

81 24



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"LIMPIEZA QUIMICA PREOPERACIONAL DE CALDERAS EN CENTRALES TERMOELECTRICAS CENTRAL DE CICLO COMBINADO "EL SAUZ", QUERETARO".

**FALLA DE ORIGEN**



EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
**INGENIERO QUIMICO**  
**P R E S E N T A :**  
**SERGIO PALAFOX PALAFOX**



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.

## INDICE

INTRODUCCION	1
CAPITULOS	
I	GENERALIDADES
I.1	Limpiezas Químicas 2
I.2	Generadores de Vapor y Equipo Asociado 3
I.3	Materiales del Ciclo 23
I.4	Fuente y Naturaleza de los Depósitos 28
II	METODOS ACTUALES PARA LIMPIEZA QUIMICA DE CALDERAS
II.1	Métodos, Tipos y Etapas 35
II.2	Factores Físicos del Proceso 39
II.3	Formulaciones, su Composición y Aplicaciones 45
II.4	Criterios para Selección de Solvente y Necesidad de una Limpieza Química 59
II.5	Procedimiento Típico 74
II.6	Limpieza Química Preoperacional de Calderas con Domo 84
II.7	Limpieza Química Operacional de Calderas con Domo 100
III	REQUERIMIENTOS MINIMOS PARA EFECTUAR UNA LIMPIEZA QUIMICA DE CALDERAS
III.1	Ingeniería Previa a la Limpieza del Sistema 107
III.2	Servicios 120
III.3	Personal y su Seguridad 125
III.4	Costo de una Limpieza 126

IV	PROCEDIMIENTO EMPLEADO EN LA CENTRAL DE CICLO COMBINADO "EL SAUZ"	
IV.1	Breve Descripción de la Central	129
IV.2	Requerimientos de Servicio	130
IV.3	Método de Limpieza	133
	CONCLUSIONES	145
	BIBLIOGRAFIA	148

## INTRODUCCION

El objetivo de este trabajo es el desarrollar una fuente de información que describa en forma general los criterios, métodos, materiales y sustancias empleadas en la limpieza química del equipo generador de vapor de una Central Termoeléctrica.

Este trabajo está dirigido principalmente al estudiante y al personal novato de una Central Termoeléctrica, en el que encontrarán métodos efectivos y seguros para llevar a cabo una limpieza química adecuada, además de conocer detalles tales como el criterio para determinar la necesidad de una limpieza, las responsabilidades del personal y del contratista, consideraciones sobre seguridad, entre otros. Todo esto dentro del marco de las Centrales Termoeléctricas, tomando una idea clara de la importancia que reviste esta operación, tan esencial para asegurar el buen funcionamiento y disponibilidad deseados de una central.

Este trabajo se complementa con la descripción de la limpieza química efectuada a las tres unidades de ciclo combinado de la C.T. "EL SAUZ", -en la cual tomé parte- donde se puede apreciar la aplicación de los conceptos vertidos en los primeros capítulos, ajustados a los recursos y realidad de esa central.

## CAPITULO I

### GENERALIDADES

#### I.1 Limpiezas Químicas.

La limpieza química de un generador de vapor (GV) debe ser realizada antes de poner en servicio una unidad nueva (preoperacional) o bien, periódicamente ya en operación (operacional).

En ambos casos el propósito es común: retirar todo tipo de materiales e impurezas ajenas al material que estará en contacto con el agua que circula a través del GV. Llevando a cabo esta operación se obtendrá una superficie limpia y uniforme en el metal, exenta de focos de corrosión y sustancias aislantes a la transferencia de calor, y se formará una película protectora que evitará la eventual corrosión y/o incrustación que provocan el agua y el vapor a las condiciones de operación de estas centrales.

De no removerse todo tipo de impurezas y depósitos de estas superficies, se tendrán problemas tales como restricciones de flujo, disminución de la transferencia de calor, sobrecalentamiento de los tubos expuestos a la fuente de calor, corrosión localizada.

Lo anterior tiene como consecuencia pérdidas económicas por concepto de reparaciones y sustitución de materiales, reducción del tiempo de vida útil del equipo y la disminución o interrupción de la generación de energía eléctrica.

Debido a las grandes dimensiones de estos equipos en la actualidad y a las características propias de las impurezas, el método más efectivo de limpieza es precisamente la limpieza química.

Esta no es una operación simple ni exenta de riesgos: una limpieza inadecuada puede dañar severamente el equipo al grado de dejarlo inservible. Por otra parte, los productos químicos empleados en sí ya encierran un riesgo para el personal. El peligro en el manejo de ácidos y poderosos oxidantes es real y bien conocido; de hecho la temperatura de las soluciones por sí sola ya es de consideración.

Toda la faceta de un proyecto químico de limpieza debe ser cuidadosamente planeada. Algunas de las consideraciones más importantes incluyen la selección adecuada del solvente, el aislamiento del equipo a limpiar, la determinación del final de cada etapa, planes de contingencia en caso de fugas o derrames, la completa remoción del solvente del equipo, la disposición de desechos y la seguridad del personal.

## **I.2 Generadores de Vapor y Equipo Relacionado.**

El término "generador de vapor" junto con el de "caldera de vapor", son de uso común para referirse al equipo productor de vapor. Ambos términos se usan indiferentemente en este trabajo. Existen tres clases principales de ciclos de generación de vapor, que serán discutidos con el fin de conocer de manera general cual o cuales equipos son lavados químicamente. Estos tres ciclos genéricos son:

- a) Circulación natural.
- b) Circulación controlada.
- c) Ciclos de un solo paso (once-through).

Esta nomenclatura se relaciona directamente con las características de diseño de la caldera de vapor asociada. Una unidad típica de generación de vapor (GV) está compuesta de equipo principal y auxiliar, comunes a todos los tipos de ciclos. Estos componentes, comunes en la mayoría de los sistemas de vapor condensado-agua de alimentación, incluyen condensadores, bombas, intercambiadores de calor, deaeradores, calderas (con economizadores integrados, sobrecalentadores y recalentadores) y turbinas. Estos son los elementos esenciales de una planta moderna actual. Pueden incluirse aparatos adicionales dependiendo de los requerimientos de la unidad generador de vapor-turbina de vapor. El sistema de pre-caldera (sistemas de condensado y de agua de alimentación) puede contener aleaciones diversas a base de acero y de cobre. El conocimiento de la unidad y de su equipo auxiliar, incluyendo su arreglo y sus materiales de construcción, es esencial para planear y ejecutar una operación de limpieza química.

- a) Sistema de Circulación Natural.

La circulación en estos GV depende enteramente del diferencial de la densidad del fluido dentro de la caldera. La mezcla del agua y vapor saturado de la caldera con el agua de alimentación en los tubos bajantes (downcomers) es más pesada que la mezcla agua-vapor en los tubos de la pared del hogar. El patrón de flujo resultante se ilustra en el diagrama 1-1A: la circulación es "natural", esto es, no se contemplan medios artificiales como el empleo de bombas (Fig. 1-1B) debido a que es un "bombeo térmico", a tales sistemas se les conoce también como sistemas de circulación térmica.



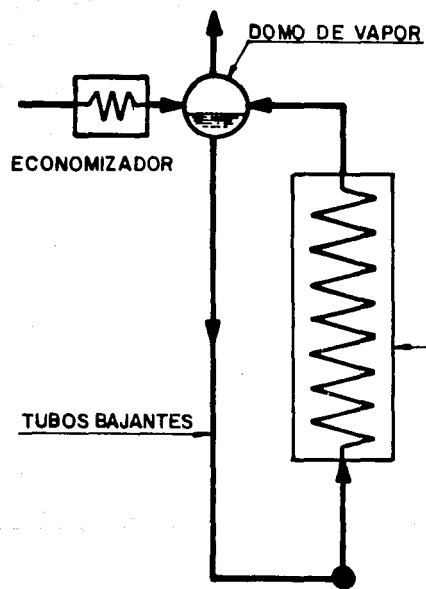


FIGURA. 1.1 A

CALDERA DE CIRCULACION NATURAL

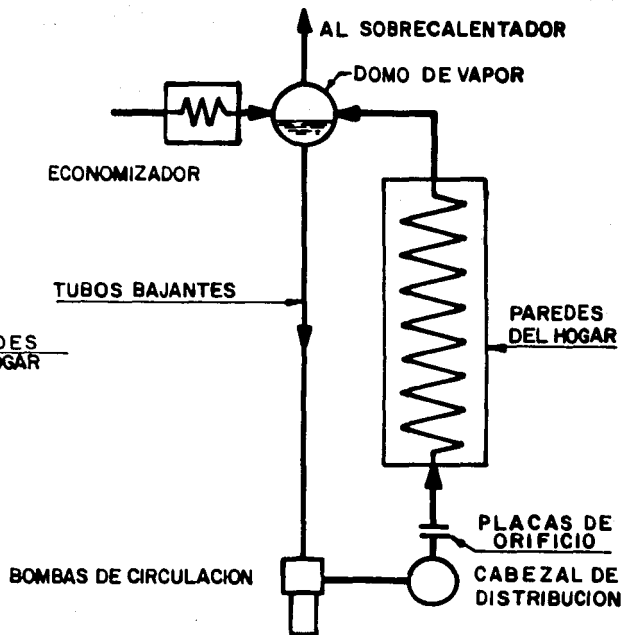


FIGURA. 1.1 B

CALDERA DE CIRCULACION CONTROLADA

El ciclo de circulación natural -o térmica- sirvió como base para el desarrollo de otros ciclos. La Fig. 1-2 ilustra el ciclo típico de un generador de vapor con domo (tambor) de circulación natural. El condensado se bombea desde el "pozo caliente" del condensador a través de una serie de intercambiadores de calor auxiliares, siguiendo por varias etapas de calentamiento (de esta que es ya agua de alimentación) hasta llegar al deaerador. Del deaerador se descarga por gravedad hasta la succión de las "bombas de agua de alimentación", estas bombean el agua a través de calentadores de alta presión, y después de pasar por el "economizador" llega al domo de vapor de la caldera.

Ya en el domo, el agua de alimentación se mezcla con el agua de la caldera y fluye desde el domo de vapor hacia los cabezales inferiores; de ahí, el agua sube a través de los tubos de las paredes de agua convirtiéndose en vapor parte de ella. Esta mezcla agua/vapor entra nuevamente al domo de vapor donde el vapor es separado. El vapor colectado fluye de la parte superior del domo hacia el sobrecalentador primario, mientras que el agua remanente (ya agua de caldera) se mezcla con el agua de alimentación y sale del domo a través de los tubos bajantes comenzando de nuevo el ciclo de circulación.

El vapor, al salir del sobrecalentador primario, pasa a una o dos etapas más de sobrecalentamiento, descargando a la sección de alta presión de la turbina a través de la línea principal de vapor. Al pasar a través de la sección de sobrecalentamiento, la temperatura final del vapor es ajustada a un valor específico por medio de un sistema de atemperación (desobrecalentador). El vapor se expande y disminuye temperatura y presión al revolucionar la turbina pasando de la sección de alta presión, a la sección de baja presión o a un recalentador. Después de la sección de baja presión de la turbina, el vapor se desaloja al condensador.

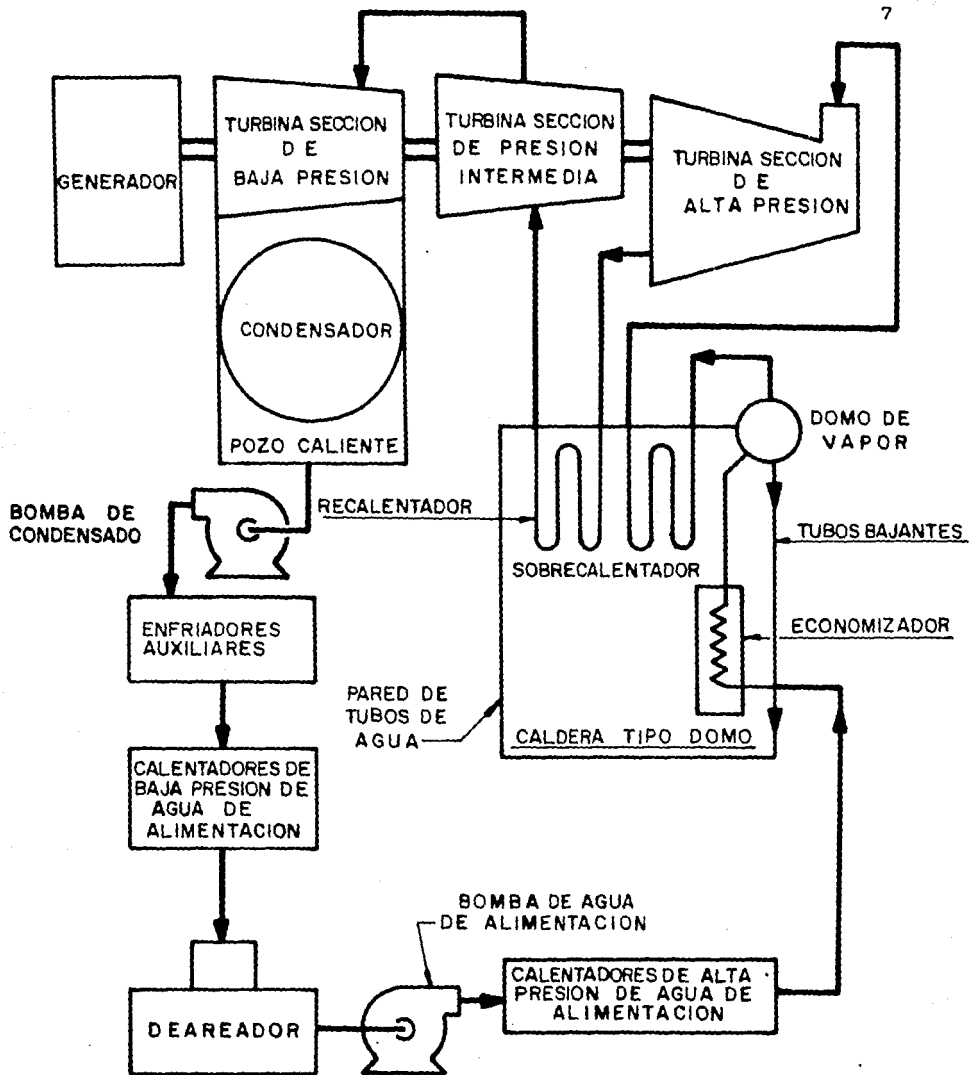


FIGURA 1.2

**CICLO AGUA-VAPOR TIPICO EN CIRCULACION NATURAL CON DOMO**

Si es el caso de que un recalentador esté incluido en la caldera, el vapor de la sección de alta presión fluye a través del recalentador, donde aumenta su temperatura, descargando entonces a la sección de presión media y de ahí a la de baja presión. De esta sección el vapor se desaloja al condensador, donde se condensa y colecta en el pozo caliente del mismo, reiniciándose todo el ciclo.

Usualmente, para reponer las pérdidas sufridas a través del ciclo, agua de repuesto es inyectada al condensador, específicamente al pozo caliente. El condensador bien puede ser del tipo deaerante, en cuyo caso la etapa posterior de deaeración puede ser omitida.

El sistema de condensado puede estar provisto de varios intercambiadores de calor pequeños, colocados entre las bombas de condensado y el primer calentador de baja presión del agua de alimentación. Estos pueden incluir enfriadores para la remoción de aire, enfriadores de condensado, enfriadores de hidrógeno, enfriadores del aceite lubricante de la turbina y bombas de alimentación y enfriadores de aceite del estator.

En sistemas más grandes los componentes del sistema condensado/agua de alimentación, tienen arreglos de dos o más rutas en paralelo. También los intercambiadores auxiliares suelen instalarse por separado, provistos cada uno de su propio enfriador de condensado y alimentados por distintos medios de agua de circulación. Asimismo llega a requerirse en algunos casos, una bomba secundaria de condensado después de los calentadores de agua de alimentación de baja presión.

En suma, es significativa de éste y otros ciclos similares, la vulnerabilidad al ingreso de contaminantes debido a fugas en el condensador, a la entrada de aire a la caja del condensador y a una pobre calidad en el agua de repuesto. Todas las impurezas tanto disueltas como en suspensión presentes en este sistema pre-caldera son llevadas a la caldera (GV), donde se lleva a cabo la concentración, deposición e incrustación de estas impurezas.

### Unidades de tubos rectos.

Actualmente existen pocas calderas de este tipo en servicio. Operan generalmente a un rango de presión bajo ( $14-42 \text{ Kg/cm}^2$ ). Han sido reemplazadas paulatinamente por calderas de tubos doblados, más grandes y modernas; sin embargo aún encontramos en operación algunas calderas de tubos rectos en la industria. Los tubos en este diseño están inclinados del frente hacia atrás. Pueden tener uno o más domos longitudinales, extendiéndose a lo largo de la caldera, o bien con un domo transversal en la parte superior trasera como el mostrado en la Fig. 1-3. Los extremos de los tubos se rolan en cabezales sinuosos tanto al frente como en la parte posterior del equipo. Una caja o cabezal cuadrado transversal se localiza en la parte inferior de la unidad y se conecta al fondo de los cabezales posteriores por medio de tubos cortos para la colección de lodos. Para este cabezal se tienen válvulas de purga.

La mezcla agua/vapor se toma de la parte superior de los cabezales y se lleva al domo. Una tubería seca, con pequeños agujeros en su parte superior, se localiza cerca de la parte superior del domo y sirve para coleccionar vapor dehumificado; de aquí, el vapor pasa a un sobrecalentador que bien puede estar entre el primer y segundo paso del flujo de gases.

Este tipo de calderas se presta fácilmente para una limpieza mecánica ya que cada tubo es de fácil acceso tanto por el frente como por la parte posterior, lo que facilita la remoción de depósitos por medios mecánicos.

### Unidades de tubos doblados.

Estas unidades pueden comprender 2, 3 y hasta 4 domos, variando usualmente en su tamaño. Su arreglo suele ser muy variado dependiendo del

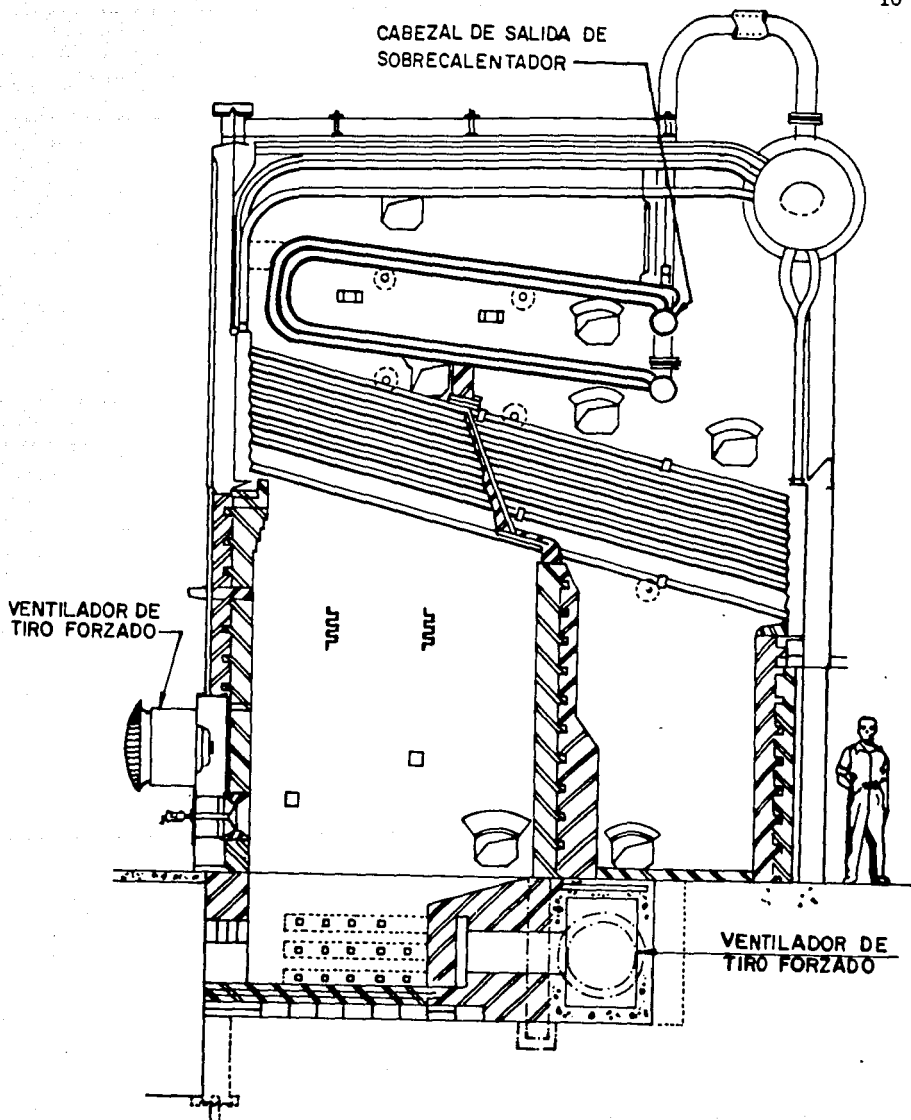


FIGURA . 1.3

CALDERA DE TUBOS RECTOS (2758 KPa)

espacio de que se disponga y del tipo de combustible a emplear. Uno de los domos, llamado comunmente domo de lodos, está localizado debajo del domo de vapor. Este domo funciona como cabezal de distribución para asegurar una circulación apropiada a los tubos de las paredes de agua, y también funciona como punto de recolección de lodos. De hecho la purga se hace de este domo de lodos.

El domo de vapor es el más grande y sirve para coleccionar el vapor que se transfiere al sobrecalentador. Los otros domos se colocan cerca de la parte superior de la caldera y se encargan de la separación de la mezcla agua/vapor generada en los tubos de agua. Lógicamente, estos domos están conectados al de vapor por una serie de tubos que salen de su parte superior y llegan al domo de vapor por encima del nivel de agua de éste. El agua de alimentación entra a estos pequeños domos a través de una tubería perforada de distribución, o bien llega a un cabezal de agua de alimentación colocado en la parte baja del domo de vapor.

#### Unidades de Alta Presión con Domo

Los generadores de vapor modernos de circulación natural que trabajan ya a altas temperaturas y presiones, son diseñadas con hogares completamente rodeados por "paredes de agua". Pueden ser diseñadas con un solo hogar o con hogares gemelos. En este último, la división puede ser hecha simplemente con una pared de agua, o de hecho, tener dos hogares independientes. Las paredes de agua y las conexiones a los domos y cabezales son de construcción totalmente soldada. Muchas de las calderas de alta presión carecen de domo inferior (domo de lodos). Las unidades de hogares gemelos pueden tener un solo domo o uno para cada hogar. Cuando los dos hogares están completamente separados, el sobrecalentador puede estar localizado en uno y el calentador en el otro.

En el diseño de estas calderas se incluye el diseño de internos en el domo para tener alta calidad del vapor; su diseño es minucioso al implicar la eliminación de arrastre en forma de rocío, utilizando separadores ciclónicos que inducen la separación mecánica del vapor y el agua (fuerza centrífuga). En algunos diseños el vapor es "lavado" con agua. Esto se lleva a cabo al atomizar agua ultrapurificada antes de los eliminadores de rocío: el agua cae a través del vapor arrastrando consigo las gotas de agua y los sólidos presentes en el vapor. Los separadores ciclónicos están colocados de extremo a extremo del domo.

Al no tener domo de lodos, la purga se hace del domo de vapor por medio de un cabezal de purga el cual descansa cerca del fondo del mismo domo. Los internos de éste incluyen también un cabezal de agua de alimentación, una línea para alimentación de productos químicos, y mamparas sobre los tubos de retorno de generación de vapor.

b) Sistema de Circulación Controlada.

Los sistemas de circulación controlada son similares a los de circulación natural con domo. El diseño puede contemplar también unidades de un hogar o de hogares gemelos con división; estas unidades pueden operar con los combustibles más comunes. La diferencia principal entre los sistemas de circulación natural y los de circulación controlada estriba en la forma de llevar a cabo la circulación (FIG. 1.1 A y B), siendo la presencia de bombas de circulación en la caldera lo que hace la diferencia.

Estas bombas contemplan un sello de agua, agua proveniente del sistema de condensado y agua de alimentación. Durante la limpieza química es muy importante que este sello sea mantenido todo el tiempo que dura la operación. Esto con la finalidad de prevenir que los solventes fluyan al interior de la bomba y se llegue a contaminar el sistema precaldera.



Para asegurar flujos balanceados de agua, se tienen bancos de tubos, o bien tubos individuales, provistos de orificios. El tamaño exacto del orificio dependerá del patrón de flujo proyectado para el circuito dentro de la caldera. A menudo los flujos a través de los diferentes circuitos de la caldera son desiguales. Por lo tanto, la caldera debe ser diseñada para proporcionar un flujo adecuado en los tubos, de tal manera que se evite su sobrecalentamiento. También en el diseño de toda caldera se requiere evitar la formación de películas de ebullición, ya que estas fomentan la sedimentación de sólidos y concentraciones localizadas; ésto se puede lograr si se asegura que el flujo de circulación a través de cada uno de los tubos sea más que suficiente para mantenerlo "húmedo". En promedio, los flujos de recirculación en los sistemas de circulación controlada están en el rango de 4 a 5 veces del flujo de vapor que sale de la caldera (1).

El flujo inducido en estas calderas permite el uso de tubos de menor diámetro. Diámetros de 2.54 a 3.18 cm. pueden compararse con los de 5.08 a 10.16 cm de las calderas de circulación natural.

Otra característica de estos sistemas reside en una mayor velocidad del fluido en los tubos de pared más delgada, dando como resultado bajos gradientes de temperatura a través de la pared para una tasa de absorción de calor dada.

En las tablas 1.1 y 1.2 se presenta información comparativa entre diámetros de 25 y 100 mm. de los tubos de paredes de agua para el caso de una caldera de  $170 \text{ kg/cm}^2$ .

La información de la Tabla 1.2 aplica en el caso de tubo limpio. Una película de depósito en la superficie interna aumenta el gradiente de temperatura y eleva la del lado caliente. El gradiente de temperatura puede aumentar dramáticamente a medida que el espesor del depósito se incrementa,

TABLA 1.1

TUBOS EMPLEADOS EN CALDERAS DE 170 Kg/cm<sup>2</sup>COMPARACION DE DIAMETROS

Diámetro (mm)	100	25
Espesor (mm)	12	4
Relación de velocidad	1.0	4.70
Relación de peso del tubo	1.0	0.34
Relación de peso del agua	1.0	0.21
Relación de gradiente de temperatura	1.0	0.33

TABLA 1.2

DISMINUCION DE TEMPERATURA A TRAVES DE LOS TUBOS DELAS PAREDES DE AGUA DE UNA CALDERA DE 170 Kg/cm<sup>2</sup>

Diámetro (mm)	100	100	25
Coef. absorción de calor (Kcal/h-m <sup>2</sup> )	271250	542500	271250
Gradiente de temperatura (°C)	85	187	16
Temperatura de saturación (°C)	352	352	352
Temperatura del lado caliente del tubo (°C)	455	557	386

causando daños a la tubería y posteriormente, la falla del tubo. Para diámetros mayores, los valores de absorción de calor deben ser más bajos que aquellos diseñados para tubos de diámetros más pequeños de tal modo que la temperatura en el lado caliente del metal se mantenga por debajo de los 510°C.

c) Sistema de Circulación de un solo paso

Este tipo de Generadores de Vapor son de circulación forzada, en el cual la totalidad del agua de alimentación es convertida en vapor a medida que pasa a través de la caldera. No requiere de domos de vapor para la separación del vapor y del agua, puesto que el agua de alimentación se convierte completamente en vapor en los tubos de la caldera.

A bajas cargas y en arranques una recirculación es llevada a cabo en algunos diseños por medio de una bomba de circulación en la caldera. Otros diseños utilizan una circulación de dos pasos; con este tipo de circulación, el agua de alimentación en el primer paso fluye a través de los tubos de las paredes de agua hasta un cabezal superior y a un tanque de mezcla. De ahí, fluye hacia abajo a un cabezal inferior y a través del segundo paso de tubos de las paredes de agua.

El agua absorbe calor a medida que pasa a través de cada circuito de tubos. Su temperatura se ve aumentada hasta la de saturación, punto en el cual se transforma en vapor. Subsecuentemente, el vapor aumenta su entalpía, es decir, comienza a sobrecalentarse. En esencia, cada uno de los circuitos agua-vapor es similar a un tubo continuo desde su entrada al hogar hasta la salida del sobrecalentador, hacia la turbina.

Unidades Subcríticas.— Las unidades de un solo paso se clasifican en subcríticas y supercríticas, dependiendo de su operación bajo o sobre la presión crítica ( $226 \text{ kg/cm}^2$ ). Las unidades subcríticas operan generalmente en el rango de  $165$  a  $150 \text{ kg/cm}^2$ , con temperaturas del vapor sobrecalentado de  $535 - 593^\circ\text{C}$  y temperaturas del vapor recalentado de  $538 - 566^\circ\text{C}$ . Los tubos del hogar (paredes de agua) son pequeños debido a la eficiencia en transferencia de calor lograda por la circulación forzada. El diámetro exterior oscila alrededor de los  $3.18 \text{ cm}$ , siendo un poco mayor en los pasos de flujo descendente en donde el agua se convierte en vapor y su densidad es menor.

En una caldera de un solo paso subcrítica existen áreas donde ocurre el cambio de fase de líquido a vapor; esta zona es muy vulnerable a la concentración y deposición de sólidos disueltos ya que la solubilidad de la mayoría de las impurezas es mucho menor en el vapor, que en el agua.

