

10
lej

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN



"ESTUDIO COMPARATIVO DE INHIBIDORES
DE INCRUSTACION EN TRATAMIENTO DE
AGUAS"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A N :

MARIA ESPERANZA GONZALEZ NARVAEZ
IGNACIO MEDINA HERNANDEZ

DIRECTOR DE TESIS: ING. DAVID PAREDES HOYUELA

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEX.

1988

TESIS CON
FALTA FE. ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

I N D I C E.

Introducción.

Capítulo I.

- I.1 Aspectos generales del pretratamiento y tratamiento interno de calderas.
- I.2 Tratamiento externo.
 - I.2.1 Clarificación.
 - I.2.2 Precipitación.
 - I.2.3 Intercambio Iónico.
 - I.2.4 Desgasificación.
- I.3 Tratamiento interno.

Capítulo II.

- II.1 Definición de incrustación.
 - II.1.1 Causas y mecanismos probables de formación.
- II.2 Tipos de incrustaciones en calderas.
 - II.2.1 Incrustaciones de carbonato de calcio.
 - II.2.2 Incrustaciones de sulfato de calcio.
- II.3 Predicción de incrustaciones.
- II.4 Prevención de incrustaciones.

Capítulo III.

- III.1 Definición y mecanismo de inhibición.
- III.2 Tipos de inhibidores de incrustación.
- III.3 Fosfatos orgánicos.
- III.4 Fosfatos inorgánicos.
- III.5 Polímeros.

Capítulo IV.

- IV.1 Pruebas de precipitación.
- IV.2 Pruebas de precipitación del sulfato de calcio.
- IV.3 Pruebas de precipitación del carbonato de calcio.
- IV.4 Pruebas de dispersión.

Capítulo V.

- V.1 Resultados a las pruebas de precipitación.
- V.2 Resultados a las pruebas de dispersión.
- V.3 Pruebas estadísticas.

Capítulo VI.

- VI.1 Conclusiones.
- VI.2 Lista de tablas y gráficas.
- VI.3 Referencias bibliográficas.

Introducción

El agua, líquido vital para nuestra existencia se puede obtener de un río, un lago, un pozo, o del mar. Su composición varía dependiendo de su origen y es utilizada prácticamente en todas las operaciones industriales, sus principales usos son en la transferencia de calor, generación de vapor, etapas de medición de materias primas y productos.

La purificación del agua para uso industrial depende en muy medida a relativamente sencilla dependencia de sus propiedades físicas y del grado de pureza requerido.

Para su utilización en generación de vapor a través de calderas, el agua prácticamente debe ser pura, ya que la presencia de gases, sales minerales disueltas y sólidos suspendidos con la necesidad de sustancias impurificantes, corrosión, arrastres, espuma, etc.

Para evitar que esta agua cuando se debe adicionar al agua, con ayuda del pretratamiento y del tratamiento interno.

Forman parte del tratamiento interno al uso de inhibidores de incrustación, que solo si se maneja la índole ayuda a inhibir la formación de residuos incrustantes dentro de la caldera. tales incrustaciones generan una serie de problemas como son:

- a) Disminución en la transferencia de calor.
- b) Obstrucción en las áreas de flujo.
- c) Bajos en la producción.
- d) Aumento y costos de reparación.
- e) Mayores necesidades de limpieza y energía, etc.

Los objetivos del presente trabajo son básicamente dos:

- 1.- Presentar el funcionamiento de varios de los inhibidores más usados en la industria.
- 2.- Realizar un estudio comparativo de dichos inhibidores de incrustación a nivel laboratorio por medio de pruebas sencillas que son utilizadas por compañías especializadas.

Para llevar a cabo estos objetivos la tesis se ha estructurado de la siguiente manera:

En el capítulo I se habla en una forma muy general, del tratamiento externo e interno a calderas, con el fin de mostrar los medios más comunes en el tratamiento de aguas industriales.

En el capítulo II se estudia el origen de las incrustaciones, ya que son el motivo principal del uso de inhibidores de incrustación.

En el capítulo III se presentan los inhibidores de mayor uso en la actualidad y la forma en que actúan.

El capítulo IV se dedica a los procedimientos a nivel laboratorio que se utilizaron para evaluar el comportamiento de los productos mencionados.

El capítulo V presenta los resultados obtenidos en la parte experimental.

Por último el capítulo VI expone las conclusiones.

CAPITULO I

CAPITULO I

I.1 ASPECTOS GENERALES DEL PRETRATAMIENTO Y TRATAMIENTO INTERNO DE CALDERAS.

Es necesario se le otorgue la importancia que merece el tratamiento del agua como un mantenimiento preventivo, con su repercusión directa en el ahorro de energía en el área de calderas al vigilar principalmente los siguientes aspectos:

- 1.- Generación de un vapor limpio y seco.
- 2.- Mantener los tubos de caldera limpios de incrustaciones y depósitos.
- 3.- Evitar corrosión interna.

El tratamiento de aguas es un proceso físico y químico que tiene la finalidad de remover los iones que causan problemas en los equipos donde se usa para generar vapor ó como medio de enfriamiento.

Los procesos físicos utilizan generalmente equipos que por medio de coagulación, filtración, precipitación, intercambio iónico, etc., eliminan la mayor parte de los contaminantes antes de entrar a la caldera y se le llama "TRATAMIENTO EXTERNO" ó "PRETRATAMIENTO" ; .

El pretratamiento algunas veces se efectúa con una simple operación, pero otras veces va acompañado de varios procesos dependiendo de las condiciones iniciales del líquido.

Generalmente después del tratamiento externo, todavía quedan en el agua que llega a la caldera parte de los iones incrustantes y tendrán que ser eliminados por medio de procesos químicos llamados "TRATAMIENTO INTERNO".

En la tabla A se pueden apreciar las impurezas comunes en el agua, los posibles efectos cuando se emplean para alimentación a calderas, y el tratamiento a seguir.

TABLA A

Impurezas comunes en el agua y efectos posibles cuando se emplea para alimentación a calderas

CONSTITUYENTE	FORMULA QUIMICA DEL CONTAMINANTE	FUENTE PRINCIPAL	EFFECTO	TRATAMIENTO
Acidos libres	H ₂ SO ₄ HCL	Drainaje de minas residuos indus- triales	Corrosion	Neutralización se- guida en ocasiones de evaporación o ablandamiento.
Acido Carbónico	H ₂ CO ₃	Absorción: atmosférica de depósitos, minerales, descom- posición: orgánica.	Corrosión	Desaeración, pro- ductos químicos.
Oxígeno	O ₂	Absorción: atmosférica		
Bicarbonato de calcio	Ca(HCO ₃) ₂	Depósitos minera- les	Incrusta- ción	Ablandamiento por calentamiento con productos químicos, intercambio iónico.
Sulfato de calcio	CaSO ₄	Depósitos minera- les.	Incrusta- ción, co- rrosión.	Ablandamiento con productos químicos, desmineralización por intercambio ió- nico, evaporadores.
Carbonato de calcio	CaCO ₃	Depósitos minera- les	Incrusta- ción	
Cloruro de calcio	CaCl ₂			
Carbonato de magnesio	MgCO ₃			
Cloruro de magnesio	MgCl ₂	Depósitos minera- les	Incrusta- ción, co- rrosión	

TABLA A (cont.)

Cloruro de sodio	NaCl	Aguas negras, residuos y depósitos industriales.	Inerte, corrosivo en ciertas circunstancias	Evaporación y desal- reralización por intercambio iónico.
Bicarbonato de sodio Carbonato de sodio	Na ₂ CO ₃ Na ₂ CO ₃	Depósitos minerales.	Arrastres espumas, fragilización.	
Sílice	SiO ₂	Depósitos minerales.	Incrustación.	Sedimentación, libro- coagulación, filtra- ción, evaporación intercambio iónico.
Sólidos en suspensión		Drenaje superficial, residuos industriales.	Arrastres espumas, lodos, incrustación.	Sedimentación libro- coagulación, filtra- ción, evaporación, intercambio iónico.
Grasas y aceites Residuos orgánicos Residuos sintéticos		Residuos industriales y domésticos.	Corrosión depósitos arrastres espumas.	Coagulación, filtra- ción, evaporación.

I.2 TRATAMIENTO EXTERNO

Entre los pretratamientos más comunes se encuentran los siguientes procesos 1,2 .

Clarificación.

Precipitación.

Intercambio iónico.

Desgasificación.

I.2.1 Clarificación.

La clarificación es la eliminación de sólidos suspendidos y/o color de las aguas naturales y se puede dividir en dos procesos:

1) Coagulación.

2) Filtración.

1) Coagulación. - Es la reacción de un producto químico con los iones del agua, neutralizando las cargas electrostáticas de los sólidos suspendidos, llevándose a cabo una floculación 2 . Los productos químicos más usados para este proceso son:

Aluminio, sales de aluminio, sales de fierro, bentonitas, polímeros, etc.

La mayoría de los sólidos suspendidos y coloides en aguas crudas están cargadas negativamente y tienden a repelerse entre sí, manteniéndose en suspensión. Tanto el fierro como el aluminio con tres cargas positivas neutralizan la carga negativa de los sólidos suspendidos y un exceso de estos iones forman un flock (término común en tratamiento de aguas que significa conglomerado de moléculas).

Los equipos involucrados en este proceso son clarificadores, consistentes de recipientes de grandes diámetros (generalmente mayores a 4 metros), y con tiempos de retención de 1 a 2 horas, con zonas bien definidas de agitación rápida para que exista un contacto íntimo entre el agua y los reactivos usados, y una zona de asentamiento para que el flock formado quede en el fondo donde se elimina por medio de purgas.

2) Filtración :- Es la eliminación de sólidos suspendidos al pasar el agua a través de un medio filtrante, estos comprenden:

Arena, coque, partículas de mármol, magnetita, lava, antracita, tierras diatomáceas, asbesto, telas burdas, etc.

Entre los más empleados se usan la arena y la antracita.

Los filtros pueden ser a presión ó de gravedad, la selección depende de costos y espacio disponible principalmente.

Los filtros por gravedad son recipientes abiertos a la atmósfera, construidos por lo general de concreto armado ó metal, sus dimensiones varían según su capacidad.

Una de sus principales ventajas es la fácil inspección de los mismos, y tienen las siguientes desventajas con respecto a los filtros de presión:

Ocupan para la misma capacidad mayor área.

Se pierde presión en la línea antes del filtro, por lo que se tienen que emplear bombas a la salida del mismo.

Los filtros a presión son recipientes cerrados construidos de lámina de acero que pueden ser en forma horizontal ó vertical dependiendo del espacio con que se cuenta.

Sus principales ventajas son:

Ocupan menos espacio que uno de gravedad para la misma capacidad.

Pueden ser instalados en líneas de presión sin gran pérdida de la misma, lo cual elimina la instalación de bombas.

Tienen el inconveniente que para su inspección hay que destapar la unidad.

I.2.2) Precipitación.

Los procesos de precipitación 2 son aquellos en los cuales los reactivos químicos reaccionan con ciertas impurezas del agua, como el calcio y el magnesio, produciendo sólidos insolubles que pueden ser removidos por sedimentación. La selección de productos es determinada por la calidad del agua requerida para la caldera y por los contaminantes del agua cruda, los cuales después de mezclados, rápidamente sedimentan y se remueven con ó sin filtración.

I.2.3) Intercambio Iónico.

Los procesos de intercambio iónico 4,5 se efectúan por medio de resinas sintéticas polimerizadas de aspecto esferoidal, insolubles en ácidos, sales ó bases.

El intercambio iónico como su nombre lo indica se utiliza para intercambiar los iones no deseables en el agua de alimentación a calderas, como el calcio y magnesio por iones sodio principalmente. Esto ocurre al dejar pasar el agua a través de un lecho de resina de intercambio iónico.

Cuando la capacidad de la resina ha sido agotada por estar saturada de iones calcio y magnesio, la columna es regenerada.

Los suavizadores con resinas de intercambio iónico ofrecen ventajas sobre los tratamientos de precipitación, tales como los siguientes:

- 1.- Bajo costo de equipo.
- 2.- Agua suavizada con calidad uniforme, aún teniendo variaciones en la composición del agua cruda.
- 3.- Se reduce el almacenamiento y manejo de material.

Las desventajas en el uso de este tipo de resinas son que tienen un período de vida limitado y su elevado costo. Existe una amplia variedad de resinas específicas para cada tipo de iones problema.

I.2.4) Desgasificación.

La desgasificación ^{2,3} es la operación en la cual se reducen a un mínimo el contenido de gases presentes en el agua de alimentación, para evitar que ocasionen problemas posteriores en la caldera, líneas de vapor y líneas de retorno de condensado.

La separación de los gases del agua está influenciada por la naturaleza de los mismos al estar disueltos.

Algunos gases como el dióxido de carbono (CO_2), se disuelven formando ácido carbónico el cual se disocia en iones hidrónico y bicarbonato. Debido a que estos gases se ionizan en el agua, no ejercen una presión gaseosa y es difícil eliminarlos por medio de desgasificación mecánica.

Entre los gases que no se ionizan está el oxígeno, que es el factor principal de los mecanismos de corrosión, otro gas que no se ioniza es el nitrógeno al cual se le considera un gas inerte.

En el caso de agua para alimentación a calderas, la desgasificación se efectúa a la mayor temperatura posible ya que esto produce un menor contenido de oxígeno.

Para eliminar en forma continua los gases del agua, se requiere un gas de lavado para que obligue al que tratamos de eliminar, a salir del desgasificador.

Cuando se elimina oxígeno del agua de alimentación, el gas de lavado es vapor. Cuando se elimina dióxido de carbono en la salida de la unidad catiónica de un desmineralizador, el gas de arrastre es aire.

1.3 TRATAMIENTO INTERNO.

El tratamiento interno, generalmente es complementario al externo e incluye control de incrustaciones complejas de silicatos, corrosión, lodos adherentes y arrastre de sólidos en el vapor 1,2 .

Un buen programa de tratamiento interno deberá controlar todos los problemas anteriormente mencionados, por esto se deberán tomar en consideración los siguientes puntos:

- a) Análisis de agua cruda.
- b) Análisis de efluente de equipo de tratamiento (donde existan).
- c) Eficiencia de operación de los equipos.
- d) Análisis de los condensados recuperados.
- e) Prevenir cualquier contaminación del agua cruda ó condensado.
- f) Estimar el porcentaje del condensado recuperado.
- g) Condiciones de operación de las calderas:
Presión, tipo de caldera, tipo de purgas, generación de vapor, tipo de combustible, etc.
- h) Historia de operación y cambios efectuados en el diseño.
- i) Métodos de aplicación del tratamiento.

Con estos puntos, se seleccionaran los productos más adecuados controlandose su adición y purgas por medio de una tabla de control que se realizara para cada caso en particular.

El control de la dosificación se determina, analizando el residual del producto adicionado.

Las purgas sirven para eliminar parcialmente los sólidos suspendidos y materiales incrustantes, y así prevenir arrastres.

Los productos químicos usados generalmente en el tratamiento interno son:

Carbonato de sodio (Na_2CO_3), sosa caustica, fosfato de sodio, quelatos y fosfonatos, acondicionadores de lodos, sulfito de sodio, morfolina, hidracina.

En la tabla B se relaciona el tratamiento correctivo requerido, con el tipo de producto químico necesario.

LIMITES RECOMENDADOS.

Asociaciones de todo el mundo que fabrican calderas, han preparado unos límites que consideran son los máximos antes de provocar un problema ó un vapor húmedo.

Los límites varían dependiendo de la presión de operación de la caldera en cuestión.

Si la presión de la caldera oscila de 200 a 300 psig, los límites son los siguientes:

PRESION	0 - 300 psig
Sólidos totales	2500 ppm (máx)
Alcalinidad total	700 ppm (máx) como CaCO_3
Sólidos suspendidos	300 ppm (máx)
Sílice	100 ppm (máx) como SiO_2
Fierro	10 ppm (máx) como Fe^{++}
Alcalinidad (hidróxidos)	200 - 300 ppm como CaCO_3
Fosfatos	30 - 60 ppm como PO_4^-
pH	10.5 - 11.3

TABLA B

TRATAMIENTO CORRECTIVO REQUERIDO

TIPO DE PRODUCTO QUIMICO

Mantenimiento del pH del agua para alimentación y de la alcalinidad del agua de caldera para control de incrustaciones y corrosión.

Sosa caústica, carbonato de sodio, ácido sulfúrico.

Prevención de incrustaciones en las calderas por ablandamiento interno del agua de las calderas.

Fosfatos, carbonato de sodio, aluminato sódico, silicato sódico.

Acondicionamiento de los lodos para prevenir adherencias a las superficies internas de las calderas.

Taninos, derivados de la lignina, derivados de glucosa.

Prevención de incrustaciones por agua caliente, líneas de tubería, calentadores.

