

01177
4



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE
MEXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE
MEXICO

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
DE LA FACULTAD DE INGENIERÍA
CAMPUS MORELOS

EVALUACIÓN DE LA EFICIENCIA DE
INHIBIDORES DE INCRUSTACIÓN DE CaCO_3 ,
EN PRESENCIA DE SÍLICE,
EN AGUAS DE ENFRIAMIENTO.



T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRA EN INGENIERÍA AMBIENTAL
P R E S E N T A:

I.B.Q. ESPINOSA BOUCHOT MARICARMEN

297006

Jiutepec, Morelos

2001



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.

Este trabajo se desarrolló en las instalaciones del Instituto de Investigaciones Eléctricas (IIE), Temixco, Morelos y estuvo financiado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Conacyt) y por el mismo Instituto de Investigaciones Eléctricas.

SUSTENTANTE

I.B.Q. Espinosa Bouchot Maricarmen

DIRECTOR DE TESIS

Dr. Alberto Armando Álvarez Gallegos
Instituto de Investigaciones Eléctricas

Agradezco, de manera muy especial, las observaciones, los consejos y el tiempo dedicado en la revisión de este trabajo por parte del jurado participante:

**DRA. GABRIELA MOELLER CHÁVEZ
DRA. PETIA MIJAYLOVA NACHEVA
M.C. LINA CARDOSO VIGUEROS
M.C. VIOLETA ESCALANTE ESTRADA**

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Alberto A. Álvarez Gallegos por su asesoría, su tiempo y su colaboración en el desarrollo de este trabajo; por su disposición, su valiosa amistad y su gran paciencia.

A la Dra. Susana Silva Martínez por su confianza, su apoyo, sus consejos, pero sobretodo, por su invaluable y preciada amistad.

Al Instituto de Investigaciones Eléctricas por las facilidades brindadas para el desarrollo del presente trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico otorgado.

A la Sra. Marilú Barba por su ayuda incondicional.

Dedico este trabajo con mucho cariño a mi hijo y a ti flaquito porque siempre has estado conmigo.

ÍNDICE GENERAL

Índice de Figuras.....	i
Índice de Tablas.....	iii
Nomenclatura.....	v
Resumen.....	vii
1. Introducción.....	1
2. Solubilidad del CO₂ en un Sistema de Enfriamiento Abierto.....	5
2.1 Enfoque Teórico.....	6
3. Corrosión.....	15
3.1 Tipos de Corrosión.....	16
3.2 Factores que Influyen en la Corrosión.....	17
3.3 Medición de la Corrosión.....	18
3.4 Control de la Corrosión en los Sistemas de Enfriamiento Abiertos con Recirculación.....	19
4. Incrustación.....	22
4.1 Mecanismo de Formación de Incrustaciones.....	22
4.2 Tipos de Incrustaciones.....	23
4.3 Control de la Incrustación en los Sistemas de Enfriamiento Abiertos con Recirculación.....	24
4.4 Aspectos Termodinámicos.....	27
4.5 Cinética de la Precipitación.....	32
5. Desarrollo Experimental.....	34
5.1 Reactivos Químicos.....	34
5.2 Equipo.....	35
5.3 Determinación de la Presión Parcial del CO ₂	41
5.4 Evaluación de un Inhibidor Comercial para Corrosión.....	43
5.5 Evaluación de un Inhibidor Comercial para Incrustación.....	46
6. Resultados y Discusión.....	50
6.1. Determinación de la Solubilidad del CO ₂	50
6.2. Corrosión. Resultados y Discusión.....	51
6.2.1 Velocidad de Corrosión en Ausencia de Inhibidor.....	53
6.2.2 Velocidad de Corrosión en Presencia de Inhibidor.....	55

6.3.	Incrustación. Resultados y Discusión.....	61
6.3.1	Cinética de Precipitación del CaCO_3	61
6.3.2	Velocidad de Precipitación del Carbonato de Calcio en Ausencia de Inhibidor.....	63
6.3.3	Velocidad de Precipitación del Carbonato de Calcio en Presencia de Inhibidor.....	66
6.3.4	Velocidad de Precipitación del Carbonato de Calcio en Presencia de Sílice y Ausencia de Inhibidor.....	68
6.3.5	Velocidad de Precipitación del Carbonato de Calcio en Presencia de Sílice e Inhibidor.....	72
6.3.6	Velocidad de Precipitación de Sílice en Presencia de Calcio.....	75
7.	Conclusiones y Recomendaciones.....	78
7.1	Conclusiones Generales.....	78
7.2	Recomendaciones.....	81
7.3	Generación de Reglas Operativas.....	82
8.	Referencias Bibliográficas.....	85

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Balance de Materia de una Unidad Generadora de Energía Eléctrica de 350 MW que utiliza Torres de Enfriamiento.....	2
Figura 2.1 Intercambio del Bióxido de Carbono Atmosférico con el Agua de Enfriamiento.....	5
Figura 2.2 Relación del CO ₂ con la Alcalinidad.....	6
Figura 2.3 Solubilidad del Bióxido de Carbono acuoso en Función de la Concentración de NaCl a 25°C y pCO ₂ de 0.039 atm.....	9
Figura 2.4 Solubilidad del Bióxido de Carbono acuoso en Función de la Concentración de NaCl a 50°C y pCO ₂ de 0.854 atm.....	10
Figura 2.5 Variación de pK _{a1} (a) y pK _{a2} (b) con Respecto a la Fuerza Iónica.....	13
Figura 3.1 Proceso Típico de Corrosión de un Tubo de Fierro.....	15
Figura 5.1 Curvas de Polarización Anódica y Catódica Derivadas de la Ecuación de Tafel.....	39
Figura 5.2 Descripción del Proceso de Extrapolación de Tafel.....	40
Figura 5.3 Esquematzación del Proceso para la Determinación Teórica de la Presión Parcial del CO ₂ en Equilibrio con el CO ₂ Disuelto en Agua Sintética de Enfriamiento.....	42
Figura 5.4 Arreglo Experimental para Evaluar la Influencia de la Composición Química sobre la Corrosión.....	44
Figura 5.5 Secuencia del Montaje de los Electrodo.....	44
Figura 5.6 Arreglo Final para la Prueba de Polarización.....	46
Figura 5.7 Arreglo Final del Experimento de Incrustación.....	48
Figura 6.1 Curva Tipo Obtenida a partir del AutoLPR.....	51
Figura 6.2 Impacto del Factor de Concentración y del pH del Agua de Enfriamiento sobre la Velocidad de Corrosión del Admiralty.....	55
Figura 6.3 Eficiencia de 6.3 ppm de Inhibidor Bulab 9387 sobre la Velocidad de Corrosión del Admiralty en Función del pH y del FC.....	56

Figura 6.4	Eficiencia de 12 ppm de Inhibidor Bulab 9387 sobre la Velocidad de Corrosión del Admiralty en Función del pH y del FC.....	58
Figura 6.5	Eficiencia de 25 ppm de Inhibidor Bulab 9387 sobre la Velocidad de Corrosión del Admiralty en Función del pH y del FC.....	59
Figura 6.6	Adición de Calcio con Alcalinidad Constante y Alcalinidad Variable.....	61
Figura 6.7	Regiones Típicas en el Proceso de Precipitación de CaCO_3	62
Figura 6.8	Velocidad de Precipitación del Calcio debido a la Nucleación.....	66
Figura 6.9	Adición Continua de Calcio y Alcalinidad en Presencia y Ausencia de Inhibidor.....	67
Figura 6.10	Precipitación de Carbonato de Calcio en Presencia de Sílice y Ausencia de Inhibidor.....	68
Figura 6.11	Precipitación de Sílice en Soluciones Saturadas de CaCO_3	69
Figura 6.12	Comportamiento Químico de la Sílice en Aguas Naturales.....	71
Figura 6.13	Eficiencia del Inhibidor sobre la Precipitación de CaCO_3 en Presencia de Sílice.....	72
Figura 6.14	Coprecipitación de la Sílice en Presencia de Inhibidor.....	73
Figura 6.15	Solubilidad de Sílice en Presencia de 276 ppm de Calcio y 488 ppm de Alcalinidad.....	75
Figura 6.16	Concentración de Calcio.....	76
Figura 6.17	Concentración de Sílice en Función del Tiempo a Diferentes Temperaturas.....	77
Figura 7.1	Perfil de Dosificación Óptima como una Función de la Velocidad de Corrosión del Admiralty y el pH del Agua de Enfriamiento.....	83

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Interacciones Electroestáticas Gas-Catión para la Ecuación de Pitzer.....	7
Tabla 2.2 Interacciones Electroestáticas Gas-Anión para la Ecuación de Pitzer.....	8
Tabla 2.3 Interacciones Electroestáticas Gas-Catión-Anión para la Ecuación de Pitzer.....	8
Tabla 5.1 Agua de Circulación de la Unidad 2 de Valle de México.....	34
Tabla 5.2 Características de las Sales Empleadas en los Sistemas Acuosa.....	34
Tabla 5.3 Agua Sintética de Enfriamiento, Factor de Concentración 3, Temperatura 25°C, pH final 7.2.....	42
Tabla 5.4 Factores de Concentración y Concentración de los Iones Correspondientes.....	43
Tabla 5.5 Área Total y Área Expuesta de Cada Electrodo	45
Tabla 5.6 Composición Química Típica del Sistema de Enfriamiento de la Central Termocléctrica de Valle de México.....	47
Tabla 6.1 Principales Resultados del Programa SOLCO2.pas.....	50
Tabla 6.2 Velocidad de Corrosión (mpy) en Función del Tiempo (horas) y del Factor de Concentración. Resultados del AutoLPR.....	51
Tabla 6.3 Velocidad de Corrosión (cm/año) en Función del Tiempo (años) y del Factor de Concentración.....	52
Tabla 6.4 Velocidad de Corrosión Promedio de Cada Sistema	53
Tabla 6.5 Velocidad de Corrosión (mpy) para cada FC a pH 7 y pH 8, sin inhibidor.....	54
Tabla 6.6 Eficiencia de 6.3 ppm del Inhibidor Bulab en Función del FC y del pH.....	57
Tabla 6.7 Eficiencia de 12 ppm del Inhibidor Bulab en Función del FC y del pH.....	58

Tabla 6.8	Eficiencia de 25 ppm del Inhibidor Bulab en Función del FC y del pH..	60
Tabla 6.9	Variación de las Concentraciones de las Especies Químicas Debido a la Adición Simultánea de CaCl ₂ y NaHCO ₃ 1M.....	64
Tabla 6.10	Variación de los Valores Numéricos de los Principales Parámetros Debido a la Adición Simultánea de CaCl ₂ y NaHCO ₃ 1M.....	65
Tabla 6.11	Eficiencia del Inhibidor Bulab 8096 para Retardar la Precipitación de Sílice en Agua de Enfriamiento Sintética.....	74
Tabla 7.1	Límites Operacionales para Sistemas de Enfriamiento en Presencia de Inhibidor.....	84
Tabla 7.2	Parámetros Calculados o Capturados, Agua de Enfriamiento.....	84

NOMENCLATURA

a_i	Actividad del Ion (i)
atm	Atmósferas
Ca^{2+}	Ion Calcio
$CaCl_2$	Cloruro de Calcio
$CaCO_3$	Carbonato de Calcio
$Ca(OH)_2$	Hidróxido de Calcio
$CaSO_4$	Sulfato de Calcio
Cl^-	Ion Cloruro
CO_3^{2-}	Ion Carbonato
CO_2	Bióxido de Carbono
$CO_2(ac)$	Bióxido de Carbono Acuoso
CTVM	Central Termoeléctrica del Valle de México
FC	Factor de Concentración
Fe^{2+}	Ion Fierro
$Fe(OH)_2$	Hidróxido Ferroso
$Fe(OH)_3$	Hidróxido Férrico
H^+	Ion Hidrógeno
HCO_3^-	Ion Bicarbonato
H_2CO_3	Ácido Carbónico
[i]	Concentración de la Especie (i)
I	Fuerza Iónica
I_{corr}	Densidad de Corriente de Corrosión
IL	Índice de Langelier
IR	Índice de Ryznar
K^+	Ion Potasio
$K_{CaCO_3}^0$	Producto de Solubilidad del Carbonato de Calcio
K_1	Constante de Disociación del par H_2CO_3/HCO_3^-
K_2	Constante de Disociación del par HCO_3^-/CO_3^{2-}
K_H	Constante de Henry
K_w	Constante del Producto Iónico del Agua
M	Concentración Molar
(m_A)	Concentración de Aniones Disueltos
(m_C)	Concentración de Cationes Disueltos
mc/h	Metros Cúbicos por Hora
Mg^{2+}	Ion Magnesio
m_i	Molalidad de la Especie (i)

mpy	Milipulgadas por Año (Unidad de Medición de la Velocidad de Corrosión)
MW	Megawatts
Na ⁺	Ion Sodio
NaCl	Cloruro de Sodio
NaHCO ₃	Bicarbonato de Sodio
Na ₂ SiO ₃	Metasilicato de Sodio
Na ₂ SO ₃	Sulfito de Sodio
O ₂	Oxígeno
OH ⁻	Ion Hidróxido
pCO ₂	Presión Parcial de Bióxido de Carbono
pH _s	pH de Saturación
PO ₄ ³⁻	Ion Fosfato
ppm	Concentración en Partes por Millón
Q	Constante Termodinámica Observada
SDT	Sólidos Disueltos Totales
SiO ₂	Sílice
SO ₄ ²⁻	Ion Sulfato
SR _i	Solubilidad Relativa de la Especie (i)
VC	Velocidad de Corrosión
VP	Velocidad de Precipitación
VP _N	Velocidad de Precipitación debido a la Nucleación

Letras Griegas

γ_i	Cocficiente de Actividad de la Especie (i)
$\lambda_{CO_2,A}$	Interacción Electroestática Gas-Anión
$\lambda_{CO_2,c}$	Interacción Electroestática Gas-Catión
$\xi_{CO_2,C,A}$	Interaccion Electroestática Gas-Catión-Anión

RESUMEN

El objetivo de la operación de los Sistemas de Enfriamiento en Centrales Termoeléctricas es retirar el calor asegurando la máxima protección posible para los equipos en contacto con el agua y aumentar su disponibilidad y confiabilidad en Centrales Termoeléctricas. Un sistema de enfriamiento puede trabajar sin problemas de incrustaciones hasta un límite máximo de concentración para una o varias especies químicas formadoras de incrustaciones. Entre más dinámico es el proceso, más habilidad, inteligencia y experiencia se necesitan en el control químico para evitar, tratar o corregir los problemas de corrosión e incrustación. El control simultáneo de varios parámetros operacionales (pH, alcalinidad, conductividad, dureza, SDT, sulfatos y cloruros) es indispensable para mantener un desempeño satisfactorio del condensador evitando los paros forzados. Normalmente, el control químico de los Sistemas de Enfriamiento se lleva a cabo mediante el uso de índices de saturación, gráficas y nomogramas basados en datos experimentales y operacionales. La predicción del comportamiento de Sistemas de Enfriamiento en procesos industriales puede manejarse mediante programas de computadora. Efectivamente, un control cuidadoso y preciso del tratamiento químico es esencial para asegurar la máxima protección del condensador porque pequeñas variaciones en la química del agua pueden causar problemas de incrustación. Si estos problemas no son atendidos adecuadamente, un incremento en el consumo de energía, paros y mantenimientos excesivos, reemplazos adelantados del equipo o paros forzados no programados se presentarán periódicamente. Por otra parte, la tendencia actual es reciclar una parte importante del agua de la purga de los sistemas de enfriamiento para disminuir la cantidad que se pierde por concepto de purga y cumplir con las normas ecológicas en las descargas. Estos lineamientos implican un aumento considerable en la concentración de las especies químicas y el desarrollo de potenciales incrustantes o corrosivos. Bajo estas condiciones, la operación de torres de enfriamiento en situaciones no predecibles y el mantenimiento de un control químico riguroso constituyen un reto tecnológico.