Unidades Supercríticas.— Estas unidades trabajan en el rango de presiones comprendido entre  $246$  y  $350 \text{ kg/cm}^2$ , bastante arriba de la presión crítica. Su diseño es básicamente el mismo de las unidades subcríticas. Generalmente son de mayor capacidad y algunas tienen sistema doble de recalentamiento, lo cual aumenta la economía operativa.

Existen unidades diseñadas bajo el concepto de circulación combinada, que utilizan un sistema de circulación similar al utilizado en las calderas de circulación controlada; en sí son una combinación de las de un solo paso y las de circulación controlada. Se hace uso de una bomba de circulación para establecer las condiciones de circulación en todos los circuitos desde el encendido hasta que se alcanza aproximadamente el 50% de carga. Bajo este aspecto, la bomba actúa como bomba de refuerzo a la bomba de agua de alimentación, y ambas requieren de sellos de agua y sistemas adecuados para mantenerlos.

### Requerimientos de Calidad del Agua de Alimentación

Las unidades de un solo paso requieren de una calidad mas alta en el agua de alimentación que la requerida por aquellas que contienen domos de vapor. Las impurezas que podrían ser concentradas y removidas en la purga de los domos de vapor, permanecerían en los tubos de las de un solo paso, depositándose o viajando a través de todo el ciclo.

La pureza del condensado puede ser protegida de tres maneras: primero, los productos químicos para tratamiento del ciclo deben ser volátiles (amoníaco, hidracina). Segundo, minimizando el uso de cobre y sus aleaciones en los componentes del sistema. Tercero, el empleo de pulidores de condensado que eliminen los sólidos disueltos y en suspensión del agua a alimentar.

### Tanque de Vaporización Instantánea (FLASH).

Un componente muy importante en un sistema de circulación de un solo paso es el tanque de vaporización instantánea. Básicamente hace las funciones de un domo de vapor y se localiza en un circuito de "by pass" de la turbina. Realiza una función importante durante el encendido de la unidad al separar el vapor del agua y también cuando se trabaja a cargas bajas. El agua separada puede regresarse al condensador, o bien, al deaerador. El vapor fluye del tanque al sobrecalentador y de ahí a la turbina, o bien, al condensador. Su uso es muy importante en los arranques ya que evita que la turbina sufra deposición y erosión debida a los sólidos y a las partículas de agua.

### Unidades de Recuperación de Calor

Los generadores de vapor de recuperación de calor (RECUPERADORES DE CALOR) involucra un ciclo combinado en el cual el calor de los gases de escape de una turbina de combustión (turbogas) es usado para generar el vapor a utilizar en una turbina de vapor convencional, o bien, para procesos industriales.

Uno de los diseños de recuperadores de calor se muestra en la figura 1.4. El arreglo de los componentes es a contracorriente del paso de los gases. Procediendo en una dirección de arriba hacia abajo, el agua de alimentación se calienta a la salida del flujo de gases puesto que no existen los calentadores regenerativos comunes a otros tipos de ciclos. El agua de alimentación, parcialmente elevada su temperatura, pasa entonces a través de un economizador y de ahí a un domo de vapor, o bien, a una caldera con quemadores. Una bomba de circulación succiona el agua del fondo del domo y circula el agua del recuperador a través de un evaporador, compuesto éste de bancos de tubos. En algunos recuperadores de calor, parte del flujo de la bomba de circulación, es recirculada al economizador con el propósito de aumentar tanto la temperatura como el pH del agua de alimentación. La mezcla agua-vapor regresa al domo de vapor, donde los separadores de humedad remueven el agua del vapor. El vapor saturado obtenido fluye a través del sobrecalentador para salir finalmente a la turbina de vapor. Todos los tubos son del tipo aletado con el propósito de incrementar la transferencia convectiva de calor.

Pueden obtenerse flujos de vapor de hasta 227 Ton/hora. Principalmente estas unidades se destinan para cubrir las demandas en horas "pico" debido a su rapidez de arranque. No obstante, en la mayoría de los casos, estas unidades difícilmente alcanzan una estabilidad química en el agua de circulación, y muy pocas poseen facilidades adecuadas de deaeración para este tipo de operación. En consiguiente, el control químico del agua y la calidad del vapor no siempre es óptimo (1).

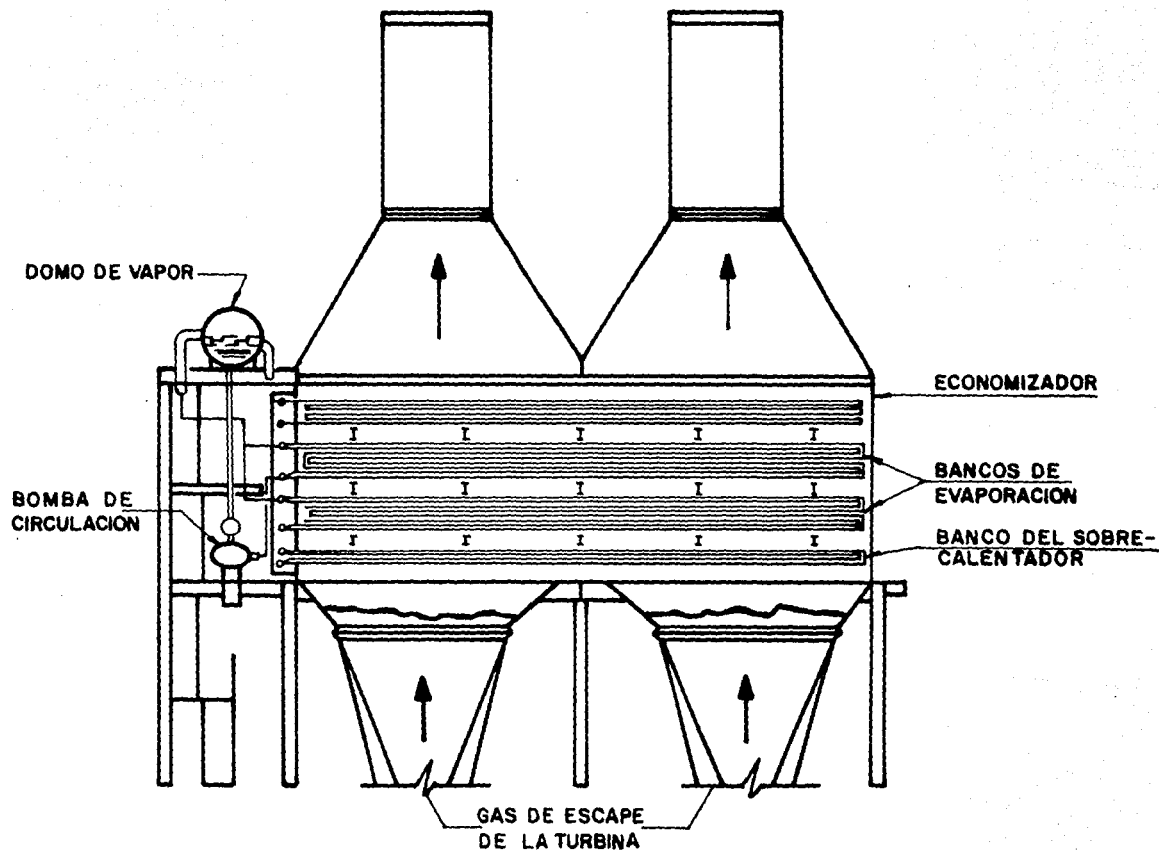


FIGURA. 1.4

RECUPERADOR DE CALOR

Una vez descritos los principales tipos de ciclos de generación de vapor, vale la pena dar una breve descripción acerca de los principales equipos de la caldera.

Sobrecalentadores.- Todas las calderas modernas de grandes dimensiones están provistas de sobrecalentadores, equipos que optimizan la tasa global de transferencia de calor y aumentan la eficiencia técnica de la unidad. Los sobrecalentadores pueden ser de dos tipos: radiantes y de convección. Los primeros se localizan en el hogar de la caldera y reciben calor por radiación de las llamas del combustible. Los de convección se colocan fuera del hogar y a su vez, reciben calor de los gases calientes de combustión provenientes del hogar, esto es, por convección.

Los sobrecalentadores de convección pueden ser diseñados ya sea horizontales o del tipo colgante. El horizontal usualmente es instalado a manera de sobrecalentador primario, en la parte posterior del paso de los gases adyacente al economizador. Ya que es horizontal, es drenable, algo especialmente útil en los arranques, ya que el vapor condensado puede ser retirado al iniciar el encendido. Los calentadores colgantes están en el flujo de gases. Consisten de uno o más bancos de tubos colgantes, colocados en un arreglo tal que los gases de combustión fluyen entre ellos, transfiriendo calor a ambos lados de los tubos.

Los bancos de tubos doblados están dispuestos en horquillas sobre un mismo plano, conectados a los cabezales de entrada y salida. Estas horquillas (loops) no pueden ser drenadas y a menudo acumulan agua durante los pasos, especialmente en los dobleces "U" inferiores. Están expuestas a la corrosión por el oxígeno disuelto en el agua en cada una de las líneas de agua de cada doblez "U". Una forma de prevenir esta corrosión consiste en embotellar el sobrecalentador con nitrógeno por el tiempo que permanezca la unidad fuera de servicio.

Los sobrecalentadores radiantes pueden ir colgados en posición horizontal o en bancos, dentro del hogar; la temperatura del vapor de un sobrecalentador radiante, disminuye al incrementar carga. Esta característica es



diametralmente opuesta al patrón normal de temperatura del vapor que sale de un sobrecalentador de convección. El vapor de ambos tipos de sobrecalentadores se combina en algunos diseños para obtener una mayor uniformidad en la temperatura del vapor sobrecalentado sobre el rango de carga. Tales diseños se emplean para eliminar - o al menos reducir - la cantidad de atemperación requerida para mantener la temperatura del vapor sobrecalentado dentro de los valores de diseño.

Los materiales de construcción de los tubos de los sobrecalentadores son cuidadosamente seleccionados; en general el acero al carbón tiene un límite de temperatura alrecedor de los 427°C, mientras que la aleación a base de carbón-molibdeno (0.5 % Mo) puede emplearse hasta temperaturas de 454 °C. Las aleaciones a base de cromo-silicón-molibdeno (5% Cr, 0.5 % Mo) soporta temperaturas aún mayores. Muchas unidades tienen sobrecalentadores contruidos a base de aceros austeníticos los cuales contienen cantidades significativas de níquel y cromo.

Las aleaciones austeníticas están sujetas a la acción de la corrosión por esfuerzo y craqueo al ser atacadas por iones halógenos como el cloruro. Por esta razón debe entenderse que se debe evitar el limpiar este tipo de superficies con soluciones que contengan estos iones. Puesto que el sobrecalentador no es un equipo que se pueda aislar fácilmente, los procedimientos de limpieza suelen especificar que el sobrecalentador primario sea embotellado con agua desmineralizada, o bien con agua de condensado, antes de comenzar una operación de limpieza. Adicionalmente se mantiene un pequeño contraflujo durante la limpieza. El método empleado para embotellar el sobrecalentador primario depende del diseño mismo de la caldera. Muchos de los materiales metálicos empleados en la construcción de sobrecalentadores, recalentadores y tubería de vapor en general, son susceptibles a dos tipos de corrosión. Uno involucra una reacción entre el vapor y el metal a altas temperaturas. Esto ocurre cuando el vapor, a una temperatura mayor de 427°C, reacciona con el fierro del acero; este tipo de corrosión puede eliminarse, o al menos minimizarse, haciendo la selección adecuada de la aleación.

El segundo mecanismo de corrosión es la oxidación a alta temperatura. La velocidad de corrosión por oxidación se incrementa al sacar de servicio la unidad, debido a que las reacciones entre el metal caliente y el oxígeno infiltrado, no pueden ser eliminadas.

Recalentadores.- Un recalentador es un intercambiador de calor del tipo convección que recibe el vapor que se descarga de la sección de alta temperatura de la turbina, recalentándolo a la temperatura de diseño de entrada a la turbina. El recalentador puede ser considerado como otro sobrecalentador. Su diseño es muy similar al del sobrecalentador, a excepción de unas cuantas diferencias básicas. Siempre es colocado al paso de los gases a manera de intercambiador de calor de convección. Ya que la presión del vapor a la entrada ha sido considerablemente reducida al expandirse en la turbina de alta presión, el diseño del recalentador puede ser hecho para un rango de presión mucho menor. Las presiones típicas son de  $45 \text{ kg/cm}^2$  a la entrada del recalentador y  $40 \text{ kg/cm}^2$  a la salida del mismo. Sus materiales de construcción son semejantes a los usados en los sobrecalentadores: aleaciones austeníticas y ferríticas. Algunos recalentadores son diseñados para temperaturas de  $593^\circ\text{C}$ , pero la mayoría no excede la temperatura de  $566^\circ\text{C}$ . Muchas unidades grandes son provistas de sobrecalentadores para un doble recalentamiento. Cada uno restituye la temperatura del vapor a un rango de  $536$  a  $566^\circ\text{C}$ .

Economizadores.- Todas las calderas modernas contemplan en su diseño el uso de economizadores con el objeto de aumentar la temperatura del agua de alimentación. Ya que absorben calor de la corriente de los gases de escape que van a los precalentadores de aire, se obtiene una economía considerable.

El economizador consiste de un banco de tubos doblados dispuestos horizontalmente y conectados a dos cabezales. La temperatura de los gases en esta zona de la caldera oscila entre los  $371$  y los  $649^\circ\text{C}$ , temperatura bastante menor que la encontrada en las zonas de sobre y re-calentamiento. Puesto que el economizador no está expuesto a calor radiante, los tubos que lo componen no están sujetos al gradiente de temperatura tan alto que se

presenta en los tubos de las paredes de agua del hogar. En consiguiente, las fallas de estos tubos economizadores no ocurren con frecuencia. Más aún, el acero al carbón empleado en su fabricación es menos vulnerable al ataque de hidrógeno, puesto que la temperatura de trabajo del metal es bastante menor a 427°C. Sin embargo, si llegan a presentar ataque por oxígeno, ya que es la primera superficie de la caldera que entra en contacto con el agua de alimentación.

### I.3 Materiales del Ciclo

Los materiales de construcción de un generador de vapor que entran en contacto con el vapor y el agua, se enlistan en la tabla 1.3. Es muy importante conocerlos de tal manera que se puedan evaluar los efectos que puedan tener al entrar en contacto con las soluciones químicas de limpieza, ya que la resistencia del material a la acción de los solventes varía dependiendo de su composición y estructura. Algunas soluciones pueden ser altamente corrosivas para algunas aleaciones y al mismo tiempo inofensivas para otras.

Como se muestra en la tabla 1.3, los materiales ferrosos pueden ser empleados en todo el sistema de generación de vapor. Dichos materiales se seleccionan básicamente en cuanto a sus propiedades mecánicas a las temperaturas de diseño; adicionalmente, factores tales como la resistencia a la oxidación, ductibilidad y soldabilidad son también tomados en cuenta.

#### Acero al carbón.-

El hierro por sí solo es demasiado suave y dúctil para ser de valor práctico en las aplicaciones de una caldera. El manganeso normalmente está presente en todos los aceros, ya que ayuda a desoxidar el metal y mejora

MATERIALES DEL CICLO EN CONTACTO CON AGUA O VAPOREN CENTRALES TERMoeLECTRICAS

	UNIDADES SUBCRITICAS	UNIDADES SUPERCRITICAS
<b>GENERADOR DE VAPOR</b>		
- Domo y cabezales	Ac. Carbón	Ac. Carbón Aleaciones Ferríticas
- Tubería	Ac. Carbón	Aleaciones Ferríticas
- Sobrecalentador y Recalentador	Ac. Carbón Aleaciones Ferríticas Aleaciones Austeníticas	Aleaciones Ferríticas Aleaciones Austeníticas
<b>CONDENSADOR</b>		
- Coraza	Ac. Carbón	Ac. Carbón
- Tubos	Aleaciones de Cupro-níquel, bronce, tita- nio, aleaciones fe- rríticas y austeníti- cas.	Aleaciones de Cupro- níquel, titanio, alea- ciones austeníticas y ferríticas.
<b>CALENTADORES DE AGUA DE ALIMENTACION</b>		
- Coraza	Ac. Carbón	Ac. Carbón
-Tubos	Ac. Carbón Aleaciones austeníticas, Aleaciones de Cupro-ní- quel y bronce.	Ac. Carbón Aleaciones Austeníticas

sus propiedades de trabajo a altas temperaturas. Al agregar carbón en cantidades específicas, se producen aceros con una amplia gama de propiedades mecánicas. Los tubos, domos, cabezales, y accesorios de la caldera generalmente son de acero al carbón.

#### Aceros de aleaciones bajas.-

Estos aceros son fabricados agregando al acero uno o más de los siguientes elementos, en cantidades controladas, con el fin de impartirle propiedades específicas y extender el rango útil del material para temperaturas más elevadas de operación.

- . Cromo - Imparte una marcada resistencia a la corrosión, oxidación a altas temperaturas, e incrustación.
- . Molibdeno - Imparte tenacidad
- . Silice - Le imparte al acero una marcada resistencia a la incrustación.
- . Níquel - Aumenta su resistencia a la corrosión.
- . Cobre - Le imparte resistencia a la corrosión y a la oxidación, principalmente cuando se emplea en los tubos del economizador al alear al acero también con níquel

#### Acero Inoxidable Austenítico.-

Estos materiales contienen cantidades apreciables de cromo y de níquel, proporcionando al acero una notable resistencia a la corrosión. Son

empleados primordialmente en la construcción de los sobrecalentadores debido a que poseen una resistencia elevada a la oxidación a altas temperaturas. El uso de los materiales austeníticos en los calentadores de agua de alimentación y en los condensadores ha ido en aumento ya que reduce la presencia de óxidos metálicos en el agua de alimentación.

Cabe hacer notar que son muy sensibles al ataque por iones cloruro por lo que se deberá evitar el empleo de soluciones para lavado que los contengan.

#### Materiales no Ferrosos.-

Materiales como las aleaciones de cuproníquel (tubos del condensador), bronces, y el titanio llegan a emplearse frecuentemente en la construcción de los sistemas de precaldera.

En la tabla 1.4 se comparan velocidades de corrosión de algunas aleaciones en contacto con soluciones de lavado. No deberá considerarse el uso de un determinado solvente hasta que sea determinada su corrosividad para todos los tipos de aleación con que va a entrar en contacto.

A continuación , se proporcionan algunos factores que son útiles al respecto.

- a) El hierro forjado es más difícil de proteger que el acero . En este caso, se recomiendan temperaturas bajas para el solvente; sin embargo, debido al espesor de algunas secciones de hierro forjado, la pérdida de metal, en muchos casos, es despreciable.
  
- b) Siempre deberá recordarse que el control de la temperatura es uno de los factores más importantes para controlar la corrosión

TABLA 1.4

VELOCIDADES DE CORROSION UNIFORME A 85 ° C (lb/ft<sup>2</sup> / día)

ALEACION	1	2	3	4	5
Inconel 600	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
Tipo 304 SS s/c	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
Tipo 304 SS	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
(A415-304 SS) c/costura	0.026	0.016	0.019	0.068	0.015
ASTM A508	0.038	0.002	0.005	0.127	0.002
ASTM A105	0.020	0.002	0.007	0.145	0.002
ASTM A516	0.008	0.003	0.012	0.166	0.003
ASTM A533	0.258	0.004	0.004	0.194	0.003
ASTM A285	0.007	0.002	0.008	0.068	0.002
ASTM A245	0.021	0.002	0.029	0.037	0.002

SOLVENTES:

- 1.- EDTA 10 % / N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 1 % / NH<sub>4</sub>OH a pH 7.0
- 2.- EDTA 4.5 % / NH<sub>4</sub>OH a pH 7.0
- 3.- CITROSOLV: Acido Cítrico 3 % / NH<sub>4</sub>OH a pH 3.5
- 4.- EDTA 3 % / Acido Cítrico 2 % / N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> a pH 7.0
- 5.- EDTA 10 % / NH<sub>4</sub>OH a pH 9.0 / Acido Acético a pH 7.0

del metal por el solvente. Nunca deberá rebasarse la temperatura máxima recomendada.

- c) Los aceros inoxidable austeníticos están sujetos a una fuerte corrosión al exponerse a soluciones con un contenido de cloruros. Concentraciones de 5 p.p.m. de cloruros han producido "cracking" de este material.
- d) En general el cobre y sus aleaciones en presencia de amoníaco y/o aminas, son atacados. Deberá evitarse el ingreso de soluciones amoniacales a los elementos del sistema construidos con estos materiales.
- e) Las mismas precauciones del inciso anterior se deberán tomar al emplear soluciones a base de tiourea y soluciones amoniacales de EDTA.

#### **I.4 Fuente y naturaleza de los depósitos.**

Para poder seleccionar el procedimiento de lavado más adecuado para cada caso en particular, es necesario conocer la naturaleza del depósito que se desea eliminar.

La existencia de impurezas y depósitos en el material de los equipos de transferencia de calor afecta adversamente la eficiencia y disponibilidad de una caldera, al modificar tanto los coeficientes de transferencia de calor, como las características de flujo del agua a través de los tubos de la misma. Como consecuencia, y para contrarrestar el efecto aislante de los depósitos, se requiere un mayor gradiente de temperatura para mantener el régimen de transferencia de calor, presentándose entonces el sobrecalentamiento.



miento de las paredes metálicas. Como resultado se tiene el reblandecimiento del metal y la modificación de su estructura cristalina, lo que afecta su resistencia mecánica a corto o largo plazo, lo que en cualquier caso, será causa de falla. En la tabla 1.5 se muestran coeficientes de conductividad térmica de algunos materiales y depósitos.

Antes de ponerse en servicio una unidad nueva, se efectúa un lavado químico para retirar las impurezas. Durante la manufactura, almacenamiento y montaje de la caldera se presentan cambios térmicos en presencia de aire debido principalmente, a soldaduras, relevos de esfuerzos y flexiones que originan la formación de óxidos y lo que se conoce como cascarilla de laminación (mill-scale). Además se presenta ensuciamiento por arena, grasas, aceites, tierra, sílice y las lacas protectoras de equipos.

Aunque la capa de óxidos y cascarillas parece uniforme, en realidad no lo es, varía en espesor, es porosa y en la mayoría de los casos no es continua. Los coeficientes de dilatación de la cascarilla y del metal base son diferentes siendo el de éste mucho menor, lo cual origina que la cascarilla se abolse, se fracture y se desprenda, formando una superficie irregular y áspera que propicia la iniciación de depósitos y acelera su crecimiento. Por su parte, las grasas y aceites funcionan como aislantes y en todo caso, la sílice, arenas, tierra y lacas protectoras impiden la formación de la capa protectora de magnetita además de ocasionar incrustaciones y taponamientos, que a la postre, como ya se apuntó, son causa de fallas en los tubos.

Por otra parte, las calderas en operación, aún en condiciones óptimas de trabajo, sufren la formación de depósitos en la superficie de sus materiales, los cuales al incrementar su espesor, afectan considerablemente la operación de la caldera. Las impurezas que forman dichos depósitos caen en dos categorías generales: aquellas que se forman "in situ", basadas en las condiciones desarrolladas dentro de la misma caldera y aquellas que provienen de materiales transportados a la caldera de una fuente externa. Un ejemplo de los depósitos formados "in situ" es la película de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) que se forma sobre las superficies de la caldera durante su ope-

TABLA 1.5

CONDUCTIVIDAD TERMICA DE MATERIALES

<u>MATERIAL</u>	Kcal/(h)(m <sup>2</sup> )(°C/m)
ANALCITA	1.1
FOSFATO DE CALCIO	3.1
SULFATO DE CALCIO	1.99
FOSFATO DE MAGNESIO	1.86
OXIDO DE FIERRO MAGNETICO	2.48
INCRUSTACIONES DE SILICE (POROSO)	0.075
ACERO EN CALDERAS	38.500
LADRILLO	0.869
LADRILLO REFRACTARIO	0.0869

ración. Ejemplos de los materiales formadores de depósitos provenientes de fuentes externas incluyen:

- . Productos de corrosión formados en los sistemas de condensado y agua de alimentación.
- . Ingreso de materiales corrosivos o materiales que generan un ambiente corrosivo que contribuyen a una alta deposición localizada.
- . Constituyentes residuales del agua de repuesto como los que proporcionan dureza y posterior formación de incrustaciones.

Algunas de las condiciones y factores más importantes que conducen a la introducción de estos contaminantes al ciclo, así como a la formación de los depósitos, se enuncian a continuación:

- Fugas en el Condensador. -

Catalogada como una de las mayores fuentes de contaminación al ciclo, el agua que se utiliza para la condensación del vapor ingresa al ciclo introduciendo cantidades importantes de elementos promotores de dureza, tales como calcio y magnesio, además de una variedad de sales, que debido a la concentración de las mismas, provoca fuertes problemas aún cuando la fuga sea pequeña. La naturaleza y cantidad de contaminantes admitidos al ciclo debido a estas fugas depende, lógicamente, de la composición del agua de circulación y de la integridad del sistema de enfriamiento.

- Ingreso de Oxígeno.-

Bien conocidos son los problemas de corrosión que causa el oxígeno; la formación de óxidos metálicos se favorece por las condiciones de operación del sistema de generación de vapor. El método más efectivo para prevenir este tipo de problemas es el uso de la deaeración del agua de alimentación aparejada con el uso de inhibidores de oxígeno tales como la hidracina y el sulfito de sodio.

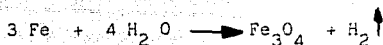
- Baja calidad del Agua de Repuesto.-

Independientemente de la técnica empleada para producir el agua de repuesto, cualquier mal funcionamiento de la planta desmineralizadora introduce directamente al ciclo impurezas muy variadas, como son sílice, dureza, compuestos orgánicos, sodio y cloruros.

La mayoría de los depósitos que se acumulan en la caldera de hecho se originan en el sistema de agua de alimentación. Los productos de corrosión del sistema de condensado son llevados al sistema de agua de alimentación, acarreados a través del economizador y finalmente transportados al interior de la caldera. Esta actúa como una trampa para coleccionar y concentrar las impurezas que ahí llegan provenientes del sistema precaldera. El resultado general es la presencia de una superficie irregular en el interior de los tubos consistente en depósitos tales como:

a) Depósitos a base de óxidos de hierro.

Encontramos generalmente óxido ferroso y férrico así como la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Este último se forma al combinarse de la siguiente manera con el agua:



Esta reacción del hierro con el agua caliente es controlada por la difusión de iones de hierro en el metal y de los iones de oxígeno en el agua. Una característica de la magnetita es la de formar arrugas o grietas pequeñas, ofreciendo una resistencia al flujo mayor que la del metal.

b) Cobre y óxidos de cobre.-

Varias partes del sistema precaldera, como el condensador y calentadores de agua de alimentación son construídas de aleaciones a base de cobre. El cobre arrastrado al ciclo puede ocasionar y promover corrosión de los elementos de la caldera; a menudo se combina con la magnetita formando capas firmes. Aún más, puede formar la magnetita:



y el ión ferroso



En todo caso, provoca la corrosión del acero. Es difícil de eliminar durante la operación ya que con la adición de aminas, forma compuestos complejos solubles que invariablemente llegan a la caldera.

c) Incrustaciones.-

Se define la incrustación como un depósito duro y adherente formado por el crecimiento "in situ" de cristales sobre las superficies internas de los materiales de transferencia de calor. El desarrollo de incrustaciones está asociado con compuestos que exhiben solubilidad decreciente al aumentar la temperatu-

ra. Los cristales formados se adhieren a la superficie del metal formando capas estratificadas muy duras y tenaces. Las más frecuentes son los carbonatos, silicatos y sulfatos de calcio. En las áreas de temperaturas altas se forman silicatos complejos de sodio y de otros metales. Puede llegar a formarse cuarzo.

d) Lodos.-

Precipitados por lo general no adherentes, normalmente se eliminan del sistema mediante la purga del fondo del domo, pero por situaciones de purga insuficiente, paros bruscos o presencia de compuestos que funcionan como aglutinantes, los lodos pueden adherirse a las paredes y combinarse con los productos incrustantes. Por sobrecalentamiento localizado, pueden adherirse los lodos a las superficies metálicas y actuar como incrustaciones.

e) Materiales Orgánicos.-

Cuando se presenta contaminación del agua de caldera por compuestos orgánicos de proceso o aceites arrastrados por el condensado, estos pueden aglutinar compuestos inorgánicos o sufrir carbonización y formar parte de las incrustaciones.

La identificación de los depósitos de la caldera deberá ser cuidadosa y de forma tal que se pueda escoger el método mas adecuado de limpieza. Para el caso del lavado preoperacional, la fuente y las características de las impurezas es mas bien estándar, pero en el caso de lavado operacional, la cantidad y el tipo de los diferentes depósitos (así como su espesor) deberán ser cuidadosamente estudiados para seleccionar el tipo de solvente y la cantidad adecuada.

## CAPITULO II

## METODOS ACTUALES PARA LIMPIEZA QUIMICA DE CALDERAS

## II.1 Métodos, Tipos y Etapas

A causa de la extensa variedad de los materiales que se acumulan y del diseño complejo del equipo, han sido desarrollados varios métodos de limpieza. La limpieza química con productos químicos es, probablemente el procedimiento más ampliamente adoptado. Ha sido usado hasta cierto grado durante muchos años. Recientemente los procesos de limpieza química, han sido extensamente mejorados y se emplean ahora en todo el mundo (7).