Polifosfatos, taninos, derivados de lignina, derivados de glucosa.

Prevención de corrosión por el oxígeno mediante desaireación química del agua para alimentación de calderas.

Taninos, sulfitos, hidróxido ferrico, peróxido de glucosa, hidrazina.

Prevención de corrosión mediante la formación de películas protectoras.

Taninos derivados de lignina, almidón, derivados de glucosa.

Prevención de corrosión por condensados.

Una clase de resinas condensadas.

Prevención de espuma en el agua de calderas.

Alcánidos, poliacrilamidas.

Inhibición de actividad biológica.

Sulfato de calcio, sodio, zinc, cobre, zinc.

CAPITULO II

CAPITULO II

INCRUSTACIONES EN CALDERAS.

II.1 DEFINICION DE INCRUSTACION.--

Una incrustación es una capa continua de material mineral que se adhiere sobre las superficies en contacto con el agua, estas incrustaciones se presentan en la superficie interna de la caldera a las condiciones de operación de la misma. Dichas incrustaciones son malos conductores del calor, reduciendo la eficiencia en la transferencia y a menudo son causantes de que se quemen los tubos y placas así como también puedan llegar a presentarse explosiones violentas.

II.1.1. - CAUSAS Y MECANISMOS PROBABLES DE FORMACION.

La principal causa de formación de incrustaciones es la variación de la solubilidad de las impurezas comunes en el agua, cuando entran a la caldera. También influye la mala operación de la misma, así como la aplicación incorrecta del tratamiento . . .

Las impurezas que forman la incrustación, se multiplican en el agua de la caldera conforme se genera vapor. En la tabla C se muestran algunas impurezas comunes, así como sus características de solubilidad . . .

De la tabla C se aprecia que a la temperatura de ebullición del agua, los bicarbonatos de calcio y magnesio se descomponen en sus respectivos carbonatos:



También se observa que la solubilidad de la mayoría de las sales de calcio y magnesio disminuye al aumentar la temperatura.

El sulfato de magnesio es la excepción, pero generalmente reacciona con el agua de caldera para formar sales de magnesio menos solubles.

El sulfato de calcio es algo soluble a 100°C, pero su solubilidad disminuye a temperaturas más elevadas, esto origina serios problemas ya que el sulfato de calcio tiende a depositarse en las partes más calientes de la caldera y ocasionar daños mayores.

En general, al calentarse el agua todas las sales de dureza originan incrustación.

Tabla C SOLUBILIDAD DE COMPUESTOS QUIMICOS

(ppm como CaCO_3)

Compuesto	Temperatura	
	<u>0°C</u>	<u>100°C</u>
<u>Calcio</u>		
Bicarbonato	1620	Se descompone
Carbonato	15	13
Sulfato	1290	1250
<u>Magnesio</u>		
Bicarbonato	37100	Se descompone
Carbonato	101	75
Sulfato	170000	356000
<u>Sodio</u>		
Bicarbonato	38700	Se descompone
Carbonato	61400	295000
Cloruro	225000	243000
Hidróxido	370000	970000
Sulfato	33600	210000

La solubilidad de las sales de sodio aumenta a medida que se eleva la temperatura del agua de alimentación, como resultado no ocasiona incrustación en las calderas.

En un depósito de calderas, un alto porcentaje de sodio refleja condiciones anormales, como cuando el agua se evapora a sequedad (tal como ocurre cuando se restringe la circulación en un tubo de caldera).

La solubilidad de la sílice en el agua de caldera aumenta con la alcalinidad a la fenoftaleína.

Para evitar que la sílice se precipite deben mantenerse las siguientes relaciones en el agua de ésta :

Presión de la caldera (Lb/pulg)	Relación mínima (Alcalinidad F/Silice)
Menor de 150	1.5
150--250	2.0
250--400	2.5

A presiones superiores de 400 Lb/pulg. , el contenido de sílice en agua de calderas deberá limitarse, para evitar arrastres selectivos de sílice.

El hierro disuelto que se introduce a la caldera, y a un ph mayor de 10 (que generalmente se encuentra en calderas), tenderá a precipitarse.

Los productos de corrosión, tales como hierro y cobre, pueden entrar a la caldera en forma de suspensión, de cualquier manera los productos de corrosión presentes son potencialmente formadores de incrustaciones.

MECANISMOS PROBABLES DE FORMACION.

La formación de incrustaciones es el resultado de la precipitación del mineral poco soluble.

Hay tres pasos básicos para la formación de incrustaciones

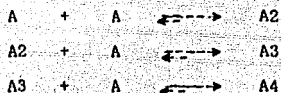
7,8 .

- 1.- Existencia de supersaturación.
- 2.- Formación del núcleo cristalino.
- 3.- Crecimiento del núcleo.

La supersaturación puede ser lograda por cambios en las características del agua tales como el pH, temperatura, y concentraciones de iones.

La formación del núcleo cristalino es un proceso difícil ya que en primer lugar, los constituyentes de las moléculas deben agregarse, para después resistir la tendencia a redisolverse y tiene que orientarse en una red cristalina fija.

Las fluctuaciones estáticas dentro de la solución supersaturada dan agrupamientos de relativamente poca vida formados al paso de agregaciones de iones sencillos ó moléculas, como se aprecia en el esquema:



Este paso requiere energía la cual es provista por la solución supersaturada a costa del agotamiento de su propia concentración. Al ocurrir este proceso se forman las semillas que inician el proceso de nucleación.

La última etapa es el crecimiento del núcleo, que una vez que excede el tamaño crítico, empieza a crecer a tamaño visible. El crecimiento de los cristales está gobernado por la difusión de partículas a la superficie de un cristal en crecimiento y su incorporación en la estructura cristalina.

La estructura del cristal ó la forma final del depósito incrustado depende del método y tiempo requerido para formarse la incrustación. Algunos depósitos son blandos y suaves, como la roseta de maíz, mientras que otros pueden ser densos y duros. Los últimos son el resultado de un crecimiento lento con lo que se obtiene un cristal con pocas imperfecciones en su estructura.

II.2.- TIPOS DE INCRUSTACIONES.

El tipo de incrustación que se forma en las calderas depende de las sales presentes y el tratamiento usado. Normalmente las incrustaciones están formadas de compuestos combinados y no de su sal simple, por lo que es difícil saber de que está constituida la incrustación y solo se determinan sus componentes.

Mediante técnicas avanzadas ^{13,14} se ha logrado identificar las incrustaciones más comunes en calderas (ver tabla D 4 .

El carbonato de calcio ó calcita y el sulfato de calcio ó anhidrita son las incrustaciones que se encuentran en mayor proporción en las calderas y se pueden obtener fácilmente a nivel laboratorio.

Tabla D COMPONENTES ENCONTRADOS EN LOS DEPOSITOS DE CALDERA.

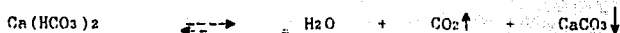
NOMBRE	FORMULA
Acmita	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$
Analcita	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Anhidrita	CaSO_4
Aragonita	CaCO_3 (forma gama)
Fosfato básico de magnesio	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$
Brucita	$\text{Mg}(\text{OH})_2$
Hidróxido de calcio	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
Calcita	CaCO_3 (forma beta)
Cobre	Cu
Cuprita	Cu_2O
Oxido ferroso	FeO
Goetnita	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (forma alfa)
Yeso	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Hematita	Fe_2O_3
Hidroxiapatita	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
Magnetita	Fe_3O_4
Serpentina	$3\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Fosfato férrico ferroso	NaFePO_4
Tenorita	CuO
Thenardita	Na_2SO_4
Xenotlita	$5\text{CaO} \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

II.2.1 Incrustaciones de Carbonato de Calcio.

Los cristales de carbonato de calcio formados son largos pero cuando contienen impurezas están finamente divididos y la incrustación parece uniforme; esto es lo que ocurre en las calderas, por lo que para su identificación no es suficiente con observarlos al microscópio.

El carbonato de calcio ó calcita se puede identificar cualitativamente, al agregar un ácido mineral, ya que al estar en contacto con ella se desprende CO₂ que indica la presencia de carbonato; Pudiendose determinar el calcio por un método gravimétrico.

La precipitación del carbonato de calcio puede expresarse por la ecuación siguiente 8,9.10 :



Por el principio de Le Chatelier, si se incrementa la concentración de dióxido de carbono se forma más bicarbonato de calcio. Si se disminuye la concentración de dióxido de carbono, aumenta la precipitación de carbonato de calcio. De este equilibrio se aprecia que la solubilidad del carbonato de calcio está influenciada por el contenido de dióxido de carbono de agua.

La temperatura es otro factor que afecta la solubilidad del carbonato de calcio. A medida que aumenta la temperatura disminuye la solubilidad del carbonato de calcio, es decir la sal en cuestión posee una solubilidad inversa.

En la figura 1 se muestra el efecto de la temperatura sobre la solubilidad del CaCO_3 .

Como se ha visto, la variación de la solubilidad del carbonato de calcio está determinada principalmente por la temperatura y el contenido de dióxido de carbono.

A continuación se tiene la tabla E en donde se muestra el efecto combinado .

FIG 1 EFECTO DE LA TEMPERATURA
SOBRE LA SOLUBILIDAD DEL CaCO_3

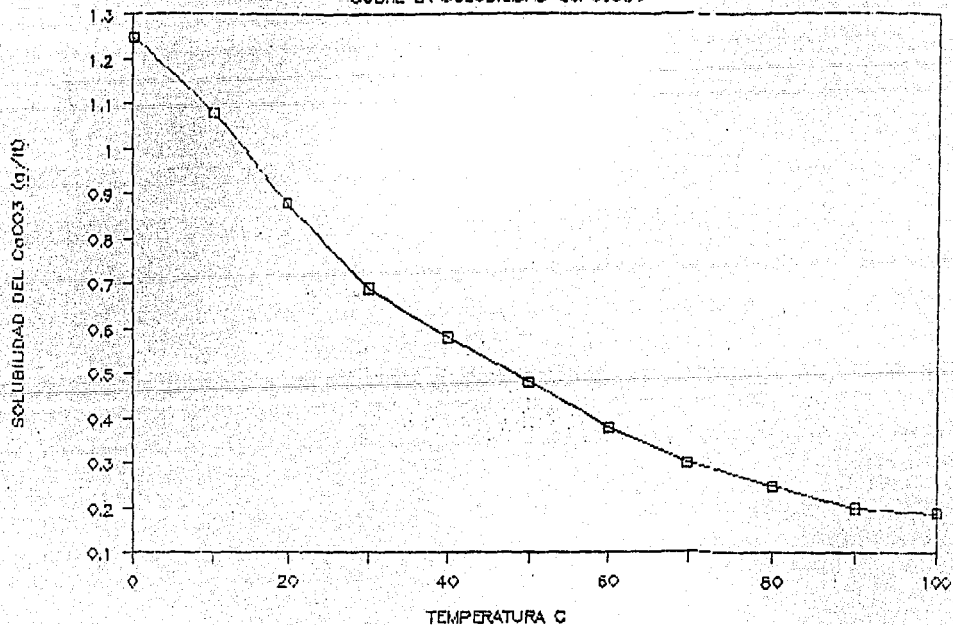


Tabla E Solubilidad del CaCO_3 como función de la presión de dióxido de carbono y la temperatura, g CaCO_3 /1000 g H_2O .

Temperatura (F)	Presión CO_2 (atm)			
	1	4	12	62
100	0.216	0.360	0.555	-----
125	0.142	0.244	0.357	-----
150	0.094	0.158	0.221	0.405
175	0.060	0.097	0.144	0.255
200	0.040	0.063	0.091	0.152
225	0.027	0.039	0.059	0.089
250	0.015	0.024	0.036	0.051
275	0.008	0.013	0.020	0.028
300	0.006	0.009	0.012	0.014

La presencia en la solución de sales que no contienen un ión común, incrementan la fuerza iónica de la solución. Esta fuerza ejerce un efecto sobre el coeficiente de actividad de los iones calcio y bicarbonato y consecuentemente sobre la solubilidad del carbonato de calcio.

En la figura 2 se presenta el efecto de la concentración de cloruro de sodio sobre la solubilidad del carbonato de calcio.

La solubilidad de dicha sal se incrementa en un aumento en la concentración de cloruro de sodio, hasta que ésta llega a ser de 120 g / 1000 g de agua. A mayores concentraciones de cloruro de sodio, la solubilidad del carbonato de calcio empieza a declinar.

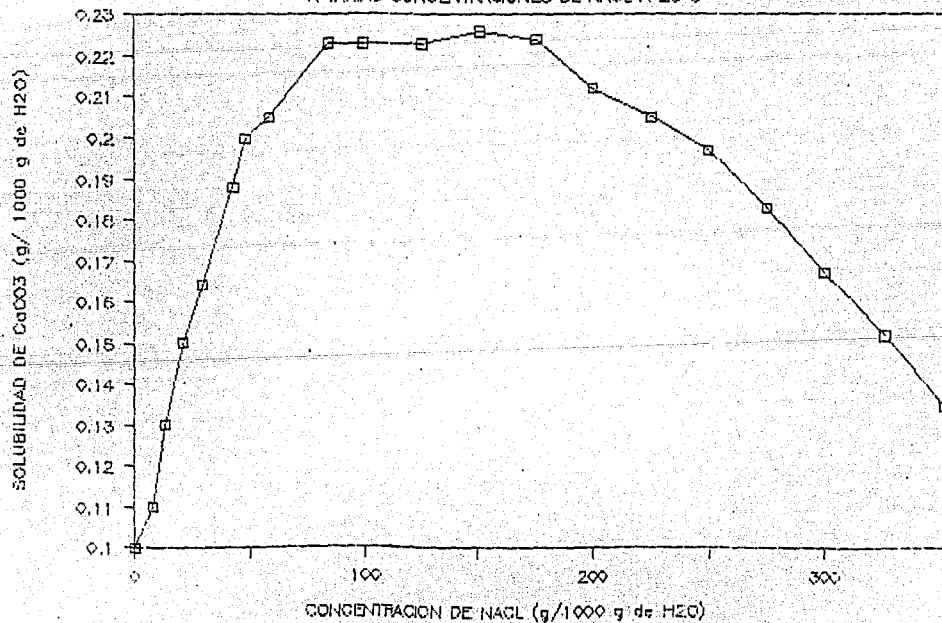
II.2.2 Incrustaciones de sulfato de calcio.

Los cristales de sulfato de calcio son más pequeños que los de carbonato de calcio, esto provoca que la incrustación sea más dura y densa que la de calcita.

El sulfato de calcio existe en la forma de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y anhidrita (CaSO_4). La anhidrita se forma a temperaturas altas, por eso es común en calderas.

La precipitación del sulfato de calcio se expresa en la siguiente forma:



FIG 2 SOLUBILIDAD DEL CaCO_3 EN SOLUCIONA VARIAS CONCENTRACIONES DE NaCl A 25 C

La precipitación del sulfato de calcio en agua destilada es de 209 g/l a 25 C.

En aguas sobresaturadas conteniendo iones de carbonato de sulfato y calcio, el carbonato de calcio precipitará primero ya que su solubilidad es mucho menor.

La variación de la temperatura no afectan tanto la solubilidad del sulfato de calcio como la del carbonato de calcio.

Tienen un comportamiento similar el sulfato de calcio y el carbonato de calcio con la presencia de iones no comunes como el cloruro de sodio 11, como se muestra en la figura 3.

En la siguiente figura (fig. 4) se muestra el incremento de la solubilidad de la anhidrita con la presión y su disminución con el aumento en la temperatura 12.

La cantidad de incrustación formada de sulfato de calcio a una caída de presión y temperatura dadas, depende de la cantidad de cloruro de sodio y otras sales disueltas en el agua de la caldera.