Bajo este enfoque, se propone controlar y administrar la operación del sistema de enfriamiento en tres etapas, apoyándose en programas de computadora. En la primera etapa se captura el análisis químico del sistema de enfriamiento y se evalúan los siguientes parámetros: presión parcial del bióxido de carbono ($p\text{CO}_2$) y su relación con la alcalinidad (HCO_3^- y CO_3^{2-}); las solubilidades relativas (SR) de las principales especies químicas formadoras de precipitados, por ejemplo, carbonato de calcio ($\text{SR}_{\text{CaCO}_3}$) y sílice amorfa (SR_{SiO_2}); se evalúa también la tendencia corrosiva (expresada como VC) del agua de enfriamiento sobre el condensador.

En la segunda etapa se genera un diagnóstico basándose en el resultado numérico de los parámetros calculados en la primera etapa. De esta forma, la tendencia incrustante del agua de enfriamiento puede diagnosticarse, por ejemplo, como no incrustante para el carbonato de calcio, si $SR_{CaCO_3} < 1$, como incrustante si $SR_{CaCO_3} > 1$, o en equilibrio si $SR_{CaCO_3} = 1$. El diagnóstico sobre la tendencia incrustante del agua de enfriamiento podría ser incrustante con respecto a un mineral (por ejemplo $CaCO_3$) pero no incrustante con respecto a otro (por ejemplo SiO_2) o cualquier combinación posible. La tendencia corrosiva del agua de enfriamiento puede diagnosticarse como aceptable, si el límite de la velocidad de corrosión para el Admiralty no es rebasado, o como severa, si dicho límite se rebasa. Este límite es una constante y se fija en función de los intereses de la Central Termoeléctrica en cuestión. Los diagnósticos (incrustante o corrosivo) son matizados, es decir, un valor de $SR_{CaCO_3} = 1.05$ indica agua con carácter incrustante para el carbonato de calcio, pero el diagnóstico será diferente del de otra agua igualmente incrustante, pero con un valor numérico de $SR_{CaCO_3} = 5$. El diagnóstico para la tendencia corrosiva del agua es similar.

En la tercera etapa se generan tanto acciones correctivas basándose en el diagnóstico obtenido en la segunda etapa como reglas de operación (por ejemplo, límites de control de los principales parámetros, máximos y mínimos). Estas acciones correctivas son proporcionales a los valores numéricos de los parámetros calculados en la segunda etapa. Las acciones correctivas se basan principalmente en las dosificaciones óptimas de los inhibidores de incrustación y corrosión.

1. INTRODUCCIÓN

Los sistemas de enfriamiento de las Centrales Termoeléctricas demandan gran cantidad de agua, arriba de 700,000 gal/min para una central de 1000 MW [Tverberg & Leuchak, 1979], esto se debe a que operan a bajos ciclos de concentración (factor o ciclo de concentración se define como la relación de concentraciones que existe entre la concentración de una especie conservada disuelta en el agua de recirculación y la concentración de la misma especie en el agua de alimentación) dada la impureza del agua que utilizan, ya que ésta proviene de mares, lagos, lagunas, ríos o incluso agua tratada. Esta agua (agua de recirculación) pasa a través de tubos removiendo el calor residual del vapor que fue utilizado por las turbinas para producir electricidad. Esto provoca el enfriamiento del vapor que cede su calor al agua de circulación, condensándose para caer como líquido saturado a la parte inferior del condensador. El agua caliente del condensador es descargada en ríos, lagos o en una torre de enfriamiento, mientras que el condensado es convertido nuevamente en vapor. De manera general podemos encontrar tres tipos de sistemas de enfriamiento: el sistema de un solo paso, el sistema abierto con recirculación y el sistema cerrado con recirculación. Los sistemas de enfriamiento más utilizados en centrales termoeléctricas son los de un solo paso, en donde el agua pasa solo una vez a través del condensador antes de ser descargada, y los que emplean torres de enfriamiento. En este estudio nos enfocaremos hacia los problemas relacionados con los sistemas abiertos con recirculación que utilizan torres de enfriamiento.

En los sistemas abiertos con recirculación, el calor absorbido en el condensador es disipado en la torre de enfriamiento, como se muestra en la Figura 1.1. Cuando se emplean torres de enfriamiento, el agua de circulación sale del condensador y se lleva a una torre de enfriamiento para enfriarse por evaporación. De ahí se vuelve a tomar para recircular a través del condensador. Mediante este sistema el agua de enfriamiento puede usarse una y otra vez [Betz, 1980]. Debido a que el agua se pierde por evaporación en la torre de enfriamiento deben adicionarse cantidades sustanciales de agua de reemplazo (agua de repuesto). También se requiere una compensación adicional de agua con el fin de reemplazar el agua que es intencionalmente descargada para mantener un nivel aceptable de salinidad en el agua de recirculación (purga). Entre las especies disueltas comunes en aguas naturales utilizadas como agua de enfriamiento en centrales termoeléctricas, se encuentran aniones tales como Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , HCO_3^- y CO_3^{2-} ; cationes como Ca^{2+} , H^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , gases disueltos como CO_2 y O_2 , materia orgánica y ciertos coloides como sílice.

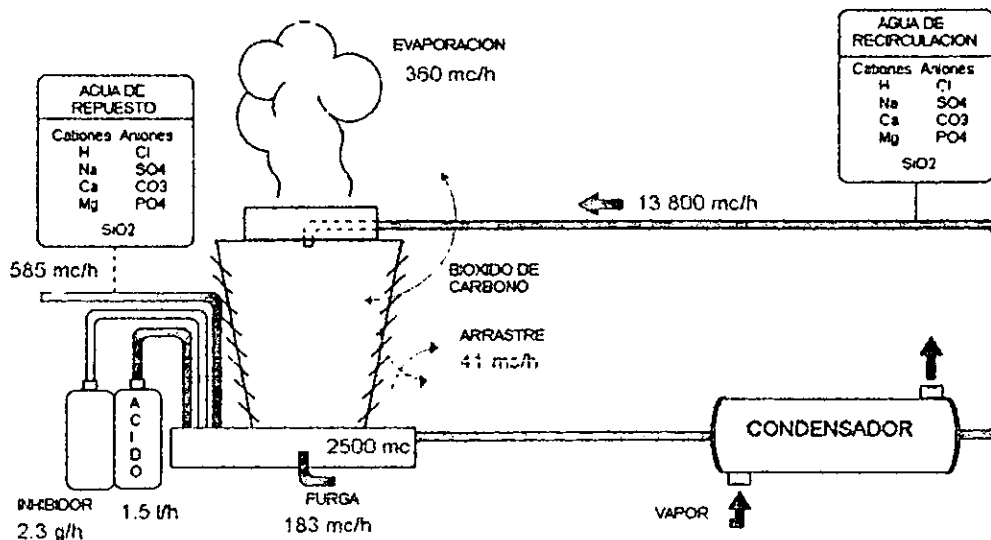


Figura 1.1. Balance de Materia de una Unidad Generadora de Energía Eléctrica de 350 MW que utiliza Torres de Enfriamiento.

Un sistema de enfriamiento abierto con recirculación tiene el mayor potencial de incurrir en todos los tipos de problemas relacionados con el agua. Los problemas asociados con la corrosión e incrustación en este sistema ocurren mayormente que en otros debido a las siguientes razones:

- 1) Generalmente las altas temperaturas de agua, promueven la incrustación y la corrosión.
- 2) La introducción de polvo, suciedad y microorganismos por la acción del aire, dejando sedimentos en los sistemas de circulación del agua.
- 3) Adición de agua de repuesto, lo que trae consigo más corrosión, incrustación y elementos formadores de depósitos.
- 4) Presencia continuada de oxígeno el cual es particularmente corrosivo al acero y otros metales, en todas las partes del sistema, especialmente en los intercambiadores de calor.

Debido a que el agua es el medio industrial preferido para la remoción de calor residual en los sistemas de enfriamiento, adecuadas técnicas de tratamiento y

conservación de agua son prerequisite para una operación eficiente del equipo de transferencia de calor. De modo que la química del agua se vuelve un aspecto esencial. La corrosión e incrustación son factores directamente relacionados con la química del agua.

De acuerdo con una encuesta realizada en 28 unidades de las Centrales Termoeléctricas que utilizan Sistemas Abiertos de Enfriamiento con Recirculación, se observó que el 86% de las unidades operan a bajos ciclos de concentración ($FC < 4$), el resto opera a seis ciclos [Silva, 1989]. Para disminuir los requerimientos del consumo de agua y evitar la formación de incrustaciones y/o corrosión en el condensador se requiere operar a altos ciclos de concentración.

Uno de los principales problemas que impiden operar a altos ciclos de concentración ($FC > 20$) es la precipitación de minerales poco solubles presentes en un agua de enfriamiento. Las incrustaciones formadas por la precipitación impiden la transferencia de calor, ya que actúan como aislante disminuyendo la calidad del intercambio, de igual manera, reducen las secciones de paso del agua en el condensador y ocasionan corrosión. La literatura reporta que si se permite una incrustación de carbonato de calcio de 1/32 de pulgada de espesor sobre la superficie del condensador, causará aproximadamente un 8% de pérdida en la eficiencia de operación del equipo [Clark, 1976], estos problemas se ven reflejados en el costo de producción de la energía eléctrica.

En cuanto a corrosión se refiere, un estudio reciente efectuado por el National Bureau of Standards de los Estados Unidos señala que los costos totales de la corrosión metálica pueden estimarse del orden de \$300 billones de dólares [Jones, 1992]. Para varios países de que se disponen datos incluyendo México, el costo de la corrosión representa aproximadamente entre un 2 y un 4% del Producto Nacional Bruto (PNB). Muchos de los estudios efectuados han señalado que entre un 20 y 25% del costo total de la corrosión pudiera haberse evitado mediante una mejor aplicación de las diferentes técnicas anti-corrosión existentes y, con una mayor conciencia de los riesgos que conlleva la corrosión.

Como puede observarse en la Figura 1.1, los altos consumos de agua en los sistemas de enfriamiento se deben principalmente a:

- 1) pérdidas por arrastre (aunque éstas en términos prácticos se consideran despreciables); para una unidad generadora de energía eléctrica de 350 MW aproximadamente 41 metros cúbicos por hora se pierden por este concepto,

- 2) evaporación; para una torre de enfriamiento que tiene un flujo de agua de recirculación de 13 800 metros cúbicos por hora se pierden 360 metros cúbicos por hora de agua debido a evaporación,
- 3) purga del agua de recirculación; en contraste con el agua evaporada, la cantidad de purga se modificará conforme aumente la concentración de las especies químicas presentes en el agua de circulación. Esto tiene como consecuencia que el sistema opere a bajos ciclos de concentración, incrementándose así el costo por consumo de agua.

La escasez de agua y el incremento en su costo, ha obligado a la industria en general, a encaminar esfuerzos para disminuir la formación de depósitos minerales en los sistemas de enfriamiento de centrales termoeléctricas, ya que esto permitirá que operen con una descarga mínima por concepto de purga y un factor de concentración máximo. En consecuencia el costo por consumo de agua de repuesto también disminuirá.

El objetivo de este trabajo es la obtención de un diagnóstico oportuno sobre la química del agua para el Sistema de Enfriamiento de la Central Termoeléctrica de Valle de México (CTVM) para de este modo proponer acciones correctivas adecuadas para minimizar las tendencias corrosivas e incrustantes del carbonato de calcio y sílice en el condensador. Para lograr este objetivo se tomó como base una de las teorías más modernas que describen la termodinámica de los electrolitos en soluciones acuosas concentradas y que permite modelar el equilibrio químico en condiciones no ideales y asimismo predecir con exactitud las tendencias incrustantes (solubilidades relativas) de los diferentes minerales en aguas de enfriamiento. La tendencia corrosiva del agua de enfriamiento sobre el condensador se evalúa por medio del cálculo de la velocidad de corrosión (VC), basada en una técnica electroquímica (Extrapolación Tafel) que expresa los resultados en milipulgadas por año (mpy, por sus siglas en inglés). Por otra parte, se realizó trabajo experimental, a nivel laboratorio, para determinar la eficiencia de los inhibidores (de incrustación y corrosión) que utiliza la CTVM bajo diferentes condiciones operacionales, tales como: diferentes valores de pH (6, 7 y 8), diferentes valores del factor de concentración (1 a 5) y diferentes temperaturas (15, 25 y 35°C). Estas condiciones operacionales tienen como límites las posibles variaciones químicas y físicas del agua de enfriamiento de la CTVM.

2. SOLUBILIDAD DEL CO₂ EN UN SISTEMA DE ENFRIAMIENTO ABIERTO

La cantidad de CO₂ que se pierde o se gana en un sistema abierto a través del contacto del agua de enfriamiento con el aire atmosférico en una torre de enfriamiento (ver Figura 2.1) es un aspecto clave para poder predecir el pH. Este parámetro está ligado estrechamente a los fenómenos de corrosión e incrustación. Un pH bajo (< 7) indica el posible desarrollo de potenciales corrosivos, mientras que un valor alto (> 7) indica el posible desarrollo de potenciales incrustantes en el agua de enfriamiento. El pH a su vez, depende de las principales reacciones ácido/base y las concentraciones de sus especies (por ejemplo, fosfatos, sulfatos, silicatos, carbonatos, entre otras) que ocurren en los Sistemas de Enfriamiento.