En una Central Termoeléctrica se pueden distinguir las limpiezas químicas en dos tipos:

- . Limpiezas químicas preoperacionales
- . Limpiezas químicas operacionales

Para poder tener una operación satisfactoria y libre de problemas en unidades que se pondrán en servicio, se recomienda efectuar una limpieza química previa a la operación, tanto a los sistemas que conducirán el agua de alimentación hacia la caldera, como a ésta última.

Las limpiezas químicas preoperacionales se llevan a cabo en dos etapas.

- a) Hervido alcalino del generador de vapor
- b) Lavado Acido del Generador de vapor, y Pasivación.

El hervido alcalino siempre debe ser previo a la limpieza ácida, ya que si existen aceites o grasas depositadas sobre el metal, la limpieza ácida no será efectiva, ya que el aceite forma una película protectora de baja conductividad térmica que no es atacada por los ácidos fácilmente.

En esta etapa de hervido se emplean, en general tres tipos de agentes químicos:

- a) Alcalinos, por ejemplo fosfato trisódico, sosa, potasa, carbonato de sodio.
- b) Captadores de oxígeno, por ejemplo hidracina catalizada y sulfito de sodio.
- c) Humectantes.

En la segunda etapa, el lavado ácido deberá remover óxidos y cascarillas de laminación, los productos químicos empleados se agrupan en:

- a) Solventes a base de ácidos minerales.
- b) Solventes a base de ácidos orgánicos.

Al final de esta etapa, la superficie de la caldera está limpia, pero demasiado vulnerable a la corrosión, por lo que es seguida de una sub-etapa



llamada neutralización, en la que se lleva la solución a un pH alcalino, generalmente con el uso de amoníaco.

Después de la neutralización, sigue una etapa de pasivación que tiene por objeto formar una capa uniforme de magnetita a través de toda la superficie que se ha lavado.

Esta etapa de pasivación es muy importante pues la capa o película de magnetita protegerá al metal base de la oxidación y deterioro de la misma.

Por otra parte, la mayoría de las limpiezas operacionales son realizadas con el objeto de remover óxidos de hierro y de cobre, así como los depósitos producto de la corrosión del sistema precaldera. A excepción del hervido alcalino, todas las demás etapas del lavado preoperacional se llevan a cabo en los operacionales. Sin embargo, en estos últimos entran en juego factores adicionales que deberán ser tomados en cuenta, siendo uno de ellos la definición de los intervalos de tiempo entre limpiezas.

Se recomienda tener especial cuidado en este aspecto, ya que un intervalo excesivamente largo puede propiciar la falla de los tubos de las paredes de agua, mientras que un intervalo excesivamente corto puede propiciar un desperdicio de trabajo y dinero.

Tanto para las limpiezas preoperacionales como en las operacionales, se han desarrollado dos métodos generales para realizarlas.

- Método de recirculación de la solución.
- Método estático o "empapado".

El primero consiste en llenar la caldera con la solución y a continuación se procede a recircular la misma por medio de una bomba. Durante el movimiento de la solución se realizan determinaciones químicas para conocer el grado de concentración de los productos disueltos, así como el gasto de solventes; al llegar al equilibrio de estas concentraciones, se puede determinar que el proceso de limpieza ha terminado, y se drena la solución. Este método ofrece algunas ventajas como son la baja concentración de productos químicos que se requiere y que tan pronto como se termina el trabajo de disolución de impurezas, se desecha la solución, impidiendo ulterior ataque al metal base.

Este método se prefiere utilizar en grandes unidades, algunas de las cuales requieren de la circulación forzada del agua, y que cuentan con una serie de accesorios por donde es difícil lograr una buena limpieza por el método estático; en la misma forma, donde se produce una gran cantidad de espuma y gases, es mejor el método de recirculación.

El segundo, el método estático, consiste en llenar la caldera con la solución y se deja estacionaria durante un período predeterminado por la experiencia. Este método se prefiere en general para unidades de menor capacidad, que requieren menor homogeneidad en la solución y que no presentan intersticios que acumulen gases. Algunas de las ventajas son:

- a) Menor complejidad del sistema de tuberías, bombas y conexiones.
- b) Los depósitos quedan sometidos a la acción de los solventes más concentrados.
- c) Menor costo en general, menos supervisión y control químico durante la operación.

## II.2 Factores Físicos del Proceso

Los solventes y demás soluciones empleadas en las limpiezas químicas deben cumplir efectivamente con el propósito para el que se aplican sin dañar el equipo a ser limpiado. Este objetivo primordial, junto con la variedad de condiciones a considerar, han dado como resultado el desarrollo de una amplia gama de soluciones químicas para limpieza. Cada una de ellas es específica para una determinada aplicación y para ciertas condiciones, para lo cual deben tomarse en cuenta algunos factores físicos del proceso de limpieza.

En efecto, existen ciertos factores físicos relativos a las soluciones químicas que determinan la velocidad de las reacciones químicas involucradas en una limpieza química, y tienen una importancia significativa en su eficiencia así como en el éxito o fracaso de la misma.

Cuatro son los factores físicos más importantes:

- a) Temperatura.
  - b) Circulación.
  - c) Tiempo de contacto.
  - d) Concentración.
- a) La temperatura es un factor muy significativo en la velocidad de reacción del solvente con el depósito. Un aumento en la temperatura dará por resultado un aumento en la velocidad de disolución del depósito. Aparentemente, sería lógico pensar que a mayor temperatura, menor será el tiempo de limpieza requerido. Sin embargo, este razonamiento es muy peligroso ya que al aumentar la temperatura también aumentamos la velocidad

de corrosión del metal base, es decir, el material que se está limpiando. En consecuencia, la temperatura es el factor más importante a controlar durante la limpieza, muy en especial durante el lavado ácido.

La temperatura debe ser controlada dentro de los límites térmicos de estabilidad del inhibidor de corrosión empleado.

El espesor del domo de vapor retiene calor por periodos prolongados, presentando la temperatura más alta en el sistema durante el lavado; por lo anterior se recomienda colocar termopozos en el domo de vapor con la finalidad de registrar y poder controlar la temperatura de la solución eficazmente.

b) Circulación.-

El propósito de la circulación del solvente es asegurar el mezclado y uniformidad de la solución a través de todo el sistema que se limpia. La velocidad de circulación del solvente también afecta la velocidad de disolución del solvente, así como la velocidad de corrosión. Puesto que ambas velocidades reflejan velocidades de reacción, tienen una interrelación muy estrecha. La circulación es esencial para el empleo de algunos solventes para obtener un lavado eficiente.

La velocidad de corrosión de los metales aumenta directamente con el aumento en la velocidad del solvente. En la tabla 2.1 se ilustra información al respecto para acero al carbón. Los testigos de acero al carbón fueron expuestos por seis horas en ácido clorhídrico inhibido, a diferentes velocidades de circulación (1).

c) Tiempo de contacto.-

El tiempo de contacto se describe como el período de tiempo en

VELOCIDAD DE CORROSION CONTRA VELOCIDAD DEL SOLVENTE  
ACERO AL CARBON EN HCl INHIBIDO

Velocidad del solvente m/s	Velocidad de corrosión Kg/m <sup>2</sup> / día	
	5% HCl	10% HCl
0.0	0.01	0.01
0.6	0.10	0.10
1.2	0.20	0.20
1.8	—	0.40

TABLA 2.2

<u>SOLVENTE</u>	<u>CONDICIONES</u>	<u>SOLUBILIDAD DEL DEPOSITO</u>
5% HCl; 0.5% bfa	6h / 65.5 °C	25 %
7.5% HCl; 0.5% bfa	6h / 65.5 °C	25 %
10% HCl; 0.5% bfa	6h / 65.5 °C	25 %

\* bfa: bifluoruro de amonio

que el solvente permanece en el sistema a limpiar. Depende del tipo de solvente, de la técnica de lavado, de la velocidad de reacción entre el solvente y el depósito y de la cantidad de depósito a remover.

La eficiencia del lavado depende en parte del tiempo de contacto. Mientras que se requiere de seis horas de lavado con el uso de algunos solventes, el empleo de ácido clorhídrico lo reduce a 30 minutos. Si el tiempo de contacto no es el suficiente, la limpieza puede ser parcial, lo que ocasiona serios problemas, ya que los depósitos no removidos tienden a retener parte del ácido y de las sales ácidas tales como cloruros ferrosos y férricos. Los residuos ácidos presentes en tal forma son muy difíciles de retirar por simple enjuague. Al encender la unidad, los residuos ácidos atacarán el acero irremediablemente.

Otra dificultad que puede resultar de un lavado incompleto es la interferencia con la pasivación. Una pasivación uniforme y exitosa requiere de una superficie limpia y uniforme, libre de iones de hierro. De estar presente, se convertirá en hidróxido ferrico al entrar en contacto con el aire durante el drenado de la unidad. La ineffectividad de una pasivación es directamente atribuible en muchos casos a que las superficies no estén bien lavadas como resultado de un tiempo de contacto muy corto.

El tiempo de contacto es también importante desde otro punto de vista. Las partículas de depósitos y material arrastrado pueden acumularse en zonas bajas del sistema tales como cabezales, tuberías horizontales, dobleces de los tubos y lugares similares. Tales acumulaciones pueden bloquear o restringir el flujo del solvente. Mas aún, dicho material acumulado llega a ser menos soluble una vez removido del metal. Aumentar el tiempo de contacto en algunas circunstancias ayudará a que este material se solubilice.

No obstante, el tiempo de contacto no debe prolongarse a placer, mas bien deberá ser de una duración adecuada de tal manera que la remoción de depósitos sea completa. Si se prolonga demasiado, puede dar por resultado la pérdida de inhibición en algunas zonas con la consecuente corrosión localizada. También puede ocurrir la precipitación de sustancias coloidales o gelatinosas, sustancias difíciles de remover que dan como resultado la formación de óxidos metálicos. El tiempo de contacto en muchos casos es función de la remoción de hierro y del consumo de ácido ó quelante usado.

Algunos depósitos requieren de un tiempo de contacto prolongado para asegurar la completa remoción de las impurezas; esto deberá ser determinado en pruebas de laboratorio previas a la limpieza.

d) Concentración.-

La concentración óptima del solvente se determina en el laboratorio con muestras de depósitos. No se debe caer en el error de que si un poco de solvente dió buenos resultados, más solvente tendría mejores.

Una concentración ligeramente más alta que la concentración mínima requerida para la disolución de depósitos es generalmente deseable para prevenir la hidrólisis y la precipitación de las sales disueltas. Una concentración excesiva provoca que la inhibición sea más difícil de mantener, como se muestra en la figura 2.1

En la tabla 2.2 se puede observar que no ganamos nada al aumentar la concentración del solvente para el depósito en cuestión. Debe considerarse también que el costo del solvente así como los costos de disposición de desechos aumentan proporcionalmente al aumentar la concentración.

VELOCIDAD DE CORROSION DE Ac. Carbón AISI-1020  
EN FUNCION DE LA CONCENTRACION DE ACIDO E  
INHIBIDOR A 65.5 °C

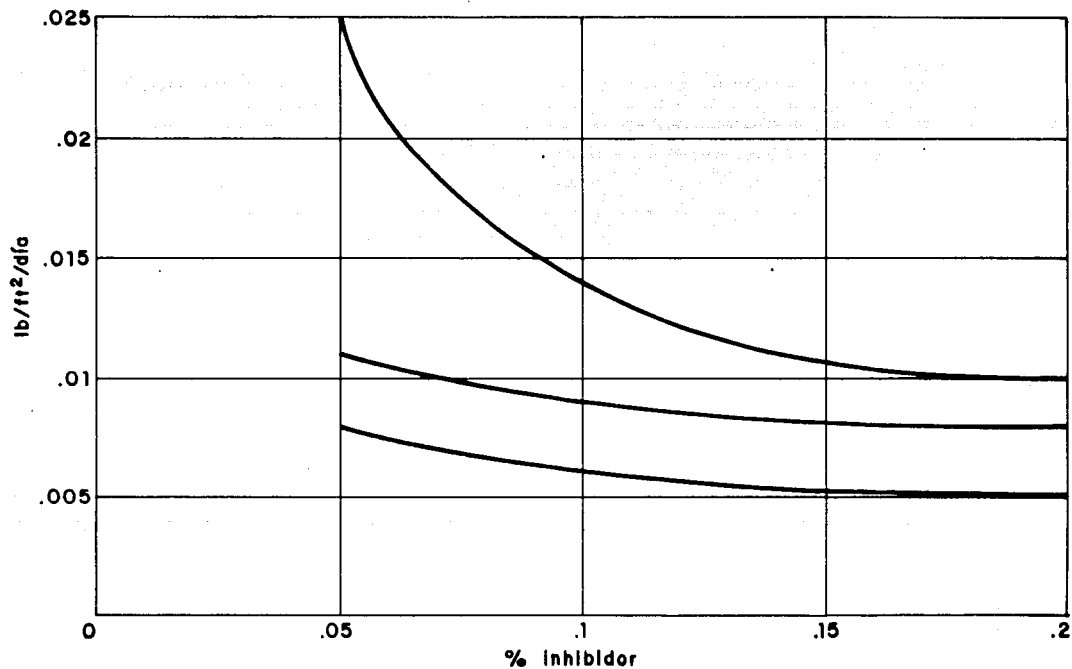


FIGURA. 2-1



### II.3 Formulaciones, su Composición y Aplicaciones.

Los solventes comúnmente empleados en una limpieza química, remueven depósitos por medio de diferentes mecanismos. Algunos depósitos tales como el óxido de fierro, son disueltos por reacción directa en presencia de ácidos minerales fuertes. El ión ferrico formado en tales casos juega un papel importante en el mecanismo, donde el cobre metálico es disuelto. El uso de tiourea para acomplejar el cobre disuelto es útil en la prevención de la electrodeposición del cobre sobre las superficies del acero recién lavado.

Un agente quelante es un compuesto que forma complejos con los iones metálicos; difiere de un agente acomplejante, como el amoniaco, en que el ión metálico se une al agente quelante por lo menos con dos enlaces químicos. Los quelantes tales como el EDTA amoniacal, remueven los depósitos al "quelar" los iones de fierro que están en solución. Una vez que el total de estos iones han sido captados, la solución no está ya en equilibrio y para restaurarlo se necesita que se disuelva más fierro. Por supuesto, a medida que el fierro adicional se disuelve, será captado por el quelante y este proceso continuará hasta que la totalidad del fierro presente en el depósito sea disuelto y captado. Otros iones metálicos pueden ser removidos mediante el mismo proceso, tales como calcio, magnesio, níquel, cinc y hasta el cobre bajo ciertas condiciones.

Los solventes a base de ácidos orgánicos, tales como el ácido fórmico-hidroxiacético, remueven los depósitos por disolución y "quelación". El pH bajo del solvente da como resultado el aumento de la concentración de equilibrio de los iones de fierro, los cuales son removidos de la solución por el quelante. En el caso de este solvente, el ácido hidioxiacético actúa como agente quelante. De manera similar, el ácido cítrico amoniacal remueve los depósitos a valores bajos de pH, así como el EDTA a pH ajustado.

Como ya se apuntó, el amoniaco se identifica como agente formador de complejos solubles con cobre, níquel y cinc; sin embargo el objetivo al emplear amoniaco es el de formar complejos con el cobre, ya que tanto el níquel como el cinc son fácilmente disueltos por los solventes empleados para remover fierro.

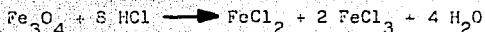
- Solventes a base de ácidos minerales.

Acido clorhídrico.— El ácido clorhídrico es ampliamente usado en la remoción de óxidos de fierro además de los depósitos que resultan de las impurezas del agua. Cuando se emplea junto con el bifluoruro de amonio, es uno de los tratamientos más efectivos para la remoción de sílice. Su versatilidad se demuestra al disolver simultáneamente depósitos de cobre y de fierro en una operación de una sola etapa cuando se combina con un agente acomplejante de cobre.

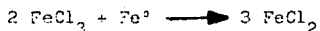
El ácido clorhídrico grado comercial (ácido muriático) contiene aproximadamente 31.45% de HCl teniendo una gravedad específica cercana a 1.16 a quince grados centígrados. El ácido concentrado se diluye a un valor de 5-15% en peso para preparar una solución de limpieza química. Este solvente se emplea a temperaturas desde los 65 hasta los 77 grados centígrados.

Los inhibidores de corrosión para este solvente, son necesarios para proporcionar una protección adecuada al metal base. La circulación por periodos cortos de tiempo (30 min.) son tolerables bajo condiciones controladas. La práctica común es un periodo de seis horas en método estático con periodos intermitentes de circulación de cinco minutos cada hora, o drenes periódicos.

La magnetita y la hematita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  respectivamente) son disueltas por el ácido clorhídrico:



De acuerdo a las reacciones anteriores, se esperaría una cantidad significativa de cloruro férrico al realizar el muestreo o monitoreo del solvente. Durante una limpieza preoperacional se requiere monitorear el ión férrico, ya que un valor muy alto puede ser señal de que el ión férrico (muy corrosivo) está atacando el metal base. No obstante, este ión reacciona con el metal base, formando ión ferroso:



La oxidación y disolución del hierro elemental por acción del ión férrico se conoce comúnmente como corrosión por ión férrico. Si el metal base llega a exponerse a la solución, puede ocurrir una corrosión localizada severa a causa de estos iones.

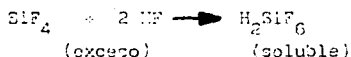
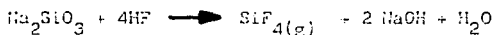
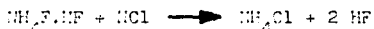
Por el contrario, el cobre presente en forma elemental no se disuelve en este ácido tan fácilmente como el hierro, debido a la posición que guarda en la serie electromotriz de los elementos. Además, el inhibidor de corrosión empleado para el HCl, reduce aún más la tendencia de disolver del cobre. Un problema particular y muy grave que este elemento ocasiona, es la formación de una película de cobre electrodepositado en forma más o menos uniforme.

Esta disolución aparente del cobre es atribuible a la corrosión por ión férrico:

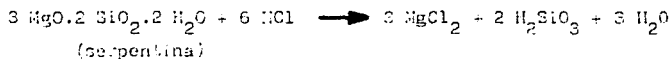


Dicha electrodeposición impide la limpieza adecuada, por lo que se ha desarrollado el uso de agentes acomplejantes de cobre en combinación con el ácido clorhídrico. Uno de estos agentes es la tiourea, efectivo para prevenir la deposición del cobre metálico en soluciones de ácido clorhídrico. Cabe hacer notar, que se deben agregar de 6 a 8 Kg. de tiourea por Kg. de cobre a remover, para que sea efectivo su empleo. Sin embargo, la concentración de tiourea no deberá exceder el 2% en peso de la solución ya que aumenta la corrosividad de la misma.

Presente en los depósitos se encuentra el sílice y los silicatos, que son relativamente insolubles en ácido clorhídrico. El uso de bifluoruro de amonio es utilizado en la solución de ácido clorhídrico para facilitar la remoción de las incrustaciones de sílice:

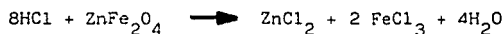
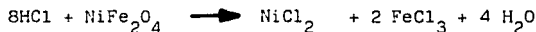


De manera similar, esta mezcla ayuda a disolver depósitos de serpentina:

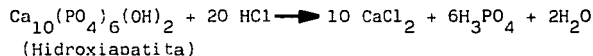




Las demás impurezas que contienen níquel y cinc, son fácilmente removidas con el ácido clorhídrico:



Los depósitos de dureza tales como carbonatos de calcio y magnesio así como los compuestos de fosfatos, también son fácilmente removidos:



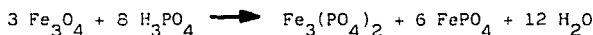
Debido a que los solventes a base de ácido clorhídrico son capaces de remover casi todo tipo de depósitos con el uso combinado y adecuado de agentes acomplejantes, y debido a su bajo costo, es el ácido mineral más comúnmente empleado.

Sin embargo, su agresividad al metal base formando hidrógeno gaseoso, hace que la operación de lavado sea de más riesgo que al utilizar otros solventes.

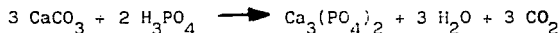
Acido Fosfórico.- Este ácido se usa generalmente para limpiar aceros austeníticos. Realmente está limitado a la disolución de óxidos de hierro en solución conteniendo 21% en peso de ácido ortofosfórico. A esta concentración, 0.7% en peso de hierro puede ser retenido en solución, y de

exceder dicha concentración se precipitará una sal insoluble de fosfato ferroso. Esto ocurre generalmente a concentraciones bajas del solvente. Por otra parte, si existe cobre en los depósitos, éste se electrodepositará en cualquier superficie de acero disponible.

Con los óxidos de fierro, el ácido fosfórico reacciona de la siguiente manera.



Aunque disuelve depósitos de dureza, los productos no son muy solubles:



Este ácido también requiere del uso de un inhibidor de corrosión, bajo en contenido de cloruros. El ácido fosfórico es mas costoso que otros ácidos bajos en contenido de cloruros, como la mezcla de ácido fórmico/hidroxiacético. Debido a esto y a su posible precipitación, su uso es en extremo limitado, como en la limpieza de sistemas cerrados de agua de enfriamiento pequeños.

#### - Solventes Orgánicos.

Los solventes orgánicos disuelven los depósitos y los mantienen en solución mediante mecanismos algo diferentes de aquellos de los solventes minerales. Los ácidos minerales remueven los óxidos de fierro al crear condiciones de pH bajo donde estos óxidos se disuelven fácilmente formando sales solubles como el cloruro ferroso.

Los solventes a base de ácidos orgánicos no se disocian tanto como los ácidos inorgánicos (la constante de disociación del ácido clorhídrico es de  $1 \times 10^3$  mientras que para el ácido hidroxiaacético es de  $1.48 \times 10^{-4}$ ); sin embargo el pH que se logra es lo suficientemente bajo como para solubilizar los óxidos de hierro. A medida que el ácido orgánico se consume, el valor de pH se incrementa a grado tal que puede exceder el pH al cual el fierro normalmente precipita. No obstante, el ácido orgánico se combina con el ión férrico para formar un quelante estable y soluble, lo que previene dicha precipitación.

Otro solvente orgánico, el EDTA amoniacal, es un solvente alcalino (pH 9-10) el cual disuelve los óxidos de fierro meramente por quelación.

Los solventes orgánicos de uso mas frecuente en las limpiezas químicas son el EDTA amoniacal, el ácido cítrico amoniacal y ácido fórmico-hidroxiaacético.

Las principales ventajas de los solventes orgánicos, comparados con los ácidos minerales, son:

- Los problemas de corrosión relacionados con iones halógenos en presencia de materiales austeníticos, son minimizados.
- La corrosión debida a una pobre neutralización no es un problema significativo puesto que a temperaturas altas, estos solventes se descomponen.
- Su manejo es relativamente fácil y seguro.
- Los solventes gastados pueden ser desechados por evaporación.
- Con el uso de estos solventes, la corrosión del metal base es reducida.

Por otra parte, observan algunas desventajas, comparados también con los ácidos minerales:

- Su elevado costo
- Casi siempre requiere recirculación.
- Pueden requerirse mayores temperaturas de trabajo.
- Los procedimientos pueden ser más complejos.
- Generalmente, estos solventes son incapaces de remover el cobre de los depósitos.

#### Acido Formico-Hidroxiacético.-

El uso principal de esta mezcla de ácidos orgánicos es en la remoción de cascarilla de laminación y depósitos de magnetita formados durante la operación de unidades de un solo paso, sistemas precaldera, y en las secciones del sobrecalentador y recalentador. El contenido de cloruros en este solvente puede ser bastante bajo si se hace una adecuada selección de componentes, de manera que se puede emplear en la limpieza de aceros inoxidables austeníticos muy a menudo. Este solvente no remueve el cobre, y éste se electrodeposita en las superficies de acero debido a la corrosión del ion férrico.

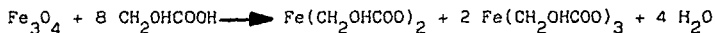
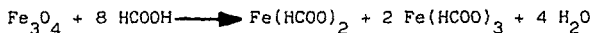
El ácido hidroxiacético ( $\text{CH}_2(\text{OH})\text{COOH}$ ) se encuentra comercialmente en soluciones acuosas al 70% con una gravedad específica de 1.252. Se requieren temperaturas superiores a 10°C para su almacenamiento para evitar su cristalización. El ácido fórmico, se adquiere a una concentración de 90% y con una gravedad específica de 1.210 y cristaliza a -4°C. Ambos ácidos causan quemaduras de piel severas, por lo que su manejo debe ser cuidadoso.



La formulación preferida es aquella que contiene 2% de ácido hidroxiacético y 1% de ácido fórmico, la cual se prepara disolviendo los ácidos en agua. De requerirse una mayor concentración, la relación de 2:1 arriba mencionada deberá mantenerse. El uso de este solvente demanda el uso de un inhibidor de corrosión específico con el objeto de controlar la pérdida del metal base. Utilizando la relación 2:1, se obtiene un desprendimiento de fierro máximo de 1.3% en peso.

Lá máxima eficiencia de este solvente se logra recirculándolo a una velocidad de 0.6 a 0.9 m/seg. y manteniendo la temperatura dentro del rango de 82-104°C.

Este solvente reacciona con los óxidos de fierro de la siguiente manera:



Existe la teoría acerca del poder reductor del ácido fórmico al convertir compuestos férricos a formas ferrosas más solubles. Aún más, el ácido hidroxiacético forma un complejo con el fierro disuelto, aumentando su solubilidad a valores altos de pH (1).

#### Acido Cítrico Amoniacaal.-

Las soluciones a base de ácido cítrico amoniacaal (citrato mono-amonio) encuentran su mayor aplicación en la eliminación de cascarilla de laminación de los equipos recién fabricados (limpieza preoperacional). En limpiezas operacionales, es efectivo para remover depósitos de cobre y magnetita. No es efectivo, sin embargo, para eliminar depósitos de dureza. Bajo ciertas condiciones (bajo contenido de cloruros) puede emplearse en la limpieza de aleaciones austeníticas. En efecto, el interés inicial en el ácido cítrico estribó en su potencial como solvente (de bajo contenido de

cloruros) para óxidos de hierro en la limpieza de materiales de acero inoxidable austenítico. Se encontró que las soluciones diluidas de ácido cítrico eran efectivas para disolver la magnetita, pero también se descubrió que el límite de saturación de hierro (con soluciones de ácido cítrico al 3% en peso) se alcanzaba a concentraciones menores al 0.5%, obteniéndose un precipitado blanco granular de citrato de hierro. Tal limitación generó interés en las posibilidades que pudiera ofrecer el citrato mono-amonio, el cual no tiende a formar precipitados de hierro al consumirse el solvente.

En campo, la solución concentrada de ácido cítrico se trata con amoniaco hasta lograr un pH de 3.5-4.0. La cantidad de ácido cítrico en la solución está basada en el requerimiento de 1.25 kg. de ácido por cada 0.5 kg de magnetita a eliminar. También requiere el uso de un inhibidor de corrosión.

La remoción de magnetita se lleva al cabo de recircular el solvente a una temperatura de 82-104°C (dependiendo del inhibidor de corrosión) por un período aproximado de seis horas. Una vez que la remoción de óxido de hierro ha sido terminada, se procede a la remoción del cobre con la misma solución agregando amoniaco hasta alcanzar un pH cercano a 9.5, y acto seguido se agrega un agente oxidante como el nitrito de sodio.

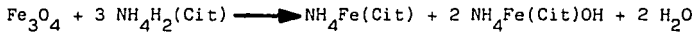
Podría esperarse la precipitación de citratos de amonio ferrosos y férricos a medida que la formación de hidróxidos de hierro aumenta al elevar el pH a 9.5 utilizando sólo el amoniaco. No obstante, esto no sucede debido a la formación de iones complejos de citrato de hierro.

El uso de este solvente en las limpiezas químicas muestra las siguientes ventajas.

- Se logra la remoción del cobre y de los óxidos de hierro con la misma solución.
- Efectos de corrosión mínimos

- El solvente desechado puede ser incinerado.
- Es biodegradable
- Su manejo es seguro
- La pasivación es inherente al proceso.

La reacción del solvente con la magnetita que se muestra en seguida, representa la reacción global:



El citrato de amonio férrico tiene un color rojo sangre oscuro, mientras que el ferroso es de verde manzana. Los análisis que se llevan a cabo durante el proceso de limpieza muestran poco o nada de fierro en estado férrico, debido a la rápida reducción del citrato de amonio férrico a ion ferroso.

Es muy importante hacer hincapié que para la remoción de cobre, el nitrito de sodio deberá introducirse sólo hasta que la solución haya alcanzado el pH alcalino, de lo contrario, el nitrito de sodio, en medio ácido, formará ácido nitroso que causará interferencia tanto en la remoción del cobre como en la pasivación del metal base (1).

#### - Soluciones Alcalinas.-

Soluciones detergentes fuertemente alcalinas son utilizadas en el lavado pre-operacional previo al lavado ácido, con la finalidad de eliminar aceites, grasas y conservadores orgánicos. A menudo se le añaden surfactantes de baja espuma para aumentar la humectación y penetración. La aplicación de estas soluciones es a temperaturas elevadas, (a menudo a presiones de 7-14 kg/cm<sup>2</sup>) logradas al encender la caldera. Procesos

combinados de detergencia, emulsificación y saponificación son de gran utilidad en la remoción física de las impurezas mencionadas. La experiencia menciona que la eliminación de estas sustancias deja las superficies de la caldera en condiciones "húmedas", lo cual es de gran ayuda para la aplicación exitosa de la posterior limpieza química ácida para la eliminación de la cascarilla de laminación.