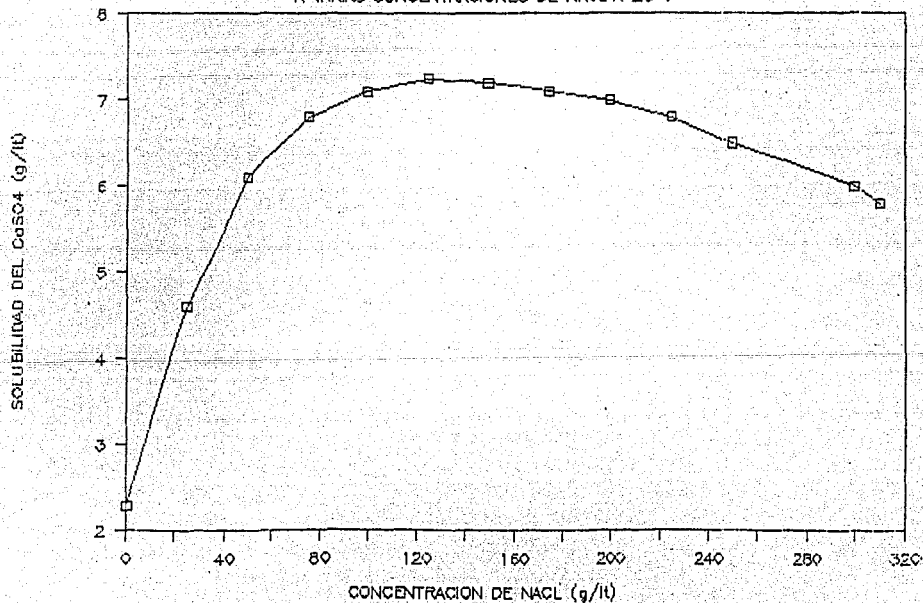
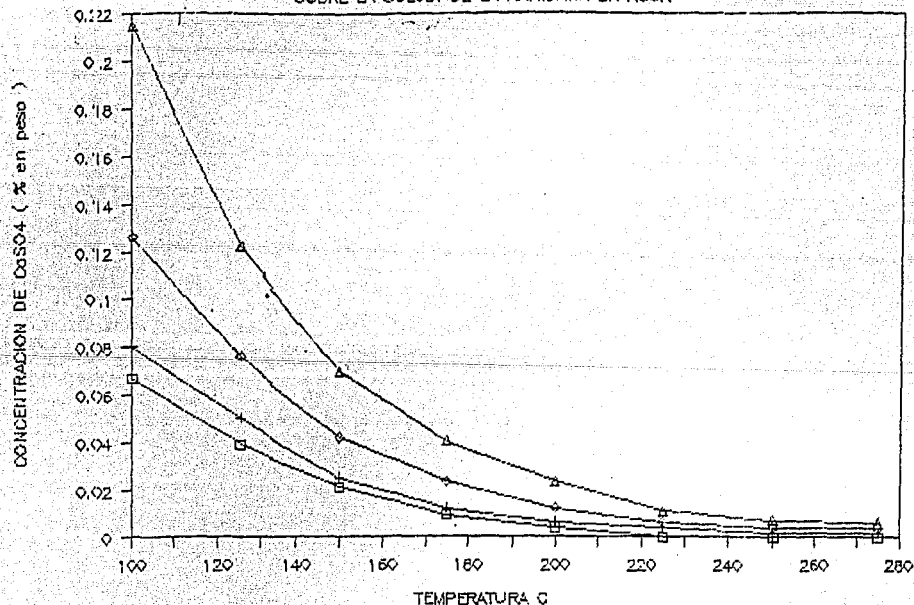
FIG 3 SOLUBILIDAD DEL CaSO_4 EN SOLUCIONA VARIAS CONCENTRACIONES DE NaCl A 25°C 

FIG 4 EFECTO DE LA TEMPERATURA-PRESION

SOBRE LA SOLUB. DE LA ANHIDRITA EN AGUA



PRESION DE VAPOR □

+ 100 BARS

◇ 500 BARS

△ 1000 BARS

II.3 Predicción de Incrustaciones.

Es importante predecir la tendencia de una agua de caldera a formar incrustaciones y la probable localización de los depósitos.

Para lograr ésto, se determinan la composición del agua mediante un análisis químico. simultaneamente se procede a la inspección de los puntos probables de depositación, tales como aquellos donde existen cambios de presión y temperatura cambios de dirección, zonas de estancamiento, etc.

El análisis del agua comprende las determinaciones de ph, alcalinidad, densidad relativa, concentración de carbonatos, bicarbonatos, sulfatos, cloruros, iones fierro, calcio, magnesio, sodio, y sólidos totales disueltos. Si se considera que el agua contiene gases disueltos que pueden contribuir a la corrosión, es necesario un análisis de oxígeno y dióxido de carbono.

Puesto que en los métodos de predicción se utilizan estos resultados analíticos, es evidente la importancia de los métodos de muestreo, análisis de las muestras e interpretación de los resultados.

En general, los requerimientos básicos sobre las condiciones de muestreo y análisis se siguen de acuerdo con las normas recomendadas por la ASTM (American Society for Testing Materials).

Con el fin de predecir la tendencia de una agua de caldera a depositar una incrustación, se han desarrollado diferentes criterios los cuales se basan en índices los cuales han tenido bastante aplicación.

Métodos de Predicción.

Los métodos comúnmente utilizados para la evaluación de la tendencia de una agua a incrustar carbonato de calcio son numerosos.

Los más utilizados son el Índice de Saturación de Langelier 11, 15, la extensión de este método por Stiff y Davis 16, y el Índice de Estabilidad de Ryznar 17.

En el caso del sulfato de calcio, el método de uso común es el de Stiff y Davis que incluyen factores como el contenido de magnesio y la temperatura.

Índice de Saturación de Langelier. - Langelier desarrolló este índice, para las aguas de baja salinidad, en el rango de pH de 8.5 a 9.5, el método consiste en tomar una muestra representativa del agua y determinar su pH, contenido de calcio y alcalinidad total titulada al punto final del naranja de metilo.

El índice de saturación se calcula con la siguiente ecuación:

$$SI = ph - p_{hs} \\ = ph - (pK + pKs) + pCa^{++} + pAlK$$

en donde:

ph = ph del agua.

p_{hs} = ph del agua saturada del carbonato de calcio.

pCa = logaritmo negativo de la concentración de ión calcio en moles / litro.

pAlK = logaritmo negativo de la alcalinidad total expresada en equivalentes / litro.

pK y pKs = constantes empíricas (valores tabulados).

Un valor positivo para el índice de saturación indica que el agua está sobresaturada y precipitará carbonato de calcio, un valor negativo indica que el agua es corrosiva.

Se ha demostrado que este método es aplicable a aguas con una concentración total de sólidos de hasta 4000 ppm.

Mediante un método empírico, Stiff y Davis extendieron la aplicación de esta ecuación de Langellier a aguas con una elevada concentración de sal.

Indice de Estabilidad de Stiff y Davis.- Stiff y Davis derivaron experimentalmente, a diferentes concentraciones y diferentes temperaturas el valor del término "K" en la ecuación de Langelier y desarrollaron un índice de estabilidad aplicable a salmueras, este índice se determina de acuerdo a la ecuación:

$$SI = ph - K - pCa - pAlK$$

donde:

SI = índice de estabilidad.

ph = ph del agua.

pCa = logaritmo negativo de la concentración de ión calcio.

pAlK = logaritmo negativo de la alcalinidad total.

K = constante empírica utilizada para compensar las diferentes fuerzas iónicas y temperaturas.

Para facilitar el cálculo de dicho índice se utilizan los factores de la siguiente tabla F. con los que se obtiene la fuerza iónica, multiplicando la concentración de cada uno de los iones por el factor correspondiente y sumando los resultados.

Tabla F.- Factores para convertir los resultados de un análisis de agua a fuerza iónica.

Ión	Factor, ppm	Factor, meq/l
Na	2.2×10^{-5}	5×10^{-4}
Ca	5.0×10^{-5}	1×10^{-3}
Mg	8.2×10^{-5}	1×10^{-3}
Cl	1.4×10^{-5}	5×10^{-4}
HCO ₃	0.8×10^{-5}	5×10^{-4}
SO ₄	2.1×10^{-5}	1×10^{-3}

Utilizando la figura no. 5 se determina el valor de K para las resistencias iónicas obtenidas y la temperatura dada. Los valores de pAlK y pCa se obtienen de la figura no. 6 determinada por Langelier, en esta forma se sustituyen los valores de los términos de la ecuación, obteniéndose el índice de estabilidad. Un índice positivo indica tendencia incrustante, y un índice negativo tendencia a la incrustación.

Índice de Estabilidad de Ryznar.- Ryznar propuso un método para prevenir la formación de incrustaciones de carbonato de calcio de una agua en particular, para lo cual desarrolló una ecuación empírica incluyendo la fuerza iónica del agua.

El índice de estabilidad de Ryznar se calcula de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \text{Índice de Ryznar} &= 2 \text{ pHs} - \text{pH} \\ &= 2 \left[(\text{pK2} - \text{pKs}) - \log(\text{Ca}^{++}) \right. \\ &\quad \left. - \log(\text{AlKy}) + 9.3 + \frac{2.5}{1 + 5.3\sqrt{\mu} + 5.5\mu} \right] - \text{pH} \end{aligned}$$

donde:

- pH = pH del agua.
 pK2 y pKs = constantes empíricas (valores tabulados).
 Ca⁺⁺ = concentración de iones calcio en ppm.
 pAlKy = alcalinidad total en ppm.
 μ = fuerza iónica de la solución.

FIG 5 VALORES DE "K"

A DIFERENTES FUERZAS IONICAS.

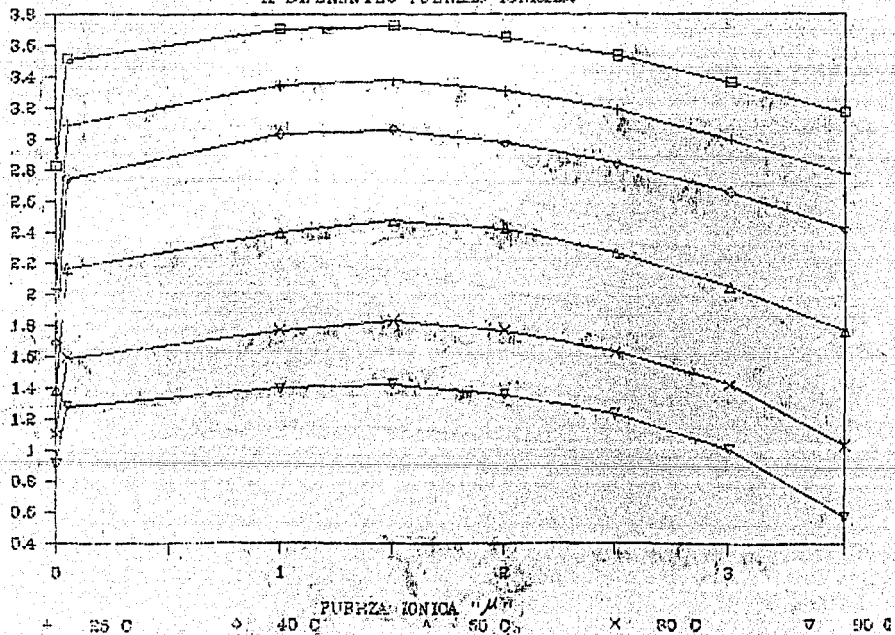
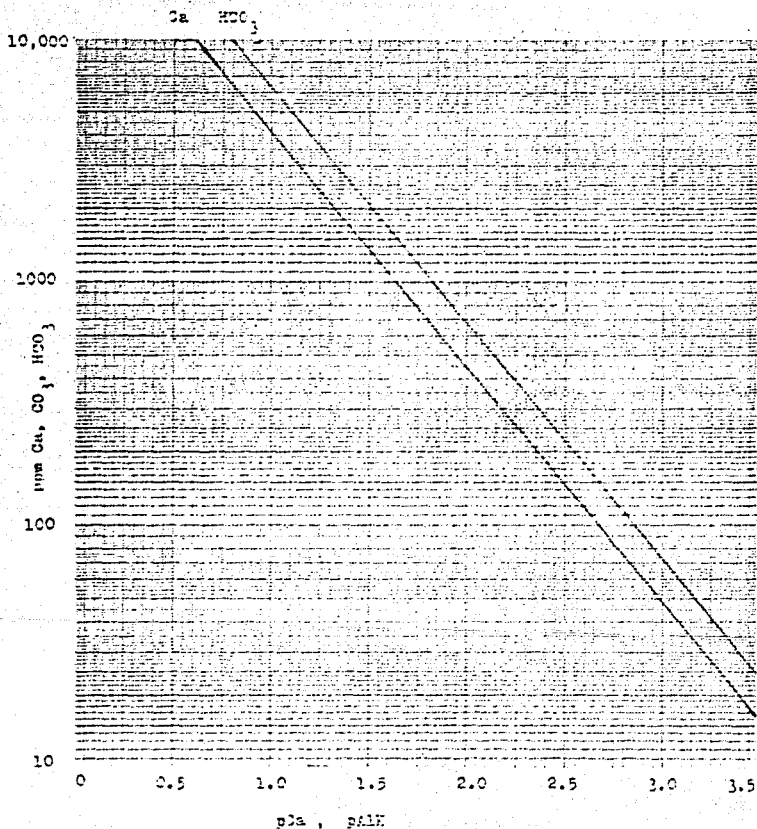


FIG 6. GRAPICA PARA CONVERTIR ppt DE CALCIO Y
ALCALINIDAD EN pCa Y $pALK$.



Una agua cuyo índice es menor de 6.0 formará incrustaciones, un índice de 6.0 a 7.0 corresponde a una agua que puede ó no formar incrustaciones, y una agua con un índice mayor de 7.0 es corrosiva.

Método de Stiff y Davis para predecir la tendencia de una agua a depositar sulfato de calcio.

La precipitación del sulfato de calcio ocurre con más frecuencia cuando se mezclan dos aguas que contienen iones de calcio y de sulfato, sobrepasándose la solubilidad de éste.

Stiff y Davis desarrollaron un método gráfico para determinar las concentraciones en que ocurre la precipitación del sulfato de calcio a diferentes condiciones, este método se basa en la determinación de la concentración de sulfato de calcio existente en un agua y el cálculo de su solubilidad a las condiciones dadas.

La solubilidad del sulfato de calcio se determina mediante la siguiente ecuación:

$$S = S_t + F_1 + F_2 + F_3$$

donde:

- S = solubilidad del sulfato de calcio bajo determinadas condiciones.
- S_t = solubilidad del sulfato de calcio en agua destilada a la temperatura T (fig. 7).
- F_1 = factor ión común ó solubilidad del sulfato de calcio en presencia de un exceso de ión calcio ó sulfato (fig. 3).
- F_1 = solubilidad del CaSO_4 en presencia de ión común
solubilidad del CaSO_4 en agua destilada.
- F_2 = factor de ión sodio ó solubilidad del sulfato de calcio en presencia de ión sodio (fig. 9).
- F_2 = solubilidad del CaSO_4 en presencia de Na^+
solubilidad del CaSO_4 en agua destilada.
- F_3 = factor ión magnesio ó solubilidad del sulfato de calcio en presencia de ión magnesio (fig. 10)
- F_3 = solubilidad del CaSO_4 en presencia de Mg^{++}
solubilidad del CaSO_4 en agua destilada.

FIG 7 SOLUBILIDAD DEL CaSO_4 EN AGUA
DIFUSADA A VARIAS TEMPERATURAS (C).

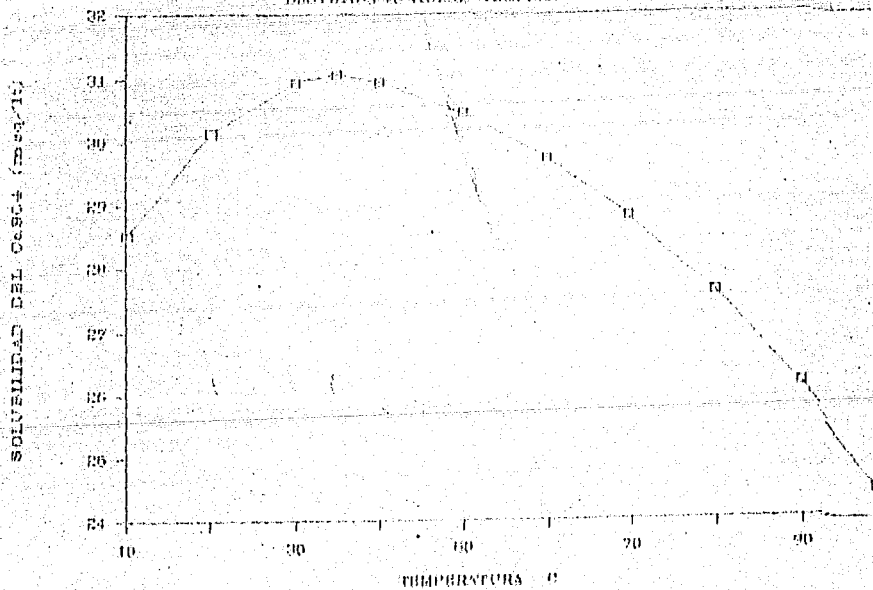


FIG. 3 FACTOR ION COMUN O SOLUBILIDAD DE

Ce₂(SO₄)₃ EN PRESENCIA DE EXCESO DE IONES.