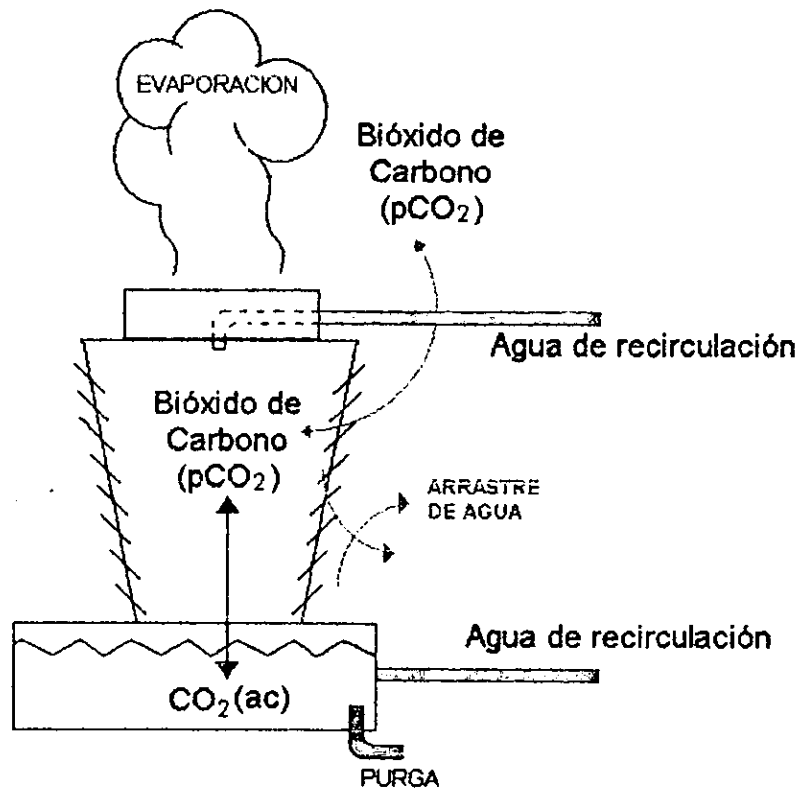


Figura 2.1. Intercambio del CO₂ Atmosférico con el Agua de Enfriamiento.

2.1 Enfoque Teórico

El pH y el bióxido de carbono están relacionados entre sí por medio de la alcalinidad ($\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$). Estas relaciones pueden expresarse por medio de un modelo gráfico (Figura 2.2) y otro químico, basándose en las ecuaciones químicas que a continuación se detallan.

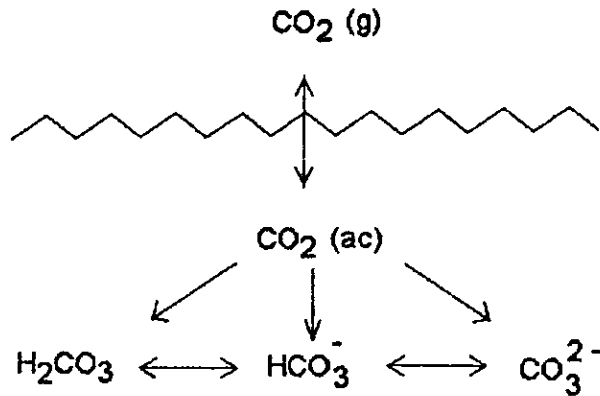
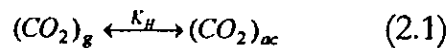


Figura 2.2. Relación del Bióxido de Carbono con la Alcalinidad.

En un sistema abierto, el $\text{CO}_2 (\text{g})$ atmosférico se disuelve en el agua $\text{CO}_2 (\text{ac})$ hasta alcanzar un equilibrio químico, de acuerdo a la presión parcial de este gas ($p\text{CO}_2$) en la atmósfera, la temperatura y la composición química de la solución acuosa. Este es un equilibrio complejo, pero puede representarse por medio de las siguientes ecuaciones. La solubilidad del $\text{CO}_2 (\text{ac})$ puede representarse por medio de la Ecuación 2.1 que describe un equilibrio químico dinámico:



Este equilibrio puede representarse también en forma termodinámica por medio de la Ecuación 2.2.

$$K_H = \frac{\gamma_{(\text{CO}_2)_{ac}} m_{(\text{CO}_2)_{ac}}}{p\text{CO}_2} \quad (2.2)$$

Donde K_H representa la constante de Henry, $\gamma_{(CO_2)_w}$ es el coeficiente de actividad del CO_2 acuoso, $m_{(CO_2)_w}$ es la molalidad del CO_2 acuoso y p_{CO_2} es la presión parcial del CO_2 en la atmósfera. La constante K_H es función de la temperatura y puede representarse matemáticamente por medio de la siguiente ecuación [Plummer & Busenberg, 1982]:

$$\log(K_H) = 108.3865 + 0.01985076 (T) - \frac{6919.53}{T} - 40.45154 \log(T) + \frac{669365}{T^2} \quad (2.3)$$

El coeficiente de actividad del CO_2 está relacionado con la concentración y composición de todas las especies químicas disueltas en la solución acuosa en cuestión. Esta relación es compleja, pero puede simplificarse y expresarse por medio de la siguiente ecuación [Pitzer, 1987]:

$$\ln(\gamma_{CO_2}) = \sum_C 2m_C \lambda_{CO_2,C} + \sum_A 2m_A \lambda_{CO_2,A} + \sum_C \sum_A m_C m_A \xi_{CO_2,C,A} \quad (2.4)$$

La primera sumatoria toma en cuenta todas las concentraciones de los cationes (m_C) disueltos, la segunda sumatoria toma en cuenta las concentraciones de los aniones (m_A) y la tercera el producto de ambos. Los parámetros $\lambda_{CO_2,A}$ y $\lambda_{CO_2,C}$ toman en cuenta las interacciones electrostáticas gas-anión y gas-cación respectivamente. Las interacciones gas-cación-anión también son tomadas en cuenta en el parámetro $\xi_{CO_2,C,A}$. En las Tablas 2.1 a 2.3 se muestran algunos valores típicos [Plummer & Busenberg, 1982; Pitzer, 1987] de estos parámetros a 25°C.

Tabla 2.1. Interacciones Electrostáticas gas-cación para la Ecuación de Pitzer

DOBLETES GAS-CACIÓN ($\lambda_{CO_2-Cation}$) A 25°C					
Doblete Número	1	2	3	4	5
Doblete	$\lambda_{CO_2-H^+}$	$\lambda_{CO_2-K^+}$	$\lambda_{CO_2-Na^+}$	$\lambda_{CO_2-Ca^{2+}}$	$\lambda_{CO_2-Mg^{2+}}$
Valor Numérico	0	0.4583	0.07748	0.19775	0.19460

Tabla 2.2. Interacciones Electrostáticas gas-anión para la Ecuación de Pitzer

DOBLETES GAS-ANIÓN ($\lambda_{CO_2-Anion}$) A 25°C				
Doblete Número	1	2	3	4
Doblete	$\lambda_{CO_2-Cl^-}$	$\lambda_{CO_2-HCO_3^-}$	$\lambda_{CO_2-CO_3^{2-}}$	$\lambda_{CO_2-HSO_4^-}$
Valor Numérico	0.02021	0	0	-0.003
Doblete Número	5	6	7	8
Doblete	$\lambda_{CO_2-SO_4^{2-}}$	$\lambda_{CO_2-H_2PO_4^-}$	$\lambda_{CO_2-HPO_4^{2-}}$	$\lambda_{CO_2-PO_4^{3-}}$
Valor Numérico	0.13920	0	0	0

Tabla 2.3. Interacciones Electrostáticas gas-cación-anión para la Ecuación de Pitzer

TRIPLETES GAS-CACIÓN-ANIÓN ($\zeta_{CO_2-Cation-Anion}$) A 25°C					
Anión/Cación	1 H ⁺	2 K ⁺	3 Na ⁺	4 Ca ²⁺	5 Mg ²⁺
1 Cl ⁻	-0.00465	-0.01273	-0.00055	-0.01607	-0.01529
2 HCO ₃ ⁻	0	0	0	0	0
3 CO ₃ ²⁻	0	0	0	0	0
4 HSO ₄ ⁻	0	0	0	0	0
5 SO ₄ ²⁻	0	-0.00041	-0.03730	0	-0.09277
6 H ₂ PO ₄ ⁻	0	0	0	0	0
7 HPO ₄ ²⁻	0	0	0	0	0
8 PO ₄ ³⁻	0	0	0	0	0

Estos parámetros (λ y ξ) dependen a su vez de la temperatura y obedecen las siguientes ecuaciones:

$$\lambda_{\text{CO}_2,l} = A + BT + CT^2 + \frac{D}{T} + E \ln(T) \quad (2.5)$$

$$\xi_{\text{CO}_2,c,l} = A + BT + CT^2 + \frac{D}{T} + E \ln(T)$$

Donde A,B,C y D son constantes y T es la temperatura. Conociendo la presión parcial de CO₂ en la atmósfera, la temperatura y la composición química de la solución, se puede calcular la solubilidad del CO₂ (m_{CO_2}) por medio de la Ecuación 2.2.

En general, los gases son más solubles en soluciones frías con fuerzas iónicas (I) bajas y disminuyen su solubilidad en la medida en que la temperatura y el contenido de sales aumenta en la solución. De esta forma se puede simular la solubilidad del bióxido de carbono (m_{CO_2}) como función de la concentración de NaCl, en una solución acuosa, manteniendo constantes la presión parcial de CO₂ y la temperatura. Por ejemplo, para una $p\text{CO}_2 = 0.039$ atm. a la temperatura de 25°C, la solubilidad teórica del CO₂ (m_{CO_2}) disminuye conforme aumenta la concentración de NaCl. La predicción teórica coincide con los datos experimentales (ver la Figura 2.3) [He and Morse, 1993].

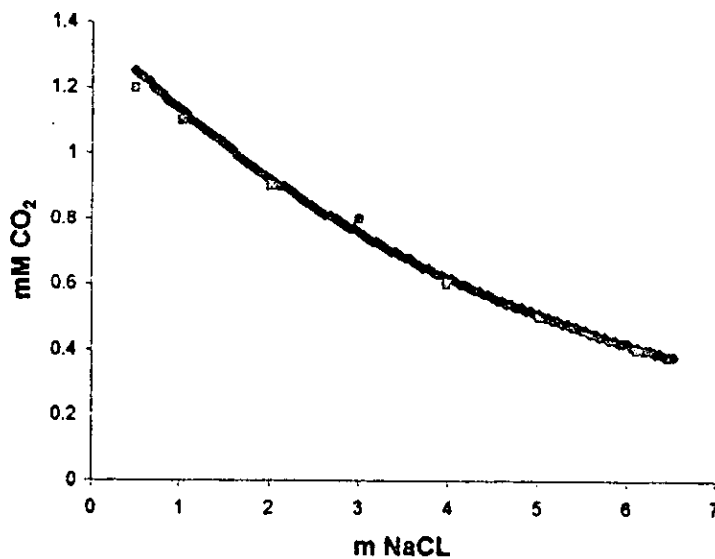


Figura 2.3. Solubilidad del CO₂ Acuoso en Función de la Concentración de NaCl a 25°C y $p\text{CO}_2$ de 0.039 atm. Los cuadros son datos experimentales y la línea continua representa el cálculo teórico.

Otro ejemplo se muestra en la Figura 2.4, donde la solubilidad teórica del bióxido de carbono se ajusta a los datos experimentales para una $p\text{CO}_2 = 0.854$ atm., a la temperatura de 50°C , en una solución acuosa con una concentración variable de NaCl. Los datos experimentales son de He & Morse (1993).

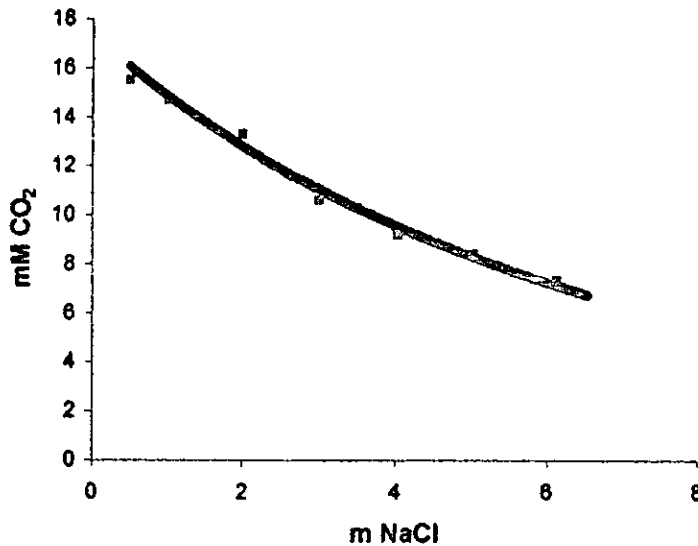


Figura 2.4 Solubilidad del CO_2 (acuoso) como una función de la concentración del NaCl a 50°C y $p\text{CO}_2$ de 0.854 atmósferas. Los cuadros son datos experimentales, la línea es el cálculo teórico.

De acuerdo al modelo gráfico propuesto anteriormente (ver Figura 2.2), la solubilidad del bióxido de carbono en agua deionizada involucra al menos las siguientes siete especies químicas distintas en equilibrio dinámico [Stumm & Morgan, 1970]: $\text{CO}_2(g)$, $\text{CO}_2(ac)$, H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , H^+ y OH^- . Desde hace varias décadas [Kern, 1960] se ha convenido que para la mayor parte de los cálculos químicos, las especies químicas pueden reducirse a seis cuando se igualan $\text{CO}_2(ac) = \text{H}_2\text{CO}_3$. Efectivamente, el ácido carbónico se considera como gas carbónico hidratado y es muy difícil distinguirlos experimentalmente. De esta forma, el término “ CO_2 libre” es la suma de las dos concentraciones $\text{CO}_2(ac) + \text{H}_2\text{CO}_3$. En este trabajo “ CO_2 libre” = $\text{CO}_2(ac) + \text{H}_2\text{CO}_3$.