Las soluciones recomendadas varían mucho en composición y concentración, pero básicamente se pueden mencionar los siguientes productos químicos:

- Fosfato trisódico
- Fosfato disódico
- Detergentes líquidos
- Sosa cáustica
- Carbonato de sodio

El uso de sosa cáustica en hervidos alcalinos generalmente no se recomienda, prefiriéndose las formulaciones a base de fosfato trisódico, que comercialmente se encuentra dodecahidratado. Dichas soluciones proporcionan un poder emulsificante y detergente equivalente al de las soluciones de sosa cáustica sin amenazar la integridad del sistema a lavar. De tener que utilizar soluciones a base de sosa cáustica, su concentración no deberá exceder el límite de 0.5%, además de incluir en su formulación nitrato de sodio a un tercio de la concentración de la sosa cáustica con el objeto de evitar la llamada fragilización cáustica.

El empleo de cantidades excesivas de detergente en las soluciones para hervido alcalino causa demasiada espuma lo que da por resultado la contaminación del sobrecalentador, además de presentar un problema para enjuagar y desechar la solución de la caldera.

- Soluciones para enjuague.-

La mayoría de las limpiezas químicas no se consideran completas hasta que se han llevado a cabo los pasos necesarios para neutralizar la totalidad de los residuos ácidos y para tratar las superficies metálicas recién limpiadas, de tal manera que se evite la oxidación inmediata. Este último tratamiento es llamado pasivación. El enjuague que se lleva a cabo sólo con agua, no es capaz de remover las trazas de sales de fierro de carácter coloidal, las cuales se "anclan" a las húmedas superficies metálicas. Si no se retiran dichos residuos, los mismos se revertirán a óxidos de fierro formando capas de "orín", u óxido amarillento en el metal.

Uno de los procedimientos más efectivos para remover los residuos es el añadir 0.1% en peso de ácido cítrico al segundo enjuague. Este ácido secuestrará el fierro formando un complejo lo suficientemente soluble para ser enjuagado y drenado de la caldera.

- Soluciones Neutralizantes y Pasivantes.-

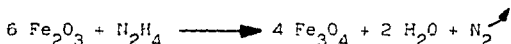
No existen procedimientos rígidos estandarizados para llevar a cabo las operaciones de neutralización y pasivación. Comúnmente se usa carbonato de sodio al 1% en peso como solución neutralizante. La caldera es llenada a nivel de operación y se enciende para lograr una presión que asegure la circulación a través de todos los circuitos. La presión se mantiene por un período que varía de dos a seis horas.

Los procedimientos de pasivación frecuentemente involucran las siguientes formulaciones.

Nitrito de sodio	0.5% en peso
Fosfato monosódico	0.25% en peso
Fosfato disódico	0.25% en peso

El tiempo de contacto varía de dos a cuatro horas, utilizando una temperatura de 27-82°C.

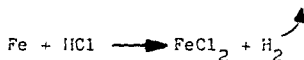
Otra solución empleada en la pasivación contiene de 200 a 300 ppm de hidracina, tratada con amoníaco para lograr un pH de 10. La solución se aplica por lo menos por cuatro horas a un mínimo de 93°C. La reacción de la hidracina convierte el óxido de hierro rojo ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) a magnetita, de color negro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ):



La evidencia de que esta reacción ocurre puede apreciarse por la presencia de una cantidad significativa de un precipitado negro, finamente distribuido, de óxido de hierro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) en la solución pasivante.

#### - Inhibidores. -

La mayoría de los ácidos que se utilizan en las limpiezas químicas para disolver los óxidos de hierro tienen en mayor o menor grado cierta agresividad por el hierro, y lo atacan; por ejemplo:



Por esta razón se hace uso de inhibidores de corrosión, los cuales tienen la acción normal de establecer una película protectora en la superficie del metal. Debido a esto, tanto la temperatura del fluido como la del metal deben limitarse para evitar pérdidas locales de inhibidor. Generalmente la temperatura máxima de trabajo de estos compuestos oscila entre los 65 y 75 grados centígrados.

Las concentraciones de inhibidor comúnmente empleadas son de 0.1 - 0.5% con respecto al volumen del solvente, dependiendo tanto del tipo de inhibidor como del solvente mismo.

## II.4 Criterios para Selección de Solvente y Necesidad de una Limpieza Química.

### - Observaciones generales.

El ácido clorhídrico inhibido fué el primer solvente de uso práctico en las limpiezas químicas. Era de fácil obtención, económico, eficiente y relativamente de poco riesgo. Era muy efectivo para eliminar depósitos de dureza de las calderas viejas. A medida que se modernizaron las calderas así como las técnicas de tratamiento de agua, fué evidente que este ácido por sí solo no era capaz de resolver los problemas debidos a depósitos de sílice. Asimismo, como se ha mencionado en este capítulo, propiciaba la electrodeposición del cobre en las superficies metálicas de los tubos, cabezales y domos.

Esta limitación del ácido clorhídrico con respecto al cobre, condujo a la inclusión de una etapa adicional para efectuar la remoción del cobre. El proceso modificado resulta efectivo en este aspecto, pero observa una mayor desventaja. Tiempo, costo y esfuerzo requeridos son desusadamente mayores cuando no existe una gran cantidad de depósitos de cobre. Esta desventaja se subsana con el desarrollo de los acomplejantes de cobre, los cuales pueden incluirse en la formulación del ácido; esta formulación sí es capaz de remover tanto el fierro como el cobre en una sola etapa.

En forma similar, la necesidad de eliminar el sílice condujo a la adición de bifluoruro de amonio a la formulación del ácido. Este aditivo funciona eficazmente al intensificar y mejorar la acción del ácido clorhídrico.

Por otra parte el uso de ácidos minerales en general, no es adecuado para la limpieza de sobrecalentadores y elementos del sistema precaldera. Las calderas que han sufrido una corrosión severa no podrían ser lavadas de manera segura con ácidos minerales. Como resultado, se desarrolló el

interés en el uso de ácidos orgánicos ( en particular del ácido cítrico, así como en su presentación amoniacal ) como una alternativa a los ácidos minerales.

El advenimiento de los generadores de vapor de un solo paso demandó aún otras alternativas al excluir al ácido clorhídrico por su incompatibilidad para la limpieza de materiales austeníticos. Una de ellas condujo al uso del ácido fórmico/hidroxiacético.

Estas observaciones sugieren una variedad de opciones de limpieza, las cuales imponen una responsabilidad seria en la toma de decisiones relativas tanto a la metodología como a la frecuencia de la limpieza química de una caldera.

Generalmente la limpieza preoperacional de un generador de vapor y de los componentes del sistema precaldera no es tan complicada como la limpieza operacional. Una excepción es la limpieza preoperacional de los intercambiadores de calor los cuales presentan materiales orgánicos cubriendo densamente sus superficies con el objeto de protegerlos de la corrosión, siendo algunos de ellos bastante difíciles de eliminar.

En la limpieza preoperacional del ciclo, intervienen etapas como el hervido y/o enjuague alcalino, seguido de una etapa de lavado ácido de la caldera. Algunos fabricantes de calderas recomiendan que se realice un arranque de corta duración con el objeto de arrastrar las impurezas presentes en el ciclo de condensado/agua de alimentación hacia la caldera, con el objeto de facilitar la remoción por medios químicos. El lavado preoperacional, con o sin operación preliminar, es muy recomendable.

Varios tipos de ciclos y materiales, así como algunas fuentes y características de los depósitos, se han mencionado en el primer capítulo, con el objeto de reconocer la diversidad de aleaciones y variaciones de diseño de las calderas. En vista de lo anterior, es importante mencionar que se deben contemplar además de la selección del solvente, el muestreo de



tubos y los datos operacionales de la caldera con el objeto de planear en forma efectiva la operación de limpieza.

Algunos de los datos operacionales de la caldera, mas importantes, son:

- Cambios en el modo de operación
- Cambio de combustibles
- Número, circunstancias y localización de las fallas de tubos
- Información de limpiezas químicas anteriores, incluyendo frecuencia, procedimiento, cantidad e identificación de los materiales removidos, así como la efectividad de la limpieza.
- Información relativa a la química del agua de proceso
- Inspección visual de los componentes de la unidad

Se debe llevar a cabo una inspección visual de la unidad lo más minuciosa posible, antes de tomar alguna decisión relativa a la limpieza química. Dicha inspección está obviamente limitada, en el caso de las unidades de un solo paso, a las áreas del hogar y del lado de los gases.

La inspección visual nos puede dar noción de algunas condiciones internas de los tubos a partir de la apariencia externa. En la inspección se deberá poner especial atención en dislocaciones o desalineamientos de los tubos, abolsamientos de los mismos o cualquier otra señal de que el tubo ha sido dañado.

Para las calderas que incluyen en su diseño domos y cabezales, sí puede realizarse una inspección interna. Tanto los domos como los cabezales de tubos cuentan con registros o tapas removibles. Hasta donde sea posible se inspeccionarán acumulaciones de lodos, incrustaciones, picaduras y productos de corrosión. Muchas veces, se encuentran acumulaciones de lodos que pueden retirarse de estas secciones de la caldera, antes de la limpieza química, lo cual aumenta la eficiencia de la operación al reducir el consumo de reactivos. Más aun, esta inspección interna proporciona datos valiosos acerca de la operación mecánica de la unidad lo que facilita la identificación y corrección de las deficiencias en la operación de la caldera. Además, nos permite enterarnos del estado integral de los internos del domo.

En la inspección de tubos y cabezales se deberán observar principalmente:

- La existencia de acumulaciones fuertes de depósitos.
- Abolsamiento de tubos
- Presencia de objetos extraños (especialmente en calderas nuevas)
- Areas de corrosión y erosión
- Grietas en los extremos de los tubos
- Presencia de incrustaciones
- Perforaciones y picaduras en los tubos a la altura de los quemadores.

De la misma manera, también es recomendable inspeccionar el condensador, enfriadores, calentadores de agua de alimentación y demás elementos del sistema precaldera.

La inspección es más efectiva si además se emplean aparatos electrónicos o ultrasónicos que sirven para medir espesores de tubos y depósitos, y en general ayudan a conocer la condición o variación de la estructura del metal.

- Análisis de tubos de la caldera

Las calderas modernas que operan a presiones mayores a  $100 \text{ Kg/cm}^2$  son construídas netamente soldadas, por lo que la inspección interna dependerá de la remoción de uno o más secciones de tubería, para realizarles un análisis físicoquímico. La formulación del solvente basada solamente en los lodos encontrados en el domo no es ni segura ni económica: se han encontrado concentraciones de cobre en los lodos del domo de hasta 50%, mientras que en la práctica, se ha demostrado que dicha concentración es mucho más baja a través del resto de la caldera (8).

Se recomienda tomar las muestras de tubo de las zonas sujetas a mayor transferencia de calor como son tubos de las paredes de agua en la vecindad de los quemadores y tubos del arco deflector. Existen algunos criterios de acuerdo al diseño de la caldera:

- a) En calderas con hogares separados y con quemadores opuestos, se recomienda tomar muestras de los tubos localizados cerca de la pared divisoria, a la altura de los quemadores.
- b) En calderas carentes de pared divisoria, usualmente se toman las muestras del centro de la pared de quemadores así como de las paredes laterales al nivel de la hilera superior de quemadores. También se recomienda tomar muestras de la pared de quemadores, aproximadamente a un tercio de la altura del hogar.
- c) En calderas de un solo paso con circuitos de dos pasos, se prefieren los tubos del primer paso ya que éstos tienden a acumular depósitos con más rapidez.

- d) En calderas con quemadores ciclónicos se escoge la zona de las paredes laterales del hogar aproximadamente a un tercio de la altura del hogar desde la línea de centro de la línea superior de los quemadores.
- e) Si el área de una caldera ya ha sido muestreada anteriormente, parte de la nueva muestra deberá incluir una sección del tubo con que se reemplazó la primera muestra. Este tubo se reemplazó limpio y cualquier depósito sobre éste necesariamente ocurrió dentro del período de su instalación a la fecha, lo cual nos puede proporcionar, si esto se hace anualmente, datos acerca de la velocidad de acumulación de depósitos.
- f) Donde la muestra es tomada en las elevaciones de los quemadores, deberán tomarse en dos puntos como mínimo: donde el vapor es 90% seco y donde éste sea 40% seco.

Como regla básica las muestras de tubos deben ser cortadas con segueta de la pared de tubos. No es recomendable el corte con equipo de gas. En los casos en que se utilice corte con gas, la muestra deberá ser un poco más larga que lo necesario para permitir posteriormente un nuevo corte a la misma a una distancia del corte con gas, donde el efecto adverso de la flama no haya afectado el material y la incrustación, lo que permitirá preparar la pieza sin partes afectadas.

Las siguientes pruebas deben practicarse al tubo muestra:

- 1.- Fotografía de los depósitos de incrustación interna.
- 2.- El espesor de la incrustación interna debe ser analizado microscópicamente.
- 3.- Laminar parte del tubo en la sección de depósitos internos y analizar microscópicamente; adicionalmente la incrustación debe analizarse con microanalizador de rayos "X".

- 4.- Determinación de la cantidad de incrustación interna.
- 5.- Determinación de la composición química de la incrustación interna.
- 6.- Medición de las dimensiones del tubo, dureza del material, y observación de la microestructura del metal.

Se deberá tener cuidado en evitar el uso de aceite y agua cuando se tengan las piezas en el torno, no permitir la entrada de partículas extrañas al interior del tubo así como no golpear el tubo muestra, todo esto con la finalidad obvia de que el análisis sea mas representativo y eficaz.

#### Criterios basados en datos operacionales.

La frecuencia de limpieza, es decir el intervalo entre una limpieza y otra, no está fijado. Muchos factores afectan el estado de suciedad de la unidad los cuales no son necesariamente constantes o repetitivos, por consiguiente, la determinación de estos intervalos para un caso en particular deberá basarse en la revisión de la historia operacional de la unidad y la consideración de otros factores relacionados.

No obstante , existen algunas guías en relación a la frecuencia de limpieza para algunas calderas, dependiendo del rango de su presión de operación, como se indica en la tabla 2-3. (1)

TABLA 2-3

## Frecuencia de Limpieza

<u>Presión de la Caldera (Kg/cm<sup>2</sup>)</u>	<u>Frecuencia (años)</u>
63 - 91	8 - 12
91 - 126	6 - 9
126 - 154	4 - 7
154 - 189	2 - 5

Debe hacerse notar que las frecuencias mostradas en esta tabla son representativas siempre y cuando las condiciones de operación sean óptimas y el ensuciamiento de la caldera sea normal. Por lo anterior, tomar el criterio del tiempo como factor determinante para efectuar un lavado químico puede no ser muy recomendable.

Es indudable que tanto el espesor del depósito, como la cantidad y composición del mismo deben tomarse muy en cuenta. En la tabla 2-4 se muestra el criterio para efectuar la limpieza dependiendo del espesor y cantidad de depósito (8).

Datos operacionales: complementados con los resultados obtenidos de las muestras de los tubos, ayudan a definir la necesidad de una limpieza química. Algunos de ellos son los siguientes.

- 1.- Presión de operación y razón de evaporación.
- 2.- Cantidad de agua de repuesto empleada.
- 3.- Materiales y dimensiones de los tubos de las paredes de agua (diámetro y espesor).

TABLA 2.4

CRITERIO PARA EFECTUAR UNA LIMPIEZA QUIMICA BASANDOSE EN EL ESPESOR Y CANTIDAD DE DEPOSITO

	PRESION DE VAPOR	80 Kg/cm <sup>2</sup>	120 Kg/cm <sup>2</sup>	180 Kg/cm <sup>2</sup>	SUPER CRITICA
COMBUSTIBLE	LIMPIEZA QUIMICA				
CARBON	LIMPIEZA REQUERIDA		0.30 - 0.45	0.25 - 0.35	
	LIMPIEZA PUEDE SER REQUERIDA		(90 - 135)	(75 - 105)	
MEZCLA CARBON	LIMPIEZA REQUERIDA	0.30 - 0.40	0.25 - 0.35	0.20 - 0.30	
		(90 - 120)	(75 - 105)	(60 - 90)	
COMBUSTOLEO	LIMPIEZA PUEDE SER REQUERIDA	0.25 - 0.30	0.20 - 0.25	0.15 - 0.20	
		(75 - 90)	(60 - 75)	(45 - 60)	
COMBUSTOLEO	LIMPIEZA REQUERIDA	0.25 - 0.35	0.20 - 0.30	0.15 - 0.25	0.08 - 0.12
		(75 - 105)	(60 - 90)	(45 - 75)	(24 - 36)
	LIMPIEZA PUEDE SER REQUERIDA	0.20 - 0.25	0.15 - 0.20	0.10 - 0.15	0.06 - 0.08
		(60 - 75)	(45 - 60)	(30 - 45)	(18 - 24)

• 2/3 del valor indicado debe aplicarse para calderas de un solo paso de 180 Kg/cm<sup>2</sup> de presión de vapor.

• Los números entre paréntesis denotan la cantidad de depósitos en mg/cm<sup>2</sup>.  
El espesor del depósito se dá en mm

- 4.- Horas de operación desde el arranque o desde la última limpieza química.
- 5.- Carga de la caldera. Factor de carga y máxima carga.
- 6.- Tipo de combustible empleado.
- 7.- Número de salidas de servicio de la caldera.
  - a) Veces durante las últimas 96 horas.
  - b) Veces cada 96 horas o más.
- 8.- Datos de la inspección y mantenimiento de la caldera.
- 9.- Tipo de tratamiento al agua de alimentación y agua de caldera, en especial el tratamiento de inhibición de oxígeno.
- 10.- Fugas del condensador.
- 11.- Experiencias de corrosión y depósitos incrustantes.
- 12.- Datos de inspecciones periódicas.

Basados en lo anterior, se ha tenido la experiencia para reportar los siguientes criterios y recomendaciones (1):

Para calderas de un solo paso:

- 1.- Las calderas que utilizan gas o combustóleo se lavan con más frecuencia que las que utilizan carbón como combustible, debido a la mayor tasa de absorción de calor de las primeras lo que causa mayor cantidad de depósitos internos.
- 2.- Las calderas que operan con agua salobre o de mar como agua de enfriamiento, se lavan con más frecuencia que las que utilizan agua dulce.



- 3.- Las unidades que contemplan aleaciones de cobre en su sistema precaldera se lavan 50% con más frecuencia que las otras.
- 4.- El factor tiempo es predominante sobre la cantidad de depósitos para decidir cuando se debe efectuar la limpieza.
- 5.- El ácido fórmico/hidroxiacético es el solvente más eficaz.

Para calderas tipo domo, con presiones mayores a  $126 \text{ Kg/cm}^2$ :

- 1.- Unidades que utilizan combustóleo o gas se lavan un 25% más que las que utilizan carbón .
- 2.- Si el agua de enfriamiento es agua de mar, se lavan un 30% más que si utilizan agua dulce.
- 3.- Tanto el factor tiempo como la cantidad de depósitos y su espesor, así como datos de fallas por corrosión son seriamente considerados.
- 4.- En limpiezas preoperacionales se prefiere el ácido cítrico. En las operacionales, el ácido clorhídrico es el preferido.

En la tabla 2-5 se muestra la relación de éstos parámetros contra la frecuencia de lavado, para el caso de calderas de un solo paso respectivamente. En las tablas 2-6 , 2-7 y 2-8 se hace lo propio para calderas tipo domo, a diferentes presiones de operación (1).

TABLA 2.5

CALDERAS DE UN SOLO PASO

	NUMERO DE UNIDADES	AÑOS ENTRE LIMPIEZAS		
	LAVADAS	MINIMO	PROMEDIO	MAXIMO
<b>TIPO DE COMBUSTIBLE</b>				
- Carbón	70	2.0	3.18	5
- Combustóleo y gas	25	1.0	1.80	4
- Combustóleo o gas	19	1.0	2.42	5
<b>MODO DE OPERACION</b>				
- Carga Base	120	0.5	2.61	5
- Carga Variable	12	1.0	2.75	5
<b>TIPO DE AGUA DE ENFRIAMIENTO</b>				
- Dulce	115	1.0	2.91	5
- Salada	22	1.0	2.22	4
<b>MATERIALES DEL SISTEMA PRECALDERA</b>				
- Con aleaciones de cobre	91	0.5	2.39	5
- Sin aleaciones de cobre	50	1.5	3.15	5

TABLA 2.6

CALDERAS CON DOMO CON PRESIONES MAYORES A 127 Kg/cm<sup>2</sup>

	NUMERO DE UNIDADES LAVADAS	AÑOS ENTRE LIMPIEZAS		
		MINIMO	PROMEDIO	MAXIMO
TIPO DE COMBUSTIBLE				
- Carbón	171	1.5	3.81	8
- Combustóleo y gas	138	1.0	3.17	10
MODO DE OPERACION				
- Carga Base	178	1.5	3.83	10
- Cara Variable	112	2.0	3.33	5
TIPO DE AGUA DE ENFRIAMIENTO				
- Dulce	287	1.5	3.93	10
- Salada	36	2.0	3.04	5.5
- Salobre	29	1.0	3.19	6.5
MATERIALES DEL SISTEMA PRECALDERA				
- Con aleaciones de cobre	352	1.0	3.76	10
- Sin aleaciones de cobre	12	3.0	4.00	6

TABLA 2.7

CALDERAS CON DOMO CON PRESIONES ENTRE 85 Y 127 Kg/cm<sup>2</sup>

	NUMERO DE UNIDADES	AÑOS ENTRE LIMPIEZAS		
	LAVADAS	MINIMO	PROMEDIO	MAXIMO
TIPO DE COMBUSTIBLE				
- Carbón	104	1.0	3.78	7
- Combustóleo y gas	157	2.0	5.82	20
MODO DE OPERACION				
- Carga Base	48	2.0	3.51	7
- Carga Variable	140	1.0	5.03	20
- Carga Pico	30	2.0	4.63	10
TIPO DE AGUA DE ENFRIAMIENTO				
- Dulce	219	1.0	5.06	20
- Salada	17	3.0	3.88	7
- Salobre	25	2.0	4.98	10
MATERIALES DEL SISTEMA PRECALDERA				
- Con aleaciones de cobre	315	1.0	4.95	20

TABLA 2.8

CALDERAS CON DOMO CON PRESIONES ENTRE 35 Y 85 Kg/cm<sup>2</sup>

	NUMERO DE UNIDADES LAVADAS	AÑOS ENTRE LIMPIEZAS		
		MINIMO	PROMEDIO	MAXIMO
<b>TIPO DE COMBUSTIBLE</b>				
- Carbón	69	3.0	7.58	30
- Combustóleo y gas	132	3.0	11.20	30
<b>MODO DE OPERACION</b>				
- Carga Base	3	5.0	5.0	5
- Carga Variable	86	3.0	11.01	30
- Carga Pico	93	3.0	11.89	30
<b>TIPO DE AGUA DE ENFRIAMIENTO</b>				
- Dulce	162	3.0	9.55	30
- Salada	19	15.0	24.21	30
- Salobre	14	5.0	12.21	28
<b>MATERIALES DEL SISTEMA PRECALDERA</b>				
- Con aleaciones de cobre	228	3.0	10.18	30

## II.5 Procedimiento Típico

Una limpieza química suele contemplar las siguientes operaciones:

- 1.- Aislamiento del sistema a ser limpiado.
- 2.- Enjuague y remoción de sólidos, previos a la limpieza.
- 3.- Prueba hidrostática
- 4.- Detección de fugas durante todas las etapas del proceso de limpieza.
- 5.- Bloqueo y sellado del sobrecalentador con agua e inundación de la caldera vía economizador.
- 6.- Pre calentamiento del sistema y control de temperatura.
- 7.- Inyección del solvente.
- 8.- Monitoreo del proceso de limpieza.
- 9.- Control de la circulación del solvente.
- 10.- Drenado y/o desplazamiento del solvente.
- 11.- Enjuague del sistema después de la remoción del solvente.
- 12.- Neutralización del solvente residual.
- 13.- Pasivación de las superficies lavadas.
- 14.- Inspección del sistema.
- 15.- Embotellado de la unidad.

A menudo más de una de las operaciones descritas se llevan en un solo paso. Por ejemplo, la remoción de cobre, neutralización y pasivación, se llevan todas a cabo en un solo paso al utilizar EDTA amoniacal.

1.- Aislamiento del Sistema.- Para que la limpieza sea exitosa, no deberá causar daños a los equipos adyacentes. El aislamiento de la unidad es de especial importancia para salvaguardar los demás componentes del sistema que no van a ser lavados. Para tal efecto, se debe poner especial atención en la instalación de bridas ciegas, o líneas de desvío, tubería temporal, y mirillas temporales; asimismo se retiran los instrumentos que no son capaces de soportar la acción de los solventes y se aíslan las válvulas y accesorios que no deben ser lavados.

El agua puede ser usada como bloqueo para prevenir la migración del solvente. Por ejemplo, el tren de intercambiadores suele llenarse con condensado y el sobrecalentador con agua desmineralizada, ambas con una concentración de 200 ppm de hidracina y el amoníaco suficiente para elevar el pH a 10. Cualquier solvente que ingrese a estos componentes puede así diluirse y drenarse al concluir la limpieza. Para el caso del sobrecalentador el bloqueo deberá realizarse a contraflujo y manteniendo una presión positiva durante la operación de limpieza.

2.- Enjuague y Remoción de Sólidos.- El enjuague del domo y de los cabezales de la caldera es esencial en las limpiezas preoperacionales. De no llevarse a cabo esta operación, basura y demás sólidos pueden acumularse y llegar a obstruir tubos o restringir la circulación.

En general todas las áreas accesibles de la caldera deben ser limpiadas e inspeccionadas antes de proceder a la limpieza química. Puede emplearse la remoción manual o el aspirado, después de lo cual se procede al enjuague de la unidad con agua tratada con hidracina, recirculando la solución y drenándola después de un lapso de tiempo predeterminado. Esta

operación se repite hasta que la inspección determine que el grado de limpieza alcanzado sea el adecuado.

3.- Prueba Hidrostática.- Después de haber instalado la tubería provisional, bridas ciegas y todos los dispositivos para aislar la unidad, se debe llevar a cabo una prueba hidrostática. Esta deberá involucrar toda la tubería que conducirá el solvente así como el sistema a limpiar. La presión de prueba deberá ser por lo menos igual a la presión a la que se trabajará durante la limpieza, y esta prueba deberá ser llevada a cabo de preferencia a la temperatura máxima a la cual se llegue a trabajar durante la limpieza.

4.- Detección de Fugas.- Durante la prueba hidrostática, se podrán detectar fugas del sistema y tubería relacionadas, así como cualquier posición errónea de válvulas. La prueba hidrostática, al utilizar agua, ofrece también una oportunidad al personal de familiarizarse con la operación bajo condiciones seguras.

5.- Bloqueo y Sellado del Sobrecalentador e Inundación de la Caldera. A través del economizador se deberá llenar la unidad para poder llevar a cabo la limpieza. El sobrecalentador deberá llenarse con agua desmineralizada y siempre deberá tener una presión positiva de tal manera que las soluciones químicas no entren en contacto con este equipo.

6.- Pre calentamiento del Sistema y Control de la Temperatura.- El propósito de precalentar el equipo es el de elevar la temperatura del metal al máximo permitido por el solvente a emplear. Este paso preliminar da como resultado una remoción de depósitos mas rápida y completa. Se debe tener cuidado de no exceder la temperatura máxima demandada por el solvente, en especial en el domo, ya que tanto éste como los cabezales son contruídos con materiales de espesores gruesos, y por lo tanto, se enfrían lentamente.



Por otro lado los tubos de las paredes de agua se construyen con materiales de espesores delgados y se enfrían rápidamente. Desde este punto de vista, se recomienda llevar la temperatura al máximo permisible. Para minimizar el rápido enfriamiento de los tubos de las paredes de agua, los ventiladores deben ponerse fuera de servicio y en general, evitar al máximo la entrada de aire. En algunos casos, por ejemplo, en climas muy fríos, puede ser necesario suministrar aire caliente al hogar, o bien, posponer la operación a una estación más cálida.

La operación de precalentamiento es especialmente crítica cuando se utiliza ácido clorhídrico como solvente, puesto que no se dispone siempre de otros medios de precalentamiento aparte de la misma caldera.

La caldera debe estar lo suficientemente caliente para estar dentro del rango de temperatura prescrito por un lapso aproximado de seis horas, pero no tan caliente que provoque la pérdida de inhibición del solvente con la consecuente corrosión del metal base. Si la caldera se calienta a una temperatura tal que rebase el rango recomendado será necesario demorar el inicio de la limpieza hasta que la caldera se enfríe lo suficiente.

El precalentamiento es menos crítico si el solvente es recirculado y si se dispone de un intercambiador de calor para el calentamiento de la solución; de hecho, es lo más recomendable, ya que el encendido de la caldera no es de fácil control puesto que las temperaturas de limpieza son relativamente bajas.

Durante esta operación es obvia la necesidad de medir la temperatura. El uso de termopares es hasta ahora el mejor método de monitoreo de la temperatura del metal. También se pueden usar pirómetros y detectores infrarrojos, pero no son muy seguros. Cualquier método, no obstante, puede aplicarse solamente en pequeñas áreas de la caldera como son las puertas del domo o las líneas de drenaje. Para el caso de calderas con domo, es necesaria la medición de temperatura en el mismo domo en su parte superior, del lado vapor ya que esta sección es la parte más caliente de la caldera. Esta información es necesaria para determinar cuando y a qué temperatura el

solvente deberá ser inyectado. Generalmente las calderas de un solo paso son equipadas con suficientes termopares para proporcionar las temperaturas del metal.