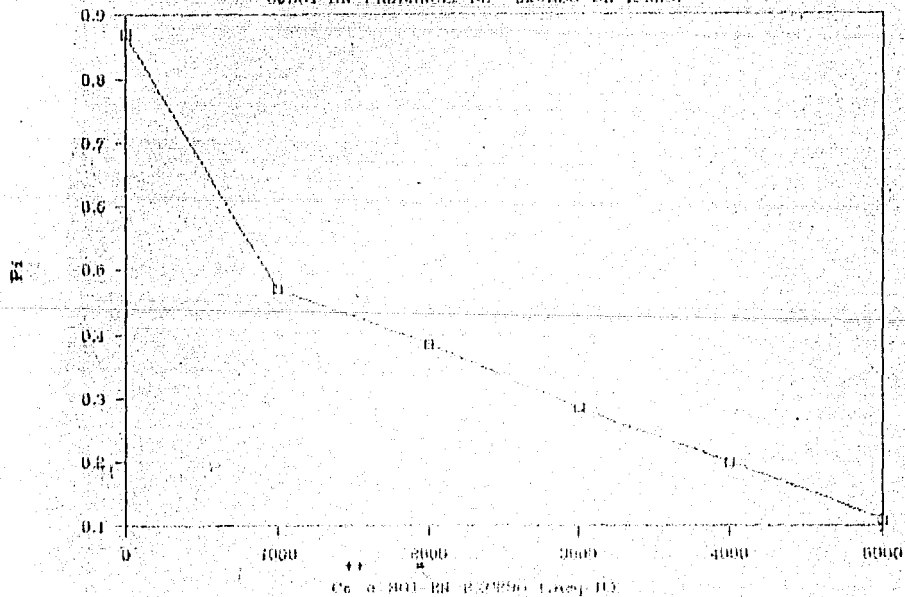


FIG. 9 FACTOR ION SODIO O SOLUBILIDAD

DE COQUE EN PRESENCIA DE ION SODIO

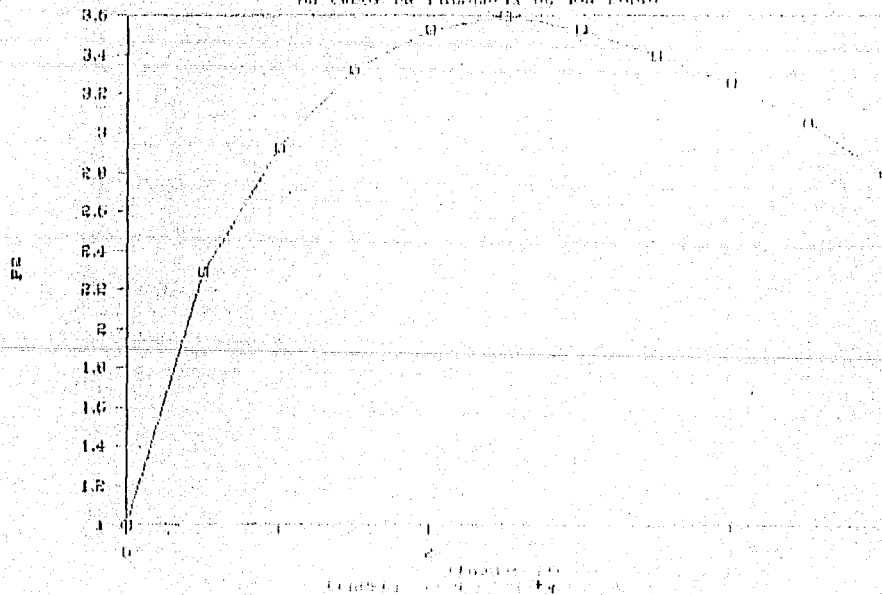


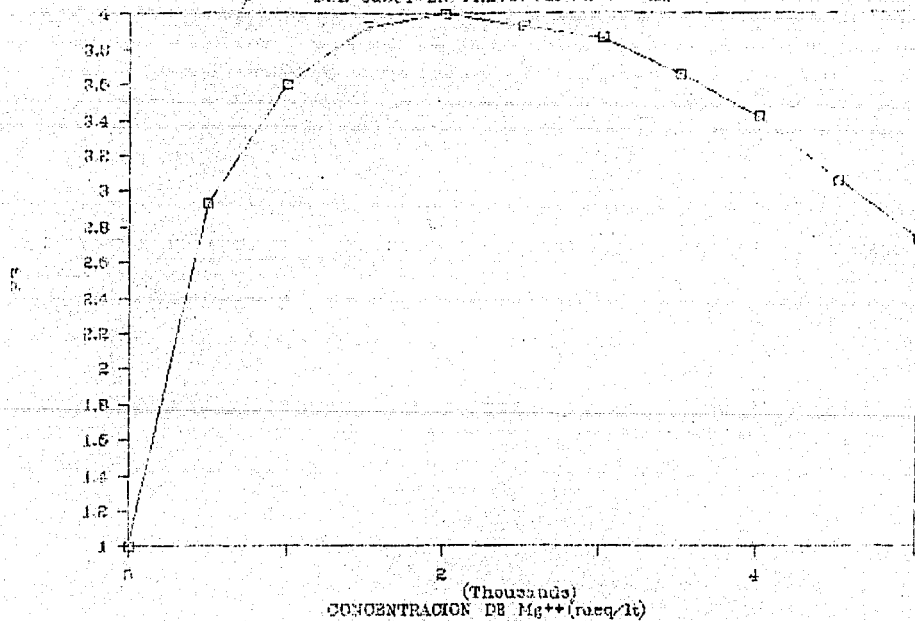
FIG. 10 FACTOR ION Mg O SOLUBILIDADDEL $CaSO_4$ EN PRESENCIA DE ION Me 

FIG. 11. DIAGRAMA SOLUBILIDAD--FORMACION

DE DEPOSITOS DE CaSO_4 AL MEZCLAR AGUAS.

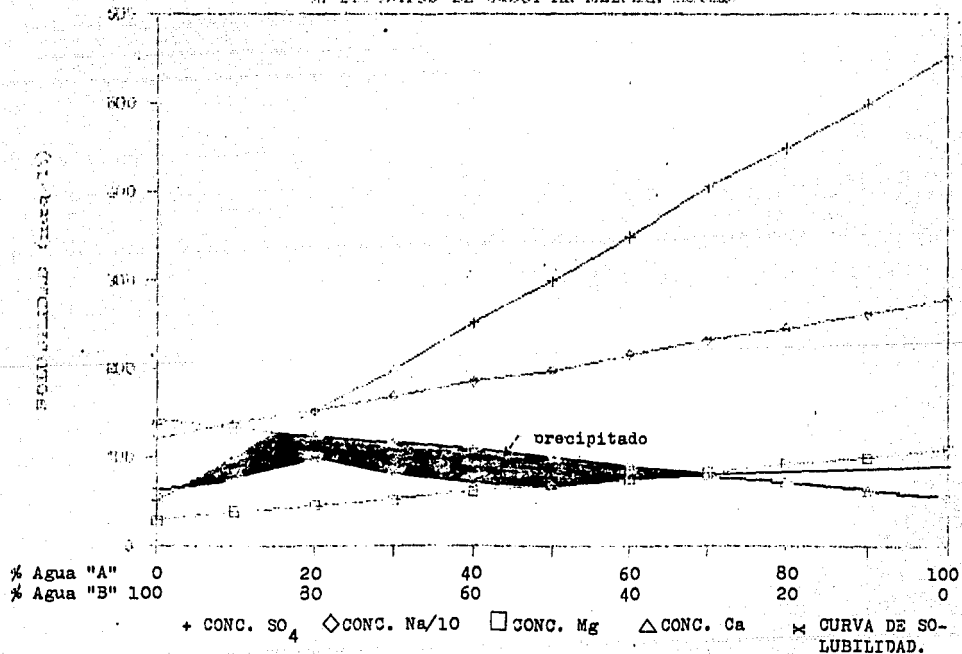


FIG 12 DIAGRAMA SOLUBILIDAD-FORMACION

DE DEPOSITOS DE CaCO_3 AL CONCENTRAR

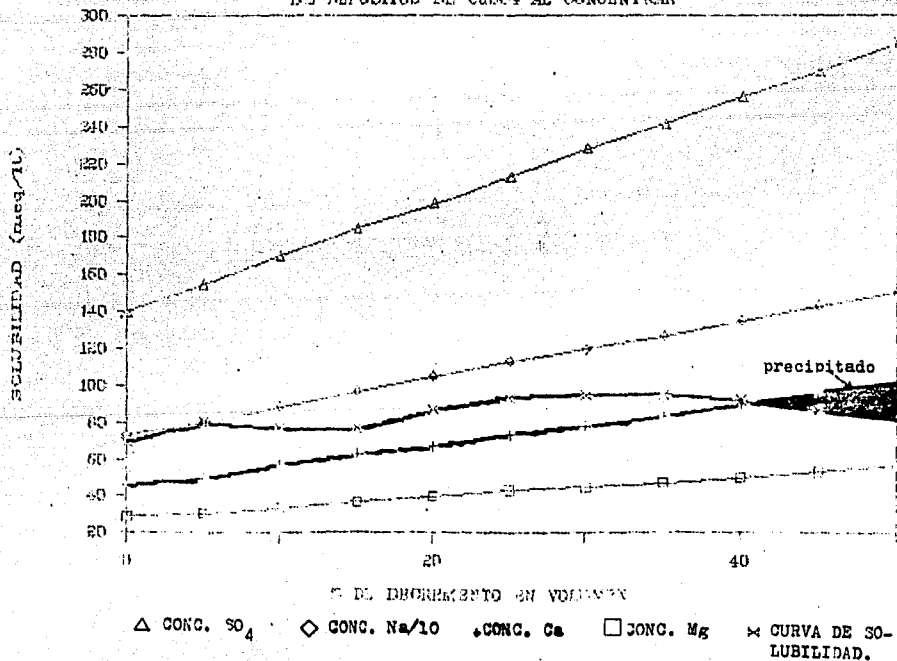
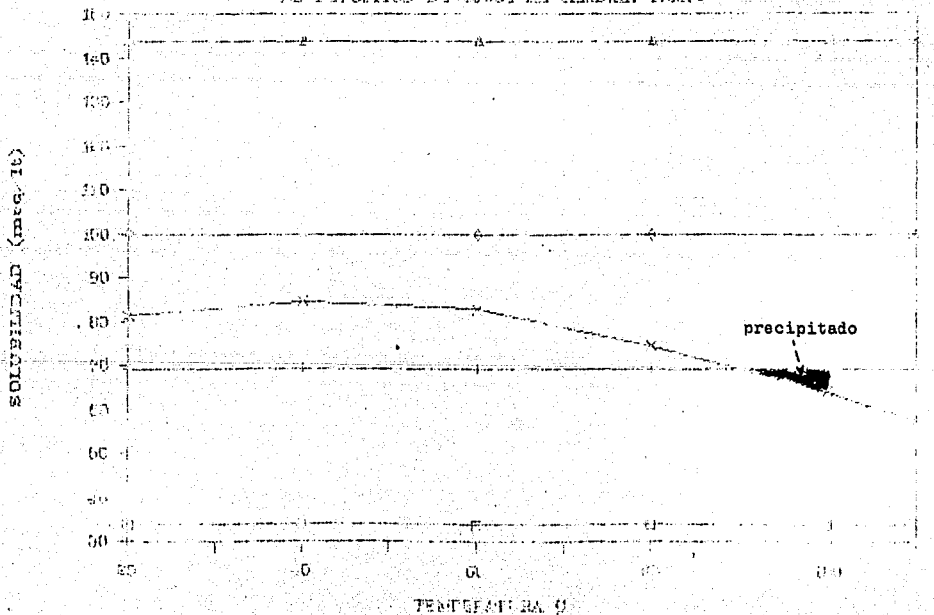


FIG. 13 DIAGRAMA SOLUBILIDAD-FORMACION

DE DEPOSITOS DE $CaSO_4$ AL CAMBIAR TEMP.



△ CONC. SO_4 ◇ CONC. Na/10 △ CONC. Ca □ CONC. Mg x CURVA DE SOLUBILIDAD.

Una vez que se ha calculado la solubilidad del sulfato de calcio bajo diferentes condiciones, se construye una curva de solubilidad como se muestra en la fig. 11.

La precipitación del sulfato de calcio ocurrirá a los porcentajes de mezcla de las dos aguas, en el punto donde la concentración exceda a la solubilidad. En la figura 11 estos puntos están representados por el área sombreada.

Cuando la precipitación del sulfato de calcio se debe a la evaporación del solvente, la predicción de su depositación puede hacerse de acuerdo con la figura 12, graficando el contenido iónico del agua en estudio, contra el porcentaje de decremento de volumen.

Se construyen las curvas de solubilidad y concentración de sulfato de calcio y se sombrea las áreas de precipitación.

Cuando la disminución en la solubilidad del sulfato de calcio es causada por cambios en la temperatura, la predicción de la depositación de dicha sal se realiza en forma similar, graficando en la abscisa las diferentes temperaturas como se puede apreciar en la fig. 13.

II.4 Prevención de Incrustaciones.

Es muy importante que se realice un mantenimiento preventivo a la caldera con el fin de evitar una serie de problemas en ella, como son los paros frecuentes para su limpieza, el uso de mayor energía debido a la mala transferencia de calor que se tiene con una caldera incrustada, la disminución de su vida útil, etc.

Es necesario el tratamiento preventivo aunque la dureza del agua de alimentación sea menor a 1 ppm ó mayor a 100.

El tratamiento químico del agua de alimentación es necesario independientemente de que el agua de alimentación sea presuavizada. Una caldera que produzca 50,000 lb. de vapor por hora, una ppm de dureza (hierro fugándose de un suavizador) forma más de 500 lb. (227 kg.) de incrustación por año . .

El control básico para combatir la incrustación en las calderas comprende:

- 1.- Control de la precipitación de la dureza. La reacción puede ocurrir en las áreas más frías de la caldera donde entra el agua de alimentación. Esta dureza deberá precipitarse y suspenderse en el agua sin permitir que se deposite en el metal de la caldera.

2.- Acondicionar los sólidos suspendidos en el agua de la caldera (lodos). Estos deberán tratarse adecuadamente antes de que circulen a las áreas calientes para evitar que se adhieran a los tubos.

3.- Reducir el exceso de lodos mediante purgas. Esto puede hacerse mediante purgas intermitentes desde los puntos de la caldera en donde se asientan los lodos y por purgas continuas en el área de desprendimiento del vapor. Estos puntos están ilustrados en la figura 14.

Los reactivos empleados para evitar la incrustación son de dos tipos generales:

- a) Ablandadores.
- b) Acondicionadores de lodos.

Entre los reactivos del tipo ablandadores se tienen los inhibidores de incrustación, dichos productos son muy importantes en el tratamiento preventivo de incrustación ya que modifican el crecimiento del cristal, logrando disminuir la adherencia de la sal al metal. Otra propiedad que se logra con el uso de esos productos es el aumento del tiempo de suspensión de las sales formadas, disminuyendo el uso de acondicionadores de lodos.

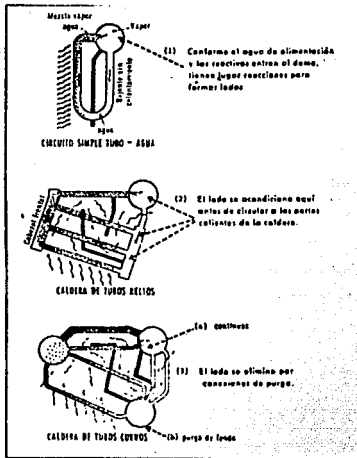


Fig. 14 Tres pasos para evitar la incrustación.

En el siguiente capítulo se hablará de una forma más amplia sobre los inhibidores de incrustación.

CAPITULO III

CAPITULO III

III.1.- DEFINICION Y MECANISMO DE INHIBICION.

Un inhibidor de incrustación es un producto químico que impide el desarrollo y precipitación de los cristales que forman un depósito de sales.

Los inhibidores de incrustación de acuerdo a su composición química trabajan principalmente en dos formas s, 18 .

- 1.- Formando complejos solubles al combinarse con los iones que tienden a precipitar.
- 2.- Modificando el crecimiento de los cristales permitiendo la nucleación, pero impidiendo su posterior crecimiento.

En el primer caso el inhibidor forma complejos estables y solubles con uno de los iones que tienden a precipitarse, al ocurrir esta reacción disminuye la concentración de los iones libres en solución. La reacción que se suscita es una reacción estequiométrica entre el inhibidor de incrustación y los cationes presentes en solución. Este mecanismo de inhibición de precipitación de sales resulta económico, siempre que la concentración de los iones incrustantes sea

muy pequeña. Si la concentración es relativamente grande, la inhibición por este mecanismo resulta antieconómica, puesto que se requieren relaciones 1-1, 2-1, ó aún mayores de agentes quelantos a iones incrustantes.

El segundo mecanismo resulta más económico y ocurre cuando el inhibidor cubre a "el núcleo microcristalino impidiendo su posterior crecimiento.