Las seis especies están relacionadas entre sí, además de la Ecuación 2.2, por medio de las siguientes reacciones químicas:



El equilibrio termodinámico puede representarse por medio de las siguientes ecuaciones:

$$K_1 = \frac{[H][HCO_3^-] \gamma_H \gamma_{HCO_3^-}}{[CO_2]_{ac} \gamma_{CO_2}} \quad (2.9)$$

$$K_2 = \frac{[H][CO_3^{2-}] \gamma_H \gamma_{CO_3^{2-}}}{[HCO_3^-] \gamma_{HCO_3^-}} \quad (2.10)$$

$$K_w = [H^+] \gamma_{H^+} [OH^-] \gamma_{OH^-} \quad (2.11)$$

Donde K_1 , K_2 y K_w , son las constantes termodinámicas para el ácido carbónico y el agua, respectivamente. Estas constantes, también dependen de la temperatura y obedecen a las siguientes ecuaciones:

$$\log K_1 = -356.3094 - 0.06091964(T) + 21834.37/T + 126.8339(1/2.303)\ln(T) - 1684915/(T)^2 \quad (2.12)$$

$$\log K_2 = -107.8871 - 0.03252849(T) + 5151.79/T + (38.92561)\log(T) - 563713.9/T^2 \quad (2.13)$$

El parámetro γ_i , en las ecuaciones 2.9, 2.10 y 2.11, (donde $i = H_2CO_3$, HCO_3^- , CO_3^{2-} , OH^- y H^+) es el coeficiente de actividad de la especie química en cuestión. El cálculo de los coeficientes de actividad para las especies HCO_3^- y CO_3^{2-} es complicado [Smith & Missen, 1982], pero a fuerzas iónicas bajas (< 0.3 mol/Kg H_2O) pueden simplificarse y suponer que los coeficientes de actividad únicamente

dependen de la fuerza iónica de la solución. De esta forma, pueden reagruparse junto con la constante termodinámica para definir un nuevo parámetro: la constante termodinámica observada, Q . Este nuevo parámetro puede representarse, para el equilibrio del ácido carbónico, como Q_1 y Q_2 :

$$Q_1 = \frac{[H][HCO_3^-]}{[CO_2]_{ac}} = K_1 \frac{\gamma_{CO_2}}{\gamma_H \gamma_{HCO_3^-}} \quad (2.14)$$

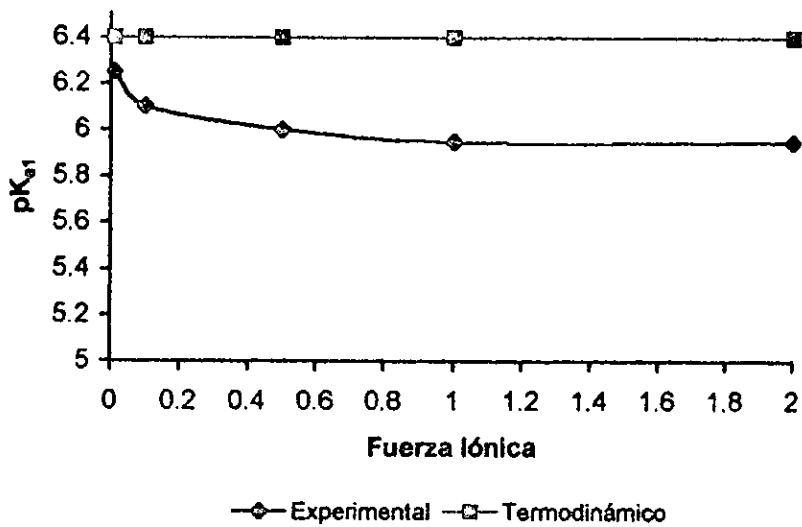
$$Q_2 = \frac{[H][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = K_2 \frac{\gamma_{HCO_3^-}}{\gamma_H \gamma_{CO_3^{2-}}} \quad (2.15)$$

La dependencia de las constantes termodinámicas observadas con respecto a la fuerza iónica (I), están dadas de acuerdo a las siguientes ecuaciones [Stumm & Morgan, 1970]:

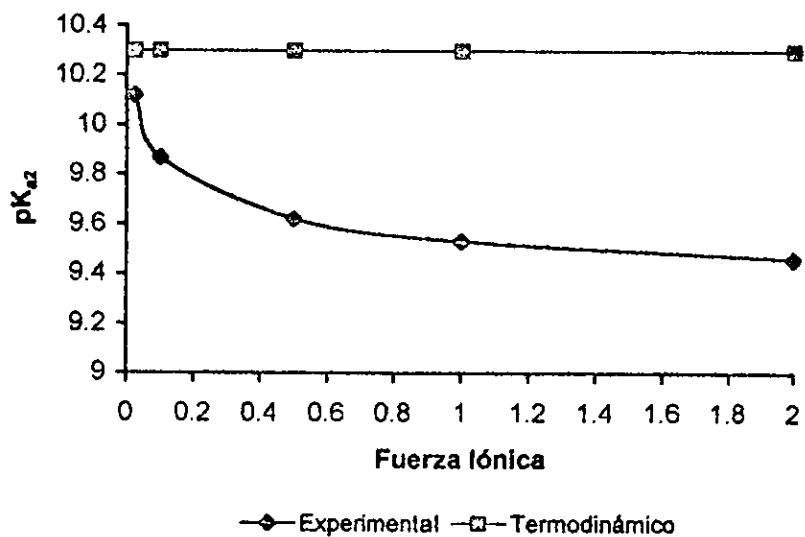
$$pQ_1 = -\log K_1 - \frac{0.5\sqrt{I}}{1+1.4\sqrt{I}} \quad (2.16)$$

$$pQ_2 = -\log K_2 - \frac{2\sqrt{I}}{1+1.4\sqrt{I}} \quad (2.17)$$

En la actualidad, las constantes termodinámicas (pK_{a1} y pK_{a2}) que participan en el sistema carbonatos son calculados a temperatura de 25°C y fuerza iónica cero, lo cual constituye un error. Utilizando las ecuaciones anteriores (2.16 y 2.17) es posible calcular estas constantes a diferentes fuerzas iónicas, lo cual permite tener una idea más clara de la realidad y por lo tanto minimizar errores. Esto se visualiza mejor en la Figura 2.5 que muestra el cálculo de las constantes termodinámicas (pK_{a1} y pK_{a2}) con respecto a la fuerza iónica utilizando las ecuaciones 2.16 y 2.17.



(a)



(b)

Figura 2.5. Variación de pK_{a1} (a) y pK_{a2} (b) con Respecto a la Fuerza Iónica (Experimental, representa a los valores calculados con las ecuaciones 2.16 y 2.17). Valor de pK_{a1} (a) y pK_{a2} (b) a Fuerza Iónica Cero (Termodinámico, representa los valores únicos actualmente utilizados de las constantes termodinámicas sin tomar en cuenta la variación de la fuerza iónica).

Combinando las ecuaciones 2.2, 2.14 y 2.15, encontramos las ecuaciones [Stumm & Morgan, 1970] que relacionan el pH, la alcalinidad (HCO_3^- y CO_3^{2-}) y la solubilidad del bióxido de carbono ($m\text{CO}_2$):

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = m_{\text{CO}_2} = K_H p_{\text{CO}_2} / \gamma_{\text{CO}_2} \quad (2.18)$$

$$p_{\text{CO}_2} = [\text{H}^+] [\text{HCO}_3^-] / Q_1 K_H \quad (2.19)$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = K_1 K_2 K_H p_{\text{CO}_2} / [\text{H}^+]^2 \quad (2.20)$$

Por medio de la Ecuación 2.19, se puede estimar cual es la presión parcial del bióxido de carbono ($p\text{CO}_2$) atmosférico en equilibrio con el agua de enfriamiento, teniendo como datos la temperatura, la composición química (ver Tabla 5.3), la alcalinidad y el pH del agua. Una vez que la $p\text{CO}_2$ es conocida, se puede estimar la solubilidad del bióxido de carbono (Ecuación 2.18) y la alcalinidad a la fenolftaleína (CO_3^{2-}).

3. CORROSIÓN

Los metales puros y sus aleaciones tienden a unirse químicamente con los elementos de un medio corrosivo para formar compuestos estables similares a los que se encuentran en la naturaleza. Cuando se producen pérdidas de metales de este modo, el compuesto que se forma se denomina producto de la corrosión y se dice que la superficie del metal está corroída [Perry, 1973].

La corrosión de un metal en un medio acuoso puede definirse como la destrucción del metal por medio de una reacción electroquímica con su medio ambiente. Tal corrosión es un proceso espontáneo que denota la existencia de una zona anódica, una zona catódica y un electrolito, como se ilustra en la Figura 3.1, siendo imprescindible la presencia de estos tres elementos para que la corrosión pueda existir [Ávila & Genesca, 1995; Betz, 1980; Dean, 1976]. El término ánodo se emplea para describir aquella porción de una superficie metálica, en donde ocurre una reacción de oxidación y en la que se liberan electrones como consecuencia del paso del metal en forma de iones al electrolito. El ánodo es separado por una distancia física del cátodo, este término se aplica a la porción de una superficie metálica donde ocurre una reacción de reducción, en la cual los electrones producidos en el ánodo se combinan con determinados iones presentes en el electrolito. Entre estos dos sitios existe una diferencia de potencial y flujos de corriente del ánodo al cátodo mediante celdas locales colocadas ya sea en una superficie metálica simple (por diferencias locales de punto a punto sobre la superficie) o entre metales distintos [Ávila & Genesca, 1995; Elliot, 1998; Perry, 1973].

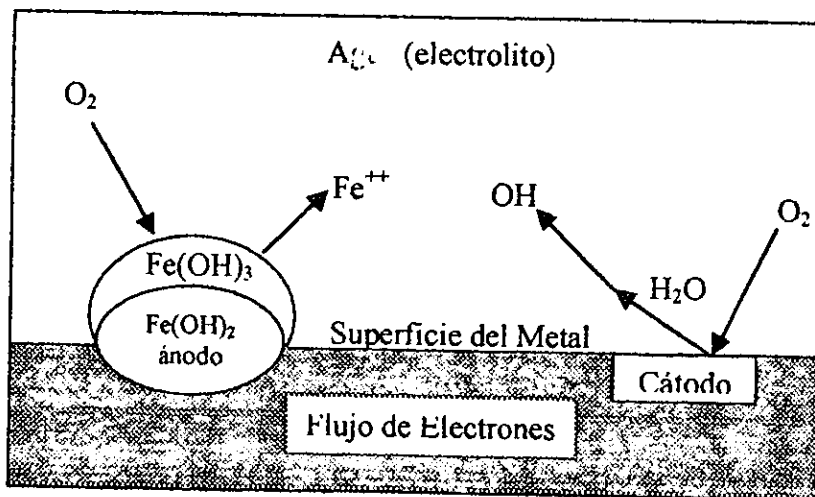


Figura 3.1. Proceso Típico de Corrosión de un Tubo de Hierro.

3.1. Tipos de Corrosión

Existen básicamente dos formas de corrosión metálica, la corrosión uniforme y la corrosión localizada [Betz, 1980; Perry, 1973; Jonnes, 1992]. La corrosión uniforme es una remoción regular de metal. En ésta el ambiente corrosivo es homogéneo y tiene acceso por igual a toda la superficie del metal. El ejemplo más común de corrosión uniforme es la corrosión atmosférica.

La corrosión localizada, a diferencia de la uniforme, no consume mucho material sin embargo debido a que se desarrolla en zonas muy localizadas de una superficie metálica su penetración es a menudo más rápida, por lo cual es más difícil de predecir y controlar. La corrosión por picaduras es una de las formas de corrosión localizada más destructiva, esto da como resultado el desarrollo de cavidades que pueden ir desde las cavidades profundas y de diámetro pequeño a las depresiones relativamente poco profundas. Es promovida por bajas velocidades, situaciones estacionarias y por la presencia de iones cloruro. El tipo de corrosión localizada que ocurre sobre un área agrietada del metal formada por el contacto con otra pieza del mismo u otro metal o con un material no metálico, se le conoce como corrosión por grietas o hendiduras. La solución dentro de la grieta se vuelve altamente concentrada y ácida, muy similar a la solución circundante en una picadura. Existe otro tipo de corrosión localizada que tiene lugar cuando dos metales están en contacto en presencia de un electrolito corrosivo en donde uno de los metales es preferentemente corroído mientras que el otro está protegido, esto se debe a los diferentes potenciales de corrosión de ambos metales. Este tipo de corrosión se conoce como galvánica y tiene una velocidad de corrosión por encima de lo normal, que se asocia con el flujo de corriente a un metal menos activo (cátodo) en contacto con un metal más activo (ánodo) en el mismo ambiente. La corrosión por fatiga es una reducción (por corrosión localizada) de la capacidad de un metal para soportar esfuerzos cíclicos o repetidos. La corrosión de la superficie metálica hará disminuir la resistencia a la fatiga y el esfuerzo sobre la superficie tenderá a hacer que se acelere la corrosión. En condiciones de esfuerzos cíclicos o repetidos, se produce la rotura de las películas protectoras de óxido, que evitan la corrosión, con una rapidez mayor que la formación de nuevas películas protectoras. El ataque que se produce cuando dos metales se deslizan uno sobre otro y se provocan daños mecánicos en uno de ellos o los dos, es otro tipo de corrosión localizada mejor conocida como corrosión por fricción. En este caso, el calor de fricción oxida el metal y ese óxido se retira a continuación, o bien, el retiro mecánico de óxidos protectores da como resultado la exposición de las superficies limpias a los ataques corrosivos.

3.2. Factores que Influyen en la Corrosión

La formación de sitios anódicos y catódicos necesarios para producir la corrosión puede ocurrir por muchas razones [Perry, 1973] tales como:

- 1) acidez de la solución; representada por la concentración de iones de hidrógeno (pH), este es un factor sumamente importante puesto que la descarga de iones de hidrógeno tiene lugar en la mayoría de las reacciones de corrosión. Asimismo, por regla general, las soluciones ácidas (bajo pH) son más corrosivas que las neutras (pH 7) o las alcalinas (pH elevado);
- 2) agentes oxidantes; ya que con frecuencia son aceleradores poderosos de la corrosión y, en muchos casos, el poder oxidante de una solución es su propiedad más importante en lo que se refiere a la corrosión. Los agentes oxidantes que aceleran la corrosión de algunos materiales pueden retrasar también la corrosión de otros mediante la formación en su superficie de óxidos o capas de oxígeno adsorbidos que los hacen más resistentes a los ataques químicos;
- 3) temperatura; ya que el índice de corrosión tiende a aumentar conforme se eleva la temperatura. La temperatura tiene también efectos secundarios mediante su influencia sobre la solubilidad del aire (oxígeno), que es la sustancia oxidante que influye más comúnmente en la corrosión;
- 4) velocidad; puesto que un aumento de la velocidad del movimiento relativo de una solución corrosiva y una superficie metálica tiende a acelerar la corrosión. Cuanto mayor sea la velocidad, tanto más delgadas serán las películas a través de las cuales deben penetrar las sustancias corrosivas y por las cuales se tienen que difundir los productos solubles de corrosión;
- 5) formación de películas; una vez que se inicia la corrosión, su avance se ve controlado con mucha frecuencia por la naturaleza de las películas, como las pasivas, que se pueden formar o acumularse en la superficie metálica. El ejemplo clásico es la delgada película de óxido que se forma en los aceros inoxidable. Los productos insolubles de la corrosión pueden ser completamente impermeables al líquido corrosivo y, por tanto, ser completamente protectores, o bien, pueden ser totalmente permeables y permitir la corrosión local o general sin obstáculos;

- 6) concentración de la solución; este es un factor de suma importancia sobre los índices de corrosión. Algunos iones tales como los cloruros y sulfatos son bien conocidos por acelerar el proceso de corrosión
- 7) impurezas del metal; éstas pueden ser buenas o malas desde el punto de vista de la corrosión. Una impureza en una corriente puede actuar como inhibidor y retrasar en realidad la corrosión, sin embargo, si se retira esta impureza por algún cambio de proceso o un mejoramiento, el resultado puede ser una elevación marcada de los índices de corrosión.

3.3. Medición de la Corrosión

No hay un modo estándar ni preferido para efectuar una prueba de la corrosión, el método a escoger se debe ajustar a la finalidad de la prueba. Las herramientas actualmente usadas para monitorear la corrosión debido a su facilidad y relativamente bajo costo, son las pruebas de laboratorio como el método de la pérdida de peso y los métodos electroquímicos. Los datos obtenidos son de gran utilidad para establecer un programa de tratamiento y prevención capaz de mantener el equipo en las mejores condiciones posibles [Betz, 1980; Perry, 1973].

El método de la pérdida de peso, como su nombre indica, consiste en determinar la pérdida de peso que ha experimentado un determinado metal o aleación en contacto con un medio corrosivo. Las unidades más frecuentemente utilizadas para expresar esta pérdida de peso son: miligramos decímetro cuadrado día (mdd), milímetros por año (mm/año), pulgadas por año o mils de penetración por año (mpy) en donde 1 mil es igual a 0.001 pulgadas [Ávila & Genesca, 1995; Jones, 1992; Perry, 1973]. La velocidad de corrosión puede medirse a través de la exposición en el sistema de pequeñas placas metálicas previamente pesadas, llamadas testigos o probadores de corrosión. Este método es el más tradicionalmente usado, la mayor desventaja en su uso es que el tiempo de exposición de los testigos debe ser lo suficientemente prolongado (por lo menos 30 días) para reducir los efectos de la elevada velocidad de corrosión inicial. La pérdida de peso que se obtiene de la exposición de los testigos es representativa de la velocidad de corrosión promedio en el sistema.

