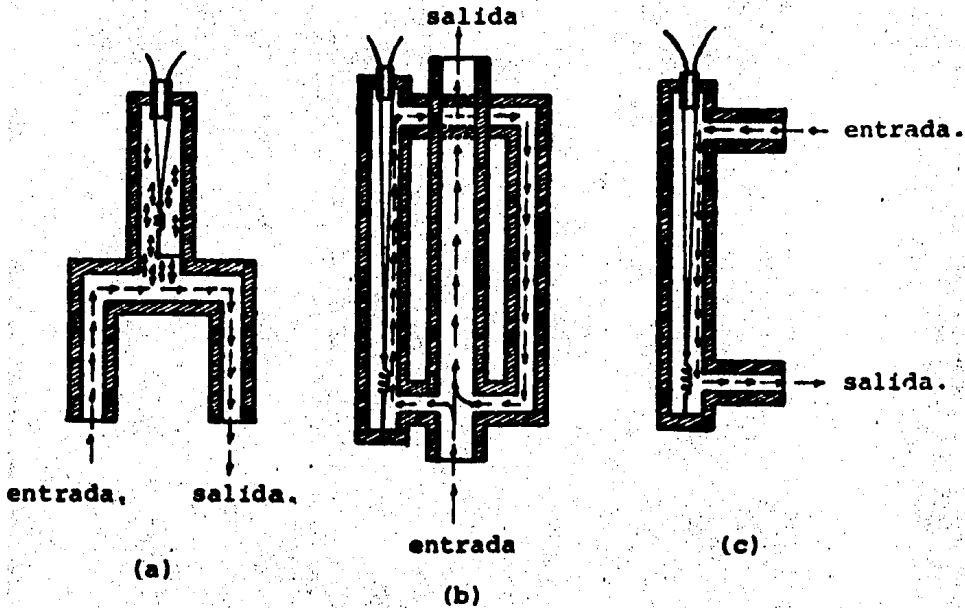


figura número 4

En el arreglo de la celda tipo convección, mostrado en la figura número 4 (b), el gas calentado en la cavidad por el filamento, genera una corriente de convección, causando que el gas caliente salga por la parte superior de la celda, y entre gas frío por la parte inferior. El tiempo de respuesta de esta celda es mejor que el de tipo difusión, pero tiene cierto grado de sensibilidad a las fluctuaciones de la corriente principal del gas de muestra y a la posición de la celda. La sensibilidad que tiene este tipo de celda no es tan alta como la de tipo difusión.

En la figura número 4 (c), se muestra el arreglo de tipo paso directo, en donde la celda forma parte del canal de flujo de gas de muestra. Este tipo minimiza el tiempo de respuesta, -- pero requiere la capacidad de establecer una baja, pero reproducible y constante, velocidad de flujo del gas, para mantener la calibración íntegra y minimizar la señal de ruido. Generalmente éste tipo de celda es usado donde se tienen corrientes efluentes con concentraciones de gases muy bajas, común en un cromatógrafo de gases.

.....

Dependiendo de la aplicación del analizador, la celda - del gas de referencia puede recibir un flujo continuo de gas de referencia o puede tener una celda sellada, conteniendo el gas de referencia.

En la figura número 5 se ilustran en forma esquemática, los arreglos mas ampliamente usados de puente de Wheatstone, -- para la medición de la conductividad térmica de los gases. Como se menciono antes, en cada caso se usa un arreglo de doble canal, es decir, una celda compensadora C_2 , que contiene un gas de referencia, se opone a la de muestra C_1 . Durante una medición -- la señal del puente, es el voltaje que esta entre los puntos A y B del puente. Con frecuencia se usa una presentación de desvia-- ción directa del desequilibrio, utilizando un galvanómetro; pero cuando se requiere una buena precisión, se rempaza por un poten-- ciometro de equilibrio en cero; esto se hace cuando el monitoreo continuo no está realimentado a algún lazo de control. En caso - de que la señal del puente sea utilizada como realimentación en un lazo de control, deberá ser acondicionada, mediante un circui-- to electrónico, para que los rangos de señal sean los adecuados en el lazo de control.

El arreglo en paralelo que se muestra en la figura núme-- ro 5 (a), esta designado así, debido al patrón de corriente que

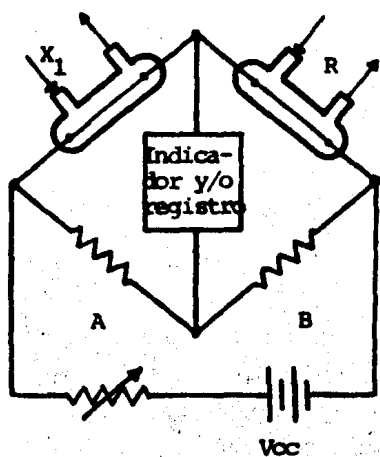
atraviesa las celdas de conductividad térmica. Tiene la ventaja sobre el arreglo en serie, de que proporciona una mejor compensación para los cambios, ya sea en la temperatura del elemento - sensor o en el voltaje de entrada. Con elementos sensores de resistencia, el arreglo en paralelo sirve también para el importante propósito de limitar la corriente obtenida. El arreglo en serie de la figura número 5 (b) se usa comunmente para el control industrial debido a que proporciona una sensibilidad ligeramente mayor. En ocasiones se presenta el arreglo en serie de la figura número 5 (c) en donde el gas de muestra despues de haber pasado a través de la primera celda, entra al proceso y una vez modificado, es considerado como el gas de referencia. Este arreglo en serie se le conoce como configuración básica de doble paso.

La mayoría de los puentes portátiles de conductividad - térmica, utilizan el diseño simple de la figura número 5 (d). -- Puesto que se usan dos celdas de medición, así como dos de referencia, el circuito tiene el doble de sensibilidad de un puente sencillo de dos celdas.

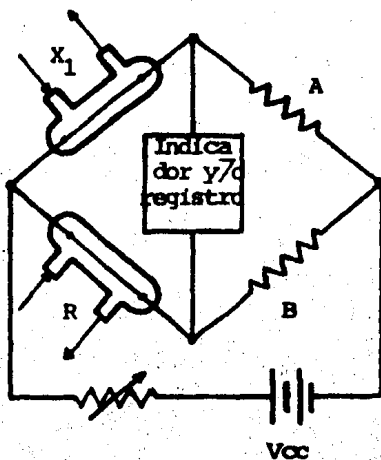
Aunque el par de celdas de conductividad térmica debe ser tan similar como sea posible, es innecesario hacer una igualación exacta, sobre todo si va a usarse una celda de calibración

X = Gas de muestra.

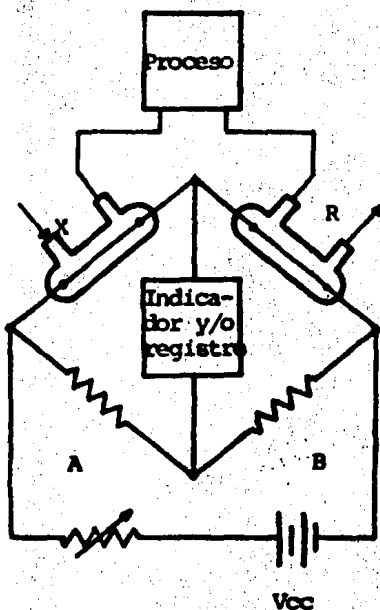
R = Gas de referencia.



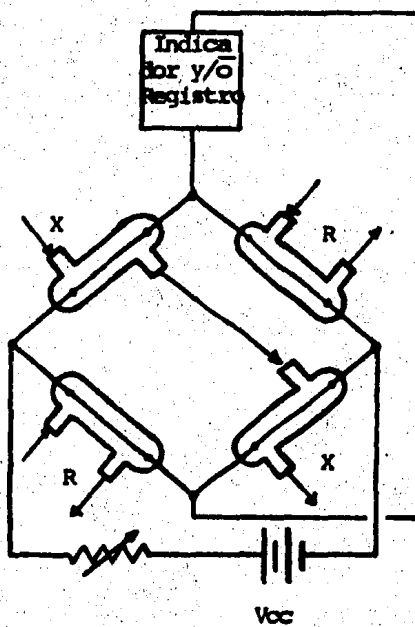
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. No. 5

para los análisis de gases, y los análisis serán dedicados a usos generales, es decir, para análisis de gases que varían bastante en su composición. El control estrecho de condiciones es imperativo, es decir, el bloque de la celda debe termostatzarse, controlarse la disipación de energía en la celda, y porción de flujo es una variable que debe regularse adecuadamente.

Mientras más idénticas sean las conductividades térmicas de los gases en las dos celdas, más conveniente se hace la igualdad de las celdas. En este caso, se requerirá un control más estrecho de las condiciones de operación, para obtener una buena precisión en la medición.