Los productos químicos que trabajan bajo este mecanismo, propician que unas cuantas partes por millon establezcan miles de partes por millon del catión formador de la incrustación. La actividad de superficie y la formación de película sobre pequeñas partículas depende del carácter iónico del producto.

Se han efectuado numerosos estudios para ayudar a entender los fenómenos implicados en este mecanismo. Estos resultados han demostrado la existencia de áreas preferenciales de absorción, probablemente sobre el plano de núcleos ricos en iones positivos.

Se ha determinado que cuando las moléculas se combinan para formar un cristal, los iones de aditivo son atraídos hacia la superficie del cristal incipiente, con lo que aparentemente se detiene el posterior desarrollo del núcleo cristalino. Lo anterior da como resultado una disminución

en la velocidad de cristalización cambiando la forma del cristal e incrementando la solubilidad por formación de partículas de muy pequeñas dimensiones. El aditivo por lo tanto también le da al sistema una actividad dispersante, ya que se forman cristales de tamaño coloidal que no formarían depósitos incrustantes. Todos los inhibidores que trabajan sobre este mecanismo, presentan lo que se conoce como efecto Threshold 19,20 .

Las propiedades Threshold de los inhibidores de incrustación son diferentes a las de los productos secuestrantes. La diferencia principal radica en el comportamiento Threshold ya que efectúan en la superficie sólida actividad ó en los sitios activos del núcleo microcristalino. En cambio la acción secuestrante comprende una reacción de solución donde están presentes iones complejos y no pequeñas partículas.

Por otro lado la concentración del inhibidor requerida para mantener en solución una determinada cantidad de iones incrustantes, no es una concentración fija.

La concentración requerida es función de las siguientes variables principalmente:

a) Nivel de sobresaturación.

b) Composición química de la incrustación y del inhibidor a

utilizar.

c) Temperatura.

Nivel de sobresaturación.- Debido al importante papel de la sobresaturación en todas las fases del proceso de cristalización, la efectividad de los inhibidores de incrustación está fuertemente influenciada por dicha sobresaturación.

La principal fuerza que maneja la nucleación y el crecimiento de los cristales es el nivel de sobresaturación, este efecto es tan importante que aún el mecanismo de crecimiento del cristal cambia con el grado de sobresaturación muy pronunciadamente. La morfología de los cristales precipitados y la distribución del tamaño del cristal es una función compleja de la sobresaturación.

Por lo anterior, a menor sobresaturación debe ser mayor la concentración del inhibidor necesaria para prevenir la precipitación de una incrustación.

Composición química de la incrustación y del inhibidor
La composición química del inhibidor y de la incrustación también tienen un marcado efecto sobre las concentraciones de productos necesarios para inhibir la formación de una incrustación.

No todos los inhibidores tienen la misma eficiencia, los conocedores de la materia han realizado estudios comparativos sobre el efecto de las principales familias químicas de inhibidores sobre las incrustaciones más comunes, encontrándose se importantes resultados.

Temperatura. - La sobresaturación, entre otros parámetros es una función de la temperatura puesto que esta tiene gran influencia sobre la acción de los inhibidores. La efectividad del inhibidor disminuye al incrementar la temperatura por lo que las concentraciones para inhibir también se incrementa. Esta relación temperatura-efectividad es diferente para cada inhibidor y cambia con la composición química de la incrustación. Cada inhibidor presenta una temperatura crítica arriba de la cual no hay inhibición. Conforme se incrementa la sobresaturación, disminuye la temperatura a la cual ocurre la inhibición.

III.2 TIPOS DE INHIBIDORES DE INCRUSTACION.

En los años treinta se empezaron a usar los polifosfatos para retardar la precipitación del carbonato de calcio.

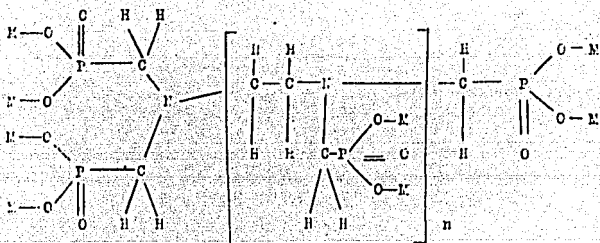
El primer progreso real sobre inhibidores de incrustación apareció en 1957 publicándose un trabajo acerca del uso de fosfatos de solubilidad controlada en una operación de fraccionamiento hidráulico. Sin embargo, los inhibidores del tipo fosfato inorgánico presentaron varios inconvenientes por lo que se empezaron a desarrollar nuevos productos en forma líquida, que resolvieron muchos de los problemas presentados con la aplicación de fosfatos inorgánicos sólidos. Entre los inhibidores de incrustación líquidos se encuentran los polímeros, ésteres de ácido fosfórico, alquil y arilsulfonatos, agentes quelantes y los fosfonatos.

III.3 FOSFATOS ORGANICOS.

Estos son los que más se utilizan como inhibidores de incrustación, estos incluyen la familia de los aminoalquilenfosfonatos y difosfonatos como el hidroxietilidendifosfonato

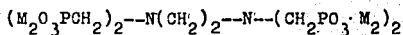
20, 8, 23, 25.

La estructura de los aminoalquilenfosfonatos tienen unidades repetidas - N - C - P - con la siguiente estructura polimérica:



Cuando $n = 0$ la estructura representa el aminometileno-fosfonato.

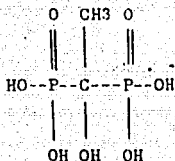
En la composición del ácido etilendiaminotetrametilenfosfónico:



$$n = 1$$

Se han investigado composiciones poliméricas con unidades repetidas en las que $n = 14$ encontrándose que poseen magníficas propiedades de inhibición de incrustación.

La composición del ácido difosfónico tiene los mismos grupos activos $-PO(OH)_2$, que los ácidos amino alquilen fosfónicos, pero los grupos fosfonatos están unidos por un arreglo $-P-C-P-$ y tienen la fórmula:



Se pueden formar las sales de los ácidos fosfónicos ó difosfónicos, combinandolos con muchos cationes monovalentes y polivalentes, con lo que se disminuye la velocidad de solución de los fosfonatos, permitiendo una lenta liberación del fosfonato activo.

Estos productos inhiben la formación de incrustaciones modificando el crecimiento de los cristales de CaCO_3 , BaSO_4 , y CaSO_4 al adsorberse sobre ciertos sitios del núcleo microcristalino.

Los fosfonatos pueden formularse en productos líquidos concentrados en un amplio rango de valores de pH sobre la solución. Debido al arreglo P-C los fosfonatos tienen una estabilidad a la temperatura, considerablemente mayor que los polifosfatos. Además los productos de degradación de los fosfonatos no afectan al fosfonato activo como sucede cuando los productos de degradación de los polifosfatos coexisten con el polifosfato activo.

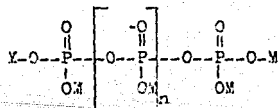
III-4 FOSFATOS INORGANICOS.

Los polifosfatos más ampliamente usados como inhibidores de incrustación son los polimetafosfatos inorgánicos. 8, 23, 24

Los polimetafosfatos originalmente utilizados son las sales de sodio de los ácidos metafosfóricos entre los que se encuentran el pirofosfato tetrasódico ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$), trifosfato de sodio ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$), tripolifosfato trisódico ($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$) y el hexametafosfato de sodio ($\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$). Este último es uno de los más valiosos compuestos comerciales para el tratamiento de aguas.

Los polifosfatos inhiben la incrustación adsorbiéndose sobre la superficie del núcleo cristalino, con lo que se previene el crecimiento del cristal y la deposición de una incrustación.

Los polifosfatos tienen en su estructura grupos repetidos $-\text{P}-\text{O}-\text{P}-$, se pueden representar de la siguiente forma:



Cuando la unidad polimérica n es igual a cero, la composición es la forma pirofosfato, y cuando n es igual a uno la composición se identifica con el trifosfato de sodio ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$)

Las características de los polifosfatos pueden ser alteradas sustituyendo el sodio por otro metal, con lo que se obtienen los fosfatos de solubilidad controlada, conocidos también como fosfatos dimetálicos o molecularmente deshidratados. Una de las reacciones químicas asociadas con la aplicación de los fosfatos molecularmente deshidratados es la reversión.

La reversión es un rompimiento químico de los fosfatos cristalinos a ortofosfatos inactivos.

Una ecuación generalizada para la reacción puede escribirse en la siguiente forma :



fosfato cristalino

ortofosfato

Los ortofosfatos en presencia de iones calcio, forman un precipitado insoluble que puede depositarse como una incrustación. La velocidad de reversión depende de la temperatura, acidez, contenido mineral, contenido de fosfato y naturaleza del mismo.

III-5. POLIMEROS.

Otra importante clase de inhibidores líquidos comprende a los polímeros orgánicos sintéticos y naturales. ^{22,23,24}

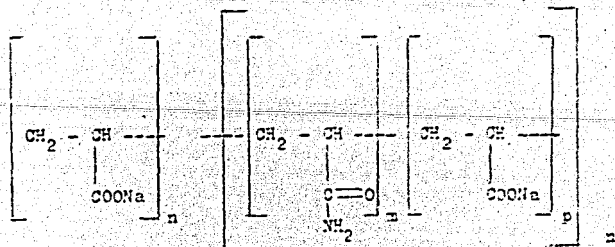
Los productos sintéticos más utilizados son los polímeros del ácido acrílico y metacrílico.

Los más efectivos son los primeros entre los que se encuentran:

los poliacrilatos de sodio con un peso molecular de 1 000 a 15 000 y los polímeros acrílicos conteniendo grupos amida y carboxilo en una relación de 1 a 4 grupos amida por cada 6 a 8 grupos carboxílicos y un peso molecular de hasta 40 000.

Ambos son polielectrolitos solubles en agua y a elevadas concentraciones forman soluciones con alta viscosidad. Sus soluciones acuosas trabajan en un amplio intervalo de pH y temperatura y son compatibles con la mayoría de las emulsiones y aceites crudos.

La estructura de sus monómeros es la siguiente:



Estos polímeros inhiben la formación de una incrustación en las etapas de nucleación, retardando el crecimiento de los cristales incrustantes.

CAPITULO IV

CAPITULO IV

Debido a la gran importancia del uso de inhibidores de incrustación es conveniente evaluar su efectividad a nivel laboratorio.

Existen pruebas sencillas que nos muestran el comportamiento de los diferentes inhibidores, que al aplicarlas nos dan un criterio más amplio para poder tomar una mejor decisión cuando se tenga que elegir alguno. 24, 27, 28

Las pruebas que realizaremos en este estudio comparativo son las siguientes:

- 1.- Pruebas de precipitación.
- 2.- Pruebas de dispersión.

IV.1.- Pruebas de precipitación.

Los métodos de prueba involucrados están regidos por la Asociación Nacional de Ingenieros de la Corrosión (NACE), y están diseñados para medir la habilidad de los inhibidores para prevenir la precipitación de soluciones de carbonato de calcio y de sulfato de calcio. 29

En estos estándares se enlistan los aparatos necesarios, reactivos y procedimientos para llevar a cabo las pruebas.

Muchos factores tales como la velocidad de precipitación presión y temperatura no están considerados bajo las condiciones estáticas de los métodos de prueba, pero tales factores pueden ser investigados por medio de otros procedimientos.

Las pruebas pueden ser corridas a diferentes concentraciones y con varios inhibidores a fin de encontrar el producto con mayor eficiencia y la dosificación mínima requerida para el buen control de la precipitación e incrustación. La concentración requerida del inhibidor para la aplicación a nivel planta probablemente será diferente a la determinada bajo las condiciones de laboratorio, pero las pruebas a este nivel nos dan una idea bastante aproximada de la cantidad requerida.

IV.2.- Pruebas para la precipitación del sulfato de calcio.

Se preparan soluciones que contienen los iones de interés y se someten a altas temperaturas durante largo tiempo a fin de provocar la precipitación del sulfato de calcio, además se les agregan los diferentes inhibidores en estudio comparando con testigos con el propósito de apreciar el efecto de los inhibidores.

Aparatos y soluciones.

-Se requiere de una estufa para mantener la temperatura de las soluciones a 71°C.

-Celdas de prueba de vidrio de 120 ml con tapa roscada.

-Soluciones sintéticas (usando reactivos grado analítico en agua destilada).

Solución A (salmuera de calcio). - 7.5 g/lit NaCl . 11.1 g/lit CaCl₂·2H₂O .

Solución B (salmuera de sulfato). - 7.5 g/lit NaCl . 10.66 g/lit Na₂SO₄.

-Material común de laboratorio.

-Soluciones al 1% de los inhibidores a probar.

-Solución estándar de S.D.T.A. - 2 723 g/lit de EDTA.

-Solución de hidróxido de sodio 1 normal.

-Indicador de purpurato de amonio. - Se disolvieron 150 mg de purpurato de amonio (murexina) en 100 ml de etilenglicol.

Procedimiento:

1.- Se adicionó 50 ml de la salmuera de calcio a las celdas de prueba necesarias y se mezclaron bien.

2.- Se pipetear la cantidad necesaria de soluciones de inhibidores para cada celda de prueba (note que 0.1 ml de la solución al 1% es equivalente a 10 ppm de inhibidor en 100 ml de la solución de prueba).

3.- De preferencia se deben de correr por duplicado cada concentración de los diferentes inhibidores.

4.- Se deben preparar dos testigos para cada corrida.

5.- Se adicionó 50 ml de la salmuera del sulfato a las celdas de prueba y se agitó vigorosamente.

6.- Perfectamente tapadas, identificadas y agitadas las celdas de prueba se introdujeron a la estufa a una temperatura de 71 °C durante 72 horas.

7.- Pasadas las 72 horas de exposición se agitaron ligeramente y se dejaron enfriar.

8.- Se pipetearon 2 ml de la solución resultante, procurando no arrastrar cristales de sulfato de calcio y se transfirieron a un matraz Erlenmeyer.

9.- Se adicionaron 50 ml de agua destilada a los diferentes matraces.

10.- Se adicionaron 2 ml de solución de hidróxido de sodio.

11.- Se adicionaron 2 gotas de indicador de murexida y se tituló con la solución estandar de EDTA hasta que la solución cambió de color de rosa a violeta.

12.- La dureza en solución expresada como CaSO_4 en ppm se calcula al multiplicar el número de ml utilizados de la solución estandar de EDTA por 630.

IV.3 PRUEBAS PARA LA PRECIPITACION DEL CARBONATO DE CALCIO

Al igual que las pruebas para la precipitación del sulfato de calcio, se preparan soluciones patrón que contengan los iones que nos interesan, en este caso son los iones de carbonato y calcio, con las concentraciones más adecuadas para que se lleve a cabo la precipitación de la sal. Dichas concentraciones como ya se sabe, fueron sugeridas por la NACE.

Aparatos y Soluciones.

- Se requiere de una estufa para mantener la temperatura de las soluciones a 71 °C.
- Celdas para prueba de vidrio de 120 ml con tapa roscada.
- Soluciones patrón:

Solución C = 12.15 g/lit de $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, 3.68 g/lit de $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 33 g/lit de NaCl.

Solución D = 7.36 g/lit de NaHCO_3 , 0.0294 g/lit de Na_2SO_4 , 33 g/lit NaCl.

Material común de laboratorio.

Filtros Millipore de 0.45 micrómetros (μm)

Soluciones al 1% de los inhibidores a probar.

Solución estandar de EDTA (1 ml = 1 mg CaCO_3).

Hidróxido de Sodio 1.0 N.

Indicador de Purpurato de Amonio.- Se disuelven 150 mg de purpurato de amonio (murexida) en 90 ml de etilen glicol.

Procedimiento.-

1.- Se adicionó 50 ml de la solución C a las celdas de prueba necesarias y se mezcló.

2.- Se pipeteó la cantidad necesaria de soluciones de inhibidores para cada celda de prueba (note que 0.1 ml de la solución al 1% es equivalente a 10 ppm de inhibidor en 100 ml de la solución a probar).

3.- De preferencia se deberá correr cada concentración de los inhibidores por duplicado.

4.- Se deben preparar dos testigos para cada corrida.

5.- Se adicionaron a las celdas de prueba 50 ml de la solución D y se agitó vigorosamente.

6.- Perfectamente tapadas, identificadas y agitadas las celdas de prueba se introdujeron a la estufa a una temperatura de 71 °C durante 72 horas.

7.- Al término de las 72 horas de exposición, las muestras se filtraron con filtro Millipore de 0.45 μm .

8.- Se pipetearon 2 ml de la solución resultante de cada muestra y se transfirieron a los diferentes matraces Erlenmeyer.

9.- Se aforaron 50 ml con agua destilada.

10.- Se adicionaron 2 ml de solución de hidróxido de sodio.

11.- También se agregaron 2 gotas de indicador de murexida y se tituló con la solución estandar de EDTA hasta que la solución viró de rosa a violeta.