La demostrada naturaleza electroquímica de los procesos de corrosión ha permitido la aplicación de los métodos electroquímicos modernos al estudio de la corrosión de los metales y, en consecuencia, a la medición de la velocidad de corrosión. Todas las técnicas electroquímicas modernas están basadas prácticamente

en el desarrollo de un aparato que se conoce con el nombre de potencióstato. El potencióstato es un instrumento electrónico que permite imponer un potencial constante o variable, positivo o negativo, con respecto a un electrodo de referencia a una muestra metálica colocada en un medio líquido y conductor. Estas técnicas han sido atractivas para muchos investigadores ya que operan directamente sobre el mecanismo del proceso de corrosión además de que permiten lecturas instantáneas de la velocidad de corrosión y pueden usarse también para incrementar o controlar el potencial de oxidación de un ambiente y además revelar características específicas de un material sin la complicación de adicionar agentes químicos oxidantes [Dean, 1976].

3.4. Control de la Corrosión en los Sistemas de Enfriamiento Abiertos con Recirculación.

Existen realmente dos formas de controlar la corrosión: cambio del metal, lo cual resulta bastante costoso y cambio del medio ambiente. El cambio del medio ambiente es un método ampliamente usado. Existen tres formas de cambiar el medio ambiente:

La primera consiste en formar una capa protectora de CaCO_3 sobre la superficie del metal usando la alcalinidad natural del agua. Esta capa protectora debe tener un espesor despreciable que no impida el flujo del agua ni la transferencia de calor pero que impida la difusión de oxígeno hacia el metal [Cognetti et. al., 1996]. La habilidad natural amortiguadora del agua, contribuye a la supresión de la corrosión neutralizando las sales de ácidos producidas en los sitios anódicos. Los tratamientos que dependen de la alcalinidad natural del agua son susceptibles a pérdida de esta capacidad inhibitoria por la presencia de iones cloro y sulfato, debido a su naturaleza agresiva y su habilidad para incrementar la solubilidad del carbonato de calcio [Geiger & Ertel, 1984].

La segunda forma, consiste en remover el oxígeno corrosivo del agua, ya sea por desaereación mecánica o química. La desaereación por medio de vacío ha sido usada exitosamente en sistemas de enfriamiento de un solo paso, cuando no todo el oxígeno ha sido removido se adiciona sulfito de sodio, Na_2SO_3 , el cual químicamente remueve las trazas. A pesar de que la desaereación mecánica y química han sido usadas exitosamente en sistemas de un solo paso, los grandes volúmenes de agua usados en la mayoría de estos sistemas hace que este método no sea atractivo económicamente [Betz, 1980].

Finalmente, la tercera forma y la más usada es adicionando inhibidores para disminuir o, en el mejor de los casos, prevenir la corrosión. Algunos de los mecanismos por medio de los cuales estos inhibidores funcionan son: pasivación, adsorción y precipitación. Ejemplos de pasivadores son cromato, nitrito, molibdato y tungstato; entre los inhibidores cuyo mecanismo es la precipitación tenemos al zinc, carbonato de calcio y fosfato de calcio; y finalmente como ejemplo de los inhibidores que actúan por adsorción encontramos a las aminas y compuestos orgánicos que contienen en su molécula grupos hidroxilo o azufre. La inhibición de la corrosión en las torres de enfriamiento es más comúnmente realizada por el uso de pasivadores [Woerner, 1984].

Un inhibidor de corrosión tiene la capacidad de interferir con las reacciones de formación de sitios anódicos y catódicos, puede definirse como cualquier sustancia que al ser adicionada a un ambiente en pequeñas concentraciones reduce efectivamente la velocidad de corrosión del metal expuesto a dicho ambiente. En la mayoría de los casos la inhibición es llevada a cabo mediante la interacción o reacción entre el inhibidor de corrosión y la superficie del metal lo que da como resultado una película superficial inhibitoria, la cual puede ocurrir directamente en la interface metal-ambiente o vía precipitación [Clubley, 1988].

Existen dos tipos de inhibidores: catódicos y anódicos. Los inhibidores catódicos proveen una película resistente a la corrosión sobre la superficie del metal. Entre los inhibidores catódicos se encuentran los polifosfatos que forman una película que contiene calcio, fierro y fosfato. Se necesita un mínimo de 100 ppm de dureza de calcio en el agua para formar una película adecuada, pero si la dureza de calcio excede 600 ppm ocurrirá una incrustación de fosfato de calcio, lo cual no es deseable [Micheletti, 1995]. Otro ejemplo es el zinc que protege al acero formando un depósito de hidróxido de zinc en el cátodo. El zinc es ampliamente usado en sistemas de enfriamiento abiertos con recirculación debido a su relativamente baja toxicidad en humanos [Ascolese & Bain, 1998]. Debido a que la solubilidad del zinc disminuye con el aumento del pH, es usado a niveles de pH cercanos al neutro (3 a 5 ppm estarán en solución en un rango de pH de 6.5 a 7.0). El zinc a menudo es usado con fosfatos con el fin de prevenir tanto la reacción anódica como la catódica [Micheletti, 1995]. Finalmente tenemos a los polisilicatos cuya función es proteger al acero y al cobre usando una dosificación de 10 – 40 ppm (como SiO_2) en un sistema que opera en un rango de pH de 7.5 a 10. No se recomienda su uso cuando los niveles de sílice en el agua son cercanos a 150 ppm (como SiO_2).

Los compuestos orgánicos llamados azoles son empleados para asegurar un adecuado control de la corrosión en aleaciones de cobre, ya que forman una película

que actúa como barrera entre la superficie del metal y el agua. Todos los azoles son inhibidores catódicos que se usan en combinación con inhibidores de corrosión para acero como parte de un programa de tratamiento. En presencia de cloro libre, los azoles reaccionan reversiblemente con él para formar especies inactivas cloradas las cuales son favorecidas a pH alcalino (8 – 8.5), esto destruye la película protectora formada por el inhibidor. El cloro libre en exceso (1 ppm) es especialmente destructivo a las películas de azoles y ataca rápidamente al cobre y a sus aleaciones [Ascolese & Bain, 1998]. El efecto adverso del cloro puede minimizarse manteniendo una baja concentración de cloro libre, sin embargo, altas concentraciones de cloro algunas veces son necesarias para el control microbiológico cuando el pH excede de 8 [Geiger & Ertel, 1984]. Los azoles usados como aditivos más comunes son el tolitriazol, benzotriazol y 2-mercaptobenzotriazol, combinaciones de tolitriazol y 2-mercaptobenzotriazol, alquilbenzotriazol, alcoxibenzotriazol y fenil mercaptotetrazol aunque a últimas fechas el 2-5 (pentilamino) benzimidazol y butilbenzotriazol han ganado terreno debido a que son formulaciones de azoles modificadas que no reaccionan con el cloro [Micheletti, 1995]. Generalmente los inhibidores de corrosión para cobre, azoles, son adicionados en un rango de concentraciones que va de 1 a 5 ppm [Chen & Matz, 1994].

Los inhibidores anódicos son formadores pasivos de películas protectoras, ya que reducen las áreas anódicas disponibles en la superficie del metal. El molibdato (en altas concentraciones > 100 ppm) es un popular inhibidor anódico para sistemas cerrados, protege al acero inoxidable y al cobre. Las sales de molibdato tienen baja toxicidad y son fáciles de manejar. Su uso en los sistemas abiertos con recirculación debido a las grandes pérdidas de agua es incosteable. Para reducir costos se usan en bajas concentraciones (5 – 10 ppm) en combinación con otros inhibidores (fosfato, zinc). El inhibidor más antiguamente conocido para acero es el nitrito, sus sales son usadas (en altas concentraciones 200 – 1000 ppm como NaNO_2) como inhibidores anódicos en sistemas cerrados. Son fáciles de usar y ambientalmente aceptados por su baja toxicidad. Se emplean frecuentemente combinados con molibdato en un rango de concentraciones para la relación (Mo/Ni) de (200 – 300 ppm/ 150 – 250 ppm) [Ascolese & Bain, 1998]. También se pueden emplear en combinación con el boro el cual actúa como agente amortiguador sobre un rango de pH de 8.5 – 10 [Micheletti, 1995]. La desventaja en su uso es que son fácilmente metabolizados por varios microorganismos lo que disminuye su protección contra la corrosión, es por ello que son raramente usados en sistemas abiertos con recirculación.

4. INCRUSTACIÓN

La incrustación es la precipitación de material denso adherente sobre las superficies del intercambiador de calor. Los depósitos incrustados generalmente se forman como resultado de la cristalización y precipitación de sales del agua. La formación de incrustaciones generalmente es una situación dinámica y las causas no siempre son individuales. Pero cuando ocurren cambios en el equilibrio, la interacción de estos cambios con otras condiciones ambientales dan como resultado la depositación de incrustaciones.

4.1. Mecanismo de Formación de Incrustaciones

Una vez que las condiciones son adecuadas para la precipitación, la formación de un depósito incrustante se lleva a cabo en varias etapas. El mecanismo de formación de incrustaciones es complejo y durante muchos años ha sido objeto de controversias. Inicialmente los iones presentes en una solución primero se asocian como pares de iones disueltos para formar una molécula (estos iones son dependientes de la constante de equilibrio, K). Las moléculas se combinan en un enlace débil, pero con arreglo ordenado para formar el "lattice" que determina la forma del cristal. Un enlace más fuerte al combinarse varios miles de moléculas forma el núcleo o semilla que actúa como sitio de crecimiento, a esta etapa se le conoce como nucleación. En los sistemas de aguas naturales existen partículas de polvo y materia suspendida que proveen sitios de nucleación, así que se asume que la nucleación que en su mayoría toma lugar es la heterogénea [Bendixsen, 1996]. De acuerdo a la literatura técnica, son tres diferentes mecanismos de nucleación que pueden ocurrir, en forma individual, consecutiva o paralela: 1) nucleación homogénea, 2) nucleación heterogénea y 3) nucleación secundaria. La nucleación homogénea, es el resultado únicamente del crecimiento de cristales en el seno de la solución, como un resultado del incremento en la solubilidad relativa. La nucleación heterogénea se refiere generalmente a la formación de nuevas partículas pertenecientes a otros materiales insolubles. Estas nuevas partículas proporcionan sitios activos en los cuales es más fácil la formación de cristales, del mineral bajo estudio, que en el seno de la solución. En la nucleación heterogénea se presenta la aparición de cristales y desarrollo de los mismos sobre paredes o superficies en contacto con el agua, donde los cationes (ejemplo, Ca^{+2}) funcionan como un átomo central y se coordinan con los aniones (ejemplo, CO_3^{2-}) en solución. El complejo resultante crece por coordinación con los demás iones en solución formando compuestos (para este caso, CaCO_3) en tres dimensiones (núcleo). De estos dos

procesos, la nucleación heterogénea se lleva a cabo más rápidamente que la homogénea y es la de mayor relevancia, a pesar de que el proceso homogéneo no puede considerarse nulo. Una vez que el núcleo del cristal estable se ha formado el crecimiento del cristal toma lugar. El crecimiento de los cristales está gobernado por la difusión de partículas a la superficie de un cristal en crecimiento y su incorporación en la estructura cristalina [Bendixsen, 1996; Muñoz, 1975]. Finalmente, la nucleación secundaria se refiere a la nucleación inducida por la presencia de cristales en el seno de la solución.

4.2. Tipos de Incrustaciones

La composición de las incrustaciones es tan variada como la naturaleza de las aguas que las producen. Entre las principales sustancias incrustantes se encuentran:

- 1) Sólidos suspendidos; con este nombre se designa al material insoluble que puede estar suspendido en el agua y cuya naturaleza es heterogénea. Estas impurezas pueden ser de origen inorgánico como las arcillas, carbonato de calcio, sílice, hidróxido férrico, azufre, etc., pueden ser de naturaleza orgánica como la materia vegetal finamente dividida como aceites. Todo este material produce una disminución de la claridad del agua que se denomina Turbidez. Las aguas que contienen cantidades apreciables de sólidos en suspensión no son utilizables en las torres de enfriamiento, puesto que originan depósitos de lodos dentro del equipo y pueden favorecer que el agua produzca espuma e incruste, para ello se requiere la eliminación de esta materia en suspensión por medios físicos como sedimentación ó filtración y por medios químicos como coagulación.
- 2) Sílice; en todos los suministros de agua naturales se encuentra presente en cantidades variables, dependiendo de la procedencia del agua. Esta sílice se encuentra solubilizada, la no solubilizada, es decir, la que puede tener en suspensión, es producto del arrastre mecánico y erosión del agua sobre el terreno en que se desplaza. La sílice es una impureza perjudicial en las calderas de alta presión y en los sistemas de enfriamiento en donde presenta tendencia a depositarse. Las incrustaciones producidas son adherentes y muy duras, de aspecto vidriado y difíciles de remover. Sus conductividades térmicas son usualmente bajas y producen fallas en los tubos aún cuando haya una pequeña costra. En aguas de proceso, la sílice parece no tener efecto negativo en los productos. Por tratamiento apropiado el contenido de sílice en el agua puede ser reducido a límites no perjudiciales. Una opción es tratar el agua mediante un

proceso de coagulación, el uso de sulfato férrico como coagulante ayudará a reducir el contenido del SiO_2 .

- 3) Sales de calcio; el cloruro de calcio se localiza en salmueras naturales, depósitos salinos, etc. Esta sal es altamente soluble en agua. En los sistemas generados de vapor la presencia de cloruro de calcio es altamente corrosiva. El carbonato de calcio es el principal constituyente de la piedra caliza, siendo bastante insoluble en agua. A elevadas temperaturas y presiones, la solubilidad del carbonato de calcio disminuye. Produce un tipo de incrustación difícil de remover sobre el condensador de los sistemas de enfriamiento. El sulfato de calcio se presenta en diferentes minerales debido a su baja solubilidad a temperaturas elevadas y a que produce una incrustación dura y adherente no se pueden tolerar grandes cantidades de esta sal en los sistemas de enfriamiento y su presencia en las calderas debe ser nula.
- 4) Sales de magnesio; el cloruro de magnesio se localiza en el agua de mar, salmueras naturales, depósitos salinos, etc. Se presenta en la naturaleza bajo la forma de diferentes minerales. Es bastante soluble en agua. Su presencia es muy perjudicial en calderas por su acción corrosiva debido a que a la temperatura de operación, produce una reacción química con el agua generando ácido clorhídrico e hidróxido de magnesio, éste debido a su baja solubilidad en el agua se precipita y se adhiere a las paredes del equipo.