APLICACIONES GENERALES DEL METODO:-

Las mezclas gaseosas cuya conductividad térmica varía fuertemente con respecto a la concentración de un sólo componente, pueden analizarse en relación a ese componente, mediante esta técnica. Aunque esta limitación restringe la aplicación del método a mezclas binarias de gases o a unos cuantos tipos de multicomponentes, existe una enorme cantidad de sistemas que puede apli--

.....

carse mediante una cromatografía de acoplamiento al análisis de conductividad térmica. Ya que ésta es una propiedad no específica, no es útil en análisis cualitativos, a menos que se -- cuente con otros datos como sucede en la cromatografía de gases. Como técnica cuantitativa, es capaz de lograr una buena precisión, y en sistemas simples, en donde un constituyente difiere marcadamente en conductividad de los otros presentes, pueden -- obtenerse sensibilidades de aproximadamente 1 ppm. Por ejemplo, puede detectarse el hidrógeno a éste nivel, en nitrógeno seco. Hasta los gases inertes pueden determinarse, si difieren del -- fondo lo suficientemente en conductividad.

En la mayoría de los caso, antes de realizar un nuevo análisis, es conveniente tener una curva de respuesta aproximada, a fin de establecer si la conductividad cambia lo suficiente con la concentración del gas de interés o quizá si el cambio es lo suficientemente lineal para hacer posible el análisis.

En la tabla número 2 se muestran las aplicaciones típicas de éste método.

.....

CONCLUSIONES:-

En cualquier mezcla de gases, el requisito esencial para el análisis, utilizando este método, es que la conductividad térmica debe depender en una forma sencilla, de la concentración de la sustancia de interés.

A.- MEZCLAS BINARIAS O EQUIVALENTES:-**Mezcla de gas.**H₂ en O₂H₂ en Cl₂H₂ en N₂H₂ en aireH₂ en CH₄H₂ en CO₂H₂ en vapor de agua (H₂+CO)He en aire N₂ ó O₂

Ne en aire

Cl en aire

Gas de referencia.O₂ aire o H₂E₂ o Cl₂H₂, N₂ o aireH₂ o aireH₂CH₄ o H₂⁺CH₄H₂CO₂ o H₂⁺CO₂H₂ o H₂⁺N₂He aire H₂ o O₂

Aire

Aire

.....

Mezcla de gas.	Gas de referencia.
HCl en aire	Aire
Acetona en aire	Aire
NH ₃ en aire	Aire
O ₂ en aire	Aire
SO ₂ en aire o N ₂	Aire o N ₂
Vapor de agua en aire N ₂ o O ₂	Aire N ₂ o O ₂
CO ₂ en aire N ₂ o gases de combustión.	Aire

ANALISIS INFRARROJO

En muchos procesos industriales es necesario determinar cualitativa y cuantitativamente el contenido de un compuesto en particular, que se encuentra mezclado con otros elementos o compuestos en alguna línea del proceso.

Existen varios métodos para lograr lo anterior y, por tanto, el método a usarse dependerá en específico del compuesto en estudio y de las condiciones del proceso en sí. En algunos casos, se ha encontrado que el método llamado "análisis infrarrojo" es el más adecuado.

Los compuestos que pueden ser analizados o monitoreados con este método son todos aquellos que caen dentro de la clasificación de "activos al infrarrojo". A continuación explicaremos el significado de esto y cual es el principio de operación de los analizadores infrarrojos.

.....

TEORIA GENERAL DEL ANALISIS INFRARROJO:-

Es bien conocido que la energía puede manifestarse de -
varias maneras, siendo una de ellas su propagación en forma de -
ondas electromagnéticas, las cuales tienen longitudes de onda --
cuyo valor va desde los cientos de kilómetros hasta las trillo--
nésimas de milímetros. El arreglo ordenado de éstas ondas de - -
acuerdo a su frecuencia de propagación, longitud de onda o ener-
gía, es lo que se conoce como el espectro electromagnético. La -
radiación infrarroja forma parte de este espectro, así como tam-
bién los rayos X, la luz visible, las ondas de radio, etc. La --
interacción de las ondas infrarrojas con la materia es la base -
de operación de los analizadores en cuestión.

Las moléculas de los gases heteroatómicos (de varios -
componentes) se componen de dos o más átomos que se mantienen -
juntos (debido a las fuerzas electrostáticas entre ellos) en un
arreglo geométrico bien definido. Si nosotros pudiéramos obser--
var una molécula, veríamos que los átomos que la componen vibran
individualmente de una manera aleatoria. Sin embargo, un análi--
sis más profundo de este movimiento nos revelaría que lo que - -
realmente observamos era la combinación de varias vibraciones --
de diferentes armónicas de frecuencias bien definidas cada una.

.....

La combinación de las diferentes frecuencias es lo que produce el efecto del desorden.

Una molécula, por lo tanto, puede verse como un sistema vibratorio de masas y fuerzas interactuantes. Tal sistema puede solo vibrar a solo un cierto número de frecuencias definidas, lo que dependería de la magnitud de las masas, la intensidad de las fuerzas interactuantes, y de el arreglo geométrico de las masas dentro del sistema. Cualesquiera que fuera el parámetro de estos que cambie, una o más de las frecuencias cambiará. El número de vibraciones permisibles está determinado por el número de masas en el sistema y, las frecuencias de éstas vibraciones son llamadas comunmente como las frecuencias características o fundamentales de la molécula.

Puesto que dos moléculas de diferentes sustancias no pueden tener los tres parámetros exactamente iguales, no existen dos sustancias diferentes que tengan las mismas frecuencias fundamentales. Ni siquiera los isómeros o los isótopos pueden tenerlas, puesto que los isómeros de una sustancia tienen diferentes arreglos geométricos de sus átomos y, en el caso de los isótopos de una sustancia, los pesos atómicos son diferentes. -

.....

Consecuentemente, un método que pueda determinar las frecuencias características de las moléculas de una sustancia, podría determinar que tipo de sustancia está involucrada.

Utilizando algunos parámetros moleculares, como el peso atómico, distancias interatómicas, ángulos y fuerzas vinculadores en las ecuaciones estándares de la mecánica clásica, puede determinarse que las frecuencias fundamentales de las moléculas ocurren en el rango de 0.3×10^{13} a 15×10^{13} ciclos /seg. Si se hacen incidir frecuencias sucesivas de energía radiante en este rango de frecuencias sobre las moléculas. ocurrirán condiciones resonantes en las frecuencias fundamentales de las moléculas y la situación será entonces muy favorable para la transferencia de energía hacia éstas. Sin embargo, para que haya una transferencia de energía debe satisfacerse la condición de que el momento dipolar eléctrico de la molécula cambie. Este cambio en el momento dipolar puede explicarse brevemente como sigue: En muchas moléculas, los centros de electricidad positiva y negativa no coinciden. Ellas oscilan con respecto a cada otra ya sea simétrica o asimétricamente, dependiendo de la frecuencia fundamental. Cuando la vibración fundamental es tal que no se disturba -

.....

la simetría eléctrica, no hay cambio en el momento del dipolo eléctrico. Cuando la vibración es tal que la simetría se destruye, el momento dipolar cambia. En algunas moléculas todas las vibraciones fundamentales son simétricas y dichas sustancias -- son llamadas "no activas al infrarrojo", y no absorben energía de la radiación infrarroja. Todos los gases fundamentales tales como el argón, oxígeno, nitrógeno, etc., caen dentro de esta -- categoría.

La figura número 1 representa las vibraciones fundamentales de la molécula de CO_2 , donde el círculo sombreado representa el átomo de carbón y los círculos claros representan los átomos de oxígeno. Los resortes interconectados entre los átomos -- representan las fuerzas de vínculo entre éstos. Los cambios en los momentos del dipolo eléctrico se indican por flechas.

Podemos decir que, cuando la energía radiante incide -- sobre las moléculas, habrá una transferencia de energía hacia -- éstas a las frecuencias fundamentales puesto que hay un cambio en el momento dipolar asociado con las vibraciones fundamentales.

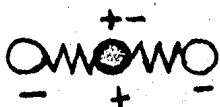
.....

POSICION DE
EQUILIBRIO

UN EXTREMO

OTRO
EXTREMO

PRIMERA
VIBRACION



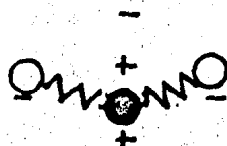
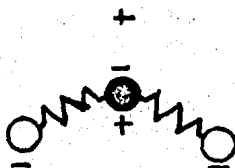
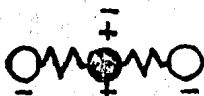
(ACTIVO AL INFRARROJO)

SEGUNDA
VIBRACION



(INACTIVO AL INFRARROJO)

TERCERA
VIBRACION



(ACTIVO AL INFRARROJO)

○ oxígeno.