12.- La dureza en solución expresada como CaCO_3 en ppm se calcula al multiplicar el número de ml utilizados de la solución estandar de EDTA por 500.

Existe otra técnica para el estudio de la precipitación del carbonato de calcio, que se utiliza en el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) el cual requiere menor tiempo y temperatura para observar el comportamiento de la precipitación de la sal en presencia de inhibidores.

Al igual que en la técnica recomendada por la NACE, los fundamentos son los mismos ya que se reúnen las condiciones necesarias para que se logre la precipitación del carbonato de calcio, después se agregan los diferentes inhibidores y al final se evalúa el comportamiento.

Aparatos y Soluciones.

- Se requiere de una estufa para mantener la temperatura de las soluciones a 50 °C.
- Celdas para prueba de vidrio de 120 ml con tapa roscada.

Soluciones patrón.

- Solución 1.- Se prepara disolviendo en un matraz aforado 2.2 g de carbonato de sodio, 8.8 g de bicarbonato de sodio en agua destilada y aforando a un litro.
- Solución 2.- Se prepara disolviendo 35.7 g de cloruro de calcio dihidratado en agua destilada y aforando a un litro.

Material común de laboratorio.

Soluciones al 1 % de los inhibidores a probar.

Solución estandar de EDTA.

Hidróxido de sodio 1 N.

Indicador de purpurato de amonio.

Procedimiento.-

- 1.- Se adicionaron en las celdas de prueba necesarias 80 ml de agua destilada.
- 2.- Se agregaron 12 ml de la solución No. 1. y se agitó vigorosamente.

3.- Se adicionó la cantidad necesaria de soluciones de inhibidores para cada celda de prueba (note que 0.1 ml de la solución al 1 % es equivalente a 10 ppm de inhibidor en 100 ml de la solución de la prueba). De preferencia correr por duplicado cada concentración de los diferentes inhibidores.

4.- Se prepararon 4 testigos para cada corrida.

5.- Se ajustó el pH de todas las celdas de prueba a 8.5.

6.- Se agregaron 5 ml de la solución No. 2 a todas las celdas.

7.- Se aforaron a 100 ml con agua destilada las celdas que fueron necesarias.

8.- Se mantuvieron a 50 °C todas las muestras durante 24 horas.

9.- Al término de 24 horas se sacaron las botellas de prueba de la estufa y se tomaron 10 ml de la parte media de cada botella, después se diluyó a 50 ml con agua destilado. Se determinó la dureza final a todas las muestras con EDTA 0.01 M.

10.- Cálculos:

$$\% \text{ de Inhibición de Incrustación} = \frac{Dm - DEi}{DEi - DEi} \times 100$$

donde:

Dm = dureza de la muestra final.

DEf = dureza del blanco final.

DEi = dureza del blanco inicial.

IV.4 PRUEBAS DE DISPERSION

En este tipo de pruebas se trabaja con materiales que tienen alto poder dispersante. Se preparan varias soluciones con material dispersante y se agregan los diferentes inhibidores de incrustación. Estos productos refuerzan el poder dispersante de las soluciones. El inhibidor que logra que este efecto sea más prolongado, será que posea las mejores propiedades para inhibir la incrustación en los sistemas de transferencia de calor 30.

Aparatos y Soluciones.

Espectrofotómetro.

Caolín ABC (Troy Resinas, S.A.)

Licadora a 12000rpm.

Probetas graduadas de 100 ml.

Materiales común de laboratorio.

Soluciones de los inhibidores. - Se pesa un gramo de inhibidor y se añora a 100 ml con agua destilada : se obtiene una solución de 10000 ppm.

Procedimiento.

1.- Se midieron 500 ml de agua y se vertieron en el vaso de la licuadora, se agregaron 2 gramos de caolín y se agitó durante 3 min., se recibió la suspensión resultante en un vaso de precipitados de 1000 ml, se dejó en reposo un minuto

ESTA
TEMA
NO DEBE
SALIR
DE LA
BIBLIOTECA

decantándose después la suspensión en otro vaso y se repartió en porciones iguales de 200 ml en cada una de las probetas graduadas de 250 ml.

2.- Se agregaron las dosis a probar de los diferentes inhibidores y se mezclaron invirtiendo las probetas varias veces.

3.- Se preparó también un testigo y se invirtió al mismo tiempo que las otras.

4.- Se tomó el tiempo inicial y se midió la turbidez inicial de todas las muestras en el espectrofotómetro a una longitud de onda de 450 nm.

5.- Se dejaron reposar las muestras durante 2 horas, al cabo de ese tiempo se tomaron los ml sobrenadantes de las muestras tratándo de no agitar la solución y se midió la turbidez final.

Observaciones:

Inicialmente las suspensiones tienen igual turbidez, a medida que transcurre el tiempo es muy notable que la suspensión testigo tiene menor turbidez, pues se puede ver a través de la misma.

El efecto dispersante de los productos mantiene las partículas finas en suspensión, permaneciendo así durante largos periodos.

La turbidez final se puede medir a diferentes tiempos, si algunos productos tienen propiedades similares en cierto tiempo se deberán estudiar en periodos de tiempo más largos.

CAPITULO V

CAPITULO V

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Utilizando las pruebas de precipitación y de dispersión antes mencionadas se evaluarán los siguientes productos:

- "A"- Tripolifosfato de Sodio "Tri".
 "B"- Hexametafosfato de Sodio "Hexa".
 "C"- Acido aminotrimetil fosfónico "Amino".
 "D"- Acido hidroxietiliden difosfónico "Ahidro".
 "E"- Acido poliacrílico neutralizado "Apoli".

Las propiedades de estos productos son las siguientes:

PRODUCTO	APARIENCIA A 25 °C	pH AL 1 %	SOLUBILIDAD
A	polvo blanco	8.85	100 % en agua
B	polvo blanco	6.40	"
C	liquido claro	1.80	"
D	liquido claro	1.13	"
E	liquido claro	5.05	"

Tipos de productos estudiados:

Fosfato orgánico. - C y D

Fosfato inorgánico. - A y B

Polimero de bajo peso molecular. - E

V.1 PRUEBAS DE PRECIPITACION

Con la técnica descrita en el capítulo anterior, se prepararon las soluciones salinas necesarias para evaluar el comportamiento de los inhibidores de incrustación en estudio.

Las pruebas se corrieron 5 veces y los valores reportados son el promedio de los encontrados.

Se dosificaron en las pruebas desde 5 ppm de producto hasta 300 ppm.

Al observar las muestras después de permanecer 72 horas a 71°C se aprecian diferencias en la apariencia del precipitado formado en función del inhibidor.

A nivel cuantitativo se evaluaron las durezas en solución de todas las celdas de prueba, a medida que el inhibidor es más efectivo la dureza final es más cercana a la inicial. Se pueden arrastrar cristales de las sales al determinar la dureza en solución por lo que es importante realizar varias veces el mismo análisis.

A continuación se tiene la tabla 3 con las características cualitativas de los cristales formados en la precipitación del sulfato de calcio y del carbonato de calcio.

En las tablas y gráficas siguientes se dan los valores promedio de dureza obtenidos en todas las pruebas de precipitación, así como las eficiencias correspondientes.

TABLA 3. CARACTERÍSTICAS CUALITATIVAS DE LOS CRISTALES

INHIBIDOR	SULFATO DE CALCIO	CARBONATO DE CALCIO
	precipitado blanco	crystal puntiagudo
	rate esponjoso, adherente	blanco rate, coherente
:	precipitado blanco	crystal puntiagudo
	rate esponjoso,	blanco rate,
	coherente	adherente
:	precipitado blanco	precipitado blanco
	brillante tamaño	brillante tamaño
	regular no adherente	blanco no adherente
:	precipitado blanco	precipitado blanco
	brillante tamaño	brillante tamaño
	blanco no adherente	blanco no adherente
:	precipitado blanco	precipitado blanco
	brillante tamaño	brillante tamaño
	blanco no adherente	blanco no adherente
:	precipitado blanco	precipitado blanco
	brillante tamaño	brillante tamaño
	blanco no adherente	blanco no adherente
INHIBIDOR	precipitado blanco	precipitado blanco
	brillante puntiagudo	brillante puntiagudo y
	tamaño grande adherente a la pared de la célula de prueba	puntiagudo adherente a la pared de la célula de prueba

Tabla 1.- Pruebas de precipitación para CaSO₄
 Determinación de dureza de calcio en ppm.

PPM	PRODUCTO				
	A	B	C	D	E
5	3310	3280	3420	3700	3790
10	3390	3335	3428	3720	3789
15	3420	3400	3472	3800	3838
20	3505	3415	3520	3810	3815
25	3510	3500	3580	3900	3855
30	3523	3518	3780	3900	4000
40	3635	3580	3900	4000	4180
50	3640	3590	4000	4050	4180
60	3640	3600	4050	4050	4100
70	3640	3570	4050	4050	4070
100	3610	3560	4050	4050	4060

Blanco antes de la precipitación 4214

Blanco después de la precipitación 3146

Tabla 2.- Pruebas de precipitación para
carbonato de calcio, (metodo IMP).

Determinación de dureza de calcio en ppm.

PPM	PRODUCTO				
	A	B	C	D	E
20	790	800	1400	1450	1500
30	850	890	1410	1470	1500
50	930	945	1500	1550	1590
100	1100	1000	1570	1600	1600
200	1150	1000	1400	1500	1500
300	1100	1000	1300	1350	1400

Blanco antes de la precipitación 1600

Blanco despues de la precipitación 500

Tabla 3.- Pruebas de precipitación por
carbonato de calcio (metodo NACE).
Determinación de dureza de calcio en ppm.

PPM	PRODUCTO				
	A	B	C	D	E
5	1510	1500	1500	1620	1620
10	1600	1740	1800	1900	1850
15	1700	1800	1900	2200	2100
20	1800	1950	2300	2500	2400
30	2100	2140	2500	2650	2600
50	2300	2400	2600	2800	2700
70	2500	2540	2700	2900	2800
100	2620	2600	2800	3000	2970
150	2600	2600	2800	3050	3000
200	2500	2600	2700	3050	3000
300	2500	2590	2740	3050	3000

Bianco antes de la precipitación 3250

Bianco despues de la precipitación 1400

Tabla 4.- COMPORTAMIENTO DE LA INFLACION
EN LA FRECUENCIA DE CASOS EN M.

Caso	Frecuencia				
	1	2	3	4	5
1	11.17	11.17	11.17	11.17	11.17
2	11.17	11.17	11.17	11.17	11.17
3	11.17	11.17	11.17	11.17	11.17
4	11.17	11.17	11.17	11.17	11.17
5	11.17	11.17	11.17	11.17	11.17
6	11.17	11.17	11.17	11.17	11.17
7	11.17	11.17	11.17	11.17	11.17
8	11.17	11.17	11.17	11.17	11.17
9	11.17	11.17	11.17	11.17	11.17
10	11.17	11.17	11.17	11.17	11.17
11	11.17	11.17	11.17	11.17	11.17
12	11.17	11.17	11.17	11.17	11.17
13	11.17	11.17	11.17	11.17	11.17
14	11.17	11.17	11.17	11.17	11.17
15	11.17	11.17	11.17	11.17	11.17
16	11.17	11.17	11.17	11.17	11.17
17	11.17	11.17	11.17	11.17	11.17
18	11.17	11.17	11.17	11.17	11.17
19	11.17	11.17	11.17	11.17	11.17
20	11.17	11.17	11.17	11.17	11.17

Tabla 5.- COMPORTAMIENTO DE LA INHISICION
EN LA PRECIPITACION DE CAJON EN % .

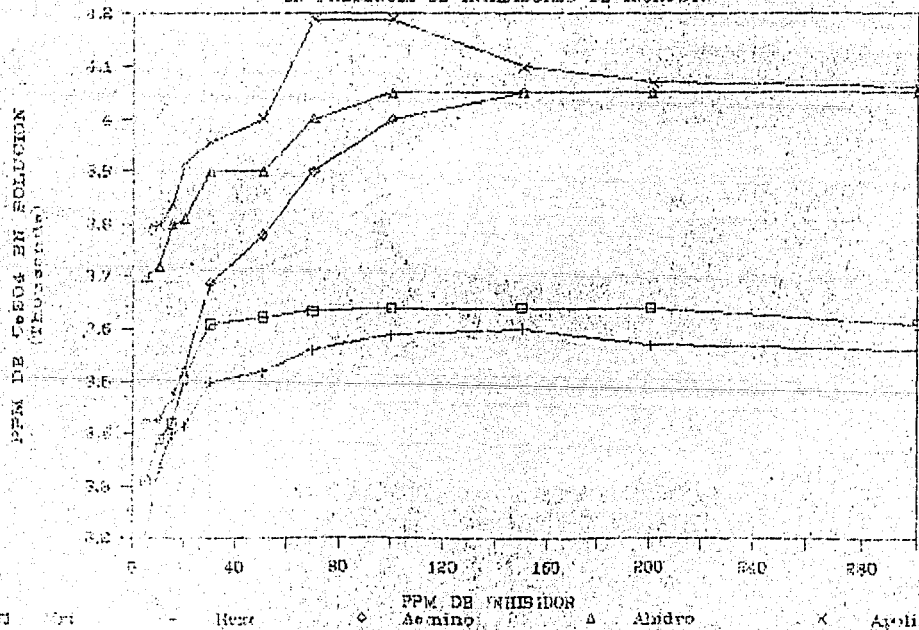
P.P.M.	PRODUCTO				
	A	B	C	D	E
5	5.94	5.4	10.81	11.29	11.89
10	10.81	12.37	21.62	27.02	29.02
15	16.21	21.62	27.02	42.24	37.83
20	21.62	29.72	48.64	59.45	64.36
30	27.02	40	59.45	67.86	64.86
50	48.64	64.05	64.86	75.67	70.27
70	59.45	61.62	70.27	81.08	75.67
100	64.86	64.86	75.67	86.48	84.86
150	64.86	64.86	75.67	89.13	86.48
200	59.45	64.86	70.27	89.13	86.48
300	59.45	64.32	72.10	89.13	86.48

Tabla 5.- Comportamiento de la inhibición en la precipitación de CaCO₃ (método IMP-1)

pH	PRODUCTO				
	A	B	C	D	E
10	26.06	37.27	61.61	86.36	90.9
10	21.81	35.45	62.73	88.18	90.9
10	19.09	33.45	60.19	85.45	88.09
10	34.34	45.45	67.27	100	100
10	55.55	65.45	81.61	90.9	90.9
10	51.61	63.45	73.73	87.27	81.61

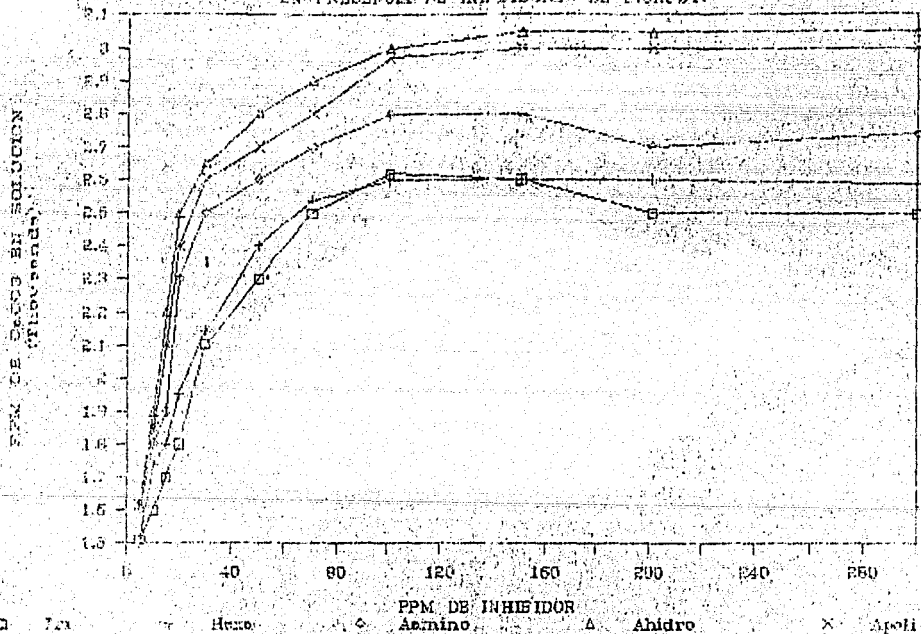
GRAF 1 PRECIPITACION DE $CaSO_4$

EN PRESENCIA DE INHIBIDORES DE INCORUST.