7.- Inyección del Solvente.- La selección del método para introducir el solvente a la caldera depende del solvente mismo y del tipo de caldera a limpiar. Sin embargo, no deberá inyectarse el solvente inhibido hasta cerciorarse de la eficacia del inhibidor.

La inyección de la solución a través de los cabezales inferiores y de los drenes del economizador es el método comúnmente empleado para casi todos los tipos de solventes, tratándose de calderas con domo. La solución está compuesta de vapor o agua y solvente concentrado. Tanto la temperatura como la concentración del solvente deben ser medidas en el cabezal de introducción. La velocidad del flujo apropiada se ajusta de tal manera que la temperatura y la concentración sean las deseadas.

Usualmente la inyección se lleva a cabo a una concentración ligeramente mayor que la especificada para la limpieza.

La temperatura del solvente inyectado debe ser cercana a la máxima permitida, pero no deberá rebasarla. El solvente caliente elevará la temperatura de los tubos de las paredes de agua que pudieran haber sido enfriadas parcialmente durante el drenado y preparación de la caldera para la inyección. Exceptuando a la limpieza con agentes quelantes y hervidos alcalinos, nunca deberá encenderse la caldera durante la inyección del solvente. La caldera debe ser precalentada antes de la introducción del solvente ácido, o bien empleando un intercambiador de calor externo con suministro secundario de vapor. Es importante recircular durante esta operación.

De preferencia, el tiempo de inyección deberá ser de una hora como máximo, así como el drenado de la solución. El drenado rápido favorece el arrastre de lodos.

Cuando el solvente es recirculado por medio de una bomba ajena a la caldera, y calentado por medio de un intercambiador adicional, puede inyectarse al agua caliente que se está recirculando durante dos o cuatro ciclos de circulación; ésto nos dará una concentración uniforme. En calderas de circulación controlada, las bombas de circulación proporcionan un buen mezclado, y entonces el solvente concentrado puede introducirse lentamente en el agua circulante para asegurar una concentración uniforme.

Algunos solventes, tales como el EDTA amoniacal, pueden ser inyectados directamente en el domo. También en algunos casos, durante el hervido preoperacional, los productos químicos ya disueltos suelen inyectarse directamente en el domo. En estos casos, la caldera deberá ser llenada previamente con agua.

Es importante efectuar una inspección durante esta operación con la finalidad de detectar posibles fugas, revisando las paredes del hogar, válvulas, tubería provisional y todas las secciones del sistema que se está lavando y que están en contacto con el solvente. Aun la más mínima fuga tiende a aumentar con el uso de ácidos minerales.

8.- Monitoreo del Proceso de Limpieza.- El control y medición de la concentración del solvente y de la química del proceso así como las demás variables del proceso, se inicia desde la inyección del solvente y se continúa durante todo el tiempo de contacto. El mismo tiempo de contacto es en sí una variable muy importante, puesto que determina el tiempo necesario para la remoción de depósitos. Se deben tomar muestras a intervalos regulares durante todo el período de contacto, determinándose la concentración de los constituyentes de los depósitos (en especial fierro y cobre) así como la concentración y agresividad del solvente. La estabilización del solvente y la concentración de los depósitos disueltos conforman el criterio empleado para determinar el punto final del proceso de limpieza.

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

El control y medición del proceso incluye también lecturas de temperatura con el objeto de mantener la temperatura adecuada. Cabe recalcar que mientras la caldera contenga solventes ácidos de cualquier tipo, no se deberá permitir bajo ninguna circunstancia, el encendido de la unidad.

9.- Control de la Circulación.- El buen control de la circulación asegura que todas las partes del sistema sean sometidas a la acción del solvente a la velocidad de flujo adecuada. Esta operación puede incluir por ejemplo, el alternar manualmente los flujos entre circuitos paralelos (como en el sistema precaldera) con el objeto de asegurar las velocidades de flujo recomendadas.

Una de las bombas de circulación de la caldera, en el caso de calderas de circulación controlada, puede ser utilizada para proporcionar la circulación uniforme a través de los tubos de la caldera. Sin embargo, el uso continuo de esta bomba no se recomienda cuando se trata del manejo de ácido clorhídrico, ya que la corrosividad de este solvente aumenta al incrementar la velocidad. La circulación con ácido clorhídrico debe limitarse a unos cuantos minutos cada hora y a un tiempo total de circulación de 30 minutos.

Los drenes pueden funcionar como conexiones para reponer solvente. El procedimiento es de uso común en el método estático donde el solvente es introducido y mantenido dentro de la caldera sin recirculación. Involucra el drenado de un cierto volumen de solvente hacia la bomba de circulación externa, a través de los cabezales inferiores. El solvente drenado se bombea entonces a través de los drenajes del economizador o a un cabezal alternativo. Aun cuando no es el procedimiento ideal, proporciona un "movimiento" del solvente adyacente a los tubos al ser removido, mezclado y finalmente repuesto a la caldera.

Es buena medida el tomar muestras de la solución drenada puesto que aporta datos muy representativos.

El solvente drenado bien puede ser recalentado y luego repuesto a la caldera, con la finalidad de compensar en parte una baja de temperatura y concentración. Esto no incrementa significativamente la temperatura global de la solución, ya que el volumen total que se maneja en la caldera. Sin embargo sí previene la baja de temperatura provocada precisamente por el drenado.

En algunos casos es recomendable efectuar un desplazamiento parcial con solvente fresco, dependiendo esto de la caldera y del solvente en cuestión. Esto se lleva a cabo inyectando una cantidad de solvente a través del dren del economizador al mismo tiempo que se drena solvente de los cabezales inferiores. Durante este tipo de operación la línea de recirculación del economizador debe ser bloqueada.

10.- Drenado y/o Desplazamiento.- La caldera debe ser drenada tan pronto se haya determinado que la remoción de depósitos ha cesado y que el solvente residual se ha estabilizado.

Dicha operación deberá efectuarse con presión positiva de nitrógeno, excepto en aquellos casos en que el solvente deje la superficie del metal pasivada, por ejemplo el citrato de amonio o el EDTA amoniacal. La razón primordial para drenar con presión de nitrógeno es de prevenir la oxidación de la superficie metálica al excluir el oxígeno de la caldera. No obstante, es práctica común el drenar bajo estas circunstancias no importando el tipo de solvente empleado. Aparte de lo anterior, la presión positiva con nitrógeno ( $0.35\text{--}1.4 \text{ Kg/cm}^2$ ) acorta el tiempo de drenado. Asimismo se reduce el riesgo que provoca la generación de gas hidrógeno durante la etapa de limpieza con solventes ácidos. La presión de nitrógeno puede llevarse hasta un valor de  $0.35 \text{ Kg/cm}^2$  a medida que la operación progresa.

No siempre puede emplearse la técnica arriba descrita. En los casos tales como calderas de un solo paso y en los sistemas de precaldera, se prefiere efectuar un desplazamiento de la solución. Esto es, introduciendo una solución tal como agua tratada la cual desplaza el volumen de solvente a través de los drenajes. Se pueden requerir de 2 a 4 volúmenes de agua para efecto de desplazamiento y enjuague.

En ambas técnicas, el drenado con nitrógeno y el desplazamiento con agua, se hace necesario el muestreo del efluente con el fin de establecer el alcance de la remoción y la eficiencia del desplazamiento y enjuagues realizados.

También en el caso del drenado con nitrógeno debe seguir una etapa de enjuague con agua fresca tratada con hidracina o algún inhibidor de oxígeno, solución que deberá ser recirculada y drenada. Esta operación se repite hasta que se garantiza la completa remoción del solvente, permitiéndose una diferencia de 10 microsiemens de conductividad entre el agua recirculada y el agua desmineralizada.

11.- Enjuague del Sistema después de la Remoción del Solvente.- Se recomienda que cualquier caldera sea enjuagada por lo menos un par de veces después de haber drenado el solvente. Estos deberán efectuarse con presión de nitrógeno. Aunque el primer enjuague puede remover la mayoría del material residual, se sugiere un segundo enjuague para asegurar que el solvente residual y lodos formados sean eliminados.

Es práctica común realizar el segundo enjuague con una solución de ácido cítrico al 0.1% o con alguna solución quelante equivalente. El ácido cítrico tiende a quelar el fierro disuelto residual, promoviendo su remoción con el agua empleada en el enjuague.

12.- Neutralización.- Para el caso de calderas con domo, es necesario que al enjuague siga una etapa de neutralización. Esta operación se lleva a

alta temperatura y promoviendo la circulación se asegura la eliminación de ácido libre. Sin embargo la neutralización no es siempre efectiva al tratar de inhibir mezclas de ácidos contenidas en lodos acumulados, por lo que previo a esta operación se deben eliminar este tipo de lodos en la etapa de enjuague.

Para el caso de unidades de un solo paso, la neutralización se lleva a cabo (después del drenado de la solución y el enjuague de la unidad) recirculando una solución alcalina.

13.- Pasivación.- El propósito de esta operación es formar una capa uniforme y adherente de magnetita sobre la superficie del metal. Esta capa minimiza la corrosión mientras la caldera esta fuera de servicio.

La pasivación involucra una mezcla de solventes cuya solución se introduce en la caldera y se lleva a una temperatura de 93°C. Esta puede ser recirculada o bien, permanecer estática por 4 o más horas. Las calderas de circulación natural pueden ser encendidas a una temperatura tal que asegure la circulación.

14.- Inspección del Sistema.- Efectuando una inspección en los lugares accesibles de la unidad como son los domos, se podrá constatar el grado de limpieza que se alcanzó. La inspección puede ser aprovechada para retirar materiales sueltos.

15.- Embotellamiento.- Si la caldera va a permanecer ociosa por mas de 3 días después de su limpieza, deberá ser llenada con una solución alcalina (frecuentemente compuesta de hidracina y amoniaco) y sellada con nitrógeno, con el objeto de evitar el ingreso de oxígeno a la caldera. Esta solución deberá eliminarse antes de poner en servicio la unidad.

## II.6 Limpieza Química Preoperacional de Calderas con Domo.

### 1.- Hervido Alcalino

Después de haber efectuado la erección, y la prueba hidrostática de la unidad, deberá realizarse un hervido preoperacional.

El propósito de esta operación es el de retirar depósitos sueltos, grasas y aceites que permanecen después de que la construcción de la caldera ha sido terminada. Esta limpieza debe emulsificar las grasas y aceites además de aflojar los depósitos superficiales, de tal manera que sean removidos ya sea por medio de las purgas que se suceden durante el hervido, o bien, arrastrados como residuos al drenar la unidad. La limpieza alcalina del sobrecalentador y recalentador no es siempre necesaria, puesto que no es frecuente el uso de conservadores orgánicos en su fabricación.

#### a) Preparación

La caldera deberá aislarse de las otras unidades existentes en la planta con la finalidad de evitar la transferencia o migración de productos químicos.

El hervido alcalino no requiere necesariamente el uso de una bomba especial para recircular la solución, pudiéndose mezclar todos los productos químicos en los tanques de mezcla y alimentarse al domo por medio de la línea de dosificación química propios de la unidad. Sin embargo, es preferible y a menudo más conveniente, disponer de una estación de mezcla y dosificación independiente.

Antes de cerrar la caldera para el hervido, se deberá remover cualquier objeto o material suelto del domo, en especial aquellos que puedan ser capaces de obstruir las líneas y válvulas de la purga. Esta recomendación aplica también para todos los cabezales accesibles.



También es recomendable no efectuar la instalación de los internos del domo hasta que toda la operación de limpieza química haya sido terminada. En todo caso, estos accesorios podrán ser limpiados separadamente.

El sellado con agua del sobrecalentador, con cierta presión positiva, es opcional. De realizarse se deberá contemplar la adición de 200 ppm de hidracina y suficiente amoniaco como para elevar el pH del agua de sello a un valor de 10.

Puesto que la línea de recirculación deberá permanecer abierta durante el hervido, el economizador sufrirá cierto grado de limpieza. .

b) Inyección de solución alcalina

Todos los productos químicos a emplear deberán disolverse en los tanques de la estación de mezcla antes de introducirlos a la caldera. Después de que se ha llenado la caldera (hasta 1/4 de nivel del domo, aproximadamente), podrá entonces bombearse la solución hacia el domo.

Una vez abierta la válvula de recirculación del economizador, e inyectados los productos químicos al domo, se procede a elevar el nivel de agua a una altura apropiada para proceder al encendido de la unidad.

c) Encendido y Circulación

La presión de operación recomendada para el hervido varía según el fabricante de la caldera y el tipo de la misma. Usualmente oscila entre 7 Kg/cm<sup>2</sup> para calderas de circulación controlada, y de 14 a 42 Kg/cm<sup>2</sup> para calderas de circulación natural.

El hervido deberá realizarse por un tiempo no menor a 48 horas, si es que la unidad no va a limpiarse con ácido inmediatamente después de esta operación. De lo contrario, el período de hervido puede reducirse, aunque en este caso, deberá estar basado en la remoción de sílice, aceites y

grasas. En efecto, durante todo el período del hervido deberán tomarse muestras para llevar a cabo análisis de fosfatos. Adicionalmente, se determinan también el pH y la conductividad específica a cada muestra.

La caldera puede ser purgada una vez que la presión deseada haya sido mantenida por seis horas aproximadamente, que las muestras tomadas demuestren que los productos químicos hayan sido distribuidos a todas las partes de la unidad y que las temperaturas sean consistentes a través de toda la caldera. Las purgas deben ser repetidas a intervalos de ocho horas por un período de veinticuatro horas, o más. Cada una de las válvulas de purga localizadas al fondo de la caldera deberán ser abiertas una a una, y el nivel de agua en el domo deberá disminuir varios centímetros a cada purga combinada. Si la caldera tiene un solo domo en la parte superior, la caída del nivel de agua puede ser de 8-10 centímetros, según el fabricante de la caldera. La caldera deberá ser apagada mientras dure la operación de purga. El re-encendido y restablecimiento de presión se inicia después de cada período de purga. Tanto las purgas como el hervido deberán continuar hasta que los valores de sílice muestren una estabilización y se demuestre la ausencia de aceites y grasas. Es obvio que si la purga es muy prolongada deberán reponerse los niveles de concentración de los productos químicos. Tomando muestras antes y después de cada purga, puede conocerse la pérdida de concentración, y en base a ello, la necesidad de reponer los productos químicos. Toda vez que la diferencia muestre que la concentración ha bajado a la mitad o menos, será mandatoria la reposición de productos químicos hasta alcanzar las condiciones originales.

#### b) Enfriamiento, Drenado y Enjuague

La unidad deberá apagarse y enfriarse una vez que el hervido haya concluido. Una vez que la presión haya disminuido a un valor de  $2 \text{ Kg/cm}^2$ , podrán abrirse los venteos del domo. Cuando la temperatura del domo haya disminuido aproximadamente a  $93^\circ\text{C}$ , la unidad será drenada rápidamente para promover la eliminación de todo el material suelto.

Deberá efectuarse un retrolavado al sobrecalentador con agua caliente y tratada con hidracina y amoniaco. Asimismo se efectuará un enjuague al economizador con condensado. Este enjuague deberá continuar hasta que los productos químicos de estas secciones hayan sido removidos. Posteriormente, la unidad vuelve a llenarse con condensado caliente hasta alcanzar un nivel poco mayor al utilizado en el hervido. Una vez llena, la unidad se drena rápidamente. Durante el drenado se tomarán muestras y se analizarán con el objeto de asegurar la ausencia de residuos químicos en el interior de la caldera.

e) Inspección

Una vez terminada la operación anterior, deberá efectuarse una inspección cuidadosa. Se deberá retirar del domo y cabezales accesibles todo material suelto. La inspección determinará si en verdad se cumplió con la remoción de grasas y aceites, además de revisar la integridad de los internos del domo, en caso de que se haya optado por dejarlos instalados.

2.- Lavado Acido

Generalmente se efectúa el lavado ácido inmediatamente después del hervido alcalino con el propósito de tener disponible la unidad para operación continua. En algunos casos, antes del lavado ácido, la caldera se pone en servicio por algunas semanas con el objeto de que los materiales no retirados durante el lavado alcalino del sistema de condensado/agua de alimentación, sean transportados al interior de la caldera, y eliminados mediante las purgas normales de operación.

a) Preparación

Deberá contarse con una bomba que sea capaz de llenar la caldera en una hora. El agua a emplear deberá ser desmineralizada y se tendrán equipos para la circulación y calentamiento externo. Es también importante disponer

de una cantidad suficiente de nitrógeno, así como la línea de alimentación de este gas al domo. La mirilla original del domo deberá retirarse y en su lugar se colocará una temporal; todos los accesorios e instrumentos susceptibles a la acción del solvente serán aislados, retirados o reemplazados según sea el caso.

Por lo regular, este lavado se efectúa con ácido clorhídrico, empleando la técnica de llenado y empapado (método estático). También se ha optado por el empleo de EDTA amoniacal bajo esta misma técnica, adicionando ciclos de calentamiento para promover circulación. El economizador es lavado junto con el resto de la caldera. El patrón de flujo al introducir el solvente a medida que se llena la unidad, va desde la estación de mezcla hacia el economizador y domo de vapor, y simultáneamente a través de los cabezales inferiores y paredes de agua hacia el domo de vapor. La válvula de recirculación del economizador deberá permanecer abierta durante esta operación.

Si el nivel de llenado se lleva hasta la parte más alta de los tubos generadores de vapor, se podrá tener una circulación térmica que causa un flujo descendente a través de los tubos bajantes el cual regresa por las paredes de agua. Si el nivel del solvente está por debajo del nivel de estos tubos generadores de vapor, la circulación será despreciable.

Ocasionalmente el flujo en algunos circuitos es demasiado lento que hace necesario el bombear el solvente desde un cabezal inferior al circuito que muestra velocidades bajas, promoviendo entonces una circulación.

Una alternativa es la de establecer una circulación al bombear desde los cabezales inferiores hasta el domo de vapor, a través del economizador. Para minimizar el desvío del flujo a través de los tubos bajantes, deberán instalarse orificios de restricción en estos tubos. Esto permitirá que los tubos bajantes obtengan el pequeño flujo necesario para su limpieza y que el flujo principal sea a través de las paredes de agua. Sin embargo, estos orificios de restricción no deberán estar presentes en el hervido alcalino.

Es importante cerciorarse de que a todo el ácido que se vaya a utilizar le haya sido agregado el inhibidor de corrosión. Por ningún motivo deberá inyectarse ácido no inhibido. Durante el curso de este lavado está prohibido efectuar soldadura de cualquier componente de la caldera, ya que el proceso de limpieza genera gas hidrógeno (altamente explosivo), además de que las propiedades electrolíticas de la solución ácida pueden causar corrosión severa al migrar corriente eléctrica a través de la caldera.

Bajo ninguna circunstancia deberá permitirse el encendido de la caldera mientras ésta contenga ácido.

b) Pre calentamiento de la Caldera

La caldera se llena con agua desmineralizada y se calienta de acuerdo a las recomendaciones del fabricante de la caldera, tomando en cuenta la selección de los quemadores, el grado de encendido y las limitantes del sobrecalentador respecto a la temperatura de entrada de los gases. Si hablamos de ácido clorhídrico como el solvente a emplear, la unidad deberá ser calentada a una temperatura de 77 a 82°C. Si se piensa emplear ácidos orgánicos, la temperatura de pre calentamiento será de 93 a 96°C; los quelantes requieren una temperatura de 121 a 149°C. La temperatura del metal del domo no deberá ser excesiva, puesto que éste es muy grueso y se enfría lentamente. Una vez alcanzada la temperatura deseada, se apagan los quemadores y se cierran las compuertas del tiro de la caldera para conservar el calor y se drena la unidad. Durante este período también se efectúa un sello en el sobrecalentador en forma idéntica a la empleada durante el hervido alcalino.

c) Inyección del Solvente

El objetivo del lavado ácido en una limpieza química es eliminar la cascarilla de laminación y el sílice. Un solvente muy eficaz para este propósito es una solución al 5% de ácido clorhídrico inhibido conteniendo 0.25% de bifluoruro de amonio, y un agente humectante adecuado. La caldera

Es importante cerciorarse de que a todo el ácido que se vaya a utilizar le haya sido agregado el inhibidor de corrosión. Por ningún motivo deberá inyectarse ácido no inhibido. Durante el curso de este lavado está prohibido efectuar soldadura de cualquier componente de la caldera, ya que el proceso de limpieza genera gas hidrógeno (altamente explosivo), además de que las propiedades electrolíticas de la solución ácida pueden causar corrosión severa al migrar corriente eléctrica a través de la caldera.

Bajo ninguna circunstancia deberá permitirse el encendido de la caldera mientras ésta contenga ácido.

b) Pre calentamiento de la Caldera

La caldera se llena con agua desmineralizada y se calienta de acuerdo a las recomendaciones del fabricante de la caldera, tomando en cuenta la selección de los quemadores, el grado de encendido y las limitantes del sobrecalentador respecto a la temperatura de entrada de los gases. Si hablamos de ácido clorhídrico como el solvente a emplear, la unidad deberá ser calentada a una temperatura de 77 a 82°C. Si se piensa emplear ácidos orgánicos, la temperatura de pre calentamiento será de 93 a 96°C; los quelantes requieren una temperatura de 121 a 149°C. La temperatura del metal del domo no deberá ser excesiva, puesto que éste es muy grueso y se enfría lentamente. Una vez alcanzada la temperatura deseada, se apagan los quemadores y se cierran las compuertas del tiro de la caldera para conservar el calor y se drena la unidad. Durante este período también se efectúa un sello en el sobrecalentador en forma idéntica a la empleada durante el hervido alcalino.

c) Inyección del Solvente

El objetivo del lavado ácido en una limpieza química es eliminar la cascarilla de laminación y el sílice. Un solvente muy eficaz para este propósito es una solución al 5% de ácido clorhídrico inhibido conteniendo 0.25% de bifluoruro de amonio, y un agente humectante adecuado. La caldera

deberá ser llenada al mismo tiempo que se inyecta la solución, para alcanzar las concentraciones mencionadas. Este procedimiento asegura la uniforme distribución del solvente. La línea de recirculación del economizador deberá estar abierta. Donde no se tenga línea de recirculación, la caldera puede ser llenada hasta un 1/4 de nivel del domo y entonces desviar el flujo a través del economizador hasta que éste se llene. Después de esto se continúa el llenado a través de las conexiones inferiores. La caldera deberá ser llenada hasta un nivel tal que permita la inundación de todos los tubos de las paredes de agua que regresan al domo. Este nivel deberá estar por encima de los separadores primarios de vapor y cerca de la parte superior de la mirilla temporal de nivel, siempre procurando que se pueda ver el nivel a través de ésta. Todos los venteos del domo deberán permanecer abiertos durante este lavado, con excepción de la etapa de drenado con nitrógeno. Sobrellenar el domo puede dar como resultado la migración y transporte de ácido al sobrecalentador.

Se recomienda iniciar la inyección del solvente a una concentración un poco mayor, aproximadamente un 1% más alta que la concentración planeada. Esto compensará el consumo de ácido al ir reaccionando a medida que se llena la caldera.

Una vez inyectada la solución, se mantiene en el interior durante seis horas. Puede inducirse la circulación realizando purgas de fondo, por medio de una bomba de circulación prevista, o inyectando nitrógeno a presión en los tubos bajantes.

d) Fugas y Otros Problemas

Posterior a la inyección del solvente, deberá observarse la posible existencia de fugas. De encontrarse, serán evaluadas de la siguiente manera:

- Si la fuga parte de un tubo de las paredes de agua y es de tal magnitud que no se pueda controlar el nivel del domo, o si es tan seria que

pueda causar daños al personal o al ambiente, la operación deberá ser abortada.

- Si la fuga es pequeña, o si comienza a fugar ya avanzado el lavado, la decisión de abortar la limpieza deberá estar basada en la dificultad de mantener el nivel del domo por el resto de la limpieza. Es prudente hacer notar que el ácido que fluye por la abertura corroerá rápidamente las aristas y la fuga crecerá.

- Las fugas provenientes de los empaques de las válvulas requieren que el área sea acordonada. De ser posible la válvula deberá retirarse y repararse. Si esto no es posible, entonces se hará lo necesario para contener el solvente vertido y dirigirlo hacia equipo previsto para disposición de desechos.

De ser necesario abortar el lavado por razones de fuga, el ácido deberá ser drenado de la caldera con presión de nitrógeno tan rápido como sea posible. La caldera, entonces será enjuagada con condensado caliente o agua desmineralizada para mantener la temperatura de los metales; posteriormente será llenada con una solución neutralizante a base de 0.5% de carbonato de sodio ó 0.5% de fosfato trisódico y 0.10% de sosa cáustica, después de lo cual se drenará nuevamente la unidad. Hasta entonces se podrá proceder a la reparación de la fuga en cuestión. Si la fuga se localiza en el lado frío del tubo, se removerá la cubierta para permitir que el ácido sea retirado a través de la pared exterior de la caldera.

En ocasiones la fuga se presenta en el exterior de la caldera, por ejemplo en la tubería de llenado o de drenado. En tal caso es deseable aislar la unidad junto con la solución, drenar la sección de tubería afectada y repararla.

Las fugas pequeñas pueden ser toleradas y el proceso de limpieza continuar su curso. Para esto, la fuga deberá ser cubierta con



materiales plásticos para dirigirla hacia el piso y prevenir que la solución salga a placer.

Existen otras dos razones para abortar el lavado, aparte de las fugas:

- Acidez residual muy baja. Si la concentración de ácido clorhídrico baja a menos del 2%, el lavado deberá ser cancelado. La solución se drena con nitrógeno y se llena con solvente fresco. No es aconsejable tratar de restaurar la acidez de la solución inyectando solvente adicional.

- Remoción continua de fierro después de 10 horas de tiempo de contacto. Esto puede ocurrir si la temperatura del metal de la caldera disminuye a menos de 54 a 60°C. El ácido clorhídrico no reacciona en forma rápida con la cascarilla de laminación a bajas temperaturas. Está demostrado que es mejor drenar la unidad, llenarla con una nueva solución, y restaurar la temperatura a valores entre 66 y 71°C.

Puede ser necesario reiniciar el proceso desde el primer paso en caso de que no pueda restaurarse la temperatura por medios externos. Esto significa drenar la unidad, enjuagarla con agua desmineralizada, llenarla con una solución neutralizante manteniendola por 2-4 horas, drenarla de nuevo, y volver a llenarla con agua desmineralizada. Hasta entonces la caldera podrá ser encendida para elevar la temperatura al valor de 77-82°C para proseguir con los pasos antes descritos.

e) Drenado, Enjuague y Neutralización.

La caldera deberá ser drenada después de que se hayan estabilizado los valores de fierro y ácido residual. El drenado se llevará a cabo con presión positiva de nitrógeno. Este deberá admitirse a través de los venteos del domo en la cantidad suficiente para permitir una presión positiva. La presión de nitrógeno será capaz de registrar 0.35 Kg/cm<sup>2</sup> cerca del final del período de drenado. El drenado se realizará en un tiempo

máximo de una hora para asegurar el arrastre de todo el material desprendido.

Al igual que en el hervido, se efectuará un retrolavado al sobrecalentador después del drenado. El economizador será lavado a co-corriente por medio de una de las bombas de alimentación. Estos enjuagues deben realizarse como mínimo, con un volúmen del sobrecalentador y un volúmen del economizador respectivamente. El drenado debe ser seguido por dos enjuagues con agua desmineralizada, de preferencia caliente. Cada uno de estos enjuagues debe ser drenado con presión positiva de nitrógeno. El segundo de ellos deberá contener un 0.1% de ácido cítrico para acomplejar el fierro residual y prevenir su precipitación al aumentar el pH.

Después de la fase de enjuague, la caldera debe someterse a una etapa de neutralización. Este procedimiento asegura que todas las trazas de ácido sean neutralizadas. Asimismo, sirve para remover el hidrógeno que fué capaz de penetrar la estructura cristalina del acero durante la etapa de lavado. Si se lleva a cabo un hervido por 6 horas a  $35 \text{ Kg/cm}^2$  de presión, el metal se librá de mucho hidrógeno y al mismo tiempo se neutralizará el ácido residual que pueda haber escapado del drenado o permanecido atrapado en grietas.

La mirilla temporal de nivel se retira para colocar la permanente, antes de llenar la unidad con la solución neutralizante. La caldera se llena al mismo tiempo que se efectúa la inyección de la solución, la cual puede contener carbonato de sodio o una mezcla de fosfato trisódico con sosa cáustica.

La toma de muestras es imprescindible. Se les deberá analizar para determinar pH, conductividad y alcalinidad. Si la solución muestra un pH mayor a 10 y la alcalinidad y conductividad son de la misma magnitud, la unidad es encendida y llevada a una presión que procure la circulación, normalmente de  $28$  a  $35 \text{ Kg/cm}^2$ . Si el valor de pH es menor a 10, deberá determinarse la causa. A menudo es la existencia de ácido atrapado. La

caldera no deberá ser encendida hasta que la solución tenga un pH mayor a 10 y que la alcalinidad y conductividad sean de la magnitud correcta.

La presión se mantendrá por un período de 4 a 6 horas. Purgas continuas serán de beneficio. Los cabezales inferiores de las paredes de agua, los cabezales de entrada y salida del economizador, las líneas de muestreo y las conexiones de instrumentos deben ser purgadas periódicamente. La toma de muestra deberá ser periódica y extenderse durante todo el hervido neutralizante.