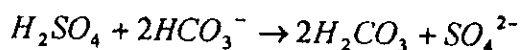
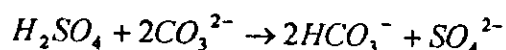
4.3. Control de la Incrustación en los Sistemas de Enfriamiento Abiertos con Recirculación

El grado en el cual el agua puede ser reusada en un sistema de enfriamiento, es limitado por la concentración de ciertos sólidos disueltos presentes en el agua de repuesto. El principal medio para eliminar la incrustación es limitando los ciclos de concentración, mediante esta medida, la supersaturación puede ser prevenida o mantenida dentro de un rango efectivo. Dentro de los métodos de control de la incrustación actualmente llevados a cabo en los sistemas de enfriamiento abiertos con recirculación figuran la purga, adición de ácido y uso de inhibidores.

La purga remueve una porción del agua de circulación concentrada, la cual es entonces reemplazada con agua fresca de repuesto. Esta medida baja la concentración de sólidos en el sistema. La purga puede ser continua o intermitente, aunque la continua es preferible y de hecho es la más empleada. La purga produce un balance entre los sólidos disueltos que son introducidos con el agua de repuesto

y los sólidos disueltos que son removidos [Grobmyer, et. al., 1983]. La velocidad del flujo de purga requerido en un sistema de enfriamiento abierto puede calcularse en cualquier ciclo de concentración siempre y cuando la velocidad de evaporación sea conocida.

El ácido sulfúrico en un sistema de enfriamiento es comúnmente usado para tratar el agua de recirculación. Una cantidad suficiente de ácido debe ser adicionada para reducir, no eliminar, la alcalinidad del agua de circulación, como lo muestran las siguientes reacciones:



La alcalinidad es reducida lo suficientemente para llevar a cabo el sistema a condiciones de estabilidad y saturación de modo que no desarrolle potenciales de incrustación. Si el contenido de sulfato del agua de repuesto es demasiado alta, se puede reemplazar el ácido sulfúrico por ácido clorhídrico para ajustar la alcalinidad y reducir la posibilidad de la precipitación del sulfato de calcio. Con suministros de alta dureza, se debe considerar un ablandamiento externo del agua de repuesto como un método alternativo de tratamiento.

Una amplia gama de inhibidores es empleada actualmente para combatir la incrustación, estos inhibidores pueden actuar como 1) agentes solubilizadores cuya función es aumentar la solubilidad de las sales formadas, o bien como 2) agentes modificadores del cristal en donde el inhibidor actúa adsorbiéndose en la superficie del cristal para formar complejos. Una vez adsorbido, las moléculas del inhibidor pueden incorporarse al enrejado del cristal durante la reacción de crecimiento y alterar su morfología [Lo Re & Gill, 1996].

Los fosfatos actúan como agentes modificadores del cristal. El hexametáfosfato de sodio o el tripolifosfato de sodio (en dosis de 2 ppm) inhibe la incrustación en aguas con un contenido de dureza y alcalinidad de 400 – 500 ppm (como $CaCO_3$). Sin embargo, los fosfatos poseen características indeseables que retardan su eficiencia como inhibidores ya que se hidrolizan en agua para formar ortofosfatos los cuales se combinan con la dureza de calcio para contribuir al potencial incrustante del fosfato de calcio [Clark, 1976]. Los fosfonatos son compuestos orgánicos que incrementan la solubilidad de las sales de calcio por aproximadamente un 50% pero debe tenerse cuidado con su uso ya que al igual que

los fosfatos forman fosfato de calcio [Micheletti, 1995]. La tolerancia al calcio es una medida de la solubilidad de un inhibidor en presencia de calcio [Cognetti, et. al., 1996] y es una consideración que debe tomarse muy en cuenta a la hora de elegir un inhibidor ya que para los inhibidores tradicionales, ácido 1-hidroxi etilideno 1,1,difosfónico (HEDP), y ácido amino tri metileno fosfónico (AMP), conforme el pH se incrementa disminuye rápidamente su tolerancia al calcio. Los polímeros poliamino metileno fosfonatos (PAPEMP) (en dosificaciones que van de 1 a 100 ppm) poseen una alta tolerancia al calcio y han demostrado tener excelentes propiedades inhibitorias bajo condiciones severas, estas condiciones incluyen niveles de pH en el rango de 8.5 – 9.5 e incluso mayores y niveles de saturación de calcio de al menos 150 veces el límite de solubilidad de calcio como calcita [Chen & Matz, 1994].

Para controlar la depositación de sílice y silicatos en sistemas acuosos se han empleado con éxito fosfonatos (ácido metileno fosfónico, sales de este compuesto y combinaciones con él). Estos inhibidores han demostrado que mantienen eficazmente los niveles de sílice y dureza arriba de 300 mg/l y 200 mg/l respectivamente sin presencia de una incrustación sustancial sobre la superficie de los intercambiadores de calor [Gill & Rey, 1990].

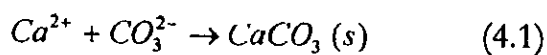
Los polímeros son compuestos orgánicos sintéticos de largas cadenas y solubles en agua con pesos moleculares variables, poseen baja toxicidad y no promueven la corrosión. La estabilidad térmica de esta familia de inhibidores se incrementa de polifosfatos a polímeros [Powell, et.al., 1990]. Algunos polímeros pueden actuar como agentes modificadores del cristal (anhídrido polimaléico en dosis de 1 a 2 ppm). Generalmente los agentes modificadores del cristal son más efectivos que los agentes solubilizadores a altas temperaturas del agua y a altos niveles de sólidos totales disueltos. Además, la mayoría de los agentes modificadores del cristal funcionan como dispersantes para los sólidos suspendidos [Micheletti, 1995]. Para el caso de la sílice es preferible que los inhibidores sean de bajo peso molecular (200 – 500) y que en su molécula contengan grupos hidroxilo, amino primarios y/o secundarios o una combinación de ellos [Dubin, 1985].

La composición del polímero y su peso molecular son parámetros muy importantes que afectan sus propiedades antiprecipitantes y dispersantes. Por ejemplo, los homopolímeros de ácido poliacrílico (pAA) de bajo peso molecular dispersarán una suspensión mientras que los pAA de alto peso molecular flocularán la misma suspensión. Una desventaja en el uso de los poliacrilatos como agentes dispersantes es que no son biodegradables, por ello como alternativa a su uso se sugiere los poliaspartatos en dosis de 3 a 5 ppm y en un rango de peso molecular de

1000 – 4000, los cuales además son altamente biodegradables [Ross, et. al., 1996]. Otro efecto importante del peso molecular sobre el desempeño de los polímeros es que su solubilidad disminuye conforme aumenta el peso molecular. Por eso, es necesario considerar mezclas de polímeros y fosfonatos (ácido polimaléico (PMA) con ácido hidroxietilén difosfónico (HEDP), y PMA con ácido fosfobutano tricarbónico (PBTC) [Sullivan, et. al., 1996]) que confieren algunas ventajas al efecto de inhibición de la incrustación ya que aumentan la actividad antiprecipitante y mantienen la actividad dispersante [Hann, 1984]. La gran desventaja en el uso de mezclas de polímeros y fosfonatos es la formación de grandes volúmenes de sólidos suspendidos debido a la precipitación de los productos de reacción, lo cual demanda grandes volúmenes de purga y por consiguiente reduce la eficiencia del sistema [Sprague, 1990].

4.4. Aspectos Termodinámicos

Es posible aumentar la concentración del calcio disuelto mediante la adición de CaCl_2 , por ejemplo, hasta un cierto límite crítico. Después de éste, no es posible que la concentración del calcio soluble aumente porque se formaría un precipitado, normalmente CaCO_3 , debido a la alcalinidad (CO_3^{2-}) presente. Manteniendo constantes los principales parámetros (presión, temperatura y composición química) en una solución acuosa, este límite crítico es una constante y está relacionado con las concentraciones de Ca^{2+} y CO_3^{2-} . Esta constante se llama producto de solubilidad del carbonato de calcio y se representa mediante $K_{\text{CaCO}_3}^0$. La solubilidad del CaCO_3 puede representarse según las siguientes ecuaciones:



$$K_{\text{CaCO}_3}^0 = a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}} \quad (4.2)$$

Donde $a_{\text{Ca}^{2+}}$ y $a_{\text{CO}_3^{2-}}$ son las actividades del ion calcio y el ion carbonato, respectivamente. La actividad de un ion (i) se puede representar de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$a_i = [i] \gamma_i \quad (4.3)$$

donde $[i]$ es la concentración del ion i y γ_i es el coeficiente de actividad del ion i . El cálculo de las principales propiedades termodinámicas (coeficientes de actividad de especies solubles cargadas y neutras, así como el coeficiente osmótico) ha constituido un desafío científico y tecnológico para poder entender el equilibrio químico en soluciones acuosas no ideales. En un sistema químico complejo puede encontrarse un gran número de minerales que formen parte del equilibrio químico. Es común que en las aguas de los sistemas de enfriamiento varias especies químicas compitan entre sí para formar minerales. En estos casos se necesita contar con modelos químicos que describan el equilibrio químico de una forma más realista para poder predecir la precipitación de diferentes minerales. La interacción de las diferentes especies químicas, puede ser descrita por medio de los coeficientes de actividad y el coeficiente osmótico de la solución. Normalmente, los coeficientes de actividad (para especies cargadas, es decir, iones) se calculan mediante una ecuación simple desarrollada a principios del siglo pasado [Debye & Hückel, 1923]:

$$\ln(\gamma_i) = -\frac{A\sqrt{I}}{1 + Ba_i\sqrt{I}} + B_i I \quad (4.4)$$

Donde I es la fuerza iónica del sistema químico, A y B son las constantes de Debye y Hückel, a_i y B_i son parámetros específicos para cada ion. Este enfoque es adecuado para el cálculo en sistemas químicos simples y diluidos ($0 < I / \text{mol kg H}_2\text{O}^{-1} < 0.01$). Las principales limitaciones de este enfoque se encuentran en los sistemas químicos reales, donde existe una mezcla de iones de diferentes cargas (por ejemplo Na^+ , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , etc) y fuerzas iónicas superiores al ámbito antes señalado. En efecto, en sistemas acuosos que rebasan $0.01 \text{ mol/kg H}_2\text{O}$, la identidad química de las especies solubles empieza a jugar un papel importante en las propiedades termodinámicas del sistema. Aunque el comportamiento termodinámico de las especies químicas puede aún describirse por medio de la ecuación 4.4 para fuerzas iónicas cercanas al límite máximo, importantes contribuciones individuales empiezan a manifestarse. Por ejemplo, para una fuerza iónica de $0.01 \text{ mol/Kg H}_2\text{O}$, el coeficiente medio de actividad del CaCl_2 es 0.727 y para el Ca(OH)_2 es 0.671 . A concentraciones más altas, las diferencias son cada vez más grandes. Está bien documentado [Pitzer, 1973, Pitzer, 1977, Roscnblatt, 1981], que el cálculo de los coeficientes de actividad empleando ecuaciones basadas en la teoría de Debye-Hückel, producen resultados erróneos cuando las fuerzas iónicas de las soluciones son superiores a $0.2 \text{ mol/Kg H}_2\text{O}$. Otras limitaciones importantes del enfoque basado en la teoría de Debye-Hückel, para los procesos industriales, es la incapacidad de calcular los coeficientes de actividad para especies neutras solubles

(por ejemplo CO_2) y para el cálculo de la actividad del agua, en la cual se involucra el coeficiente osmótico de la solución.

En este trabajo, las principales propiedades termodinámicas se calcularon por medio de la teoría de Pitzer [Pitzer, 1987]. De esta forma, los coeficientes de actividad γ_i (donde $i = \text{ion o especie neutra}$) y el coeficiente osmótico (ϕ) pueden calcularse bajo un enfoque más realista. Una explicación detallada de la teoría de Pitzer puede consultarse en las siguientes referencias [Pitzer, 1973; Pitzer & Mayorga, 1973; Pitzer & Kim, 1974; Pitzer, 1975; Pitzer, 1987; Harvie Ch., & Weare J. H, 1980] ya que esa descripción va más allá de los alcances de este trabajo.

En la teoría de Pitzer, los coeficientes de actividad se calculan por medio de series convergentes, en forma compacta puede representarse como:

$$\ln(\gamma_i) = \ln(\gamma_{DH}) + \sum_i B_{ij}(I) m_j + \sum_{jk} C_{ijk}(I) m_j m_k + \dots \quad (4.5)$$

Donde $B_{i,j}(I)$ y $C_{i,j,k}(I)$ son el segundo y tercer coeficiente virial respectivamente, γ_{DH} es el término de Debye-Hückel y m es la molalidad del ion. Bajo este enfoque, los γ_i se calculan teniendo en cuenta todas las interacciones de los iones en la solución sin involucrar asociaciones específicas, las cuales se describen por medio de los coeficientes de actividad.

El enfoque teórico anterior se ha utilizado con éxito para predecir la solubilidad del $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en agua de enfriamiento [Alvarez & Silva, 1994]. Sin embargo, para el caso del CaCO_3 el problema es más complejo porque las especies químicas H^+ , CO_3^{2-} y HCO_3^- exhiben fuertes atracciones entre sí y éstas no pueden ser descritas únicamente por medio de los coeficientes de actividad. Estas atracciones deben ser descritas por medio de las constantes de reacción, por ejemplo las reacciones químicas 2.6, 2.7 y 2.8. El cálculo simultáneo de las concentraciones químicas H^+ , CO_3^{2-} y HCO_3^- , sus coeficientes de actividad y las constantes observadas (Q_1 y Q_2) del ácido carbónico en el equilibrio, es una tarea difícil, pero se puede obtener una buena aproximación si se supone que las constantes observadas dependen únicamente de la fuerza iónica y éstas se calculan mediante las ecuaciones 2.16 y 2.17. De esta forma, si se conoce el pH y las constantes de disociación del ácido carbónico en el agua de enfriamiento, se puede calcular la concentración de la alcalinidad en el equilibrio (CO_3^{2-} y HCO_3^-), por medio de las siguientes ecuaciones:

$$[H_2CO_3] = \frac{C_T}{1 + \frac{Q_1}{[H^+]} + \frac{Q_1 Q_2}{[H^+]^2}} \quad (4.6)$$

$$[HCO_3^-] = \frac{C_T}{\frac{[H^+]}{Q_1} + 1 + \frac{Q_2}{[H^+]}} \quad (4.7)$$

$$[CO_3^{2-}] = \frac{C_T}{\frac{[H^+]^2}{Q_1 Q_2} + \frac{[H^+]}{Q_2} + 1} \quad (4.8)$$

Donde C_T es la concentración total de la alcalinidad y puede ser estimada por medio de las ecuaciones 2.18 y 2.19 y 2.20, Q_1 y Q_2 son la primera y segunda constantes observadas de disociación del ácido carbónico (ver ecuaciones 2.14 y 2.15). De esta forma la solubilidad relativa del carbonato de calcio (SR_{CaCO_3}) en cualquier agua de enfriamiento puede ser calculada por medio de la siguiente ecuación:

$$SR_{CaCO_3} = \frac{a_{Ca^{2+}} \cdot a_{CO_3^{2-}}}{K_{CaCO_3}^0} \quad (4.9)$$

Donde $K_{CaCO_3}^0$ es el producto de solubilidad termodinámico calculado a fuerza iónica cero. De acuerdo a la composición química del agua sintética de enfriamiento (ver Tabla 5.1), los posibles minerales que pueden precipitar son el $CaCO_3$ y $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. De una forma análoga, la solubilidad relativa del sulfato de calcio se puede representar por medio de las siguientes ecuaciones:

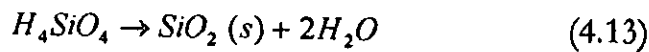


$$K_{CaSO_4 \cdot 2H_2O}^0 = a_{Ca^{2+}} \cdot a_{SO_4^{2-}} \cdot a_{H_2O}^2 \quad (4.11)$$

$$SR_{CaSO_4 \cdot 2H_2O} = \frac{a_{Ca^{2+}} \cdot a_{SO_4^{2-}} \cdot a_{H_2O}^2}{K_{CaSO_4 \cdot 2H_2O}^0} \quad (4.12)$$

La sílice es otro de los minerales que puede precipitar en las aguas de enfriamiento de la Central Termoeléctrica de Valle de México. En esa Central, es común encontrar concentraciones en el ámbito de 100 - 140 ppm como SiO₂. La presencia de este mineral es muy importante porque junto con el CaCO₃ forman incrustaciones muy difíciles de limpiar o despegar de los tubos del condensador.