● carbón.

VIBRACIONES CARACTERISTICAS DE UNA MOLECULA
DE CO₂, MOSTRANDO CAMBIO EN EL DIPOLO.

figura número 1

.....

Cuando las sustancias sólidas se calientan emiten radiación, principalmente en el rango de frecuencias en el cual estamos interesados.

Puesto que este rango está en el espectro electromagnético más allá de la porción visible del lado rojo, éste es conocido como la región infrarroja del espectro y, la radiación de esta región se conoce como radiación infrarroja. El emisor ideal teóricamente hablando es el cuerpo negro, aunque si bien las características de emisión varían de sustancia a sustancia. La intensidad de la radiación emitida varía con la frecuencia de una manera regular, incrementándose rápidamente a un pico y luego -- disminuyendo al rededor del fin bajo de frecuencias del espectro. La frecuencia a la cual el pico ocurre es una función de la temperatura de la fuente.

Cuando la radiación de dicha fuente se hace pasar a través de un gas activo, al infrarrojo y su intensidad se mide a -- frecuencias sucesivas según emerge de éste, se encontrará que -- la radiación emergente tiene las mismas características que la -- radiación incidente, excepto que habrá depresiones en la curva -- de intensidad en aquellas frecuencias donde há habido una -- -

transferencia de energía hacia el gas. Esta transferencia se conoce como absorción y la curva resultante se llama espectro de absorción infrarroja del gas involucrado. Un incremento en la temperatura del gas es el efecto más reconocido de la absorción.

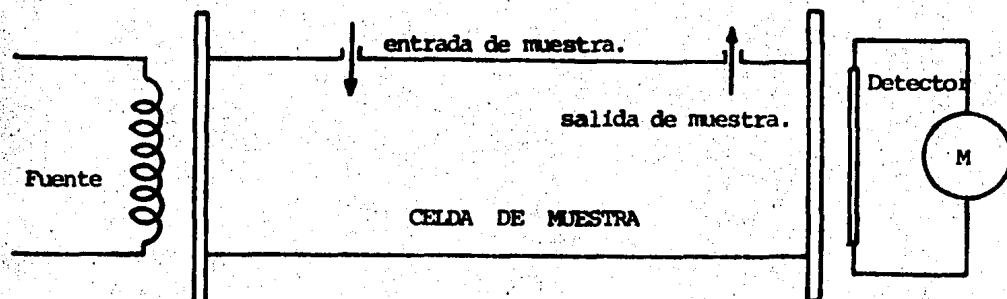
Un amplio campo de investigación científica conocido como espectroscopia está basado en este fenómeno. La herramienta principal de este campo es el espectroscopio, que es un instrumento que se utiliza para generar espectros. Actualmente existen instrumentos más modernos que además de producir el espectro miden la intensidad de radiación a cada longitud de onda. Estos instrumentos se determinan espectrómetros. Un dispositivo dispersante como es un prisma para separar la radiación de acuerdo a longitudes de onda es el elemento principal de estos aparatos. Los analizadores infrarrojos no dispersivos están basados también en este fenómeno, pero difieren de los espectrómetros en que no utilizan dispositivos dispersantes y, de aquí, el término de no dispersantes. En lugar de eso, usan simultáneamente toda la energía en una región comparativamente amplia del espectro infrarrojo, auxiliándose de algunos dispositivos para lograr la selectividad.

.....

OPERACION Y DESCRIPCION DE LOS ANALIZADORES:-

En su forma más simple un analizador infrarrojo no dispersivo consiste de tres componentes:

- Una fuente de radiación infrarroja.
- Una celda que contiene la muestra del gas a ser analizado.
- Los dispositivos necesarios para detectar los cambios en la intensidad de radiación que se recibe.



ESQUEMA CONCEPTUAL DE UN ANALIZADOR INFRARROJO NO DISPERSIVO

FIGURA NUMERO 2

.....

Cuando estos tres componentes se montan como se muestra en la figura número 2, la introducción de un gas absorbente de radiación infrarroja dentro de la celda de muestra puede detectarse por un cambio en la señal de salida del detector. Este dispositivo da una indicación cualitativa a groso modo de que la muestra contiene uno o más gases activos al infrarrojo. Sin embargo, este aparato no es selectivo ya que no nos dice nada acerca de que gases han causado la absorción.

Los instrumentos modernos de doble radiación tienen -- alta selectividad y gran sensibilidad. La característica más importante de los analizadores actuales es su método de detección de la radiación.

Para detectarla, ésta debe ser absorbida por un medio y su energía convertida en una cantidad medible. Existen dos -- clases de detectores disponibles en el mercado, los térmicos y los fotodetectores. En el primer caso, la energía absorbida se convierte en calor y alguna propiedad dependiente de la temperatura es medida. En el segundo caso, los efectos fotoeléctricos del quantum son los medidos. Los detectores térmicos son universalmente empleados por los fabricantes de analizadores de gas -

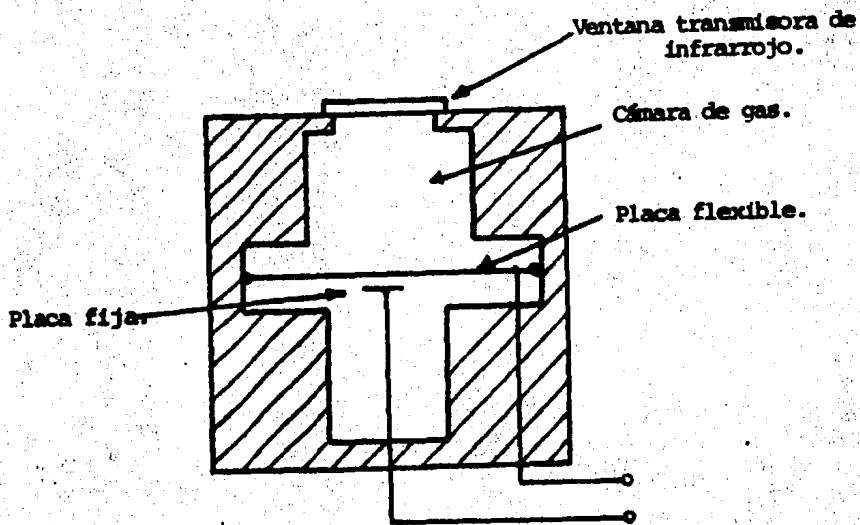
debido a que pueden ser utilizados a lo largo de toda la región infrarroja, mientras que el uso de los fotodetectores está limitado, ya que son solo sensitivos sobre una pequeña región del infrarrojo. Actualmente se encuentran disponibles en el mercado dos tipos de detectores termales, los de filtrado positivo y -- los de filtrado negativo.

ANALIZADORES DE FILTRADO POSITIVO:-

Los analizadores de filtrado positivo utilizan un detector que responde solo a las frecuencias características del gas de interés. Generalmente un micrófono tipo condensador variable lleno con el gas de interés se usa como detector.

Esencialmente un detector de este tipo consiste de una celda de gas construída para admitir la radiación y tiene montado dentro de sí un capacitor el cual tiene una de placas de metal fijo, mientras que la otra es una membrana flexible metálica que reacciona a los cambios en la presión de la atmósfera cerrada (ver figura número 3). La celda se llena con el gas de interés y, cuando la radiación llega a ésta, el gas absorbe aquellas

.....



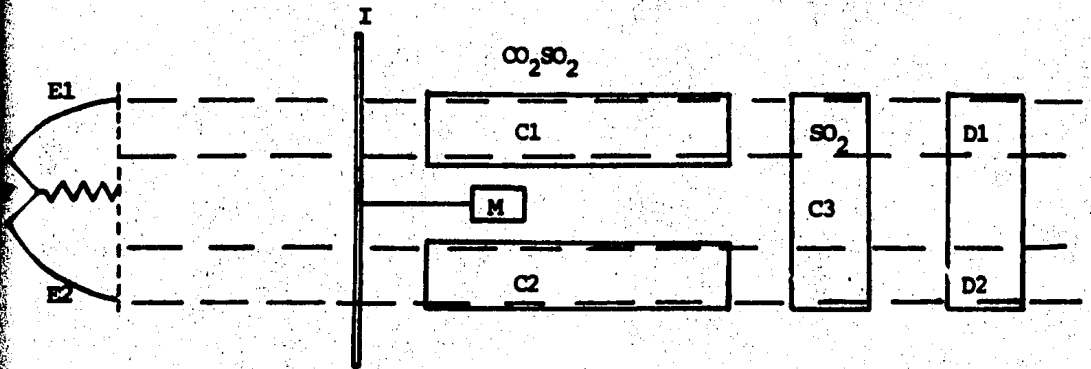
DETECTOR TIPO MICROFONO-CONDENSADOR

figura número 3

frecuencias de radiación correspondientes a sus frecuencias fundamentales. La energía absorbida calienta el gas y éste tiende a expandirse causando un aumento en su presión que defleca la

.....

membrana flexible, produciendo un cambio en la capacitancia del micrófono condensador



ANALIZADOR DE FILTRO POSITIVO

FIGURA NUMERO 4

.....