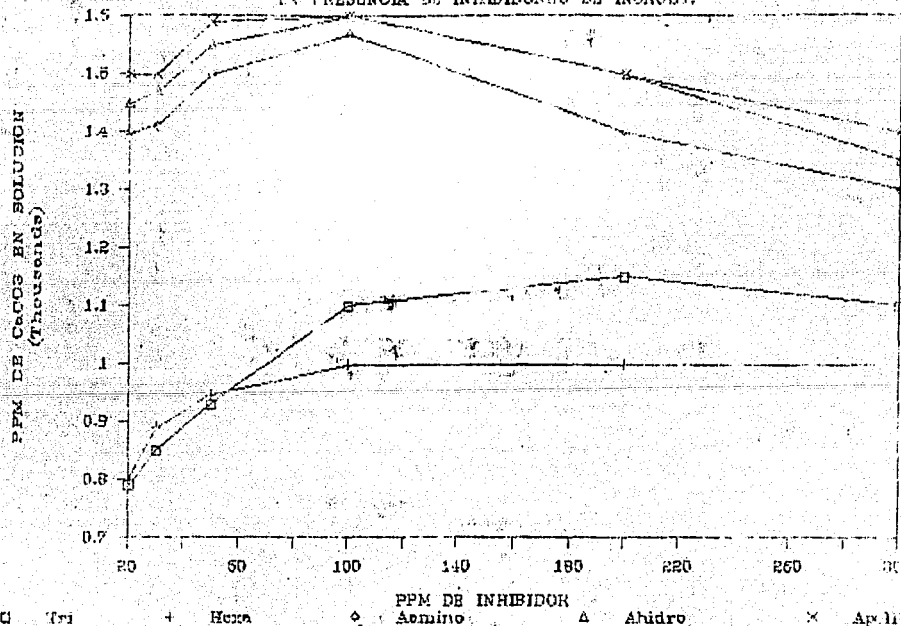
GRAF 2 PRECIPITACION DE CaCO3

EN PRESENCIA DE INHIBIDORES DE INCORUST.



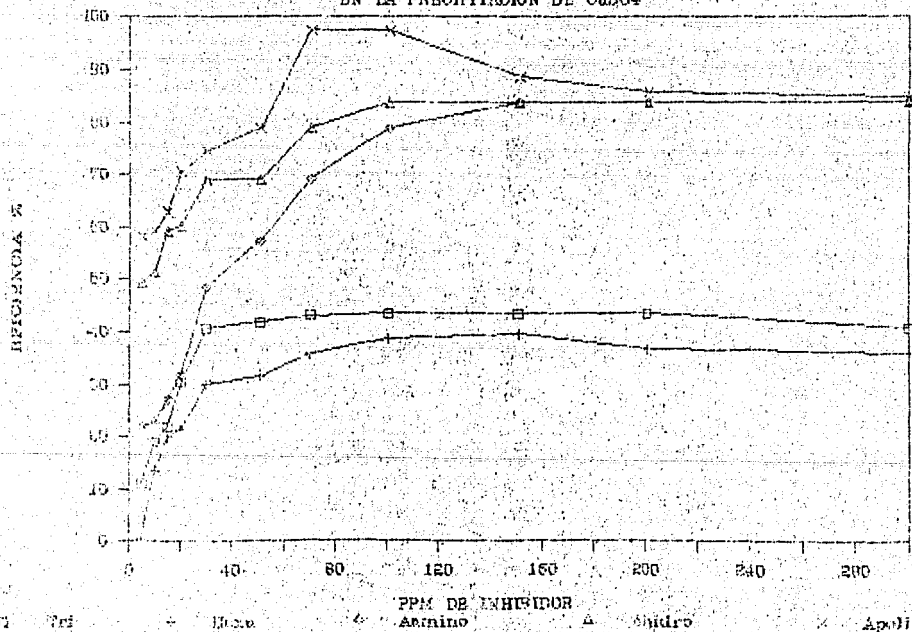
GRAF 3 PRECIPITACION DE CaCO₃

EN PRESENCIA DE INHIBIDORES DE INCRUST.

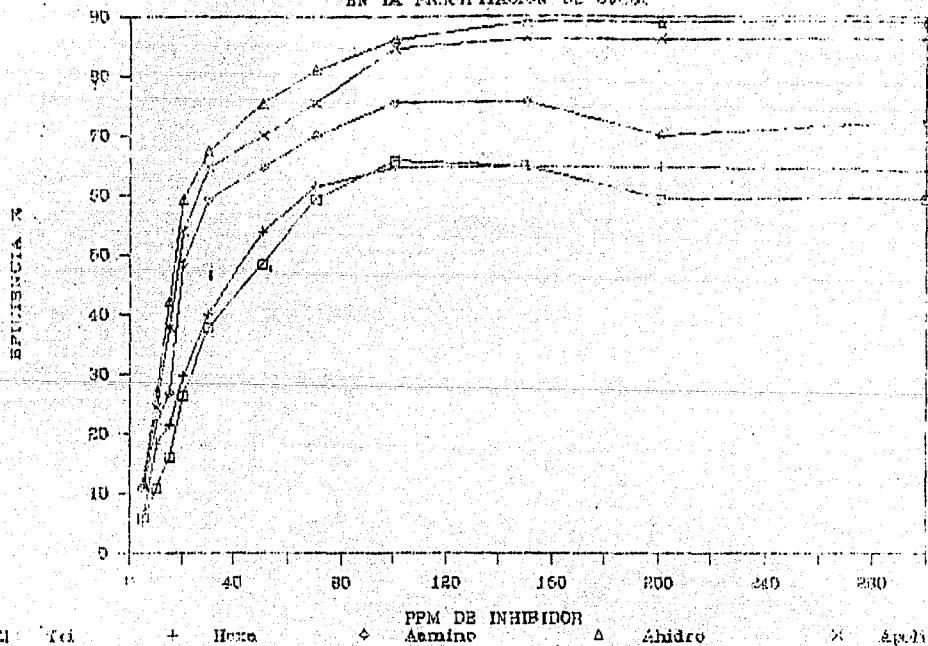


GRAF 4 EFICIENCIA DE INHIBICION

EN LA PRECIPITACION DE CaSO_4

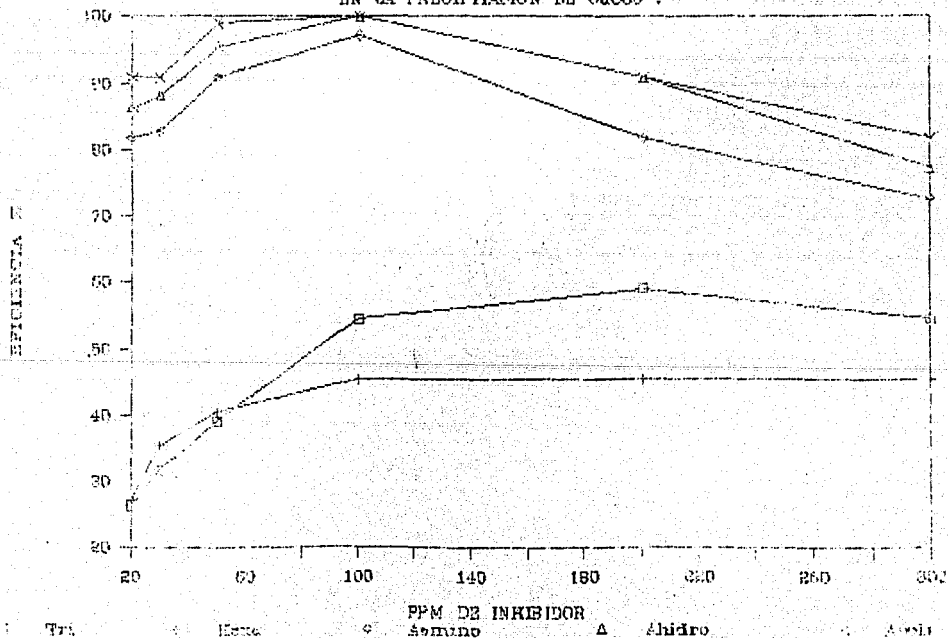


GRAF 5 EFICIENCIA DE INHIBICION
EN LA PRECIPITACION DE CACAO



GRAF 6 EFICIENCIA DE INHIBICION

EN LA PRECIPITACION DE CaCO_3 .



V.2 PRUEBAS DE DISPERSION

Las pruebas fueron realizadas como se explicó en la técnica correspondiente en el capítulo anterior.

Los valores de transmitancia reportados se obtuvieron en un Espectrofotómetro Coleman Junior II modelo 6/20 y a una longitud de onda de 450 nm.

Para poder lograr la estabilidad del medio dispersante fué necesario utilizar una licuadora a 10000rpm, ya que un agitador magnético no proporciona la dispersión del medio en forma adecuada.

El tiempo que estuvo la solución de caolín en contacto con los inhibidores fué de 2 horas.

A continuación se presenta la tabla No 7 con los valores de transmitancia encontrada en las diversas dosificaciones de productos evaluados y en la tabla No. 8 se presenta la eficiencia equivalente a los valores de transmitancia de la tabla No. 7 .

En la gráfica No. 7 se pueden observar el comportamiento de los valores presentados en la tabla No. 7 y en la gráfica No. 8 los de la tabla No. 8

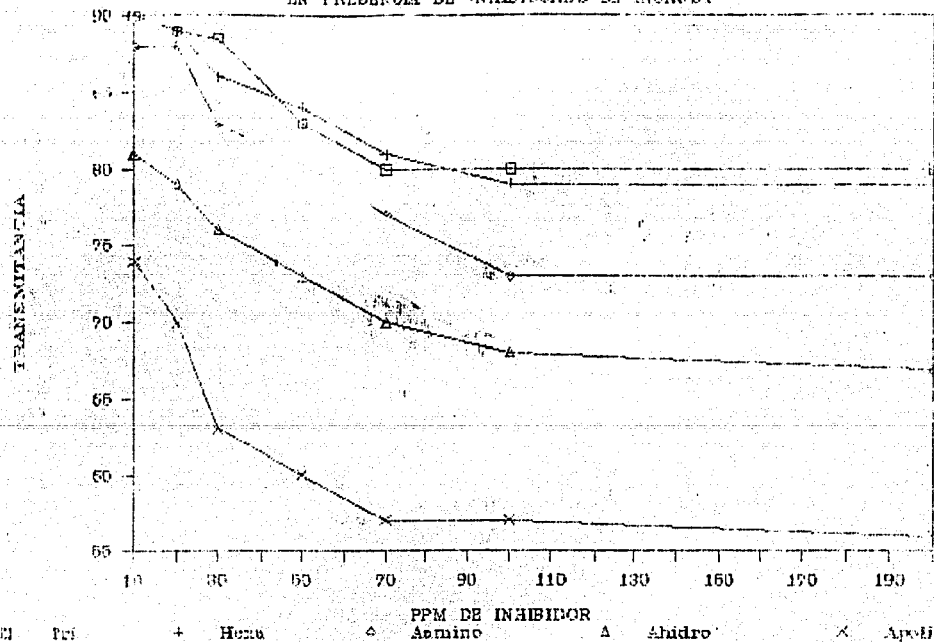
Tabla 7.- Transmisiones asociadas en un medio disperso
 en presencia de interferencias de 100 Hz.

Frec.	Productos				
	4	5	6	7	8
10	90	81	66	51	36
20	84	67	53	39	25
30	78.5	61	47	34	21
40	73	56	43	31	18
50	68	51	39	28	17
60	63	46	35	26	16
70	58	41	31	23	15

Tabla 5.- Efecto dispersante de presencia
de particiones de inmovilización en A.

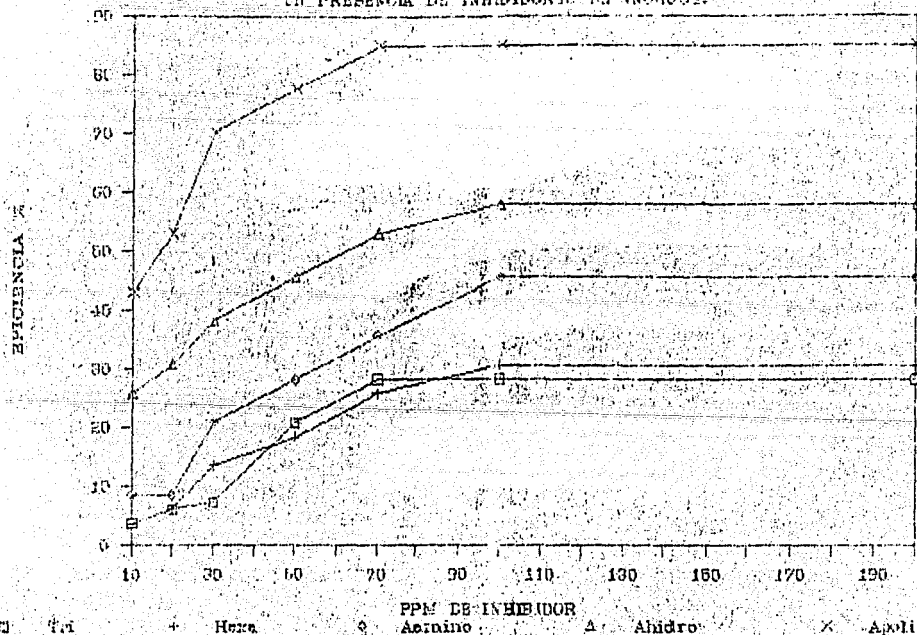
PRM	PRODUCTO				
	A	B	C	D	E
10	0.7	0.7	0.64	0.40	0.2
20	8.17	8.17	8.17	10.88	57.00
30	7.4	10.88	20.78	18.00	70.00
40	20.80	18.80	28.00	18.00	17.00
50	28.00	28.00	28.00	57.00	18.00
60	28.00	20.88	48.00	58.00	58.00
70	28.00	21.80	18.00	58.00	58.00

GRAF 7 COMPORTAM. DE UN MEDIO DISPERSO
EN PRESENCIA DE INHIBIDORES DE AMONIO



GRAF 8 CURVAS % DE EFECTO DISPERSANTE

EN PRESENCIA DE INHIBIDORES DE INCORUSTE.



V.3 PRUEBAS ESTADISTICAS.

En base a los diferentes resultados obtenidos, los cuales se representan en su respectiva gráfica, se puede observar cual inhibidor será mejor que otro para el tipo de agua analizada. Sin embargo es recomendable utilizar una prueba estadística, para poder fundamentar dicha afirmación,^{31, 32}.

En el presente trabajo se aplicó la prueba estadística a tres determinaciones experimentales lo cual permitió verificar, bajo cierto nivel de significancia, lo que en principio se puede deducir de las gráficas.

La prueba de hipótesis para comparación de medias se usó en los siguientes casos :

- a) Prueba de precipitación para CaSO_4 .
- b) Prueba de precipitación para CaCO_3 .
- c) Prueba de transmitancia en un medio disperso.

a) PRUEBAS DE PRECIPITACION PARA $CaSO_4$.

-Comparación de Tripolifosfato de Sodio "A" y Hexa-
metafosfato de Sodio "B".

Hipótesis H_0 .- $\mu_A = \mu_B$

El comportamiento del compuesto "A" es igual al compor-
tamiento del compuesto "B".

Alternativa A_0 .- $\mu_A \neq \mu_B$

El comportamiento de los dos compuestos es diferente.

Nivel de significancia .- $\alpha = 0.05$

Criterio .- Rechace H_0 si ;

$$t = \frac{\bar{X}_A - \bar{X}_B}{\sqrt{\frac{\sum (X_A - \bar{X}_A)^2 + \sum (X_B - \bar{X}_B)^2}{n_A + n_B - 2} \left[\frac{1}{n_A} + \frac{1}{n_B} \right]}}$$

cáe fuera del intervalo $(-t_{\alpha}, +t_{\alpha})$
aceptese en caso contrario.

De la tabla 1 obtenemos :

$$n_A = n_B = 11$$

$$\bar{X}_A = 3547.5$$

$$\bar{X}_B = 3477.1$$

$$\sum (X_A - \bar{X}_A)^2 = 146112.7$$

$$\sum (X_B - \bar{X}_B)^2 = 159200.9$$

Por lo tanto :

$$t = 1.336$$

De la tabla de distribución t Student t_{α} , obtenemos el valor de $-t_{\alpha}$ y t_{α} con el número de grados de libertad = 20 y $\alpha = 0.05$:

$$\pm t_{\alpha} = 2.086$$

t cae dentro del intervalo, por lo tanto se acepta la hipótesis.

Observando la gráfica 1 se aprecia que el comportamiento de los compuestos A y B es bastante similar, de hecho forman casi 2 líneas paralelas cuya diferencia es pequeña, razón por la cual bajo el nivel de significancia de 0.05, el comportamiento de los dos compuestos es similar.

-Comparación del Acido Aminotrimetil fosfónico "C" y el Acido Poliacrílico "E".

Hipótesis H_0 .- $\mu_C = \mu_E$

El comportamiento del compuesto "C" es igual al comportamiento del compuesto "E".

Alternativa H_0 .- $\mu_C \neq \mu_E$

El comportamiento de los 2 compuestos es diferente.