La sílice disuelta en agua está presente como un ácido monosilícico no disociado, es decir: H₄SiO₄. Uno de los precipitados de sílice más comunes en aguas de enfriamiento es la sílice amorfa: SiO₂. La solubilidad de la sílice en aguas, con muy bajas concentraciones de otros iones, puede estudiarse en el laboratorio sin muchos problemas. Una de las teorías más aceptadas [Stumm & Morgan, 1974] sobre la solubilidad de la sílice es la que presenta a la sílice amorfa en equilibrio con el ácido monosilícico:



Entonces, el producto de solubilidad termodinámico ($K_{SiO_2}^0$) y la solubilidad relativa de la sílice (SR_{SiO_2}) pueden expresarse de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$K_{SiO_2}^0 = a_{H_4SiO_4} / a_{H_2O}^2 \quad (4.14)$$

$$SR_{SiO_2} = \frac{a_{H_4SiO_4} / a_{H_2O}^2}{K_{SiO_2}^0} \quad (4.15)$$

Las constantes termodinámicas de solubilidad del CaCO₃, CaSO₄·2H₂O y SiO₂ dependen de la temperatura y obedecen la siguiente ecuación general:

$$\log(K^0) = -\frac{A_1}{T} A_2 \log(T) - A_3 (T) + A_4 \quad (4.16)$$

donde T es la temperatura en grados absolutos y A_1, A_4 , son constantes específicas para cada mineral [Micheletti et al, 1982]. Para el CaCO₃ las constantes son: $A_1 = -1660$, $A_2 = 0$, $A_3 = 0$, $A_4 = -13.88$; para el CaSO₄·2H₂O, las constantes son: $A_1 = -14944$, $A_2 = 37.745$, $A_3 = 0$, $A_4 = 105.36$ y finalmente, para SiO₂, las constantes son: $A_1 = A_2 = 0$, $A_3 = -3.007 \times 10^{-3}$, $A_4 = -2.0686$.

La solubilidad relativa (SR) de cualquier mineral puede adquirir solamente tres valores numéricos. Cuando $SR = 1$ el sistema acuoso está en equilibrio sólido-

líquido, pero no hay precipitación, cuando $SR < 1$, el sistema está subsaturado y no hay riesgo de que el mineral precipite, finalmente, cuando $SR > 1$, el sistema está sobresaturado y la precipitación del mineral en cuestión puede ocurrir.

En este trabajo, los coeficientes de actividad, el coeficiente osmótico y la actividad del agua, se calcularon mediante un programa de cómputo ya existente [Silva, 1989] que toma en cuenta la teoría de Pitzer. Las solubilidades relativas del carbonato y el sulfato de calcio, así como la de la sílice, se calcularon por medio de las ecuaciones 4.9, 4.12 y 4.15 respectivamente. De esta forma, para una temperatura dada y para cualquier composición química del agua de enfriamiento se pueden calcular SR_{CaCO_3} , $SR_{CaSO_4 \cdot 2H_2O}$ y SR_{SiO_2} .

4.5. Cinética de la Precipitación

Para un momento dado, en un sistema químico saturado de carbonato de calcio pudiera no haber precipitado aunque $SR_{CaCO_3} > 1$. En efecto, la interpretación correcta de la SR para un mineral en cuestión, indica únicamente el grado de saturación de la solución con respecto a ese mineral, pero no da información sobre la velocidad de precipitación (VP) del mineral. Una vez que las condiciones termodinámicas son favorables ($SR > 1$) para la precipitación, todavía tiene que transcurrir un tiempo (tiempo de inducción) para que la precipitación empiece. Este tiempo de inducción (cinética de la reacción de precipitación) depende de otros parámetros, que la mayoría de las veces son muy difíciles de predecir y modelar matemáticamente. Es aceptado [Aronson et al, 1985] que para sistemas sobresaturados ($SR > 1$) la precipitación puede ocurrir por dos mecanismos: crecimiento de cristales y nucleación. La velocidad de precipitación debida al crecimiento de cristales (VP_C), puede expresarse como:

$$VP_C = K_T \alpha CV(SR - 1) \quad (4.17)$$

Donde:

- VP_C es la velocidad de precipitación debido al crecimiento de cristales.
- K_T es una constante dependiente de la temperatura.
- α es el área de los cristales.
- C es la concentración de cristales.
- V es el volumen.
- SR es la solubilidad relativa.

En un sistema de enfriamiento industrial es muy difícil predecir, modelar y calcular los parámetros α y C . La ecuación 4.17 es adecuada para niveles de saturación relativa ligeramente mayores que 1. A niveles de saturación mayores, el mecanismo de nucleación predomina como ruta para la precipitación del mineral. Esta última situación es probable que ocurra con mayor frecuencia en sistemas de enfriamiento industriales. La clave para desarrollar ecuaciones que describan los fenómenos observados, cuando un mineral precipita, radica en un conocimiento sólido sobre el mecanismo de nucleación (ver apartado 4.1) que se lleva a cabo en el seno de la solución acuosa. Cuando la nucleación empieza, es prácticamente imposible distinguir entre los tres mecanismos de nucleación, pero buenas aproximaciones pueden realizarse si se considera un solo mecanismo general de nucleación representado por la siguiente expresión:

$$VP_N = K_T V (SR - 1)^n \quad (4.18)$$

Donde:

- VP_N es la velocidad de precipitación debido a cualquiera de los tres mecanismos de nucleación antes descritos,
- K_T es una constante dependiente de la temperatura,
- V es el volumen,
- SR es la solubilidad relativa,
- n es una constante.

5. DESARROLLO EXPERIMENTAL

5.1 Reactivos Químicos

Para alcanzar el objetivo propuesto de este estudio se realizaron experimentos a nivel laboratorio preparando sistemas acuosos con base en la composición química del agua de alimentación y recirculación del sistema de enfriamiento de la Unidad 2 de la Central Termoeléctrica de Valle de México (Tabla 5.1).

Tabla 5.1. Agua de Circulación de la Unidad 2 de Valle de México

ESPECIE	AGUA DE CIRCULACIÓN
HCO ₃ ⁻	383 (ppm como CaCO ₃)
Dureza Ca ⁺²	292 (ppm como CaCO ₃)
Dureza Mg ⁺²	295 (ppm como CaCO ₃)
K ⁺	139.02 (ppm como ión)
Na ⁺	1222.44 (ppm como ión)
Cl ⁻	1087.95 (ppm como ión)
SO ₄ ⁻²	1533.2 (ppm como ión)
SiO ₂	130.833 ppm
pH	7.79
Conductividad	5.82 mS/cm
SDT	2919 mg/l

La Tabla 5.2 muestra las características de las sales empleadas para preparar los sistemas acuosos utilizados a lo largo de la experimentación.

Tabla 5.2. Características de las Sales Empleadas en los Sistemas Acuosos

NOMBRE	MARCA	PUREZA (%)
Hidróxido de sodio	J.T. Baker	98.4
Sulfato de Magnesio	J.T. Baker	100
Cloruro de sodio	J.T. Baker	99.8
Cloruro de calcio	J.T. Baker	100
Cloruro de potasio	J.T. Baker	99.8
Sulfato de sodio	J.T. Baker	101.55
Bicarbonato de sodio	Mallinckrodt	100.16
Metasilicato de sodio	Analit	
Acido Sulfúrico	J.T. Baker	97.3

5.2 Equipo

El equipo utilizado a lo largo de la experimentación lo podemos dividir básicamente en dos grandes grupos, en primer lugar, el equipo de apoyo, que nos sirvió para tener las condiciones idóneas previas a la experimentación (es decir, pesar las sales, acondicionar y mantener la temperatura, adicionar de manera constante las sales, ajustar o medir alguna propiedad física o química etc.), en este grupo se encuentran la balanza analítica, el baño de recirculación, la bomba peristáltica, y el pH-metro. Cabe mencionar que los equipos se calibraron (si lo requerían) de acuerdo con su manual de operación antes de iniciar una prueba.

Balanza Analítica marca Acculab, modelo L Series LA-200, capacidad 200 g, intervalo de tara -200 g, reproducibilidad ± 0.0001 g, linealidad ± 0.0002 g, tiempo de respuesta ± 2 segundos.

Baño de Recirculación marca Lauda, modelo Inmersion Thermostats E100, temperatura de trabajo 5 - 90°C, Precisión $\pm 0.4^\circ\text{C}$.

Bomba Peristáltica marca Cole -Palmer, modelo 7519-60.

Potenciómetro marca Orion, modelo 250A, pendiente 92 -102%, intervalo de temperatura 0 - 80°C, celda de referencia 4M KCl saturada con AgCl.

En segundo lugar, el equipo base, aquel que nos sirvió para monitorear el desarrollo propio de la experimentación. En este grupo figuran el conductímetro, el medidor electroquímico de corrosión (AutoTafel), el electrodo de calcio, el espectrofotómetro y los testigos de corrosión cuya explicación de su funcionamiento y calibración se encuentran a continuación.

Conductímetro marca Hach, modelo SensION5, intervalo de conductividad 2 a 19.99 mS/cm; 20 - 199.9 mS/cm, intervalo de SDT 0 - 50000 mg/l como NaCl, precisión $\pm 0.5\%$.

La conductividad es la habilidad de los iones en una solución para conducir la corriente eléctrica y es el recíproco de la resistividad de la solución. La corriente es transportada cuando los iones positivos y negativos en una solución se mueven al electrodo con carga opuesta cuando se aplica una carga eléctrica. Además de la corriente aplicada, el movimiento de los iones es afectado por las propiedades físicas del solvente (temperatura, viscosidad) y las propiedades físicas del ion

(tamaño, carga, concentración). Conforme la temperatura aumenta, los iones se moverán más rápido y por lo tanto conducirán mejor la corriente. Conforme la viscosidad aumenta los iones se moverán más lentamente y conducirán menos la corriente. En realidad la determinación de conductividad se lleva a cabo midiendo la resistencia que se desarrolla en un área de la solución definida por el diseño de una celda. Una celda consiste de dos electrodos de tamaño específico espaciados a una distancia específica. Un voltaje es aplicado entre los dos electrodos inmersos en la solución problema y la caída de voltaje causada por la resistencia de la solución es usada para calcular la conductividad por centímetro. La unidad básica de medida para la conductividad es el siemens (mho) que es el recíproco de ohm en la medición de la resistencia. El conductímetro se calibra usando estándares de cloruro de sodio con una conductividad electrolítica conocida ($1000 \mu\text{S}/\text{cm}$) a 25°C . El meter usará el coeficiente no lineal de temperatura para corregir la medición durante la calibración.

Electrodo Selectivo de Calcio marca Hach, modelo 50240, intervalo de concentración 5×10^{-7} a 1 M (0.02 a $40100 \text{ mg/l Ca}^{+2}$, resistencia del electrodo 1 - 4 megohms, intervalo de temperatura $0 - 40^\circ\text{C}$, reproducibilidad $\pm 4\%$.

Los electrodos permiten que la determinación de iones en soluciones acuosas sea medida de una manera sencilla, exacta y económica. Los electrodos constan de una membrana de vidrio o de otro material que contiene el ion necesario para la determinación. Cuando la membrana está en contacto con la solución problema, se desarrolla una diferencia de potencial a través de la membrana. Este potencial, el cual depende de la concentración de iones en la solución, es medido contra un potencial de referencia constante, por esta razón cualquier cambio en el potencial del electrodo a una temperatura dada será debido al cambio en la concentración de iones en la solución problema. El potencial medido se rige por la ecuación de Nernst:

$$E = E_0 + S \log(A)$$

Donde:

E = es el potencial del electrodo

E_0 = es el potencial de referencia (una constante)

A = concentración del ion en cuestión en la solución

S = pendiente del electrodo

La concentración del ion en cuestión, A_i , es la actividad o “concentración efectiva” del ion en la solución y ésta se puede relacionar con la concentración por medio del coeficiente de actividad γ como sigue:

$$A_i = \gamma_i C_i$$

Donde A_i es la actividad de la especie i , y γ_i es el coeficiente de actividad de la especie i . Los coeficientes de actividad son funciones complejas de la fuerza iónica de la solución (I), la composición de la solución ($\sum_i C_i$), la temperatura (T) y la presión (P), es decir:

$$\gamma_i = f(I, \sum_i C_i, T, P)$$

La ecuación anterior puede simplificarse bastante si se manejan fuerzas iónicas bajas ($I < 0.1 \text{ M}$) y temperaturas cercanas a 25°C ($15 < T^\circ\text{C} < 40$), por ejemplo la ecuación de Debye-Hückel. La pendiente de la ecuación de Nernst (S), puede calcularse teóricamente utilizando la siguiente expresión:

$$S = \frac{RT}{nF}$$

Donde:

- S = pendiente de la ecuación de Nernst
- R = constante de los gases (8.314 joule/Kmol)
- F = constante de Faraday (96487 joule/mol)
- T = temperatura ($^\circ\text{K}$)
- n = número de carga del ión

La calibración se lleva a cabo con una serie de estándares. La concentración de las muestras se determina en comparación con los estándares. Se adiciona un ajustador de la fuerza iónica a todas las soluciones para asegurar que las muestras y los estándares tienen la misma fuerza iónica.

Espectrofotómetro marca Hach, modelo DR/2010, intervalo de longitud de onda 400 a 900 nm, precisión de longitud de onda $\pm 2 \text{ nm}$, resolución de longitud de onda 1 nm, intervalo de temperatura 0 - 40°C , modos de lectura transmitancia, absorbancia y concentración.

La sílice en el agua puede determinarse mediante varios métodos analíticos. El procedimiento analítico más común incluye el método de silicomolibdato para la medición de altas concentraciones (0 – 100 ppm) y se mide en el espectrofotómetro a 450 nm. El método involucra la reacción del ion molibdato con sílice en condiciones ácidas para formar el complejo molibdosilicato de color amarillo. El fosfato también reacciona con el molibdato y forma el complejo molibdofosfato (también de color amarillo) pero esta interferencia es eliminada mediante la adición de ácido oxálico o ácido cítrico, cuando hay altas concentraciones de sílice remanente el color amarillo es tan intenso que no puede ser leído directamente. El color formado es directamente proporcional a la cantidad de sílice presente en la muestra original [Harfst, 1984].