La figura número 4 es una representación esquemática de un analizador infrarrojo de filtrado positivo. Una espiral de Ni cronio, calentada eléctricamente, constituye la fuente (F). La radiación de ésta fuente se divide en dos rayos por los dos espejos E1 y E2. La energía en el primer rayo pasa a través de una celda de muestra C1, una celda filtradora C3, común a ambos rayos, y sobre un detector D1, el cual es un extremo de un detector del tipo micrófono condensador. La energía en el segundo rayo pasa a través de una celda compensadora C2, la celda filtradora C3, y sobre D2, que es el otro extremo del detector tipo micrófono con densador. A fin de obtener una señal útil, ambos rayos se conmutan simultáneamente por el interruptor I, el cual es manejado -- por el motor M. Los pulsos de radiación que resultan de interrumpir los dos rayos simultáneamente calientan y enfrían alternativamente el gas en el detector, produciendo una señal alterna que tiene la misma frecuencia que el interruptor I.

Consideremos por un momento la operación del equipo -- cuando el analizador se sensitiza a un gas activo al infrarrojo, digamos al CO_2 . Ambos lados del detector se llenan con CO_2 . Pequeños agujeros en la membrana flexible permiten que haya pequeñas variaciones en la presión para igualizar por cambios lentos, mientras que cambios rápidos en la presión promueven un movimiento de la membrana. Si la radiación en los dos rayos es idéntica,

pulsos iguales de energía simultáneamente alcanzan D1 y D2, causando efectos de calentamiento idénticos y por tanto no habrá -- movimiento de la membrana ni cambio en la capacitancia del detector. Ahora supongamos que introducimos CO_2 a la celda de muestra C1. Los pulsos de energía que alcancen D1 serán reducidos debido a la energía absorbida por el CO_2 . Puesto que la celda C2 normalmente se llena con un gas inactivo al infrarrojo, no habrá absorción en esa celda; por tanto el gas en D1 será calentado menos -- que en D2 y habrá un movimiento de la membrana flexible en dirección de D1, y a su vez habrá una variación en la capacitancia -- del detector a la frecuencia del interruptor I, y se producirá -- una señal alterna de frecuencia igual a la del interruptor y de magnitud proporcional a la cantidad de radiación absorbida en C1. Si algún otro gas activo al infrarrojo se introdujera a la celda C1 junto con el CO_2 , no se afectaría la operación del equipo -- siempre y cuando su espectro de absorción infrarrojo no tenga -- líneas de absorción en común con las del CO_2 , puesto que el detector es únicamente sensitivo al CO_2 . Ahora bien, si algunas de sus líneas de absorción coinciden, entonces los dos gases tendrán alguna o algunas frecuencias características en común. Entonces el gas superpuesto absorberá radiación a frecuencias características del CO_2 y atenuará el efecto del calentamiento en D1, cau-

.....

sando una señal espuria. A fin de eliminar esta interferencia, - la celda C3 se llena con el gas interfiriente; en la mayoría de los casos, esos efectos espurios se eliminan completamente.

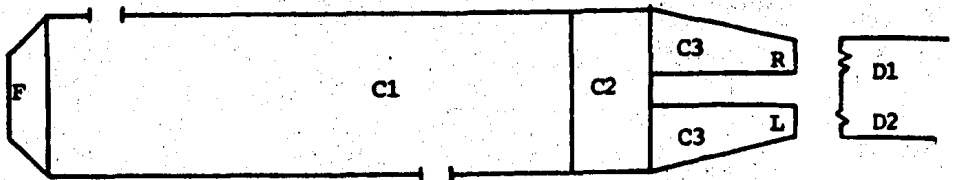
ANALIZADORES DE FILTRADO NEGATIVO.-

Este tipo de analizadores utiliza detectores de radiación total tales como las termopilas o los bolómetros. Los detectores de radiación total absorben todas las longitudes de onda de radiación, y la radiación absorbida se convierte en calor -- el cual incrementa la temperatura del receptor de radiación. El incremento de temperatura es proporcional a la cantidad de energía absorbida y se usa como una medida de la radiación recibida.

Un filamento de Nicromio (ver figura número 5), eléctricamente calentado, constituye la fuente F. La energía de esta fuente pasa a través de la celda de muestra C1, una celda de filtro C₂, y posteriormente se divide en dos rayos por el cono C3. Este cono embute los dos rayos de radiación sobre los detectores D1 y D2, los cuales se conectan en contraposición para -- que sus señales sean opuestas la una de la otra. C3 realiza tam

.....

bién la función de sensitización. Un lado de C3 se llena con el gas de interés, mientras que el otro se llena con un gas no activo al infrarrojo. Esencialmente el sistema consiste de dos instrumentos: Uno es sensitivo a todas las frecuencias de radiación en una banda infrarroja ancha, y la otra es sensitiva a todas las frecuencias en la misma banda excepto aquella característica del gas de interés. La señal neta da la respuesta del instrumento al gas de interés ya que, bajo condiciones ideales, los efectos de las otras frecuencias se cancelan.



REPRESENTACION ESQUEMATICA DE UN ANALIZADOR INFRARROJO NO DISPERSIVO DE FILTRADO NEGATIVO.
 figura número 5

Una representación detallada del analizador de filtrado negativo no dispersivo de la compañía Leeds and Northrup se muestra en la figura número 6. Consideremos la operación de este equipo: En un instrumento no sensitizador, la radiación de la fuente F alcanza los dos receptores D1 y D2. Una señal de --cero neta puede obtenerse utilizando los recortadores (trimmers) de radiación T para ajustar la cantidad de radiación recibida por los dos receptores. Los recortadores son tornillos maquinados que pueden avanzar hacia adentro o hacia afuera de las trayectorias de radiación para ajustar la cantidad de radiación en cada trayectoria.

Para sensitizar el equipo, el lado R de C3 se llena con una muestra altamente pura del gas de interés, por ejemplo, CO_2 a presión atmosférica; el lado L se llena con un gas no absorbente, como es el Nitrogeno. La radiación de la fuente pasa a través del lado L sin disminuirse substancialmente. Sin embargo, la radiación que pasa a través del lado R se disminuye en una cantidad igual a la absorbida por el CO_2 . Por tanto, cantidades diferentes de radiación caen en los dos receptores produciendo una señal neta la cual es proporcional al desbalance de radiación. Si, ahora, una muestra de gas que contenga CO_2 como uno de sus -

.....

constituyentes se hace pasar por C_1 , la radiación en el lado L - será disminuida por una cantidad proporcional a la concentración de CO_2 en la celda de muestra. Sobre el lado R no habrá cambio, puesto que para propósitos prácticos la muestra pura de CO_2 en R remueve todas las frecuencias de radiación características del CO_2 . La señal resultante es proporcional a la cantidad de CO_2 en la celda C_1 . De aquí que, haciendo fluir muestras estandares de CO_2 a través de C_1 , un diagrama de calibración de la señal de salida contra la concentración de CO_2 puede obtenerse. Si algún otro gas activo al infrarrojo que no tenga frecuencias características en común con las del CO_2 aparece en la muestra, se absorberán cantidades iguales de radiación en ambos lados y, por lo tanto, no tendrá efecto en la señal de salida. Si es el caso que ese otro gas tuviera frecuencias características en común con el gas de interés, sus efectos se podrían remover fácilmente llenando la celda de filtro C_2 con ese gas.