La solución de este hervido bajará de concentración a medida que progresa la operación debido a las purgas y a la adición de agua de repuesto. El grado de disminución de la concentración es a veces utilizado como punto de terminación del hervido, sumado a su duración. Por ejemplo, si la solución tenía inicialmente una conductividad de 15 a 20 mil microsiemens, el hervido podría ser considerado como terminado cuando después de 4 a 6 horas la conductividad de la solución ha bajado a un valor entre 7 y 8 mil microsiemens.

#### f) Pasivación e Inspección

Después que el hervido ha sido llevado a cabo, la caldera se deja enfriar y se drena. No es necesario utilizar nitrógeno durante el drenado, puesto que todas las superficies se encuentran alcalinizadas. No obstante se recomienda efectuar un nuevo retrolavado al sobrecalentador y un enjuague al economizador.

La unidad es entonces llenada con condensado o agua desmineralizada, conteniendo una solución pasivante de 0.5% de nitrito de sodio, 0.25% de fosfato monosódico y 0.25% de fosfato disódico. Esta solución deberá permanecer en la caldera por un mínimo de 4 horas (si el período es más largo, mejor) a una temperatura de 93°C, después de lo cual se drena. Si la unidad va a ponerse en servicio dentro de poco tiempo, a la solución se le puede agregar hidracina con la finalidad de efectuar una pasivación a corto

plazo. Sin embargo la concentración de hidracina deberá ser monitoreada ya que las superficies del metal recién lavado consumen hidracina (8).

Finalmente se procede a efectuar una inspección a los domos y cabezales, retirar la totalidad de lodos y revisar que los accesorios del domo estén en buenas condiciones. Si la caldera tarda varios días para ponerse en servicio, se recomienda embotellarla con agua desmineralizada tratada con 300 ppm de hidracina y amoniaco suficiente para mantener un sello de nitrógeno (presión positiva) a lo largo del período de este almacenamiento, durante el cual se deberá monitorear el contenido de hidracina y el pH para mantenerlos a un mínimo de 200 ppm y 10 respectivamente.

### 3.- Empleo de Otros Solventes

El ácido clorhídrico es el caballo de batalla para los lavados ácidos de las calderas de circulación natural de tipo domo, particularmente hablando de limpieza preoperacional. Sin embargo, existen otros solventes que pueden ser usados. Algunas de las formulaciones orgánicas tales como el ácido cítrico al 3%, el citrato amoniacal al 3% y el ácido fórmico-hidroxiacético (1% y 2% respectivamente), ofrecen ventajas con respecto al acero inoxidable, ya sea en caso de que la solución entre al sobrecalentador, o bien en caso de fugas a través de las valvulas que bloquean los calentadores de agua de alimentación que utilizan este tipo de materiales. Sin embargo, existen algunas desventajas. Requieren de temperaturas que oscilan entre los 83 y 93°C para ser realmente efectivos; el tiempo de contacto requerido es como mínimo de seis horas, prefiriéndose de 8 horas. La técnica de llenado y empapado descrita para el ácido clorhídrico no es aplicable para los ácidos orgánicos. En efecto, se debe considerar seriamente la necesidad de recircular el solvente por medio de una bomba de alta capacidad y la disponibilidad de una fuente de calor externa adecuada.

Los quelantes como el EDTA pueden ser usados para la remoción de cascarilla de laminación. Estos solventes son mucho más caros que los

ácidos minerales y demás ácidos orgánicos comúnmente usados. Sin embargo, ha habido varias ocasiones donde el costo global de la limpieza con quelantes ha sido competitiva comparada con el costo global de un lavado con otros ácidos minerales u orgánicos.

#### 4.- Calderas de Circulación Controlada

La limpieza química preoperacional de estas calderas es a menudo más sencilla de realizar que las efectuadas a las de circulación natural. Al poder emplear las bombas de circulación de la caldera se logra una mejor circulación positiva a través de todos los circuitos, proporcionando entonces uniformidad de temperatura y concentración del solvente. Sin embargo, se deberán observar ciertas precauciones adicionales para proteger el equipo.

##### a) Hervido

Al igual que en las calderas de circulación natural, se llena la caldera con agua desmineralizada o condensado hasta un nivel aproximado de 1/4 del domo. Los productos químicos previamente diluidos se inyectan al domo para después elevar el nivel de éste al de operación. Entonces se ponen en servicio las bombas de circulación, sin olvidar abrir la línea de recirculación del economizador, y se procede a encender la caldera.

La solución química recomendada para el hervido contiene 4 kg. de fosfato disódico y 8 kg. de fosfato trisódico por cada 1000 kg. de agua, y un detergente a una concentración de 0.05 a 0.1% en volumen (1).

La caldera se enciende tomando siempre en cuenta las recomendaciones del fabricante de la caldera. Se sugiere llevar la caldera hasta una presión aproximada de  $7 \text{ Kg/cm}^2$  y mantenerla por un mínimo de 4 horas, empleando un arreglo simétrico de quemadores. Como el nivel de agua aumenta a medida que la temperatura se eleva, se hace necesario efectuar purgas. Así mismo se toman muestras para determinar el contenido de sílice,

fosfatos, aceites y grasas, así como el pH, la conductividad específica, y sólidos suspendidos.

El hervido continuará a una presión de 7 a 14 Kg/cm<sup>2</sup> con calentamiento intermitente según se requiera, hasta que los análisis muestren estabilización de los valores de fosfato, sílice, sólidos suspendidos y que sea evidente la ausencia de grasas y aceites. Por lo menos una de las bombas de circulación de la caldera deberá estar en operación a lo largo de esta operación, la cual continuará por seis horas después de haber alcanzado el rango de temperatura deseado. Antes de drenar la unidad, se debe permitir que la presión en la caldera baje a un valor aproximado de 2 Kg/cm<sup>2</sup> después de haber suspendido el calentamiento.

La unidad, ya vacía, se vuelve a llenar con agua desmineralizada y se calienta hasta 77-82°C. El sobrecalentador se llena a contracorriente hasta desbordar al domo de vapor y así asegurar su llenado, lo cual deberá mantenerse a través del resto de la limpieza. La bomba de circulación se deberá operar por un mínimo de 15 minutos para efectuar un enjuague completo, después de lo cual, se permitirá el drenado de la caldera.

La temperatura del metal del domo de vapor deberá siempre mantenerse por debajo de los 77°C. Puede hacerse uso de los ventiladores por un período corto con el objeto de acelerar el enfriado de la unidad, en caso de que muestre éste ser muy lento. Por otro lado, cuando sea necesario añadir calor al sistema al reponer nivel o al introducir el solvente ácido, esto se llevará a cabo por medio de un calentador externo provisto en la línea de llenado. Bajo ninguna circunstancia se deberá encender la caldera cuando ésta contenga ácido. Es importante recordar que todas las compuertas de tiro estén cerradas para conservar el calor durante el lavado ácido y enjuagues subsecuentes.

b) Lavado Acido

El ácido se inyecta a medida que se llena la unidad con agua desmineralizada. La solución de ácido clorhídrico recomendada para la

limpieza preoperacional es del 5%, inhibido y con un contenido de 0.25% de bifluoruro de amonio acompañada de un agente humectante (3).

La temperatura de operación durante el lavado ácido deberá oscilar alrededor de 75°C al utilizar este solvente. De utilizarse un ácido orgánico como el ácido cítrico amoniacal o el ácido fórmico-hidroxiacético, la temperatura estará dentro del rango de 88 a 96°C y el tiempo de contacto se aumentará a 6 horas (1).

Al utilizar el ácido clorhídrico, se recomienda que una de las bombas de circulación sea operada por un lapso de 30 minutos al terminar de introducir el solvente. Las muestras deberán colectarse cada cinco minutos, y se les determinará el pH y contenido de fierro. Al transcurrir los 30 minutos de circulación, la bomba se pone fuera de servicio y se permite que la solución permanezca estática (técnica de empapado) por un tiempo adicional de 15 minutos. Si los análisis arrojan resultados que demuestren que la remoción de fierro ha sido completa, esto es, al estabilizarse el contenido de ácido y fierro disuelto, se operará la bomba nuevamente pero por un lapso de 5 minutos, después de lo cual se drenará la unidad bajo presión de nitrógeno. Se deberá tener cuidado de que no quede solvente atrapado en las válvulas y tuberías de alguna de las bombas de circulación.

Cuando se utilizan solventes como el EDTA amoniacal o el ácido cítrico amoniacal para la remoción de cascarilla de laminación, el tiempo de contacto fluctúa entre 4 y 6 horas. En algunos casos, se ha operado la bomba de circulación en forma continua a través de todo el lavado ácido sin mostrar daños a las bombas. Aún cuando estos disolventes no son tan agresivos como el ácido clorhídrico, persiste el riesgo de corrosión por alta velocidad.

La operación intermitente de las bombas de circulación también ha reportado resultados satisfactorios. Generalmente es operada por diez minutos cada hora, reduciéndose de manera sustancial la corrosión provocada por una alta velocidad. Sin embargo estas bombas están limitadas a un

cierto número de arranques dentro de un período dado por lo que una circulación intermitente no es posible durante un lavado muy prolongado o una limpieza de multietapas (1).

El enjuague del economizador y el retrolavado del sobrecalentador es siempre necesario después del lavado. Los procedimientos de enjuague, neutralización y pasivación descritos con anterioridad para las calderas de circulación natural, son apropiados para las de circulación controlada. No obstante, se pueden mejorar resultados si se emplea la bomba de recirculación por 15 minutos durante la etapa de enjuague, de manera continua durante la de neutralización y por 30 minutos durante la pasivación.

Las bombas de circulación requieren de un sello de agua, para el cual es importante mantener un flujo medurado para prevenir una posible dilución del solvente. Cuando alguna bomba de circulación esté fuera de servicio, se deberá mantener la presión del agua de sello. Reitero la necesidad de enjuagar y/o drenar las tuberías y válvulas relacionadas con las bombas de circulación que estén fuera de servicio, después de cada paso de limpieza que involucre el uso de químicos concentrados. Es de igual manera importante para líneas de instrumentos, puntos muertos, líneas de drenaje y arreglos similares. El propósito es el de eliminar al máximo el solvente atrapado el cual puede ser liberado al entrar la caldera en operación comercial y causar daños apreciables. Las líneas de agua de sello deben ser canceladas (a menos que el diseño de las bombas lo contemple) para eliminar toda posibilidad de contaminación del sistema de agua de alimentación. Adicionalmente, de ingresar el solvente al sello de las bombas, todos los residuos del mismo deberán ser retirados del sello.



## II.7 Limpieza Química Operacional de Calderas Con Domo

Los procedimientos previamente descritos para la limpieza preoperacional de calderas tipo domo son apropiadas para la remoción de depósitos formados durante la operación de la caldera. No obstante, existen algunas circunstancias que las diferencian y por lo tanto sufren algunas modificaciones, las cuales se describen a continuación en forma generalizada:

- . La presencia de aleaciones de cobre en el sistema exige el uso de un acomplejante de cobre en la formulación de la solución de ácido clorhídrico.
- . La selección del solvente es más delicada, la cual deberá estar basada en pruebas de laboratorio con el objeto de conocer los depósitos en particular a ser removidos.
- . De no tener otros medios para recircular, se requiere efectuar purgas; en general, dos o tres purgas de 4 a 10 metros cúbicos cada una se realizan durante el lavado.

### 1.- Lavado con Acido Clorhídrico Inhibido

Si los depósitos consisten principalmente de óxidos de fierro o sales de calcio y magnesio, y contienen poco o nada de cobre, el solvente puede componerse solamente de ácido clorhídrico inhibido. Sin embargo el utilizar solvente de ese tipo puede causar deposición de cobre sobre las superficies recién lavadas de existir cantidades apreciables de dicho metal. Si éste es el caso, es más que aconsejable el empleo de un acomplejante de cobre en la fórmula del solvente. El procedimiento de lavado es exactamente el mismo con o sin este compuesto.

La relación de agente acomplejante a cobre suele ser elevada. Es necesario prevenir la formación de compuestos insolubles de cobre-acomplejante de cobre. Si la cantidad de cobre en la caldera es

subestimada, la cantidad de acomplejante incluido en el solvente será insuficiente para evitar la formación de complejos insolubles. Este problema puede identificarse al tomar las muestras, como un precipitado pegajoso y blancuzco. El agregar más acomplejante ya durante el proceso de lavado no siempre logra la redisolución de estos precipitados. Es mejor drenar y enjuagar varias veces la unidad con agua muy caliente hasta que el efluente sea limpio. La experiencia ha demostrado que esto último es bastante eficiente si se lleva a cabo tan pronto como se detecta el problema. Después de efectuar el procedimiento correctivo, se tomarán muestras de tubos para determinar la existencia de películas de cobre electrodepositado. De ser este el caso, se deberá determinar un solvente apropiado para remover el cobre y el óxido de hierro que pueda hallarse bajo aquel. En consiguiente, puede ser necesario repetir el lavado. Tratándose de unidades de circulación controlada, este problema rara vez se presenta, y cuando así es, el agregar más acomplejante sí redisolverá el precipitado, permitiendo que continúe el lavado de manera normal. Esto se debe enteramente a la capacidad de la circulación para dispersar de manera uniforme el acomplejante añadido.

Las etapas preparatorias para el lavado operacional con ácido clorhídrico son esencialmente las mismas que para el preoperacional:

- . Limpieza manual del domo y cabezales accesibles.
- . Instalación de mirillas temporales en caso de que se incluya bifluoruro de amonio en la formulación.
- . Precalentamiento de la caldera a 77-82°C de no utilizar acomplejante de cobre, o bien, a 66-71°C si se utiliza.
- . Sellado del sobrecalentador con agua tratada con hidracina y amoniaco.
- . Llenado del economizador y su bloqueo en caso de que no vaya a ser lavado.

• Verificación del inhibidor en el solvente concentrado.

Después de realizadas estas maniobras, la caldera se llena al mismo tiempo que se inyecta la solución. El efluente del cabezal de mezcla debe mostrar una concentración de ácido mayor a la especificada. Su temperatura deberá estar entre los 66 y 71°C o entre 77 y 82°C, en caso de no utilizar agente acomplejante. De nuevo, se insiste en no encender la unidad cuando ésta contenga ácido.

Una vez llenada la caldera con el solvente se debe llevar a cabo lo siguiente:

- Inspección de la caldera y tubería provisional para detección de fugas.
- Muestreo periódico para determinar concentración de ácido, fierro y cobre.

Purgas periódicas o circulación intermitente

Cuando los resultados analíticos indiquen que los parámetros de concentración se han estabilizado, la caldera deberá drenarse con presión positiva de nitrógeno. El muestreo del efluente deberá realizarse.

La caldera, una vez drenada, se enjuaga un par de veces con condensado caliente o agua desmineralizada. El segundo enjuague deberá efectuarse con ácido cítrico al 0.1%. El sobrecalentador será retrolavado y el economizador enjuagado a co-corriente durante el enjuague de la caldera. La neutralización de la unidad se logra con un hervido alcalino para el cual se deberá contemplar la instalación de la mirilla permanente de nivel.

2.- Lavado con Acido Cítrico Amoniaco

Este método de lavado consiste de dos etapas, la primera de ellas

remueve fierro y la segunda el cobre. Para la remoción de fierro se utiliza por lo general una solución de ácido cítrico inhibido (3 - 5%), a la cual se le agrega suficiente amoniaco para elevar el valor de pH a 4. Una vez removido el fierro, se procede a la remoción del cobre para lo cual se enfría la caldera, se eleva el pH con amoniaco a un rango de 9.5 a 10 y se adiciona un oxidante (1).

El bifluoruro de amonio puede ser empleado en las soluciones de ácido cítrico amoniaco para mejorar la remoción de fierro. De nuevo, se recuerda que en estos casos la instalación de una mirilla provisional de nivel.

La caldera se precalienta a 93°C antes de la adición del solvente. Asimismo el sobrecalentador deberá sellarse con agua y el economizador llenado y bloqueado si es que no se va a lavar. La eficiencia del inhibidor deberá ser comprobada.

La inyección de la solución deberá efectuarse en forma simultánea al llenado de la caldera, a una temperatura de 91 a 96°C. Tanto la concentración del solvente como la temperatura se monitorean durante la etapa de llenado y se ajustan, de ser necesario, con la regulación adecuada de vapor, agua de dilución y velocidad de flujo del solvente concentrado.

La circulación puede ser intermitente (10 minutos cada hora) o continua. Se recomienda el uso de una bomba y una fuente de calor independientes de la caldera, para el caso de unidades de circulación natural. Si se opta por la técnica de empapado (estático), se deberán realizar purgas de fondo periódicas.

La remoción de fierro normalmente consume un tiempo que oscila entre 4 y 6 horas cuando se cuenta con circulación de solvente, lo cual es siempre preferible. A través de todo el tiempo de contacto el contenido de fierro deberá ser monitoreado a intervalos regulares. Si la relación del contenido de fierro - como  $Fe_3O_4$  - al contenido inicial de ácido cítrico es cercana a 1.0/2.5, es recomendable la adición de ácido cítrico amoniaco con incrementos de 0.5%. La concentración de ácido cítrico no deberá

rebasar el 10%. Esto no se puede llevar a cabo con éxito si se carece de una adecuada circulación.

Al estabilizarse los valores del contenido de fierro en presencia de un exceso de ácido cítrico, se dá por terminada la remoción de fierro y se procede a enfriar la caldera para iniciar la etapa de remoción de cobre. Dependiendo del fabricante de la caldera el enfriamiento dará por resultado una temperatura que oscila entre 49 y 66°C. A menor temperatura se tendrán menores pérdidas de amoníaco, pero la velocidad de reacción también disminuirá. No se contempla fase de enjuague entre la remoción de fierro y la de cobre.

Después de lograr la temperatura de enfriamiento, se deberá incrementar la concentración de ácido cítrico en un 0.5%. Logrado ésto, se elevará el pH a (9.5-10) agregando amoníaco. Luego se agregará un oxidante a la solución en cantidad tal que se logre una concentración de 0.25 a 0.5%. El uso del nitrito de sodio como oxidante sigue siendo efectivo.

En ocasiones se introduce aire a presión (libre de aceites) a la caldera con el objeto de ingresar oxígeno a la solución. El propósito de añadir el oxidante es convertir todo el cobre metálico a su forma cúprica, la cual fácilmente forma complejos con el amoníaco.

El tiempo requerido para la remoción de cobre es de tres a cinco horas. Deberán vigilarse tanto la concentración de cobre como el pH durante todo el tiempo de contacto. Si el pH baja a menos de 9.5, se deberá agregar amoníaco hasta elevar el valor a 10. Si el análisis de las muestras indican que la remoción de cobre ha finalizado, la unidad se drenará y enjuagará un par de veces, el sobrecalentador se retrolavará y el economizador será enjuagado a co-corriente. Asimismo todas las conexiones de los instrumentos y las líneas de muestreo deberán ser drenadas y enjuagadas.

### 3.- Lavado con EDTA Amoniacal

Los quelantes tales como el ácido etilendiaminotetracético amoniacal son excelentes solventes para la remoción de depósitos a base de fierro y cobre. Como en el caso del ácido cítrico amoniacal, el fierro y el cobre también son removidos en etapas separadas en el lavado con quelantes. Sin embargo, el uso de los quelantes a base de EDTA requiere calentar la caldera a temperaturas que oscilan entre los 116 y 149°C, dependiendo de la fórmula del solvente escogida. Este método no excluye el sello de agua al sobrecalentador. La caldera se llena con condensado o agua desmineralizada. Una vez llena, se enciende la unidad hasta alcanzar la temperatura máxima permisible para el quelante empleado. Se deberá drenar la cantidad de agua suficiente para permitir la inyección del solvente requerido. Puede ser necesario permitir que la caldera se enfríe un poco antes de introducir el inhibidor o el solvente, en caso de que el domo esté seco después de dicho drenado.

El inhibidor se inyecta antes que el quelante, permitiendo que se mezcle por un mínimo de 30 minutos. Hasta entonces el quelante se bombea a la caldera y en este método, el encendido es permitido para restablecer la temperatura límite. La caldera deberá llenarse hasta un nivel que permita la circulación en los tubos que llegan al domo por la parte más alta. Después de restablecer la temperatura, el calentamiento puede ser intermitente para mantener 116-149°C dependiendo del quelante usado.

Durante la etapa de remoción de fierro, la concentración del quelante deberá ser mantenida arriba del 1%; la concentración no deberá rebasar el 25%, puesto que el inhibidor tiende a precipitar a concentraciones mayores.

Determinado el punto final de la remoción de fierro, la caldera se dejará enfriar hasta la temperatura especificada para la remoción de cobre. El sobrecalentador será retrolavado para evitar el ingreso de solvente debido al enfriamiento.

Para la fase de remoción de cobre se recomienda un residual del 1% de EDTA al final de la misma. A través de los drenes inferiores se inyecta aire a razón de  $0.71 \text{ m}^3/\text{min.}$  por cada  $38 \text{ m}^3$  de agua contenida en la caldera (1). Para ésto los venteos del domo deberán estar abiertos. La oxidación de cobre a cobre cúprico puede optimizarse con la adición de nitrito de sodio. Este se introduce a través de los cabezales inferiores hasta lograr una concentración del 0.5%. En los casos donde se disponga de medios para recircular, el peróxido de hidrógeno es una mejor opción, no requiriéndose el uso de aire. Tomará de dos a cuatro horas para completar la remoción de cobre, la cual será determinada con base en los análisis de las muestras. Entonces se drena la unidad, el sobrecalentador se retrolava y el economizador se enjuaga a co-corriente. La caldera se someterá a varios enjuagues para después ser inspeccionada.

Tanto el ácido cítrico amoniacal como el EDTA amoniacal ofrecen varias ventajas. Puesto que dejan la caldera en condiciones alcalinas, no requieren de una etapa de neutralización. Aún más, las superficies limpias quedan pasivadas por efecto de la solución amoniada y oxidante, eliminando la necesidad de una fase de pasivación adicional en el proceso de lavado. Además, puesto que son solventes orgánicos, pueden ser desechados por evaporación. Finalmente, estos solventes son capaces de remover depósitos que contienen cantidades significativas de níquel y cinc, durante las etapas de remoción de cobre y fierro.

## CAPITULO III

REQUERIMIENTOS MINIMOS PARA EFECTUAR UNA LIMPIEZA  
QUIMICA DE CALDERASIII.1 Ingeniería Previa a la Limpieza del Sistema1.- Estaciones Permanentes de Mezclado

En la mayoría de los casos se deben instalar tuberías temporales para realizar el transporte de los fluidos utilizados durante el proceso de limpieza. Sin embargo en algunas centrales se cuenta con instalaciones permanentes para tal efecto, lo cual minimiza la instalación y desmonte de tubería provisional.

Estas instalaciones ofrecen ventajas económicas y facilitan las operaciones de limpieza. Las estaciones permanentes para limpieza están localizadas, por lo general, en un área central dentro de la planta.

Esencialmente, una estación permanente de mezclado y calentamiento, debe incluir como mínimo lo siguiente:

- . Bomba de material, tamaño y características adecuadas.
- . Calentador de vapor o calentador de agua
- . Líneas para agua cruda, condensado y agua desmineralizada.
- . Conexiones para mezcla de disolventes
- . Líneas para transportar las soluciones a la caldera



- . Línea de retorno a la bomba en caso de requerirse recirculación
- . Medios para drenar el sistema y disponer los desechos
- . Recursos para el control y monitoreo de la temperatura y concentración de la solución.

Para este último, se prevé la instalación de indicadores de presión, indicadores de temperatura y conexiones de muestreo en lugares que representen condiciones verdaderas y mezclado completo. Las líneas de llenado y recirculación de la caldera pueden estar instaladas de manera permanente como cabezales de y hacia todos los generadores de vapor de la Central Termoeléctrica.

Puede instalarse una brida ciega en la salida a cada una de las calderas. En donde se cuenta con estos sistemas, sólo es necesario conectar carretes a las líneas de recirculación y llenado, dispuestos en los tubos bajantes o cabezales de la caldera. Es siempre preferible el uso de bridas ciegas en estas conexiones, ya que el uso de válvulas no es del todo satisfactorio.

## 2.- Sistemas Temporales de Mezclado

Donde no se dispone de instalaciones permanentes, se acostumbra colocar la estación de limpieza en un lugar que esté aislado de las actividades de operación y mantenimiento propias de la planta.

La estación móvil de limpieza se localiza fuera del límite de batería y las líneas van de la bomba a la caldera y regresan a la bomba. No se debe hacer uso de mangueras ya que están limitadas a ciertas temperaturas. Aún a bajas temperaturas, suelen tener fallas. La falla de cualquier línea de transporte representa riesgos para el personal y el equipo. Por lo anterior, la tubería a utilizar deberá ser de acero al carbón de alto grado, de espesor grueso y totalmente soldadas. En lo posible, se deberá evitar el uso de bridas, y donde sean instaladas serán cubiertas o envueltas con plástico de uso rudo para contener y/o dirigir las posibles fugas de las soluciones o del agua caliente.

### 3.- Diseño de los Sistemas de Mezclado

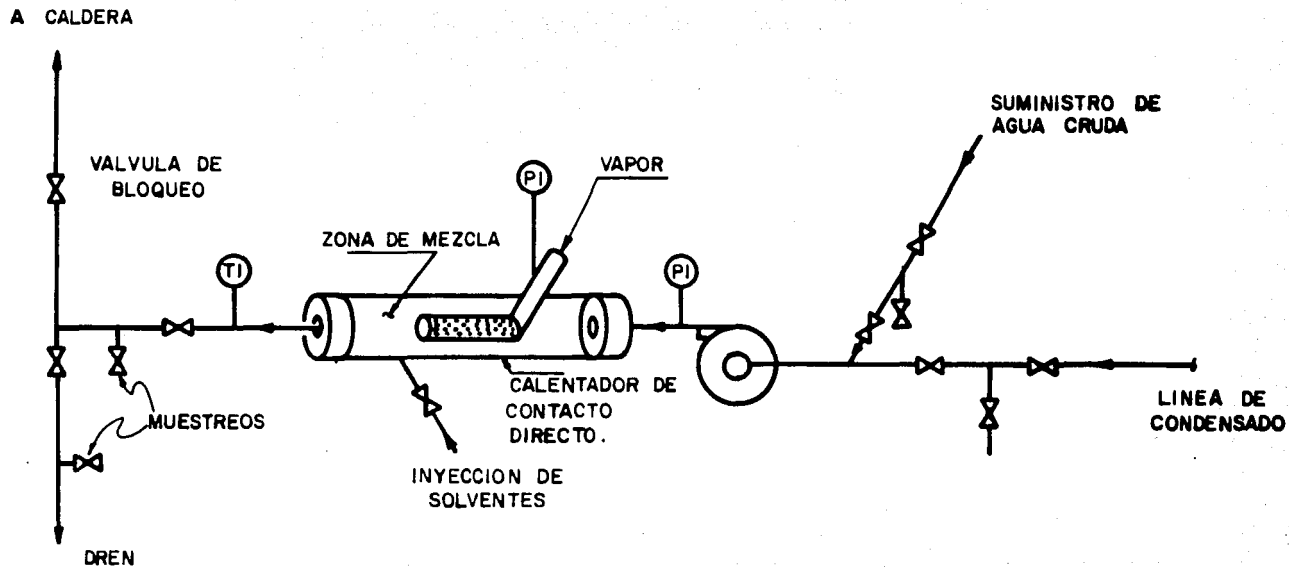
Las figuras 3.1 y 3.2 ilustran ejemplos de estaciones básicas de mezclado y calentamiento (1). Muestran los elementos esenciales de los sistemas empleados en las técnicas de empapado y de recirculación, respectivamente. Se hace notar que este último es más elaborado y puede emplearse para ambos métodos. El intercambiador de tubos y coraza es preferible, pero un calentador de contacto directo puede ser utilizado. Sin embargo, los de contacto directo ofrecen desventajas al causar cierta dilución del solvente lo que hace más difícil la evaluación del progreso de la limpieza.

Otro componente esencial del sistema de recirculación son los filtros que se instalan en la línea de succión de la bomba de circulación. Estos filtros protegen la bomba de los daños que pueden ocasionar materiales sólidos muy grandes. Se requiere la instalación de indicadores de presión a la entrada y salida de cada filtro para conocer la caída de presión a través del mismo. Cuando ésta aumenta demasiado, el filtro debe ser limpiado.