Nivel de significancia .- $\alpha = 0.05$

Criterio .- Rechace H_0 si el valor de t de la fórmula anterior, cae fuera del intervalo $(-t_{\alpha}, +t_{\alpha})$, acepto se en caso contrario.

De la tabla 1 obtenemos :

$$n_C = n_E = 11$$

$$\bar{X}_C = 3760$$

$$\bar{X}_E = 3991.5$$

$$\sum (X_C - \bar{X}_C)^2 = 701163$$

$$\sum (X_E - \bar{X}_E)^2 = 209903.7$$

Por lo tanto :

$$t = -2.54$$

De la tabla de distribución t Student, con 20 grados de libertad $y \alpha = 0.05$: $\pm t_{\alpha} = 2.086$

t se encuentra fuera del intervalo, por lo tanto se rechaza la hipótesis.

Observando la gráfica l podemos apreciar que efectivamente el comportamiento de los compuestos "C" y "E" es bastante diferente.

b) PRUEBAS DE PRECIPITACION PARA CaCO_3

- Comparación de Tripolifosfato de Sodio "A" y del Acido Hidroxietiliden Difosfónico "D".

Hipótesis H_0 .- $\mu_A = \mu_D$

El comportamiento del compuesto "A" es igual al comportamiento del compuesto "D".

Alternativa A_0 .- $\mu_A \neq \mu_D$

El comportamiento de los dos compuestos es diferente.

Nivel de significancia .- $\alpha = 0.05$

Criterio .- Rechace H_0 , si el valor de t se encuentra fuera del intervalo $(-t\alpha, +t\alpha)$, aceptese en caso contrario.

De la tabla 2 obtenemos ;

$$n_A = n_D = 11$$

$$\bar{X}_A = 2157.2$$

$$\bar{X}_D = 2610.9$$

$$\sum (X_A - \bar{X}_A)^2 = 1852418.2$$

$$\sum (X_D - \bar{X}_D)^2 = 2519090.9$$

Por lo tanto ;

$$t = -2.275$$

De la tabla de distribución t Student ;

$$\pm t_{\alpha} = 2.086$$

Por lo tanto se rechaza la hipótesis.

En la gráfica 2 podemos ver la diferencia que existe en el comportamiento de estos dos componentes.

- Comparación de Hexametáfosfato de Sodio "B" y el Acido Poliacrílico "E".

Hipótesis H_0 .- $\mu_1 = \mu_2$

El comportamiento del compuesto B es igual al comportamiento del compuesto E .

Alternativa A_0 .- $\mu_0 \neq \mu_E$

El comportamiento de los dos compuestos es diferente

Nivel de significancia .- $\alpha = 0.05$

Criterio .- Rechace H_0 , si el valor de t se encuentra fuera del intervalo $(-t_{\alpha}, +t_{\alpha})$, aceptese en caso contrario.

De la tabla 2 obtenemos :

$$n_B = n_E = 11$$

$$\bar{X}_B = 2223.6$$

$$\bar{X}_E = 2549.1$$

$$\sum (X_B - \bar{X}_B)^2 = 1709254.6$$

$$\sum (X_E - \bar{X}_E)^2 = 2451291$$

Por lo tanto ;

$$t = -1.67$$

Con 20 grados de libertad y $\alpha = 0.05$ de la tabla t Student obtenemos ± 2.086

t se encuentra dentro del rango, por lo tanto se acepta la hipótesis . Sin embargo si consideramos α mayor a 0.1 , - la hipótesis se rechaza. Esto es debido a que cerca del - origen las dos curvas están bastante juntas y tienden a - separarse conforme se desarrolla la curva de la figura 2.

C) PRUEBA DE TRANSMITANCIA EN UN MEDIO DISPERSO.

- Comparación de Tripolifosfato de Sodio "A" con el Acido Poliacrílico "E" y el Acido Hidroxietiliden Difosfónico "D".

Hipótesis H_0 .- $\mu_A = \mu_D$
 $\mu_A = \mu_E$

El comportamiento del compuesto "A" es igual al comportamiento del compuesto "D" y "E".

Alternativa A_0 .- $\mu_A \neq \mu_D$
 $\mu_A \neq \mu_E$

El comportamiento de los compuestos es diferente.

Nivel de significancia .- $\alpha = 0.05$

Criterio .- Rechace H_0 si t se encuentra fuera del intervalo $(-t\alpha, +t\alpha)$, aceptese en caso contrario.

De la tabla No 7 obtenemos :

$$n_A = n_D = n_E = 7$$

$$\bar{X}_A = 84.35$$

$$\bar{X}_D = 73.4$$

$$\bar{X}_E = 62.4$$

$$\sum (X_A - \bar{X}_A)^2 = 129.3$$

$$\sum (X_D - \bar{X}_D)^2 = 177.7$$

$$\sum (X_E - \bar{X}_E)^2 = 297.7$$

$$t_{A,D} = 4.05$$

$$t_{A,E} = 6.88$$

De la tabla de distribución t Student, con 12 grados de libertad y $\alpha = 0.05$ obtenemos :

$$\pm t_{\alpha} = \pm 2.179$$

Por lo tanto se rechaza la hipótesis.

En la gráfica No 7 podemos ver que efectivamente el comportamiento es muy diferente.

CAPITULO VI

CAPITULO VI

VI.1 CONCLUSIONES

Son importantes los agentes de control de incrustación ya que ayudan a tener una caldera limpia del lado del agua y como consecuencia la eficiencia de transmisión de calor - se mejora y las pérdidas de energía disminuyen.

El tratamiento interno de las calderas se ha fundamentado principalmente con el uso de fosfatos orgánicos e inorgánicos, agentes quelantes como el EDTA y polímeros de bajo peso molecular. En algunas ocasiones se utilizan formulaciones con mezclas de estos productos.

Hemos enfocado nuestro estudio en las sales de sulfato de calcio y carbonato de calcio ya que son las que en mayor porcentaje se encuentran en el agua para caldera y por lo tanto las que dan mayor problema.

Se presentó el funcionamiento de estos productos tanto en forma teórica como a nivel laboratorio.

A nivel cualitativo se puede apreciar el funcionamiento de los productos estudiados ya que se observa el cambio de estructura cristalina de las sales formadas y la poca adherencia de las mismas a las paredes de las celdas de prueba, así como la cantidad de las sales precipitadas.

Se encontró que la dosificación más apropiada es de 70 a 100 ppm de producto, a bajas dosificaciones la inhibición es pequeña, pero si se utilizan sobredosis el efecto inhibi

dor puede disminuir ó mantenerse constante, aumentando el costo del tratamiento.

En las pruebas de dispersión se encontró que es mejor utilizar el poliacrilato de sodio.

En las pruebas de precipitación los fosfatos orgánicos y el poliacrilato de sodio inhibieron las incrustaciones en forma similar.

Los fosfatos inorgánicos se desactivan más fácilmente con la temperatura que los orgánicos y el poliacrilato.

Las pruebas estadísticas y los valores experimentales encontrados nos indican que el poliacrilato de sodio y los fosfatos orgánicos son mejores inhibidores, bajo las condiciones experimentales estudiadas.

Los métodos de precipitación y dispersión forman un par de pruebas para comparar inhibidores de incrustación de una manera fácil, rápida y económica, sobre todo si se toma en cuenta que los costos entre ellos es bastante diferente y que cuando se compra un inhibidor, será casi seguro que sea una mezcla de inhibidores.

VI.2 LISTA DE TABLAS, FIGURAS Y GRAFICAS.

	Página
Tabla A Impurezas comunes en el agua y efectos posibles cuando se emplea para alimentación de calderas.....	6
Tabla B Tratamiento correctivo y tipo de producto químico necesario.....	17
Tabla C Solubilidad de compuestos químicos.....	20
Tabla D Componentes encontrados en los depósitos de calderas.....	25
Tabla E Solubilidad del CaCO_3 como función de la presión de CO_2 y la temperatura.....	29
Tabla F Factores para convertir los resultados de un análisis de agua a fuerza iónica.....	39
Tabla G Características cualitativas de los cristales precipitados.....	83
Tabla 1 Pruebas de precipitación para CaSO_4 determinación de dureza de calcio (ppm).....	84
Tabla 2 Pruebas de precipitación para CaCO_3 determinación de dureza de calcio (ppm), método I.M. ⁵	85
Tabla 3 Pruebas de precipitación para CaCO_3 determinación de dureza de calcio (ppm) método N.A.C.E.....	86
Tabla 4 Comportamiento de la inhibición en la precipitación de CaSO_4 en %.....	87

	Página
Tabla 5 Comportamiento de la inhibición en la precipitación de CaCO_3 en %, método N.A.C.E.....	88
Tabla 6 Comportamiento de la inhibición en la precipitación de CaCO_3 en %, método I.M.P.....	89
Tabla 7 Transmitancias obtenidas de soluciones en presencia de inhibidores de incrustación.....	97
Tabla 3 Efecto dispersante en soluciones en presencia de inhibidores de incrustación -- en %.....	98
Figura 1 Efecto de la temperatura sobre la solubilidad del CaCO_3 .	28
Figura 2 Solubilidad del CaCO_3 en solución a varias concentraciones de NaCl a 25°C	31
Figura 3 Solubilidad del CaSO_4 en solución a varias concentraciones de NaCl a 25°C .	33
Figura 4 Efecto de la temperatura y presión sobre la solubilidad de la anhidrita en agua.....	34
Figura 5 Valores de "K" (constante empírica para compensar las diferentes fuerzas iónicas y temperatura) a diferentes fuerzas iónicas.....	41
Figura 6 Gráfica para convertir ppm de calcio y alcalinidad en pCa y PAlc.....	42
Figura 7 Solubilidad del CaSO_4 en agua destilada a varias temperaturas St.	45
Figura 8 Factor ión común ó solubilidad de CaSO_4 -	

	Página
en presencia de un exceso de iones Ca^{++} ó $\text{SO}_4^{=}$	46
Figura 9 Factor ión sodio ó solubilidad de CaSO_4 en presencia de un exceso de iones sodio.....	47
Figura 10 Factor ión magnesio ó solubilidad del CaSO_4 en presencia de un exceso de iones magnesio....	48
Figura 11 Diagrama solubilidad-formación de depósitos de CaSO_4 al mezclar aguas a diferente concentración de sales.	49
Figura 12 Diagrama solubilidad-formación de depósitos de CaSO_4 al concentrar la solución.....	50
Figura 13 Diagrama solubilidad-formación de depósitos de CaSO_4 al cambiar la temperatura.....	51
Gráfica 1 Precipitación de CaSO_4 en presencia de -- inhibidores de incrustación, determinación de dureza de calcio (ppm).....	90
Gráfica 2 Precipitación de CaCO_3 en presencia de -- inhibidores de incrustación, determinación de dureza de calcio (ppm) método I.M.P.....	91
Gráfica 3 Precipitación de CaCO_3 en presencia de -- inhibidores de incrustación, determinación de dureza de calcio (ppm) método N.A.C.E.....	92
Gráfica 4 Eficiencia de inhibición en la precipitación de CaSO_4	93

	Página
Gráfica 5 Eficiencia de inhibición en la precipitación de CaCO_3 método N.A.C.E.	94
Gráfica 6 Eficiencia de inhibición en la precipitación de CaCO_3 método I.M.P.	95
Gráfica 7 Comportamiento de un medio disperso en pre- sencia de inhibidores de incrustación en - valores de transmitancia.	99
Gráfica 8 Curvas de % de efecto dispersante en presen- cia de inhibidores de incrustación.	100

VI.3 BIBLIOGRAFIA.

- 1 Tratamiento de Aguas de Caldera.
Revista; Federación Mex. de Quím. y Tec. del Cuero.
No. 17, p 2-11, May-Jun 1983.
- 2 Manual of Industrial Water Treatment.
Nalco Chemical Co.
1970.
- 3 Powell T. S.
Acondicionamiento de Aguas para la Industria.
Ed. Limusa-Wiley S.A. México 1986.
- 4 Amberlite Ion Exchange Resins Laboratory Guide
Rohm and Haas Co.
Philadelphia Sept. 1979.
- 5 Kunin Robert
Applications of Ion Exchange V. Water Softening.
Rohm and Haas Co.
Philadelphia N. 96 Nov. 1966.
- 6 Applications, Procedure, Recommendations and Viewpoints.
Nalco Chemical Co.
Technifax Industrial Division
TF 11 Nov. 1, 1961.

- 7 Byhasbin S.G.
Evaluation of Mineral Scales Formation and their Inhibition.
Calgon Corporation.
Pittsburgh Pennsylvania 1984.

- 8 Muñoz H.A. y Islas S.C.
Evaluación Experimental de Inhibidores de Incrustación.
Revista del Instituto Mexicano del Petróleo
Enero 1977.

- 9 Engle J.P.
Cleaning Boiler Tubes Chemically
Chemical Engineering
October 18 1971.

- 10 Ferguson J.Robert
A Kinetic Model for Calcium Carbonate Deposition.
National Association of Corrosion Engineers.
Nov. 1984

- 11 Hausler H.R.
Predicting and Controlling
The Oil and Gas Journal
Sept. 18, 1978.

- 12 Fulford R.S.
Effects of Brine Concentration and Pressure Drop in

Gypsum Scaling in Oil Wells.

Paper 1330, 42 nd Annual Fall Meeting of the Society
of Petroleum Engineers of AIME, Houston Texas.

Oct. 1-4, 1967.

- 13 Practices for Identification of Crystal Line Compounds
in Water Formed Deposits by X-Ray Diffraction.
1983 Annual Book of ASTM Standars Vol. 11.02
- 14 Practices for Examination of Water Formed Deposits by
Chemical Microscopy.
1983 Annual Book of ASTM Standars Vol. 11.02
- 15 Langelier W.F.
The Analitical Control of Anti-Corrosion Water Treatment
Journal Am. Water Works Assoc.
Vol. 28, p 1500, 1936.
- 16 Stiff H.A. and Davis L.E.
A Method for Predicting the Tendency of Oil Fields Wa-
ters to Deposit Calcium Carbonate.
Trans. AIME
Vol. 195, p 213 1952.
- 17 Ryznar J.W.
A New Index for Determining Amount of Jalcium Carbonate
Scale Formed by Water.
J. Am. Water Works Assoc.
Vol. 36, p 476 1944.

- 18 Nancollas G.H. and Ready M.M.
The Kinetics of Crystallization of Scale Forming Minerals
Symposium of the Society of Petroleum Engineers of AIME
May 1973.
- 19 Ralston P.H.
Scale Control with Aminoethylene Phosphonates.
43rd Annual Fall Meeting of the Society of Petroleum of
AIME.
Sept. 29, Oct. 2, 1968.
- 20 For Scale Prevention and Corrosion Inhibition in Water
Treatment.
Monsanto Industrial Chemical Co.
Technical Bulletin "Dequest" 2010 IC SCS-313.
- 21 Earlougher R.C. and Love W.W.
Sequestering Agents for Prevention of Scale Deposition.
Journal Pet. Tech.
Vol IX, N.4,17, April 1957.
- 22 Polymeric Additives for Aqueous Systems Scale Inhibitors.
Rohm and Haas Co.
Technical Bulletin CS-513 August 1984.
- 23 New Trends in Boiler Scale Control.
Dearborn Chemical Division.
Power Engineering
Sept. 1974

- 24 Woerner I.E. and Boyer D.R.
Impact of Select Polymers on Calcium Phosphate Inhibition
Corrosion 84.
Paper Number 314 April 2-5 1984.
- 25 Cooling Water Corrosion Inhibition with Dequest Organo-
Phosphorus Compounds.
Monsanto Chemical Co.
Technical Bulletin IC SCS- 314.
- 26 A Comparison of the Performance of Polymeric Phosphona-
te and Phosphate Ester Type Scale Inhibitors.
Rohm and Haas Co.
Philadelphia, Nov.1983.
- 27 Vetter O.J.
An Evaluation of Scale Inhibitors.
Journal of Petroleum Tech.
Aug. 1972.
- 28 Pelost F.P. and Weise Ch. O. and Emeric A.E.
Sub-Stoichiometric Treatment Approaches to Boiler Water
Deposit Prevention.
Corrosion 84.
Paper Number 225 April 2-6 1984.
- 29 Laboratory Screening Test to Determine the Ability of
Scale Inhibitors to Prevent the Precipitation of Calcium
Sulfate and Calcium Carbonate from Solution.

National Association of Corrosion Engineers.
NACE Standar TM-03-74.

30 Procedimiento de Prueba Acción Dispersante.

Complex Química S.A.

Boletín Técnico 154 , 1982.

31 Kreyzig Erwin

Introducción a la Estadística Matemática.

Editorial Limusa S.A. México 1979.

32 Ostle Bernard

Estadística Aplicada.

Editorial Limusa S.A. México 1983.