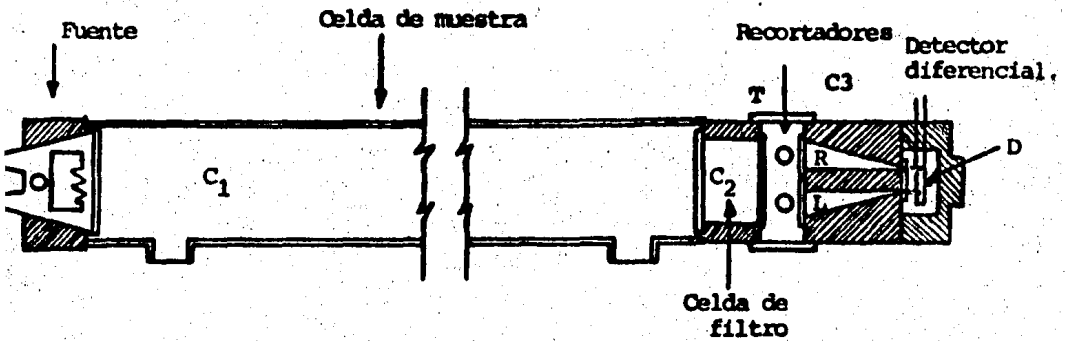


figura número 6

COMPARACION DE LOS DOS TIPOS DE ANALIZADORES:-

El método de filtrado positivo tiene un detector extre-madamente sensitivo. Como la señal de salida del detector está basada en la pulsación rápida de la membrana flexible, este es insensitivo a los cambios en la temperatura ambiente, los cuales son mucho más lentos que la frecuencia de interrupción, y la señal de corriente alterna de salida está influenciada solo por los fenómenos que ocurren a la frecuencia del interruptor -- (chopper). Además, el gas en el detector absorbe la radiación -- cuyas frecuencias correspondan a sus frecuencias característi--cas y transmite todas las demás. Esto hace posible colocar ven--tananas transmisoras en ambos lados opuestos al detector y utili--zar la radiación transmitida en un segundo o aún tercer detec--tor los cuales se sensitizan a otro o a otros gases activos al infrarrojo. Esto es, pueden hacerse y se fabrican analizadores infrarrojos para dos o tres componentes simultáneamente, encon--trando gran aplicación en el monitoreo de gases de combustión.

Sin embargo, este tipo de analizador es sensitivo a -- las vibraciones, lo cual limita su uso a localidades que no - -

.....

estén sujetas a estas vibraciones. A su vez, estos sistemas son susceptibles a fallas o errores debido a transitorios en la señal de c.a. de alimentación del motor interruptor. En la mayoría de los diferentes analizadores de filtrado positivo, la membrana flexible se fabrica de aluminio y éste puede ser severamente atacado por atmósferas corrosivas.

El analizador de filtrado negativo es un instrumento más sencillo y construcción robusta que no tiene partes móviles, aunque si bien es menos sensitivo que el método de filtrado positivo. Si se usan termopilas como detectores, la señal de corriente directa de salida de estos puede filtrarse por algún dispositivo externo a fin de salvar los problemas de amplificación.

Una limitación de los analizadores de filtrado negativo es que son sumamente sensibles a los cambios de temperatura, por lo que requieren de un estricto control de ésta. Además, se requiere un suministro de potencia muy estable para lograr tener el buen control de temperatura.

Tanto el analizador de filtrado positivo como el de filtrado negativo dan una respuesta exponencial. Esto es debido a -

.....

que la absorción de radiación es una función exponencial de la concentración del medio ambiente. Aunque esto pudiera parecer -- una limitante para el uso de estos analizadores en aplicaciones que requieran de monitoreo en rango completo (0-100 %), por lo general no es el caso práctico en la industria, en la cual se -- trabaja en rangos pequeños, tales como por ejemplo, de 0 a 10%, -- lo que reduce la no linealidad inherente a este tipo de analizadores.

APLICACIONES:-

Generalizando, se podría decir que los analizadores infrarrojos se aplican en la detección y medición de algunos compuestos gaseosos cuando estos se encuentran mezclados con otros elementos o compuestos diferentes. Aunque si bien la mayoría de las aplicaciones son para flujos gaseosos, ultimamente se ha venido utilizando el analizador de filtrado negativo para análisis de líquidos. A continuación daremos algunos ejemplos de aplicación en los procesos industriales:

.....

- En el monitoreo de vapores peligrosos: cuando se desea que la atmósfera de un proceso esté por debajo del nivel inferior explosivo (LEL) puede utilizarse este tipo de analizadores al - sensitizarlos al vapor en cuestión, como es el caso de la acetona. El analizador podría calibrarse directamente en porcentaje del LEL y ajustarlo para que alarme a un nivel preestablecido.
- En la producción de Etileno se utiliza un primer analizador - infrarrojo para monitorear una línea de baja concentración de etileno, digamos de 0 a 25%, para que sirva como un indicativo del proceso de absorción, y se utiliza un segundo analizador para monitorear el etileno purificado a fin de conocer su pureza.
- En la producción de Butadieno, con el mismo fin que en el - - ejemplo del etileno.
- En la producción de Glicoles mezclados, es deseable conocer - el contenido de propileno del flujo de salida de los hornos - desgajadores.

.....

- Para la medición del CO , CO_2 y CH_4 en flujos derivados de la -
quemada parcial del gas natural para la sintetización del amoníaco.

- En flujos líquidos, para la medición de estireno y metaisómeros de xileno en mezclas de otros isómeros.

- Para el monitoreo de gases productos de la combustión en calderas generadoras de vapor: principalmente CO , CO_2 y SO_2 . Usualmente la celda de muestra se elimina, haciendo pasar el rayo infrarrojo transversalmente a la chimenea, a fin de evitar problemas de estratificación.

- En general, para el análisis de todos aquellos compuestos activos al infrarrojo tales como: CO , CO_2 , SO_2 , NH_3 , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , etc.

.....

APENDICE 1**REQUERIMIENTOS PARA ANALISIS DE AGUA EN CENTRALES TERMoeLECTRICAS**

Los factores que deben considerarse para determinar los puntos y tipos de muestreo y análisis, rangos de operación y límites de control son:

- a) Tipo de generador de vapor.
- b) Recomendaciones específicas del fabricante para cada caso.
- c) Tipo de material usado en el sistema de agua de alimentación.
- d) Condiciones de operación.

CONSIDERACIONES DE DISEÑO DEL SISTEMA DE MUESTREO:-

La localización de puntos de muestreo y diseño del sistema de muestreo son aspectos de mucha importancia, ya que los resultados analíticos que de aquí se obtengan se usarán como indicadores para la química del agua; por ejemplo, dichos resulta-

.....

dos pueden usarse para determinar si las condiciones del agua y vapor son las apropiadas, y en caso de no serlo, saber que reactivos usar para tener las propiedades de ellos deseadas.

Para obtener resultados verdaderos acerca del análisis, las muestras deben ser representativas, sin contaminación y apropiadamente acondicionadas.

Los sistemas de muestreo se usan para dar muestras en forma continua o intermitente, de acuerdo a las necesidades de la instrumentación analítica automática o bien los aparatos de análisis manual. La necesidad de acondicionar las muestras puede reconocerse del hecho que, por ejemplo, en la conductividad electrolítica se miden cambios aproximados del 2% por grado Celsius. En el caso del pH, el compensador de temperatura compensa sólo para el coeficiente del electródo, y no hay modo de corregir para las actividades iónicas, resultado de los efectos de temperatura, lo cual además puede alterar la solubilidad del líquido. La compensación de temperatura en medición de conductividad trata de compensar para variaciones en la conductividad iónica debidas a cambios en la temperatura del agua. Esto puede efectuarse razonablemente bien para algún constituyente en particular, pero

.....

no en forma general a todos, razón por la cual, cuando las mediciones deben ser precisas, lo mejor es acondicionar la muestra a una temperatura determinada, por ejemplo, 25°C.

Para poder encontrar muestras homogéneas y representativas en las calderas, es común encontrar dificultades de consideración. La mayoría de estas dificultades las causan sedimentos o adherencias en las líneas de muestreo y enfriadores. Los datos del análisis hecho en estas condiciones son erróneos y no son representativos del agua de la caldera en el momento en que se muestrea.

También pueden ocurrir cambios químicos cuando se enfría una muestra, cuando se expone al aire o cuando pasa por superficies de metal lo suficientemente grandes para ello. Estos cambios, y los debidos a variaciones en la relación temperatura/solubilidad normal pueden dar como resultado la precipitación, o bien, que se disuelvan impurezas en la muestra, lo cual viene a alterar la condición que tenga el agua en el sistema en cuanto a valores de pH, sólidos disueltos y sólidos suspendidos.

.....

Recomendaciones en el diseño del sistema de muestreo.-

Para análisis de pH o conductividad, por ejemplo, los componentes que serán medidos se encuentran disueltos en el fluido y pue de considerarse que están distribuidos en forma homogénea en la línea de proceso gracias a que exista un flujo suficientemente turbulento que así lo permita.

Para minimizar los problemas, existen criterios básicos, mismos que se describen a continuación brevemente:

- 1) En las tomas de muestras para medir impurezas donde se espera que se formen estratos, debe ser colocada una boquilla -- multipuerto tipo "muestreo". Además, el flujo de la muestra debe ajustarse de tal manera que la velocidad del fluido a través de las boquillas de muestreo sea la misma que existe en la línea de proceso (relación de muestra iso-cinética). - Esta relación de muestra iso-cinética debe ajustarse tal que el flujo sea de un 100%.
- 2) Se debe asegurar que los puntos escogidos para muestrear darán muestras representativas.