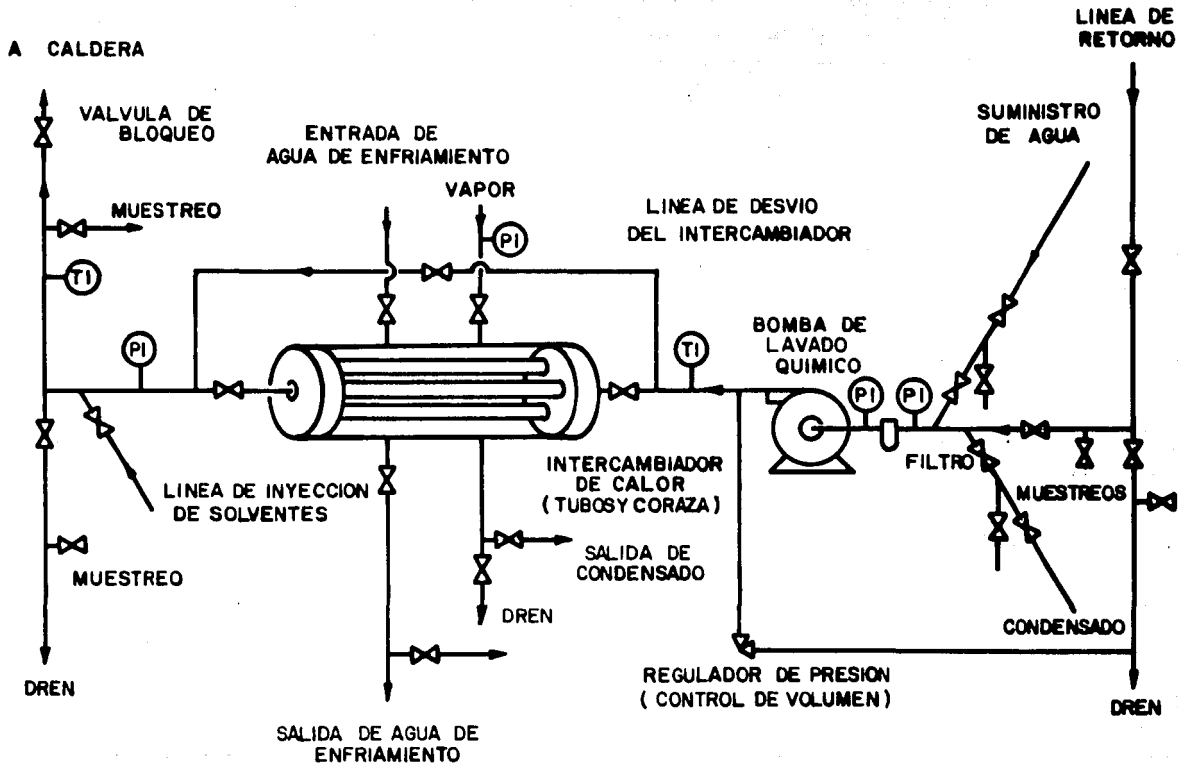
### 4.- Configuración de Tuberías y Válvulas

Cada tubería y válvulas relacionadas deberán ser de fácil acceso para su operación y reparación. Debe ser innecesario trepar, pasar por debajo o caminar sobre las líneas para alcanzar una determinada válvula, ya sea para operarla, o reparar alguna fuga. Tales arreglos representan riesgos de accidente y dan oportunidad al personal de quedar atrapado bajo una fuga.

Cuando se tiene planeado retirar la solución gastada del equipo por desplazamiento, se tendrán precauciones para disponer el arreglo de las tuberías de tal manera que se eviten piernas o áreas con flujos muertos.



**FIGURA 3.1. ESTACION DE MEZCLADO PARA EL METODO DE LLENADO Y EMPAPADO (ESTATICO).**



**FIGURA 3.2 :- ESTACION DE MEZCLADO PARA RECIRCULACION DE SOLVENTE.**

## 5.- Dimensionamiento de la Tubería

El diámetro de la línea de drenado deberá ser diseñado para poder vaciar la caldera en su totalidad, incluyendo el economizador, en un tiempo máximo de una hora.

Esto proporciona el flujo rápido del solvente durante el drenado, mejorando la remoción de lodos y depósitos no disueltos (ya desprendidos).

Las líneas de llenado y de recirculación se dimensionarán para llenar la caldera en aproximadamente una hora y para tener una velocidad de 60 a 120 cm/seg. Estos requerimientos influyen en el tamaño del intercambiador de calor, el cual debe ser capaz de aumentar la temperatura de la mezcla al valor requerido dentro de un número razonable de ciclos de circulación. Para la técnica de empapado, el intercambiador deberá ser capaz de calentar el disolvente desde la temperatura ambiente hasta la temperatura deseada en un sólo paso.

El diámetro de la línea de inyección de químicos es de 5 cm (2 pulgadas) por lo general. Sin embargo debe ser diseñado para suministrar el disolvente a la unidad más grande de la planta en los sistemas permanentes.

## 6.- Control del Volumen

A medida que la limpieza progresa, el volumen de la solución se incrementa debido a lo siguiente:

- . Expansión Térmica
- . Adición de Solvente
- . Adición de Vapor (calentador de contacto directo)

Se deberá disponer de medios para regular el aumento de presión causado por el incremento de volumen en el caso de sistemas cerrados. Esto

puede llevarse a cabo instalando un regulador de presión a la descarga de las bombas de limpieza, como se muestra en la figura 3.2. El alivio de presión se realizará drenando parte de la solución. Una alternativa es el uso de una línea vertical atmosférica (con conexión para sobreflujo) conectada a la línea de retorno de la bomba de limpieza. La altura de esta tubería deberá corresponder a la presión de succión (de diseño) de la bomba de limpieza. Al limpiar calderas de tipo domo, la expansión de volumen se controla manteniendo un nivel constante en el domo, utilizando los drenes y las purgas.

#### 7.- Venteos

Se deberá determinar si el sistema de venteo existente en el domo es el adecuado para el procedimiento planeado. Normalmente es suficiente con el venteo del domo para permitir la salida de los gases generados en las reacciones propias de la limpieza química. La descarga de estos venteos deberá ser a una elevación tal que los gases sean dispersados rápidamente.

Para el caso de la etapa de remoción de cobre donde se emplea inyección de aire comprimido, se deberán tener medios para coleccionar la espuma o líquido que rebose de los venteos. La cantidad de descarga está relacionada con la capacidad de los venteos instalados en el domo.

El venteo del domo puede ser aumentado al instalar venteos temporales, desmontando una o más de las válvulas de seguridad del domo y reemplazándolas con una conexión entre la brida de la válvula del domo y la tubería de la descarga de la válvula.

#### 8.- Drenes

El sistema a limpiar deberá ser examinado cuidadosamente para eliminar secciones no drenables. El disolvente atrapado en estas áreas incrementa los requerimientos de agua y tiempo para el enjuague y arrastre. Para evitarlo, estas áreas deberán ser provistas de líneas de drenado.

### 9.- Válvulas y Tapones (extremos ciegos)

La instalación de un número adecuado de válvulas en el sistema de tuberías es muy importante; son necesarias para aislar y mantener control. La instalación de válvulas permitirá que pueda aislarse una caldera llena con soluciones químicas mientras se efectúa la reparación de fugas en la línea de llenado o de recirculación. Dos válvulas de corte instaladas en serie y con un dispositivo de aviso de fuga entre ellos (tell-tale) permite interrumpir el flujo y al mismo tiempo, en caso de fugar una de las válvulas, ésta se desviará a través del dispositivo de aviso. Este dispositivo es especialmente necesario cuando hay riesgo de contaminar el suministro de agua desmineralizada, o bien cuando el condensado de una unidad adyacente está conectado a la estación de limpieza.

Es también muy importante la instalación de tapones o conexiones ciegas en cualquier línea que esté conectada a otros sistemas o unidades de la Central. No se deberá confiar en las válvulas de no retorno (check), puesto que suelen fugar.

### 10.- Bombas de Circulación de la Caldera

Al respecto se insiste en mantener un sello de agua constante en las bombas de circulación propias de la caldera. La fuga después del sello de la flecha en las bombas nuevas deberá mantenerse a un flujo de 12-20 litros por minuto. En bombas viejas, puede requerirse un flujo mayor, dependiendo de las condiciones de la flecha y empaques, pero no deberá ser mayor a 40 lpm, de lo contrario la dilución del solvente sería significativa.

El condensado se ha contaminado cuando las bombas de circulación se han puesto fuera de servicio y el flujo de agua de sello se ha cortado inadvertidamente. Como precaución, el agua de sello puede tomarse de una fuente menos crítica.

### 11.- Sistemas de Llenado y Circulación

Generalmente el disolvente es bombeado al fondo de la caldera a través de las conexiones de los cabezales inferiores o de los tubos bajantes. El disolvente fluye hacia arriba, desplazando aire hacia el domo, donde es venteado a la atmósfera. Esta es la manera más aconsejable para llenar la caldera, independientemente del disolvente empleado.

Si se decide lavar el economizador junto con el resto de la caldera, se deberá contar con una conexión adicional para introducir el disolvente. Esta se colocará adelante de la entrada del economizador por medio de una conexión roscada a la línea de agua de alimentación, o bien en la línea de drenado del economizador. La solución entonces puede fluir en forma simultánea a través del economizador y a través de las conexiones inferiores, ambos desembocando en el domo. El nivel de líquido en la caldera deberá mantenerse suficientemente arriba en el domo de tal manera que la hilera superior de los tubos "subientes" (paredes de agua) sean cubiertas. Esto garantiza una circulación térmica, o un patrón de recirculación al bajar el disolvente por los tubos bajantes y fluir hacia arriba a través de los tubos de agua del hogar para regresar al domo.

Cuando el disolvente es circulado por medio de una bomba externa, la línea de succión y la línea de descarga de la misma, deberán conectarse a la caldera en un lugar tal que asegure la circulación a través de todas las secciones de la caldera.

El conectar la línea de succión a los cabezales inferiores, y la de descarga al economizador provocará circuitos cortos, perdiéndose el objetivo de circulación a través de todo el sistema.

### 12.- Sistemas de Nitrógeno

El nitrógeno se emplea para proteger la superficie recién lavada mientras se drena la solución. Los cilindros de nitrógeno deberán estar conectados a un cabezal, el cual, a través de un regulador de presión, se



conectará a los venteos del domo. El regulador y la tubería se dimensiona de tal manera que la velocidad de inyección del nitrógeno sea acorde con la velocidad de drenado del disolvente gastado. Si el flujo de nitrógeno es menor que el del drenado, se provocará un vacío en la unidad que produce el ingreso de aire, rico en oxígeno. Generalmente la presión inicial oscila entre 135 y 172 KPa (20-25 psi) la cual se permite disminuir a medida que la caldera se vacía. Se debe evitar una presión excesiva de nitrógeno; una presión entre 14 y 34 KPa (2-5 psi) al final del periodo de drenado es suficiente.

### 13.- Líneas de Muestreo

Estas líneas deberán colocarse en varios puntos, convenientemente localizados y equipados con serpentines de enfriamiento donde sea necesario. Miples, válvulas, serpentines y accesorios en general deben ser resistentes a la corrosión, para el disolvente y productos químicos a emplear.

Se deberán instalar como mínimo dos conexiones para muestreo. Una estará localizada aguas abajo de la línea de inyección de productos químicos, a la descarga de la bomba de lavado, a una distancia que asegure que el lugar de donde se toma la muestra sea representativa de la mezcla química durante el llenado. La otra se localizará en un punto que permita conocer el consumo del disolvente durante el proceso. En calderas de circulación controlada, una línea de muestreo se deberá colocar en los tubos bajantes que alimenten a las bombas de circulación. Las muestras deberán colectarse inmediatamente después de que las bombas de circulación hayan sido puestas en operación, o mientras están en operación, para asegurar que la muestra sea representativa.

Desafortunadamente, las calderas de circulación natural no ofrecen este punto de muestreo. A menudo la línea de purga de la caldera es la única línea de muestreo disponible. Las líneas de drenado pueden utilizarse también para obtener muestras. En otras calderas de tipo domo, se deberá colocar una válvula para muestreo en la línea de drenado o en la línea de purga de la caldera. Puede ser necesario permitir que la muestra fluya por un período de tiempo para que ésta sea representativa. El tiempo requerido dependerá del tamaño y longitud de la línea de muestreo.

Frecuentemente el tomar muestras en la estación de bombeo durante las purgas de fondo da mejores resultados.

Otro punto de muestreo que se recomienda es al fondo de los tubos bajantes o en uno o más tubos de las paredes de agua.

#### 14.- Diagrama y Lista de Válvulas

Se deberá contemplar la elaboración de un diagrama que muestre todo el sistema de tuberías para limpieza, tanto temporal como permanente. El diagrama será esquemático e indicará el sentido del flujo en cada línea para cada paso o etapa de la operación de limpieza, incluyendo la posición abierta o cerrada de las válvulas. Con base en este diagrama se elaborará un listado de todas las válvulas para cada etapa con el objeto de asegurar la posición correcta de estas válvulas en cada fase de la operación de limpieza. Este diagrama y su listado de válvulas se deberá cotejar con el arreglo físico de las líneas de limpieza, temporales y/o permanentes.

En adición a esta información, deberá incluirse un listado de los productos químicos a emplear, en orden cronológico relacionado con su utilización, especialmente al tener varias etapas como en la remoción del cobre. Cada producto químico enlistado debe ir acompañado de las cantidades a disolver así como medidas de seguridad para su manejo.

#### 15.- Elaboración del Procedimiento a Emplear

La manera en que se vaya a conducir la operación de limpieza deberá detallarse, tomando en cuenta los siguientes aspectos generales:

- a) Condición de la unidad previa a la limpieza, por ejemplo: después de llevarse a cabo la prueba hidrostática, instalación de toda la tubería necesaria, bloques, sellos y válvulas, etc.
- b) Pre calentamiento de la caldera. Cuándo, cómo y a qué temperatura se deberá realizar; dónde se tendrá medición de temperatura y los instrumentos para tal efecto.

- c) Disolventes a emplear, su composición, concentración deseada, tiempo de residencia dentro de la unidad y velocidad de recirculación.
  
- d) Técnica para el llenado de la caldera, homogeneización de la solución e inyección del solvente.
  
- e) Sostenimiento de la temperatura de la solución. Especificar si el calentamiento va a ser externo mientras se recircula o por encendido intermitente de la caldera.
  
- f) Programa de muestreo y recopilación de datos.
  
- g) Criterios para juzgar la eficiencia del disolvente.
  
- h) Descripción del procedimiento para drenar el disolvente gastado, para enjuagar, neutralizar y pasivar la unidad, incluyendo los valores de las temperaturas, concentraciones deseadas y tiempos de circulación.
  
- i) Inyección de nitrógeno al drenar el ácido, y al efectuar enjuagues antes de la neutralización.

En aquellos casos donde la limpieza ácida involucre dos o más etapas (como en la remoción de cobre), cada una de ellas deberá ser descrita totalmente incluyendo los criterios para identificar el punto final de cada etapa.

En suma, el detalle de la operación deberá ser una descripción paso por paso de la metodología de limpieza, incluyendo la operación de las bombas y válvulas, encendido de la unidad, etc. Con base en esta descripción se podrá elaborar un programa de trabajo más real y muy útil para estimar el tiempo que debe disponerse de la unidad fuera de servicio.

### III.2 Servicios

#### 1.- Requerimientos de Agua

La cantidad de agua requerida para una limpieza química depende de la naturaleza del método y tipo de lavado a efectuar así como de la unidad a limpiar. En algunos casos el requerimiento es muy grande. Normalmente se requiere de 4 a 8 volúmenes de la caldera y a veces más en caso de presentarse condiciones anormales.

Los procesos de tratamiento de agua más empleados en las plantas de fuerza modernas son:

- a) Desmineralización por intercambio iónico
- b) Osmosis inversa, complementada con desmineralización por intercambio iónico
- c) Evaporación, complementada con desmineralización por intercambio iónico

El contenido y tipo de sales disueltas en el agua cruda (dulce, salobre o de mar) determina en gran parte el tipo de tratamiento; como regla empírica se tiene que hasta 600 ppm de sólidos totales disueltos (STD) se usa el tratamiento "a"; de 600 hasta 10,000 ppm de STD, el tratamiento "b" es generalmente elegido; más de 10,000 ppm de STD requiere

del equipo mencionado en el inciso "c". Obviamente, se realiza un estudio técnico-económico considerando tanto la inversión como los gastos de operación para determinar el tipo de tratamiento a utilizar.

En las plantas de fuerza modernas de la Comisión Federal de Electricidad, el agua desmineralizada, efluente de cualquiera de los tratamientos arriba señalados, debe tener la calidad siguiente:

Sólidos Totales Disueltos	(ppm)	0.05 máximo
Dureza Total	(ppm)	0.00
Sílice Total como SiO <sub>2</sub>	(ppm)	0.01 máximo
Bióxido de Carbono	(ppm)	0.00
Conductividad	(mhos/cm)	0.50 máximo

Estos parámetros varían dependiendo de los valores recomendados por el fabricante para la operación del generador de vapor.

La calidad del agua a utilizar en la limpieza depende de cada etapa, pudiéndose emplear agua desmineralizada, condensado, o agua cruda. En ningún caso se permite el uso de agua salobre. Lo ideal es emplear agua desmineralizada en todas las etapas, sin embargo algunas de ellas pueden llevarse a cabo con agua cruda proveniente de pozos o bien de la red municipal, como por ejemplo en la prueba hidrostática y en el lavado ácido. Los enjuagues, el hervido neutralizante, la pasivación y la prueba hidrostática final deberán llevarse a cabo con agua desmineralizada. Por otro lado, en aquellos casos en que el material a limpiar es de acero austenítico, se deberá observar un bajo contenido de cloruros en el agua a utilizar.

En todo caso, si el agua desmineralizada está disponible, se deberá emplear en todas las etapas.

Evidentemente, se deberá tener especial atención en la planta desmineralizadora de la central. Para el caso de la limpieza preoperacional, ésta no se llevará a cabo hasta que la planta

desmineralizadora haya sido puesta en servicio y liberada para su operación comercial. De existir algún problema, éste se deberá corregir antes de comenzar la limpieza para así garantizar el suministro constante y seguro del agua. Lo mismo aplica para el tanque de almacenamiento de agua desmineralizada, con el objeto de no depender por entero de la planta desmineralizadora; al tener un volumen de agua disponible, en caso de presentarse algún problema ya iniciada la operación de limpieza, se dispondrá de un cierto tiempo para corregir la anomalía en la planta desmineralizadora.

Los tanques de almacenamiento de agua desmineralizada deberán estar llenos (y el suministro de agua cruda a la planta desmineralizadora asegurado), antes de iniciar la operación de limpieza.

## 2.- Aire Comprimido

El suministro de aire comprimido deberá estar garantizado tanto para la operación de la planta desmineralizadora como para las etapas de lavado en que se requiera. La calidad deberá ser aire para instrumentos, seco y limpio, libre de grasas. Para la planta desmineralizadora, se tiene una línea de aire incluida en el diseño de la misma. Para la limpieza química, se deberá observar una línea de aire de instrumentos a una presión suficiente para "burbujear" el mismo hasta el domo desde los cabezales inferiores. En ocasiones, los productos químicos suelen disolverse por agitación con aire comprimido.

## 3.- Vapor

Para mantener y controlar la temperatura de la solución es indispensable el uso del vapor en una limpieza química. En plantas de vapor ya en operación, vapor y agua están fácilmente al alcance. Por lo general se tienen estaciones de agua, aire y vapor provenientes de una unidad adyacente. En unidades nuevas, cercanas a su arranque inicial, no se

dispone fácilmente de estos servicios, en especial del vapor. En este último caso se hará necesaria una pequeña caldera móvil (caldereta), generalmente operada con diesel como combustible; las condiciones del vapor no son muy especiales, requiriéndose generalmente de un vapor saturado a baja presión. Del flujo de vapor que produzca la caldereta dependerá el tiempo en que se logre elevar la temperatura de la solución. Aunque esto se puede calcular, generalmente se atiende uno a la capacidad de la caldereta ya que el tamaño de las unidades (y en consiguiente el volumen de solución a manejar) varía mucho, sin mencionar el diseño de la propia caldera.

Ya sean calentadores de contacto directo, o intercambiadores de calor los que se empleen para calentar la solución, se tendrá cuidado que el vapor no llegue a diluir demasiado la solución (caso de los calentadores de contacto directo) o en su caso (intercambiadores de calor) que no se presente ninguna disminución de la concentración por fugas en el equipo de calentamiento.

#### 4.- Energía Eléctrica

Como en el caso del vapor, la energía eléctrica puede tomarse de la unidad adyacente o bien, de una planta móvil. La energía eléctrica será indispensable para el arranque de los motores así como para el alumbrado.

Respecto al alumbrado, se tendrá especial atención en iluminar las áreas de muestreo y mezclado de químicos, así como en los indicadores de nivel, presión y temperatura, escaleras, y zonas de maniobras.



## 5.- Disposición de Desechos

Al respecto se deberá tener un sitio para alojar los desechos de la limpieza química, los cuales deberán ser neutralizados en todo caso antes de su disposición final. El destino último de éstos es variable. No se deberán descargar, (aún neutralizados) a drenajes pluviales o agrícolas. Se deberán respetar los reglamentos y disposiciones gubernamentales respecto a descargas de aguas residuales. En ocasiones dichos reglamentos prohíben la descarga cuando los desechos son altamente contaminantes, por lo que se opta en estos casos por tener una fosa artificial donde puedan ser evaporados sin presentar riesgo. En otros casos pueden ser enterrados si la naturaleza de los desechos no implica contaminación a los mantos freáticos. En general, se puede optar por darles un tratamiento o bien contratar su transporte a alguna empresa que disponga de los equipos y recursos para el tratamiento de aguas residuales.

## 6.- Laboratorio Químico

Toda central termoeléctrica cuenta con un laboratorio químico para controlar y mantener las condiciones del agua y del vapor dentro de los límites de control especificados. Si bien estos límites de control son muy diferentes a los necesarios para la limpieza química, en sí los aparatos y material de laboratorio son adecuados para ambos propósitos. No obstante, en centrales ya en operación, se deberán utilizar tanto para el control químico de la planta en operación como el control de la limpieza química, por lo que se deberá tomar en consideración la cantidad adecuada de material de laboratorio, ya que los análisis de la limpieza química deberán llevarse a cabo en tiempos muy cortos, sobre todo cuando se inyecta el solvente ácido a la caldera. En cuanto a los reactivos químicos a emplear, a diferencia de los productos empleados para hacer la solución para el lavado, deberán ser de grado analítico. El laboratorio deberá

contar con la cantidad y calidad adecuada de reactivos para analizar, de acuerdo a los procedimientos establecidos: fosfatos, sílice, pH, ión férrico, ion ferroso, cobre, % de ácidos, grasas y aceites.

Por lo general se emplean métodos colorimétricos para la determinación de fosfatos, cobre y sílice.

Es importante preveer un baño de agua helada o hielo para enfriar las muestras en caso de que los enfriadores de muestras presenten anomalías.

En el laboratorio se deberá contar con agua demineralizada, y que el material de vidrio esté perfectamente lavado, libre de fosfatos y ácidos con el fin de que no interfieran con el análisis. Por otra parte, a menudo la estación de limpieza está retirada del laboratorio, por lo que la misma estación deberá observar una área para una caseta donde se puedan efectuar los análisis más apremiantes.

### **III.3 Personal y su Seguridad**

Los requerimientos de personal para llevar a cabo la operación de limpieza deberán ser establecidos con anticipación, así como las funciones y responsabilidades de cada uno de los integrantes del equipo. Dependiendo del tamaño y complejidad tanto de la caldera como del método seleccionado para su limpieza, el número de personas puede variar. Sin embargo se recomienda siempre personal capacitado para efectuar los análisis de la solución, esto es, un equipo de laboratoristas competentes. Gran parte del éxito de una limpieza descansa en los resultados confiables que arrojan los análisis, la mayoría de las veces, proporcionando el punto de decisión para determinar el fin de la operación, o bien el aborto de esta misma. Obviamente se deberá contar con un supervisor que coordine los esfuerzos de los laboratoristas, mismo que generalmente es el responsable del éxito o fracaso de toda la operación. Dicho supervisor deberá contar

con el apoyo de un grupo mecánico para la operación del equipo de la caldera como de las estaciones de limpieza, y un grupo de mantenimiento para subsanar las eventualidades que surjan durante la operación.

Por lo general, se puede contar con personal de la propia central termoeléctrica, siempre que se le instruya adecuadamente acerca del proceso de la limpieza química.

El establecimiento de turnos es imprescindible, pues a menudo (si no es que las más de las veces) algunas etapas de la limpieza química, en especial la etapa ácida, suelen prolongarse no pudiendo dejar la solución dentro de la caldera hasta el día siguiente. Aún con una buena programación, pueden ocurrir fugas, fallas de equipo, etc., por lo que se recomienda tener un mínimo de dos turnos de trabajo.

Respecto a la seguridad del personal, se deberá instruir a cada uno de los riesgos de la operación, del adecuado manejo de los productos químicos, y dotarlos del equipo de seguridad adecuado. Mascarillas, caretas, guantes y ropa adecuada, así como la debida señalización de tuberías calientes y la presencia permanente de personal experto en primeros auxilios. Es recomendable la instalación de regaderas y lava ojos cerca del equipo de bombeo y mezclado, donde las fugas y salpicaduras ocurren con frecuencia. Debido a que la limpieza puede generar gases tóxicos, se recomienda el uso de ventiladores para remover dichos gases del equipo, antes de la inspección del mismo.

#### III.4 Costo de la Limpieza

El costo de la limpieza de los generadores de vapor y otros equipos de las plantas de fuerza varía ampliamente, dependiendo del tipo de equipo, la naturaleza y extensión de los depósitos que van a removerse, la accesibilidad de la planta y un buen número de otros factores. Por consiguiente, dar cifras específicas de costo en relación con tales formas de limpieza, sería muy laborioso y los resultados, además que variarían día

con día, no serían de mucha confiabilidad dada la variedad de situaciones.

Sin embargo, la limpieza química es más económica que la limpieza por medios mecánicos cuando se toman en cuenta todos los factores. Lo anterior es más obvio en generadores de vapor modernos de alta presión, donde el empleo de métodos mecánicos requeriría de un tiempo demasiado largo en el cual se dejaría de generar electricidad. Adicionalmente, existen ciertos tipos de equipo que no pueden limpiarse adecuadamente por ningún método mecánico, y en tales casos, la limpieza por medios químicos es la única opción.

En el caso particular de una central específica, donde se ha determinado realizar una limpieza química al generador de vapor, el responsable de este mantenimiento, para seleccionar el método de lavado más adecuado para su equipo deberá tomar en cuenta, entre otras cosas, el tiempo que la unidad estará fuera de servicio, la cantidad de mano de obra requerida, la cantidad de equipo necesario para efectuar la operación, costo de servicios, productos químicos y agua desmineralizada, los riesgos al personal y al equipo, los riesgos y reglamentos ecológicos, y por supuesto el grado de efectividad del método.

En el caso de la limpieza preoperacional, el uso de ácido clorhídrico tiene la ventaja de ser muy económico; sin embargo el riesgo de dañar severamente el equipo es muy alto. Esto último ha obligado al uso de ácido cítrico amoniaco para el lavado ácido preoperacional de las calderas de la C.F.E. Los daños por un descuido en la operación con ácido clorhídrico han llegado a restarle hasta 10 años de vida útil al equipo. En estos casos el costo de las reparaciones tan solo en mano de obra y materiales hacen ver insignificante la diferencia en el costo que existe entre el uso de dos productos químicos.

Muchas veces, el método elegido se basa en gran parte en la disponibilidad del generador de vapor, o bien, de los mismos productos químicos. La limpieza puede estar programada para el período de mantenimiento mayor de la central, en el cual se dispone de suficiente

tiempo para emplear cualquier método de limpieza química. No obstante, suele suceder que el mantenimiento mayor o bien se pospone indefinidamente debido a la demanda del producto (energía eléctrica o vapor) o se reduce a mantenimiento menor acortando el tiempo disponible para efectuar la limpieza química con el método más eficaz químicamente hablando.

A manera de ejemplo, se indican tiempos requeridos para efectuar el lavado ácido y la neutralización en un generador de vapor de 160 MW, tomando en cuenta solamente el tiempo de recirculación requerido, considerando condiciones ideales:

Lavado ácido con EDTA amoniacal, en dos etapas, 10 horas

Lavado ácido con HCl inhibido, 6 horas

Lavado ácido con HCl inhibido, utilizando citrato amoniacal para el enjuague, 12 horas

Neutralización con ácido fosfórico y carbonato de sodio, a  $3.5 \text{ Kg/cm}^2$ , 3 horas

Neutralización con Hidracina, a  $15 \text{ Kg/cm}^2$ , 24 horas

Neutralización con ácido fosfórico con nitrito de sodio, 3 horas a  $90 \text{ C}$

En suma, debe considerarse la limpieza química como una operación de mantenimiento obligatoria en centrales de alta presión. El método a emplear será seleccionado para cada central en particular de acuerdo a sus propias necesidades y recursos; el costo de los productos químicos que requiere cada método de limpieza es a menudo de menor importancia frente al resto de los otros factores.

## CAPITULO IV

## PROCEDIMIENTO EMPLEADO EN LA CENTRAL DE CICLO COMBINADO " EL SAUZ "

IV.1 Breve descripción de la Central.

La Central Termoeléctrica de Ciclo Combinado "El Sauz" se encuentra ubicada a 40 Km al SE de la Cd. de Querétaro y a 160 Km. al NO de la Cd. de México, en el poblado denominado "El Sauz". Está comunicada por la carretera federal No. 57 México-Querétaro y está situada a una altura de 1925 m.s.n.m.

Dicha Central está compuesta de tres unidades de Ciclo Combinado, con una capacidad total instalada de 230 MW. Este tipo de unidades tienen una alta disponibilidad y una gran flexibilidad: su arranque es rápido y puede trabajarse a diferentes cargas ya sea utilizando únicamente las turbinas de gas (turbogas), o bien con las turbinas de gas junto con la turbina de vapor.

En este caso cada unidad de Ciclo Combinado consta de una turbogas acoplada a una recuperador de calor (generador de vapor). Las unidades turbogas pueden utilizar gas natural o diesel como combustible. La expansión de los gases de combustión produce la energía necesaria para revolucionar el turbogenerador de gas; después de efectuar dicho trabajo, los gases de escape bien pueden dirigirse al tiro de la chimenea, o bien pasar a través del recuperador de calor; en este último, se aprovecha el calor remanente de los gases de escape para elevar la temperatura del agua que circula por el interior de los tubos del recuperador, y que posteriormente se transformará en vapor sobrecalentado; de la misma manera que en una caldera convencional, en un recuperador de calor se tiene un ciclo agua-vapor, diferenciándose en cuanto al arreglo de los bancos de tubería principalmente.