.....

La boquilla de muestreo no debe colocarse inmediatamente - después de una vuelta de tubo o de una válvula (a menos que la apertura de la válvula sea concéntrica con el tubo).

De aquí se deduce que se debe evitar tomar la muestra de - un punto donde hay tendencia a separar las pesadas gotitas - del vapor ligero. El mismo razonamiento para muestreo de va- por se aplica a otros fluidos, particularmente donde estos no pueden ser homogéneos.

- 3) Cuando se muestrea agua, es usualmente deseable tomar la - - muestra en un punto donde el fluido tenga turbulencia. Si uno de los componentes a ser medidos es mucho más pesado que el agua, o si hay dos fases de flujo, se evitan los puntos don- de la acción centrífuga pueda causar una concentración de -- cualquiera de los componentes. Usualmente, las muestras de -- agua no presentan mucho problema donde hay turbulencia (un - número de Reynolds de 4,000 o mayor se considera suficiente asegurar turbulencia, aunque esto varía dependiendo del tama ño del tubo y características de la pared). Aún con flujo -- turbulento se recomienda que a fin de evitar muestrear una -

.....

película estancada en la pared, la toma debe hacerse a cierta distancia de la pared del tubo.

- 4) El análisis local o extracción de muestras, especialmente para hierro, cobre o turbidez, debe tomarse muy cerca ---- de la boquilla, de ser posible a no más de 6.1 metros de ella, excluyendo el enfriador y los dispositivos que causen caídas de presión.
- 5) La línea de muestreo debe ser lo más corta posible. Evite -- trampas y puntos altos en la línea.
- 6) Los tiempos de retardo deben ser lo más cortos posible, siendo dos minutos lo máximo preferido. Para mediciones críticas, como aquellas usadas para control, a excepción de muestras - radioactivas, el tiempo de retardo en el muestreo no debe -- exceder de 1 minuto. El tiempo deseado de muestreo puede - - obtenerse ajustando la velocidad de muestra y, también por - una selección correcta del diámetro interno de la línea de - muestreo.
- 7) Los esquemas detallados de instalación deben estar lo más a - la mano lo mejor posible.

.....

- 8) Algunas muestras locales de hierro y cobre corren continuamente. Indique estos sobre los diagramas del sistema de muestreo y haga provisiones para operar los drenajes.
- 9) Las líneas de muestreo pueden manejar agua corrosiva; para evitar recoger impurezas que puedan afectar el análisis y, también para proteger el sistema de muestreo, la tubería de muestreo debe ser de materiales resistentes a la corrosión. Las líneas de muestreo de vapor, así como la mayoría de las otras líneas de muestreo deben ser de acero inoxidable.

NOTA: los tubos de acero inoxidable de la serie 300 y sus accesorios no son adecuados para alta temperatura.

- 10) Cuando sea posible, las líneas de muestreo deben ser llevadas a un área central de muestreo para acondicionamiento y análisis. Esta área generalmente deberá estar cerca o en el laboratorio donde hay personal calificado para mantenimiento.

En plantas nucleares, las muestras radiactivas deben segregarse de las otras.

.....

- 11) Los sistemas de muestreo deberán diseñarse a fin de minimizar el desperdicio de agua útil. Las muestras que requieran de tratamiento anterior a su uso, deberán separarse, para facilitar su manejo y, para evitar contaminación de otras muestras.
- 12) La mayoría de las líneas de muestra deberán contar con una válvula de purga para facilitar el purgado de las líneas a alta velocidad, extraer partículas presentes en las líneas y acortar los tiempos de retardo en el caso de muestras extraídas.
- 13) La presión adecuada en el punto de muestreo, así como la caída de presión en los sistemas de muestreo, deben ser verificadas para poder asegurar flujos de muestras adecuados. El muestreo de equipo que se encuentra bajo presión negativa, tal como los condensadores, requieren de bombas de muestreo.
- 14) El equipo que opera paralelamente, tales como en los trenes de alimentación de agua deberá proveerse con los medios adecuados para monitorear las corrientes individualmente.

- 15) Donde las líneas de muestreo representan un peligro para -- personal de operación, ya sea por alta temperatura o radiactividad deberá proveerse protección contra la radiación.

- 16) Los enfriadores de muestras deberán suministrarse de manera tal que el fluido en el punto de análisis no exceda de 37°C.

.....

APENDICE 2

GUIA PARA SELECCION DE EQUIPO

Una de las actividades del ingeniero de diseño y/o de planta es el de especificar y relacionar correctamente el analizador de acuerdo a sus necesidades, para poder hacer la mejor -- elección posible; de lo contrario dicho instrumento podría tener problemas de operación, tal vez daños físicos en el mismo, o -- bien causar disturbios que pudieran resultar muy costosos en el proceso.

Para poder especificar un analizador el ingeniero debe conocer e informarse de los equipos comerciales existentes; de esta forma se alcanzan dos objetivos principales: 1o. el de poder especificar correctamente al menos todas las partes y/o características básicas de cada analizador, y 2o. asegurar que el producto o la opción ofrecida por el fabricante sea lo adecuado.

Por otro lado no se debe hacer una especificación sumamente detallada porque se cae en el error de estar solicitando -- una marca en particular. La mejor opción es elaborar una especificación general para cada tipo de analizador y poder hacer una

tabla técnica comparativa y elegir el instrumento óptimo a nuestras necesidades.

En este se dan recomendaciones para especificar correctamente los analizadores de acuerdo con las características que deben ser tomadas en cuenta y también se anexa un formato estandar de especificación de cada analizador visto en este estudio.

MATERIALES:-

Los materiales de conexión al proceso, así como todas - aquellas partes del instrumento en contacto con el fluido de proceso deberán ser compatibles con el mismo. Para elegir el mate-rial adecuado se puede tomar como guía las especificaciones de -tubería de la planta; en algunos casos el material que ofrece el fabricante es de calidad superior al de dichas especificaciones. En caso de que el instrumento no se fabrique con el material adecuado, una opción es el recubrimiento de las partes en contacto con la muestra, de un material resistente a las características

del fluido.

DATOS DE PROCESO O CONDICIONES DE OPERACION:-

Es de suma importancia que la hoja de especificación contenga las características físicas del fluido tales como flujo, presión, temperatura, en el rango presumible que puede alcanzar el fluido; así como también aquellas características físicas o químicas son esenciales para el funcionamiento correcto del instrumento. Para los analizadores de gases deberá especificarse la composición química de la muestra.

CUBIERTA DEL INSTRUMENTO O SISTEMA:-

El tipo de cubierta del instrumento o sistema debe ser de acuerdo con la clasificación eléctrica del área donde se localizará dicho instrumento y deberá cumplir con la reglamentación (NEMA: National Electric Manufacturers Association), correspondiente a la clasificación del área. Básicamente tenemos dos tipos de área:

10. Area NO Peligrosa.- que generalmente corresponde a una localización donde no existen depósitos o líneas que contengan sólidos, líquidos o gases explosivos o inflamables, y que la atmósfera circunvecina esté libre de éste tipo de materiales. Generalmente este tipo de área no recibe alguna clasificación eléctrica de área, y la cubierta es diseñada para cumplir con alguna clasificación nema.

20. Area Peligrosa.- son aquellas zonas donde si existen depósitos o líneas o atmósferas con material explosivo o inflamable; - el "National Electric Code" (NEC) clasifica este tipo de área mediante una designación de clase, grupo y división. Un breve resumen de éstas clasificaciones es el siguiente:

- Clase I.- Para áreas las cuáles contienen gases y vapores combustibles.
- Clase II.- Para área las cuáles contienen polvo o partículas combustibles suspendidas en el área.
- Clase III.- Para áreas las cuáles contienen fibras o es camas, pero que no están fácilmente presentes en cantidades suficientes para producir mezclas flamables.

CLASE	GRUPO	CONTENIDO DE LAS ATMOSFERAS
I	A	Acetileno.
	B	Hidrógeno, gas refinado y tipo de gases equivalentes.
	C	Ciclo-propano, vapor eter-etílico etileno.
	D	Gasolina, hexano, gas-nafta, butano, propano, acetona, benzol, gas natural.
II	E	Polvo metálico como alúmina, magnesio y sus aleaciones.
	F	Polvo de hulla, negro de humo, coque, etc.
	G	Granos secos.

División 1.- Localizaciones las cuáles son fácilmente peligrosas bajo condiciones de operación normal.

División 2.- Localizaciones las cuáles son fácilmente peligrosas solamente bajo condiciones anormales, tales como -- falla o ruptura de equipo.

.....

EJEMPLO DETALLADO ES EL SIGUIENTE:-

Caso I.- Área en la cual los gases o vapores flamables están -- pueden estar presentes en el aire en cantidades suficientes -- para producir mezclas explosivas.

DEFINICION 1.-

- 0 Area en la cual existe continuamente, intermitentemente o -- periódicamente concentraciones peligrosas de gases o vapores flamables bajo condiciones de operación normal.
- 0 Area en la cual puede existir frecuentemente concentraciones peligrosas de gases o vapores a causa de operaciones de reparación o mantenimiento o por fuga.
- 0 Area en la cual la falla o paralización del equipo puede liberar concentraciones peligrosas de gas o vapor flamable.

DEFINICION 2.-

- 0 Area en la cual los gases o líquidos volátiles flamables son manejados, procesados o usados, pero los cuales serán normal

mente confinados en contenedores o sistemas cerrados, de los cuales ellos pueden escapar solamente en caso de ruptura o liberación accidental de dichos sistemas o contenedores o en caso de operación anormal del equipo.

- 2) Area en las cuales las concentraciones de gases o vapores son reducidas por ventilación mecánica, pero las cuales pueden -- volverse peligrosas a través de un fallo u operación anormal del equipo de ventilación.
- 3) Areas las cuales son adyacentes a zonas con clasificación clase I, división 1, para la cual las concentraciones de gases o vapores pueden comunicarse ocasionalmente y ser al menos protegidas con una fuente de ventilación a presión de aire limpio.

TIPO DE MONTAJE.-

Existen tres tipos básicos de montaje para el instrumento:- a) en tablero, b) en bastidor y c) en yugo.

- a) El montaje en tablero se especifica cuando existe un tablero donde debe localizarse el instrumento; para este objetivo el instrumento debe contar con una caja metálica con pistas de charola ranurada para deslizarse dentro y fuera del frente -- del tablero.

.....

- b) El montaje en bastidor se elige cuando no exista un tablero - para montar el instrumento, y a éste se le quiera dar alguna protección mecánica; para éste tipo de montaje se debe elaborar un diagrama o típico de instalación detallado con todos - los materiales para su construcción.
- c) El montaje en yugo es el más simple y se especifica cuando - el instrumento no requiere un montaje como los anteriores; pa - ra éste objeto el instrumento cuenta con herrajes para suje - tarse mediante una horquilla o tornillo en forma de "U" a un tubo de 2" \varnothing cimentado al piso, con altura de 1.60 mts.

Además, éste tipo de montaje obliga al instrumento a estar -- contenido en una cubierta especial, adecuada al área en que - vaya a instalarse.

SEÑAL DE SALIDA:-

En algunas aplicaciones el analizador forma parte de un lazo de control cerrado, o existe la necesidad de transmitir la medición a otros instrumentos. Para éste efecto el instrumento - deberá tener una señal de salida en un rango de voltaje o corrien - te a cierta carga resistiva.

Para especificar ésta señal se debe tomar en cuenta las características eléctricas de entrada del o los instrumentos receptores. El tipo de señal más estandarizado es 4-20 mA a 600 ohms.

CONTACTOS DE ALARMA.-

La mayoría de los analizadores cuentan con salida de -- contactos de relevador para alarma; éstas deben especificarse si se requieren, anotando el número, la forma (o tipo), y el rango de los contactos requeridos; así como también el rango de ajuste de todos los contactos. Para éste objetivo debe tomarse en cuenta la función eléctrica que va a desempeñar los contactos; como por ejemplo, si acciona solamente un anunciador de alarmas, o si desempeña alguna función lógica en un arreglo de relevadores, ya que éstos equipos pueden trabajar a diferente voltaje y corriente.

SUMINISTRO ELECTRICO.-

El suministro eléctrico que se especifique, debe ser el disponible en la planta o el destinado para la instrumentación de dicha planta. En general todas las plantas cuentan con 127 ó 220 volts a 60 Hz.

CONEXION ELECTRICA.-

Para instrumentos que esten montados en tablero deberá especificarse la conexión eléctrica, ya que el arreglo de alambrado dentro del tablero es a través de tablillas terminales y canaletas o panduits; otra razón es que la cubierta del instrumento debe ser para propósitos generales.

El instrumento montado en yugo o en bastidor debe tener la conexión eléctrica para tubo conduit; en éste caso sólo se especifica el diámetro y el tipo de rosca.

TIPO DE ESCALA.-

El tipo y tamaño de la escala debe estar de acuerdo a las necesidades del operador y del proceso. Los fabricantes ofrecen los tipos de escala más estandarizados, pero si se requiere un tipo de escala especial o una doble escala debe anexar la especificación de dicha escala.

.....

EXACTITUD Y SENSIBILIDAD.-

Por lo general la sensibilidad que ofrecen los fabricantes esta entre 1 y 2 % o menos del valor más angosto de la escala completa. Es importante hacer notar que la sensibilidad varía dependiendo del componente particular que se éste determinando.

La exactitud determina la calidad del instrumento y en algunos casos determina la selección del equipo; el rango de exactitud que ofrecen la mayoría de los fabricantes es de 1/2 a 5 % de la escala; la especificación de la misma debe estar de acuerdo al significado que tiene medición en el control del proceso.

SISTEMA DE MUESTREO.-

El sistema de muestreo es el enlace entre el proceso y el dispositivo de análisis de la muestra de proceso. El sistema en teoría no debe modificar la composición química de la muestra ya que de lo contrario en un principio no se sabría si el analizador o el sistema está defectuoso. La recomendación es

que el sistema de muestreo lo suministre el mismo fabricante del analizador ya que de esta manera la responsabilidad de que el -- analizador funcione correctamente es del fabricante.

TIEMPO DE RESPUESTA.-

El tiempo de respuesta debe ser especificado en base a:

- a) utilización del analizador ya que es deseable obtener una ma yor cantidad de muestras o puntos analizados.
- b) contribución a la incertidumbre de la medición en una señal - impresa.
- c) al tipo de lazo de control a que pertenezca el instrumento - ya que el sistema puede hacerse inestable, debido al tiempo de respuesta del analizador.

.....

FORMATO DE ESPECIFICACION DE UN MEDIDOR DE pH.-

(I dentificación No.)

TAG No. _____ SERVICIO _____

TIPO DE ELECTRODOS _____

MATERIAL DE LOS ELECTRODOS _____ PORTAELECTRODO _____

PRESION DE OPERACION NORMAL _____ MAXIMA _____

TEMPERATURA DE OPERACION NORMAL _____ MAXIMA _____

TIPO DE CONEXION AL PROCESO (INMERSION, ETC.) _____

DISTANCIA ELECTRODOS-INSTRUMENTO _____

CONCENTRACION DE ION SODIO _____

RANGO DEL INSTRUMENTO _____

ESCALA _____

SENSIBILIDAD _____ EXACTITUD _____

SEÑAL DE SALIDA _____

COMPENSACION DE TEMPERATURA (si ó nó) _____ MONTAJE _____

CABLE DE CONEXION _____

CONTACTOS DE ALARMA Y FORMA _____ RANGO _____

AJUSTE DE ALARMA _____ % DE LA ESCALA _____

TIPO DE CUBIERTA _____ CLASIFICACION ELECT. _____

MONTAJE _____

SUMINISTRO ELECTRICO _____ CONE_XION ELECT. _____

FORMATO DE ESPECIFICACION DE UN ANALIZADOR DE CONDUCTIVIDAD - -
ELECTROLITICA.-

(Identificación No.)

TAG No. _____ SERVICIO _____

TIPO DE ELECTRODOS _____

MATERIAL DE LOS ELECTRODOS _____ PORTAELECTRODO _____

CONSTANTE DE LA CELDA _____

CONCENTRACION DE SOLIDOS _____

PRESION DE OPERACION NORMAL _____ MAXIMA _____

TEMPERATURA DE OPERACION NORMAL _____ MAXIMA _____

CONEXION AL PROCESO _____

DISTANCIA ELECTRODOS-INSTRUMENTOS _____

RANGO DEL INSTRUMENTO _____

ESCALA _____

SENSIBILIDAD _____ EXACTITUD _____

SEÑAL DE SALIDA _____

FRECUENCIA DE MEDICION _____

COMPENSACION DE TEMPERATURA _____ MONTAJE _____

CABLE DE CONEXION _____

CONTACTOS PARA ALARMA FORMA _____ RANGO _____

AJUSTE DE ALARMA _____

TIPO DE CUBIERTA _____ CLASIFICACION ELECT. _____

MONTAJE _____

MONTAJE _____

SUMINISTRO ELECTRICO _____ CONEXION ELECT. _____

FORMATO DE ESPECIFICACION DE UN ANALIZADOR DE ION SODIO.-

(Identificación No).