Para el caso que nos ocupa, el equipo principal con los recuperadores de calor, a los cuales se les lavó químicamente antes de su operación, esto es, se realizó una limpieza química preoperacional.

Dichas limpiezas preoperacionales incluyeron el hervido alcalino y el lavado ácido, y fueron efectuadas en los siguientes períodos:

Recuperador No. 1, del 09 de agosto al 15 de agosto de 1984

Recuperador No. 2, del 20 de agosto al 25 de agosto de 1984

Recuperador No. 3, del 30 de agosto al 06 de septiembre de 1984.

#### IV.2 Requerimientos de Servicio

Para la realización de estas limpiezas se establecieron los siguientes requerimientos:

a) Vapor.— Se dispuso de una caldereta de vapor con capacidad de 4700 Kg/h a 100°C y 3.5 Kg/cm<sup>2</sup> de presión. Este equipo utiliza diesel como combustible, y suministró el vapor necesario para calentar y mantener la temperatura de las soluciones de limpieza en todas las etapas. Como complemento, este equipo cuenta con un intercambiador de calor tipo tubo y coraza, de tal manera que no se inyectó vapor al recuperador de calor. La solución respectiva circuló por los tubos de este intercambiador mientras que el vapor hizo lo propio por la coraza.

b) Agua.— Por simplicidad y disponibilidad del agua desmineralizada, se decidió utilizar ésta para todas las operaciones de limpieza. Para obtener el agua desmineralizada se agilizaron los trabajos de construcción de los compresores de aire de servicios e instrumentos y de la planta de

tratamiento de agua. Esta última consta de dos trenes de desmineralización por intercambio iónico, cada uno con una capacidad de 15 m<sup>3</sup>/hora. De la misma manera se terminó la construcción del tanque de almacenamiento de agua desmineralizada. Como una estimación, se estableció un consumo promedio de 1260 m<sup>3</sup> de agua desmineralizada para la limpieza de cada recuperador, incluyendo los enjuagues previos.

- c) Electricidad.- Dado que este tipo de operaciones suele requerir hasta 3 turnos de labores, se requirió de la instalación de alumbrado en todas las áreas de trabajo relativas a la limpieza, sobre todo en las estaciones provisionales. De la misma manera se instalaron alimentaciones provisionales de energía para los compresores y planta de tratamiento, así como para las bombas de la estación de limpieza, también provisionales.
- d) Laboratorio Químico.- Para llevar a cabo todos los análisis, preparación de soluciones y acondicionamiento de muestras, se utilizó el laboratorio químico definitivo de esta Central. Adicionalmente se construyó una caseta provisional la cual se instaló a un lado de las estaciones de limpieza; en ella se almacenaron los productos químicos (grado industrial) para su inmediato uso en el recuperador que estuviese en turno. Previo a la limpieza se elaboraron las curvas colorimétricas para los análisis de fosfatos y de sílice, así como las soluciones para determinar pH, fierro y por ciento de acidez.
- e) Requerimientos de Personal.- Para esta operación en particular se seleccionó una cuadrilla de ocho elementos para auxiliar en las operaciones de llenado y vaciado de los recuperadores, mantenimiento y reparación del equipo mecánico y eléctrico, y un operador de la caldereta. Adicionalmente un supervisor mecánico se hizo cargo de esta cuadrilla. Se requirió de 3 laboratoristas en turnos de 8 horas con su respectivo



supervisor. Los responsables de la operación, el Ing. Químico de la Central y el Coordinador de la Puesta en servicio de la misma, seleccionaron el personal y medidas de seguridad relativas al caso.

- f) Disposición de Desechos.- Con la finalidad de disponer de los desechos de las limpiezas químicas, se contó con una fosa para neutralizar los efluentes. Después de ser neutralizados se dirigieron a una fosa artificial donde, después de terminar la limpieza de los 3 recuperadores, fueron enterrados.
- g) Estaciones de mezclado.- Para llevar a cabo la operación de limpieza química se contó con una sola estación de mezclado, la cual se colocó en forma provisional de tal manera que se pudiera desmontar y reubicar de acuerdo al recuperador de calor que se fuera a lavar. Esta estación constó del siguiente equipo:
- Un tanque para mezcla y homogeneización de los productos químicos de limpieza, con las conexiones y registros adecuados para recircular la solución, vaciado de reactivos e inyección de aire a presión, así como un indicador de nivel visual. Este tanque era de una capacidad de  $40 \text{ m}^3$ , lo cual permitió hasta cierto punto, una mayor facilidad para preparar los lotes de soluciones.
  - Dos bombas centrífugas horizontales para recircular la solución a través del tanque de mezcla, y para inyectar dicha solución al recuperador de calor.
  - Un serpentín de enfriamiento para toma de muestras de la solución a inyectar.

- Dos bombas centrífugas horizontales para recircular la solución de limpieza a través de todo el recuperador de calor. Estas bombas se utilizaron en lugar de las bombas propias de la caldera ya que el fabricante de las mismas recomendó no utilizarlas durante un lavado químico.

h) Líneas Provisionales.-- Con el objeto de obtener un patrón de flujo adecuado para la limpieza, se necesitó instalar líneas provisionales para la recirculación y drenado de la solución así como para el llenado del recuperador de calor. Para esto, se elaboró un diagrama de flujo como el mostrado en la figura 4.1, donde se pueden distinguir las líneas provisionales de las propias del recuperador. Asimismo en este diagrama se muestran los equipos principales de la estación de mezcla e inyección de químicos, así como la identificación de las válvulas que se operarían bajo las secuencias mostradas en las tablas de la fig. 4.2.

Este arreglo de líneas provisionales, sirvió para llevar a cabo todas las operaciones de la limpieza química efectuada a los tres recuperadores de calor de esta central, permitiendo que las diferentes soluciones tuvieran acceso a todas las partes de estas unidades.

**IV.3 Metodo de Limpieza**.-- El método empleado para la limpieza química preoperacional de los tres recuperadores de calor de esta central constó de las siguientes etapas.

a) Enjuagues Previos a la Limpieza.-- Al tratarse de unidades nuevas, este tipo de enjuagues permite en primera instancia eliminar materiales extraños del interior de las tuberías y equipos del recuperador, mismos que pueden dañar las bombas de recirculación y válvulas. Adicionalmente, esta operación es útil para probar la hermeticidad del arreglo provisional a

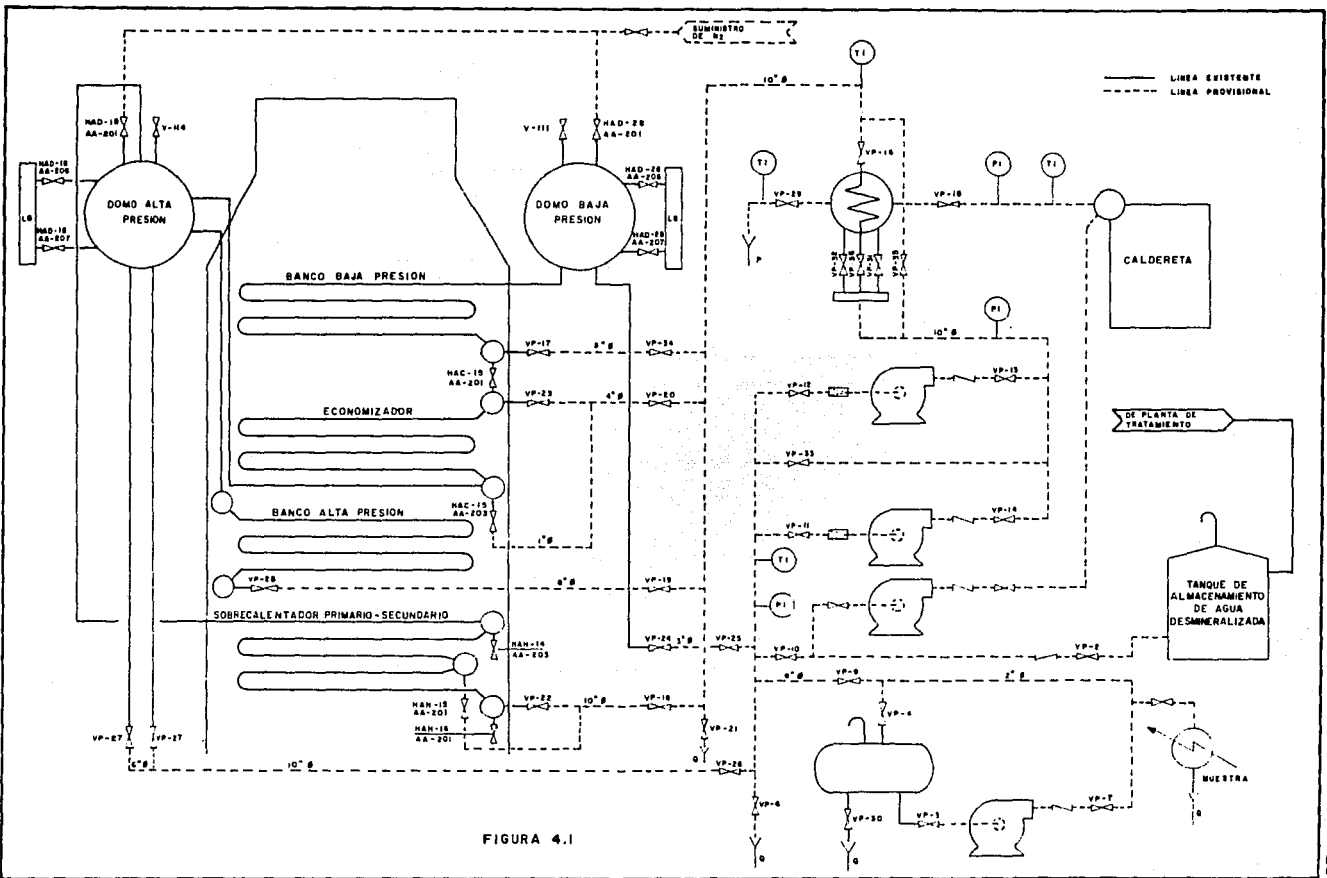


FIGURA 4.1

FIGURA 4.2

SECUENCIA "A" LLENADO		SECUENCIA "B" RECIRCULACION		SECUENCIA "C" DRENAO	
ABIERTAS	CERRADAS	ABIERTAS	CERRADAS	ABIERTAS	CERRADAS
VP-10	VP-15	VP-11	VP- 9	VP- 6	VP-11
VP-11	VP-21	VP-12	VP-10	VP-21	VP-12
VP-12	VP-29	VP-13	VP- 6	VP-17	VP-13
VP-13	HAD-18-AA	VP-14	VP-21	VP-18	VP-14
VP-14	201	VP-15	V-111	VP-19	VP- 9
VP-16	HAD-28-AA	VP-16	V-114	VP-20	VP-10
VP-17	201	VP-17	HAD-18-AA	VP-22	VP-15
VP-18	HAC-15-AA	VP-18	201	VP-23	VP-29
VP-19	203	VP-19	HAD-28-AA	VP-24	VP-16
VP-20	HAH-14-AA	VP-20	201	VP-25	HAH-14-AA
VP-22	203	VP-22	HAC-15-AA	VP-26	203
VP-23	VP-30	VP-23	201	VP-27	HAH-16-AA
VP-24	VP-33	VP-24	HAC-15-AA	VP-28	201
VP-25	VP-35	VP-25	203	VP-31	VP-33
VP-26		VP-26	HAH-14-AA	VP-32	VP-35
VP-27		VP-27	203	V-111	VP-36
VP-28		VP-28	HAH-15-AA	V-114	
V-111		VP-29	201	HAC-15-AA	
V-114		VP-31	HAH-16-AA	201	
HAD-18 /		VP-32	201	HAC-15-AA	
AA-206 y		HAD-18 /	VP-30	203	
AA-207		AA-206 y	VP-33	HAH-15-AA	
HAD-28 /		AA-207	VP-35	201	
AA-206 y		HAD-28 /		VP-34	
AA-207		AA-206 y			
HAC-15-AA		AA-207			
201		VP-34			
VP-31		VP-36			
VP-32					
VP-34					
VP-36					

## INYECCION DE QUIMICOS "D"

SECUENCIA D-1 LLENADO DEL TANQUE		SECUENCIA D-2 RECIRCULACION		SECUENCIA D-3 DOSIFICACION	
ABIERTAS	CERRADAS	ABIERTAS	CERRADAS	ABIERTAS	CERRADAS
VP- 9	VP- 7	VP-3	VP- 9	VP- 3	VP- 4
VP- 4	VP- 3	VP- 7	VP-30	VP- 7	VP-30
VP-33	VP-30	VP- 4		VP- 9	

RESTO DE LAS VALVULAS EN SECUENCIA "B" EXCEPTO VP-33

través de la recirculación continua, y detectar las posibles fugas de líquido para su eliminación inmediata. Para efectuar estos enjuagues, es necesario instalar filtros a la succión de las bombas de recirculación con el propósito de capturar los materiales arrastrados durante el enjuague. Además se debe medir la presión diferencial a través del filtro para saber el momento en que éste se ha obstruido y requiera ser retirado para limpieza.

Durante esta operación, se retiraron materiales tales como pedazos de conduit de plástico, estopas, pedazos de madera y rebabas de soldadura. Fué necesario realizar 2 enjuagues al recuperador No. 1, 5 al No. 2 y 3 al No. 3. El número de enjuagues se determinó con base en la limpieza de los filtros y la turbidez del agua recirculada, estableciéndose como mínimo dos enjuagues, de una hora de duración. El último de estos enjuagues se realizó a una temperatura de 80°C con la finalidad de preparar el hervido alcalino, esto es, la siguiente etapa.

La secuencia de esta operación fué la siguiente:

a.1 Llenado del recuperador con agua desmineralizada, posicionando las válvulas de acuerdo a la secuencia "A" de la figura 4.2, de acuerdo al siguiente orden:

- Economizador
- Banco de alta presión
- Sobrecalentador
- Banco de baja presión

Después de este llenado, los domos de alta y baja presión se encuentran a 3/4 de su nivel.

a.2 Recirculación del agua desmineralizada mediante la bomba de recirculación, posicionando las válvulas de acuerdo a

la secuencia "B" de la figura 4.2, procediendo en un orden semejante al de llenado, es decir, la recirculación se establece primero en el economizador y por último en el banco de baja presión. Esto se hizo con intervalos de 10 minutos hasta obtener la recirculación en todo el sistema. La recirculación completa se efectuó en forma continua durante una hora como mínimo.

a.3 Drenado de la unidad.- Una vez completado el 1er. enjuague, se procedió a drenar el recuperador posicionando las válvulas de acuerdo a la secuencia "C" de la figura 4.2. Durante el drenado se tomaron muestras de agua para observar su turbidez y contenido de sólidos suspendidos para así poder estimar el número de enjuagues previos necesarios.

b) Hervido Alcalino.- Esta etapa se llevó a cabo después de haber sido realizados los enjuagues previos al recuperador. Se estableció el uso de fosfato episódico y del detergente (tensoactivo) Canasol NF-1000 para realizar el hervido alcalino, el cual tuvo como propósito eliminar las grasas y aceites que pudieran contener los elementos del recuperador. Durante esta etapa se tomaron muestras para determinar la concentración de fosfatos, grasas y aceites y sílice. Como los enjuagues, el hervido alcalino consistió de una secuencia de operación:

b.1 Aprovechando el último enjuague, ya llena la caldera se procedió a elevar la temperatura del agua hasta un valor de 75°C. Esto se llevó a cabo poniendo en operación la caldereta y el intercambiador de calor, y recirculando el agua a través del recuperador y del intercambiador de calor.

b.2 Alcanzada la temperatura de 75°C, se suspendió la recirculación, previo corte del suministro de vapor al intercambiador. Inmediatamente se drenaron 10 m<sup>3</sup> de agua del domo de alta presión al tanque de mezclado de químicos.

b.3 Drenado el volumen de agua, se restableció la recirculación y suministro de vapor hasta alcanzar los 85°C. Al mismo tiempo se agregaron al tanque de mezclado 1600 kg de fosfato trisódico dodecahidratado y aproximadamente 70 litros de Canasol HF-1000. La homogeneización de la solución se llevó a cabo con la bomba de inyección de químicos, posicionando las válvulas de acuerdo a la secuencia D-2 de la fig. 4.2.

b.4 Lograda la homogeneización, la solución se inyectó al agua recirculante del recuperador abriendo la válvula VP-9 y cerrando la VP-4 del diagrama mostrado en la fig. 4.1.

b.5 La recirculación prosiguió durante 60 minutos, después de lo cual se suspendió para dosificar de la misma manera al domo de baja presión, pero modificando la cantidad de reactivos:

800 kg de fosfato trisódico dodecahidratado  
30 litros de Canasol HF-1000

b.6 Una vez inyectada la solución anterior, se procedió a recircular todo el sistema, aumentando la temperatura hasta una T = 100°C, y manteniéndola durante 6 horas aproximadamente.

b.7 Cada 30 minutos se analizaron muestras de la solución. En los tres recuperadores, las muestras arrojaron un bajo contenido de grasas y aceites por lo cual, al término de 5 horas se decidió dar por finalizado el hervido alcalino.

b.8 Después de considerar que el hervido alcalino había terminado, se suspendió el suministro de vapor y se continuó la recirculación del sistema hasta que la temperatura bajara a 60°C, de acuerdo a la recomendación del fabricante de los recuperadores. Alcanzada la temperatura de 60°C el recuperador fué drenado y enjuagado de acuerdo a la secuencia de los enjuagues previos con la finalidad de eliminar la solución alcalina del recuperador. Se estableció bajar el contenido de fosfatos a un valor menor o igual a 100 ppm.

b.9 Después del último enjuague se drenó completamente el recuperador para efectuar una inspección así como un lavado manual de los domos para eliminar residuales, después de lo cual se cerraron los domos y se procedió a preparar la siguiente etapa.

c) Lavado Acido.— Esta etapa se realizó con el objetivo de formar una capa uniforme de magnetita a través de la superficie de todos los componentes del recuperador de calor. Para ésto, fué necesario remover todo tipo de impurezas como óxidos metálicos, cascarrilla de laminación, depósitos de sílice y lacas protectoras. En esta central se utilizó el ácido cítrico como disolvente ácido, inhibido con Rodine 31-A; para la remoción de compuestos de sílice se empleó el bifluoruro de amonio. La temperatura de este lavado ácido se estableció de acuerdo a la



especificación del inhibidor la cual establece una temperatura máxima de trabajo de 95°C; se estimó un porcentaje teórico de acidez de 3% como máximo, con recirculación continua de la solución por espacio de 4 horas, o bien hasta que el contenido de fierro mostrara valores constantes. Asimismo la temperatura debió ser controlada dentro del rango de 85-90°C.

Tanto el llenado del recuperador como la preparación e inyección de los solventes se llevó a cabo de la misma forma que en las etapas de enjuague y hervido. La secuencia de operaciones fué la siguiente:

c.1 Llenado del recuperador de calor con agua desmineralizada tratada con 200 ppm. de hidracina, estableciendo una recirculación a través de ambas secciones (alta y baja presión).

c.2 Elevación de temperatura del agua circulante a 75°C.

c.3 Bloqueo de la sección de alta presión para drenar 8000 litros al tanque de mezcla de químicos. Preparación de la solución con:

2000 Kg Acido Citrico  
150 Kg Bifluoruro de Amonio  
20 l Inhibidor rodine 31-A.

c.4 Inyección de la solución una vez homogeneizadas las sustancias químicas mencionadas. Mantener la recirculación en el recuperador de calor por espacio de 30 minutos suministrando vapor al intercambiador de calor sin que la

temperatura del agua circulante rebase los 90°C. Durante esta etapa las muestras se toman a intervalos de 5 minutos, determinando el porcentaje de acidez y el pH alcanzado.

- c.5 Previo bloqueo de la sección de alta presión, y habiendo puesto fuera de servicio la bomba de recirculación, se drenan 6000 litros del domo de baja presión al tanque de mezcla. En este tanque se prepara una solución con:

1000 Kg Acido cítrico  
75 Kg Bifluoruro de amonio  
10 litros de Inhibidor Rodine 31-A

- c.6 Repetir el paso C.4, en la sección de baja presión.

- c.7 Recircular ambas sistemas, y mantener la temperatura por debajo de los 90°C. Los análisis se efectuarán cada 5 minutos durante la primera media hora con la finalidad de conocer el grado de homogeneización obtenido y el grado de acidez alcanzado.

- c.8 Pasados los primeros 30 minutos, se procede a tomar muestras cada media hora efectuando los siguientes análisis:

- Porcentaje de acidez
- ppm de ión ferroso
- ppm de ión férrico
- pH
- ppm de  $\text{SiO}_2$

El pH alcanzado deberá estar entre 3.5 y 4.0. La recirculación se mantiene en forma continua durante 4 horas o hasta que el contenido de fierro se estabilice. De no estabilizarse este valor y habiendo transcurrido el tiempo establecido la operación deberá abortarse, neutralizando con amoniaco.

- c.9 Después de considerar terminada la limpieza, se suspende el suministro de vapor y se mantiene la recirculación del sistema.
- c.10 Se drena completamente el recuperador con presión positiva de nitrógeno una vez que la temperatura haya descendido a 60°C ó menos, previo corte de la bomba de recirculación.
- c.11 Terminado el drenado, se procede a efectuar un enjuague con agua desmineralizada acondicionada con 200 ppm de hidracina.
- c.12 Se repite la misma secuencia de lavado ácido (pasos C-1 al C-9) únicamente modificando la cantidad de reactivos indicada a continuación:

Sección de alta presión:	300 Kg de ácido cítrico
	5 litros de inhibidor
Sección de baja presión:	150 Kg de ácido cítrico
	5 litros de inhibidor

En esta etapa, llamada de "enjuague ácido" no debe utilizarse el bifluoruro de amonio por reaccionar agresivamente con el nitrito de sodio, adicionado en la siguiente etapa, la pasivación.

Este enjuague ácido se realiza al 0.3% teórico de acidez. El tiempo de recirculación se establece en 3 horas y la temperatura de trabajo, en 75°C.

Al dar por terminado este enjuague se corta el suministro de vapor y se mantiene la recirculación, para dar paso a la siguiente etapa de limpieza: la neutralización.

- d) Neutralización.- Para esta etapa, el tanque de mezcla deberá estar completamente limpio. En éste se agregarán aproximadamente 1000 Kg de hidróxido de amonio, mismas que se inyectan al agua circulante. Se deberá alcanzar un pH de 9.5; de no alcanzarse con la cantidad indicada, se podrá agregar el necesario para alcanzar dicho valor de pH. La recirculación del sistema se mantiene completa en todo momento.

La neutralización se lleva a cabo al término del lavado ácido, o bien cuando los parámetros de control indiquen que dicho lavado debe suspenderse.

- e) Pasivación.- Esta etapa, de suma importancia, tiene como objetivo formar una capa uniforme de magnetita en toda la superficie del recuperador de calor. Se lleva a cabo a una temperatura de 70°C, inyectando una solución hecha con 500 Kg de nitrito de sodio y recirculándola a través de todo el sistema. Estas condiciones se mantienen durante un período aproximado de seis horas; a lo largo de este tiempo se toman muestras cada media hora con el objeto de conocer el contenido de sílice, ión ferroso y ión férrico, así como el pH. El valor del ión ferroso deberá disminuir ostensiblemente, de hecho, debe desaparecer ya que este ión se oxida a ión férrico. La

magnetita se forma a partir del metal base, y su uniformidad dependerá del grado de limpieza efectuado al mismo.

Transcurrido el tiempo de 6 horas, se pone fuera de servicio la bomba de recirculación y se procede a drenar la unidad con venteos abiertos. El efluente deberá mostrar una coloración rojo ladrillo, característica del ión férrico.

Terminada la pasivación y drenada la solución se realizan los enjuagues finales, cada uno con una recirculación de una hora de duración. Durante estos enjuagues se analizan iones ferroso y férrico, pH y sílice, cuyos valores deberán ser casi nulos para poder dar por terminada la limpieza. Una vez drenado el último enjuague, se abren los domos y se efectúa una inspección y se retiran residuales. La superficie metálica de los domos deberá mostrar una fina y firme capa negra, magnetita, indicación del éxito de la limpieza química.

Terminada la inspección, se llena la caldera con agua desmineralizada acondicionada con 200 ppm de hidracina y amoníaco suficiente para tener un pH de 10.5. Se suministra vapor al intercambiador y se recircula la solución con venteos cerrados hasta alcanzar 100°C. La recirculación y la temperatura se mantienen por espacio de 4 horas; transcurrido este tiempo, se deja enfriar el sistema, el cual quedará así almacenado con presión de nitrógeno para evitar el ingreso de aire.

El almacenamiento de estas unidades se realizó en esta central debido a que no iban a entrar en operación inmediatamente. Durante el tiempo que quedaron almacenadas, se verificó el suministro de nitrógeno con el fin de detectar fugas en los recuperadores. Asimismo, se efectuaron análisis periódicos para vigilar el pH, contenido de hidracina y posibles óxidos de fierro.

## CONCLUSIONES

La Limpieza Química está considerada como una operación de mantenimiento, aún la preoperacional. Como tal, la información disponible no es tan vasta y accesible como la relacionada con el diseño de un equipo. El personal novato, en la mayoría de los casos, aprende estas operaciones empíricamente.

Cualquier operación de mantenimiento es tan importante como el diseño mismo del equipo a conservar; en la actualidad esto cobra más relevancia en nuestro país debido al elevado costo de refacciones y materiales.

No existen lineamientos específicos que permitan recomendar uno u otro método de limpieza química. No obstante, para cada caso en particular se deberán tomar en cuenta las siguientes consideraciones:

- a) Diseño y características del equipo que se desea limpiar
- b) Materiales de construcción del equipo
- c) Naturaleza y cantidad de los depósitos a remover
- d) Tiempo disponible para realizar la limpieza
- e) Disponibilidad del equipo y de personal
- f) Confiabilidad del Método
- g) Riesgos al personal y equipo

h) Riesgos ecológicos

i) Eliminación de los productos químicos usados

j) Disponibilidad de los productos químicos a emplear

Para una limpieza química deberán tomarse muy en cuenta los factores físicos como son la temperatura, tiempo de contacto, circulación y concentración de las soluciones, los cuales inciden directamente en el éxito de la operación.

Tomando como base los datos operacionales, se ha informado lo siguiente (1):

- Las calderas que utilizan gas o combustóleo se lavan con más frecuencia que las que utilizan carbón como combustible.

- Las calderas que operan con agua salobre o de mar como agua de enfriamiento se lavan con mayor frecuencia que las que utilizan agua dulce.

- Las unidades que contemplan aleaciones de cobre en su sistema precaldera se lavan hasta un 50% con más frecuencia que las otras.

- El ácido fórmico-hidroxiacético es el solvente más eficaz para el lavado de calderas de un solo paso.

- Para calderas con domo, el ácido cítrico amoniacal representa el menor riesgo para una limpieza química.

- Las calderas que operan en régimen de carga base se lavan con menor frecuencia que las que lo hacen a carga variable o a carga pico.

Es claro que no podemos estandarizar las operaciones de limpieza química de forma tal que nos indique paso a paso lo que debemos hacer: aún en equipos idénticos en su diseño, su operación y problemas suelen ser muy diferentes. La frecuencia y tipo de mantenimiento no son necesariamente los mismos.

Sin embargo, una vez entendida la importancia de la limpieza química , se pueden establecer normas y criterios generales que, aplicados a cada caso en particular, nos ayudarán a evitar problemas y accidentes, nos ahorrará tiempo y dinero, y en consecuencia el equipo tendrá mayores probabilidades de cumplir con el tiempo de vida útil para el que fue diseñado



## BIBLIOGRAFIA

- 1.- ELECTRIC POWER RESEARCH INSTITUTE  
Chemical Cleaning of fossil-fueled Steam  
Generation Equipment  
Research Project 1608-1  
Ed. E.P.R.I. E.U.A. 1984
- 2.- COMISION FEDERAL DE ELECTRICIDAD  
Limpieza Química Preoperacional de  
los Recuperadores de calor C.T. "EL SAUZ"  
Ed. C.F.E., México 1984
- 3.- GOMEZ R., VIRGILIO J.  
Evaluación de Solventes para Lavados  
Químicos de Calderas Posoperadas  
Ed. Instituto de Investigaciones Eléctricas  
México, 1983.
- 4.- FLORES MELLADO, ROBERTO; SANCHEZ RHON, ALEJANDRO.  
Limpiezas Químicas en Generadores de Vapor  
Ed. TecnoLab, C.F.E. México, 1985.
- 5.- INSTITUTO DE INVESTIGACIONES ELECTRICAS  
Efectos de la Química del Agua sobre las  
Fallas de los Tubos de la Caldera. Boletín V-426  
Ed. I.I. E. México, 1984
- 6.- MORSE, FREDERICK T.  
Centrales Eléctricas. Teoría y Práctica  
de las Plantas Generadoras Eléctricas.  
Estacionarias.  
Ed. C.E.C.S.A. México, 1984.
- 7.- POWELL, SHEPPARD T.  
Acondicionamiento de Aguas para la Industria  
Ed. Limusa, México 1981.
- 8.- COMISION FEDERAL DE ELECTRICIDAD  
Curso Química Aplicada  
Ed. Central Escuela Celaya, C.F.E.  
México, 1987.
- 9.- COMISION FEDERAL DE ELECTRICIDAD  
Aspectos Químicos en la Generación de  
Energía Eléctrica.  
Ed. C.F.E. México, 1970.