TAG No. _____ SERVICIO _____

TIPO DE ELECTRODO _____

MATERIAL DEL ELECTRODO _____ PORTAELECTRODO _____

PRESION DE OPERACION NORMAL _____ MAXIMA _____

TEMPERATURA DE OPERACION NORMAL _____ MAXIMA _____

CONEXION A PROCESO _____

DISTANCIA ELECTRODOS-INSTRUMENTO _____

CONCENTRACION DE pH _____

RANGO DEL INSTRUMENTO _____

ESCALA _____

SENSIBILIDAD _____ EXACTITUD _____

SEÑAL DE SALIDA _____

COMPENSACION DE TEMPERATURA _____ MONTAJE _____

CABLE CONEXION _____

CONTACTOS DE ALARMA FORMA _____ RANGO _____

AJUSTE DE ALARMA _____

TIPO DE CUBIERTA _____ CLASIFICACION ELECT. _____

MONTAJE _____

SUMINISTRO ELECTRICO _____ CONEXION ELECT. _____

.....

FORMATO DE ESPECIFICACION DE UN ANALIZADOR DE OXIGENO DISUELTO.-

(Identificación No).

TAG No. _____ SERVICIO _____

TIPO DE ELECTRODO _____

MATERIAL DEL ELECTRODO _____ PORTAELECTRODO _____

PRESION DE OPERACION NORMAL _____ MAXIMA _____

TEMPERATURA DE OPERACION NORMAL _____ MAXIMA _____

CONEXION AL PROCESO _____

DISTANCIA ELECTRODOS-INSTRUMENTO _____

RANGO _____

ESCALA _____

SENSIBILIDAD _____ EXACTITUD _____

SEÑAL DE SALIDA _____

COMPENSACION DE TEMPERATURA _____ MONTAJE _____

CABLE DE CONEXION _____

CONTACTOS DE ALARMA FORMA _____ RANGO _____

AJUSTE DE ALARMA _____

TIPO DE CUBIERTA _____ CLASIFICACION ELECT. _____

MONTAJE _____

SUMINISTRO ELECTRICO _____ CONEXION ELECT. _____

.....

FORMATO DE ESPECIFICACION DE UN ANALIZADOR COLORIMETRICO.-

(Identificación No.)

TAG No. _____ SERVICIO _____

TIPO DE ANALISIS _____ REACTIVO _____

MATERIAL DE CONEXION _____

PRESION DE OPERACION NORMAL _____ MAXIMA _____

TEMPERATURA DE OPERACION NORMAL _____ MAXIMA _____

FLUJO DE OPERACION NORMAL _____ MAXIMO _____

RANGO _____ ESCALA _____

EXACTITUD _____ SENSIBILIDAD _____

SEÑAL DE SALIDA _____

CONTACTO DE ALARMA FORMA _____ RANGO _____

AJUSTE ALARMA _____

TIPO DE CUBIERTA _____ CLASIFICACION ELECT. _____

MONTAJE _____

SUMINISTRO ELECTRICO _____ CONEXION ELECTRICA _____

.....

FORMATO DE ESPECIFICACION DE UN ANALIZADOR DE TURBIDEZ.-

(Identificación No.)

TAG No. _____ SERVICIO _____

MATERIAL DEL TURBIDIMETRO _____

CONEXION AL PROCESO ENTRADA _____ SALIDA _____

PRESION DE OPERACION NORMAL _____ MAXIMA _____

TEMPERATURA DE OPERACION NORMAL _____ MAXIMA _____

FLUJO DE OPERACION NORMAL _____ MAXIMO _____

DISTANCIA TURBIDIMETRO-INSTRUMENTO _____

MONTAJE TURBIDIMETRO _____

RANGO _____

ESCALA _____

SENSIBILIDAD _____ EXACTITUD _____

SEÑAL DE SALIDA _____

TIPO DE CUBIERTA _____ CLASIFICACION ELECTRICA _____

MONTAJE _____

SUMINISTRO ELECTRICO _____ CONEXION ELECTRICA _____

CONTACTOS DE ALARMA FORMA _____ RANGO _____

AJUSTE DE ALARMA _____

FORMATO DE ESPECIFICACION DE UN ANALIZADOR DE CONDUCTIVIDAD - --
 TERMICA.-

(Identificación No.)

TAG No. _____ SERVICIO _____

TIPO _____

FUNCION DE LA UNIDAD DE CONTROL _____

RANGO _____

No. DE CORRIENTES A SER ANALIZADAS _____

TIEMPO DE RESPUESTA _____

SEÑAL DE SALIDA _____

TIPO DE CUBIERTA UNIDAD DE CONTROL _____

MONTAJE DE UNIDAD DE CONTROL _____

MATERIAL DE PARTES EN CONTACTO CON LA MUESTRA _____

MONTAJE DEL ANALIZADOR-SIST. DE MUESTREO _____

TIPO DE GABINETE _____

MUESTREADOR SUMINISTRADO POR _____

DISTANCIA ANALIZADOR-UNID. DE CONTROL _____

CLASIFICACION ELECTRICA UNIDAD DE CONTROL _____

ANALIZADOR _____

SUMINISTRO ELECTRICO _____

GAS DE REFERENCIA _____

GAS DE CALIBRACION _____ SELECTOR AUTOMATICO DE CORRIENTE _____

COMPOSICION DE LA CORRIENTE:

COMPONENTE/RANGO CORRIENTE No. _____ CORRIENTE No. _____ CORR.No. _____

PRESION DE ENTRADA NORMAL _____ ALTA _____ BAJA _____

PRESION DE SALIDA NORMAL _____ ALTA _____ BAJA _____

TEMPERATURA NORMAL _____ ALTA _____ BAJA _____

TEMPERATURA MEDIO AMBIENTE ALTA _____ MEDIA _____ BAJA _____

.....

FORMATO DE ESPECIFICACION PARA UN ANALIZADOR INFRARROJO O PARAMAGNETICO.-

(Identificación No.)

TAG No. _____ SERVICIO _____

TIPO INFRARROJO _____ PARAMAGNETICO _____ OTRO _____

FUNCIÓN DE LA UNIDAD DE CONTROL _____

RANGO _____

No. DE CORRIENTES A SER ANALIZADAS _____

TIEMPO DE RESPUESTA _____

SEÑAL DE SALIDA _____

TIPO DE CUBIERTA DE UNIDAD DE CONTROL _____

MONTAJE DE UNIDAD DE CONTROL _____

MONTAJE DE ANALIZADOR-SISTEMA DE MUESTREO _____

TIPO DE GABINETE _____

MUESTREADOR SUMINISTRADO POR _____

DISTANCIA ANALIZADOR-UNIDAD DE CONTROL _____

ANALIZADOR _____

SUMINISTRO ELECTRICO _____

PRESION DE AIRE DE PLANTA DISPONIBLE _____ PUNTO DE ROCIO _____

PRESION DE AIRE DE INSTRUM. DISPONIBLE _____ PUNTO ROCIO _____

PRESION DE VAPOR DISPONIBLE _____

GAS DE CALIBRACION _____ SELECTOR AUTOMATICO DE CORRIENTE _____

COMPOSICION DE LA CORRIENTE:

COMPONENTE/RANGO CORRIENTE No. _____ CORRIENTE No. _____ CORRIENTE No. _____

PRESION DE RECIPIENTE NORMAL _____ ALTA _____ BAJA _____

PRESION DE RETORNO NORMAL _____ ALTA _____ BAJA _____

TEMPERATURA NORMAL _____ ALTA _____ BAJA _____

TEMPERATURA MEDIO AMBIENTE ALTA _____ MEDIA _____ BAJA _____

CONTENIDO DE SOLIDOS _____

TAMAÑO PROMEDIO DE LAS PARTICULAS _____

CONCLUSIONES

Podemos concluir que los analizadores son de inestimable utilidad en las calderas, ya que con su utilización se ofrece seguridad de operación a los usuarios y protección a los equipos; - con ellos puedes incrementarse la eficiencia de operación y mejorarse el control del proceso.

La variedad de análisis y métodos de realizar lo anterior causa que este tema sea demasiado extenso, por lo que, el enfoque de la atención hacia el mismo se hizo hacia los análisis más comunes e importantes.

Los tipos de analizadores que deben incorporarse para una aplicación determinada, dependerán del tipo de caldera y de las condiciones específicas de operación.

A su vez, no todas las aplicaciones requerirán de todos los análisis mencionados y, algunas otras necesitarán aún de más tipos y en otros puntos del proceso.

.....

En el trabajo realizado se bosquejaron los esquemas básicos de análisis de agua y gases de combustión que se requieren para una caldera.

Finalmente, dadas las fuentes de información investigadas, se da la posibilidad de que el acceso a éste tema de análisis, sea más simple y fácil de tener para cualquier interesado en la materia.

.....