Medidor Electroquímico de Velocidad de Corrosión marca ACM Instruments, modelo AutoTafel/AutoLPR V1, requerimientos de instalación PC, windows versión 3.1, mínimo 8 Mbytes de memoria RAM.

El AutoTafel provee una serie de herramientas modernas para medir la velocidad de corrosión. Ofrece una única combinación de flexibilidad, poder y facilidad en su uso, incluye tanto hardware electrónico (potenciostato) como software que necesita ser instalado en una computadora. La técnica electroquímica que emplea este equipo para medir la velocidad de corrosión es conocida como método de extrapolación de Tafel que consiste en el desplazamiento de un potencial de equilibrio hacia otro valor por medio de un flujo de corriente eléctrica [Ávila & Genesca, 1995; Villalobos, 1988].

Ecuación Tafel

Esta ecuación es un razonamiento empírico desarrollado en 1905 por J. Tafel con la cual se explica la relación existente entre la variación de potencial y su efecto sobre la intensidad o densidad de corriente. Tafel encontró que la corriente I equivalente a la velocidad de reacción del electrodo sobre una superficie metálica es relacionada con el potencial del metal de la siguiente manera:

$$E = a + b \log I$$

Donde E es el potencial medido con respecto a un electrodo de referencia seleccionado, a y b son constantes [Barnartt, 1976]. La ecuación Tafel ha sido confirmada experimentalmente para una amplia variedad de reacciones anódicas y catódicas las cuales usualmente siguen un comportamiento Tafel [Dean, 1976; Villalobos, 1988].

Método de Extrapolación de Tafel.

De la derivación de la relación de Tafel (E -log I) se obtienen experimentalmente las curvas de polarización anódica y catódica, dando así la información cinética sobre las conductas de las curvas anódica y catódica de un sistema electroquímico. Esta técnica utiliza los datos obtenidos de las mediciones de polarización por acentuamiento del proceso anódico y catódico sobre el metal de estudio, con la ayuda de un par de electrodos y un circuito eléctrico externo. Los trazos de las curvas de polarización, representan el comportamiento de las reacciones anódica y catódica totales de un proceso de corrosión electroquímica. La Figura 5.1 muestra el diagrama de este proceso. Como se observa existe una región de linealidad para cada una de las curvas, a esta región se le llama región de Tafel y está regida por la ecuación de Tafel. Las líneas curvadas son la suma de las corrientes anódica y catódica y son la corriente que se mide cuando se aplica un potencial al metal.

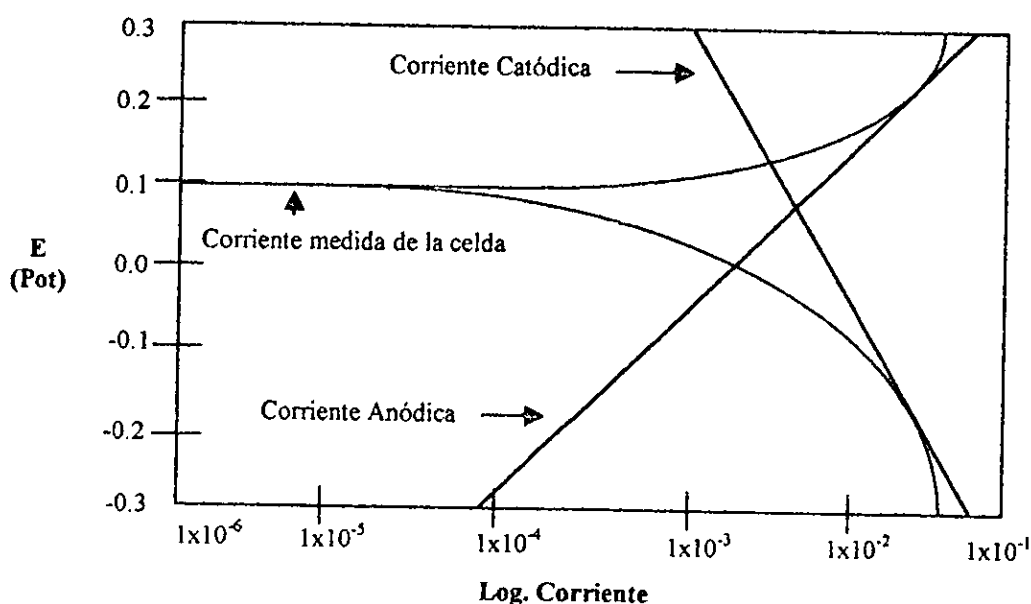


Figura 5.1. Curvas de Polarización Anódica y Catódica Derivadas de la Ecuación de Tafel.

El método de extrapolación de Tafel consiste en la polarización de un electrodo del metal de estudio (electrodo de trabajo) a partir del potencial de corrosión E_{corr} (potencial de equilibrio asumido por el metal en ausencia de conexiones eléctricas al metal) la corriente resultante es graficada como log I (E -log I). El valor de la densidad de corriente de corrosión, I_{corr} se obtiene por extrapolación de las rectas de Tafel anódica y catódica correspondiente a una

reacción controlada tal como lo esquematiza la Figura 5.2. A partir de la I_{corr} es posible calcular la velocidad de corrosión [Villalobos, 1988].

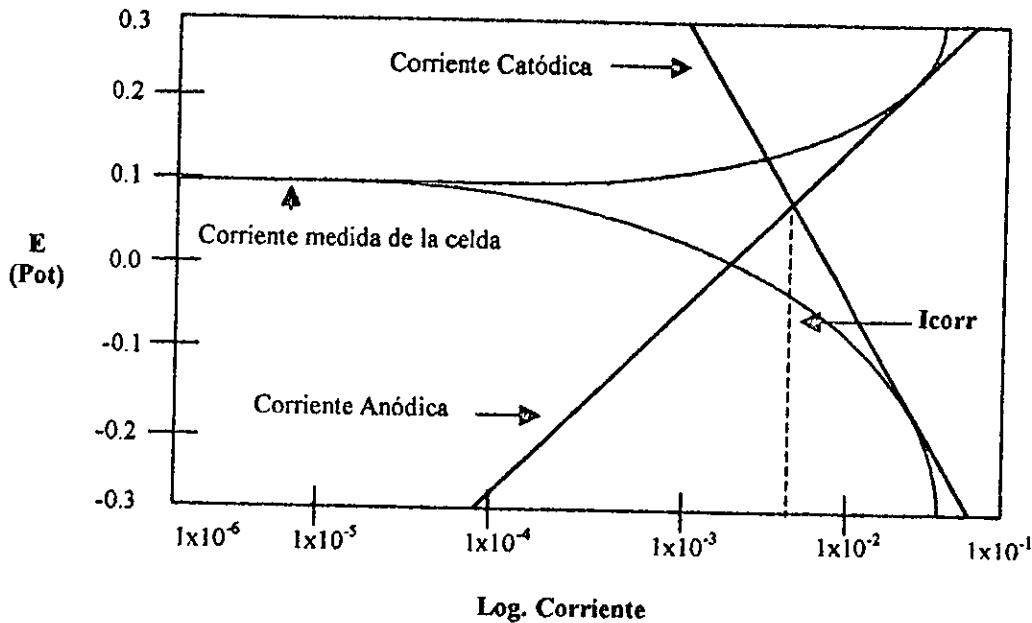


Figura 5.2. Descripción del Proceso de Extrapolación de Tafel

En cualquier sistema real I_{corr} y la velocidad de corrosión son función de muchas variables incluyendo tipo de metal, composición de la solución, temperatura, pH, movimiento de la solución entre otros. En los estudios electroquímicos una muestra de metal de pocos cm^2 de área superficial es inmersa en una solución que se está estudiando, electrodos adicionales (para el caso del AutoTafel los electrodos son construidos de la misma muestra de metal) son inmersos en la solución y conectados a un potencióstato. La muestra se polariza cuando el potencial aplicado al metal en solución es forzado lejos del potencial de circuito abierto (E_{corr}). La respuesta (corriente o voltaje) del metal es medida como polarizada, esta respuesta es usada para desarrollar un modelo del comportamiento de la corrosión en la muestra.

Testigos de Corrosión. Son placas metálicas que proporcionan una idea de la distribución de la corrosión en el sistema, pues se pueden colocar en diversos sitios. Normalmente se fabrican de acero templado, cobre, latón y acero inoxidable. La información que se obtiene utilizando los testigos es puramente cualitativa. Las dimensiones, limpieza y colocación de los testigos deben estar de acuerdo a lo

establecido en la Norma ASTM D2688-90 la cual indica que cuando se quiere evaluar la protección anticorrosiva de un tratamiento químico en un sistema de agua de enfriamiento, condensado o agua de alimentación de calderas es conveniente instalar probadores de corrosión o testigos, con lo cual se puede obtener un valor semejante a las velocidades de corrosión existentes en el sistema.

Dimensiones de los testigos. Los testigos de corrosión se obtuvieron directamente de un tubo de admiralty proporcionado por la Central Termoeléctrica de Valle de México, se cortaron con la finalidad de tener placas de 2 cm de largo x 1cm de ancho x 1 mm de espesor. Con el fin de eliminar las variaciones en las condiciones de la superficie metálica original de los testigos se retiró una capa de metal. Esto se logró mediante esmerilado con un papel de lija fuerte del número 360 y 120. Una vez pulidos los testigos se midieron cuidadosamente para permitir el cálculo de las zonas expuestas. Después de la medición los testigos se deben almacenar en un desecador hasta su utilización.

Limpieza del testigo. Antes de la prueba el testigo se debe 1) sumergir en una solución con 10 ml de HCl diluido 1:1 y 190 ml de acetona, 2) enjuagar con agua destilada, 3) colocar en una solución de ortosilicato de sodio al 1% durante 30 segundos, 4) enjuagar con agua destilada y, 5) enjuagar con alcohol isopropílico y secar con una toalla limpia y seca. Después de la prueba el testigo se debe 1) lavar con benceno para eliminar la materia orgánica, 2) sumergir en una solución de HCl diluido 1:1 durante 15 minutos, 3) enjuagar con agua destilada, 4) enjuagar con alcohol isopropílico y secar con una toalla y, 5) pesar en una balanza analítica.

Colocación del testigo. Con el objeto de evitar la corrosión galvánica, los testigos deben montarse en un soporte o porta-testigos que no debe afectar la solución de prueba ni provocar la contaminación de esta última. El porta-testigos se debe diseñar de modo que aisle los testigos uno de otro, desde el punto de vista físico y eléctrico. La forma de soporte de la muestra (testigo) debe asegurar el contacto libre de esta última con la solución corrosiva de modo que la posición del testigo debe ser paralela al flujo del agua pero sin tocar las paredes del recipiente. El flujo no debe ser turbulento. Algunos porta-testigos más comunes están hechos de vidrio, plástico, cerámica, acrílico y soportes metálicos aislados o recubiertos.

5.3. Determinación de la Presión Parcial del CO₂. Procedimiento.

La determinación de la presión parcial del CO₂ en equilibrio con el CO₂ disuelto en agua sintética de enfriamiento se determinó como se detalla a

continuación. Se preparó un agua sintética de enfriamiento, similar en composición química, al agua de enfriamiento de la Central Termoeléctrica de Valle de México pero sin agregar alcalinidad (ver Tabla 5.3).

Tabla 5.3 Agua sintética de Enfriamiento, Factor de Concentración 3, Temperatura = 26 °C, pH final = 7.2

PARÁMETRO	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺
ppm	851	1536	120	72	1104	156

El agua se dividió en tres porciones (de 2 litros cada una) y se les permitió llegar al equilibrio con el CO₂ atmosférico por medio de agitación controlada, durante 72 horas, ver Figura 5.3.

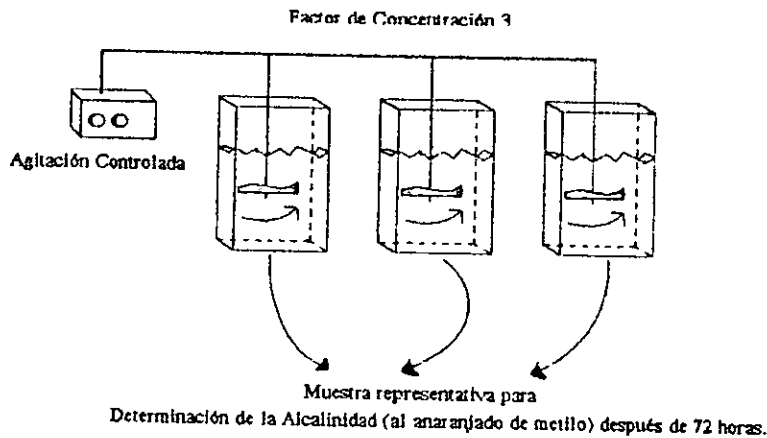


Figura 5.3. Esquemática del Proceso para la Determinación Teórica de la Presión Parcial del CO₂ en Equilibrio con el CO₂ Disuelto en Agua Sintética de Enfriamiento.

De cada una de las porciones se tomó una muestra representativa y se determinó experimentalmente la alcalinidad al anaranjado de metilo (HCO₃⁻) y el pH después de 72 horas de agitación. Al final del experimento, se obtuvieron los siguientes resultados promedio: Alcalinidad (HCO₃⁻) = 0.0001 M, pH = 7.2 y Temperatura = 26 °C. Estos resultados fueron capturados por un programa de cómputo (SolCO2.Pas) ya existente [Silva, 1989] para estimar la presión parcial, la solubilidad y el coeficiente de actividad del bióxido de carbono, así como la alcalinidad total (HCO₃⁻ y CO₃²⁻), las constantes observadas (pQ₁ y pQ₂) correspondientes a la primera y segunda disociación del ácido carbónico y la fuerza iónica de la solución.

5.4. Evaluación de un Inhibidor Comercial para Corrosión. Procedimiento.

El arreglo experimental usado estuvo integrado por cinco vasos de precipitados de vidrio de 500 ml cada uno, un baño con control de temperatura, un potenciómetro, cinco parrillas de agitación magnética y un medidor electroquímico de velocidad de corrosión (AutoTafel).

En cada vaso de precipitados se prepararon 250 ml de agua sintética de enfriamiento con base en la composición química del agua de alimentación y recirculación del Sistema de Enfriamiento de la Unidad 2 de la Central Termoeléctrica de Valle de México (Tabla 5.1). Estas soluciones se prepararon con agua destilada y en cada vaso se agregaron distintas cantidades de los iones presentes en un agua típica de enfriamiento con el fin de tener en cada reactor un factor de concentración diferente para evaluar la influencia de la composición química sobre la corrosión del metal. En cada vaso de precipitados se agregó un factor de concentración distinto en un rango de 1 a 5, es decir, un factor de concentración por cada vaso de precipitados (Tabla 5.4).

Tabla 5.4. Factores de Concentración y Concentración de los Iones Correspondientes

ESPECIE (PPM)	REACTOR 1 FC 1	REACTOR 2 FC 2	REACTOR 3 FC 3	REACTOR 4 FC 4	REACTOR 5 FC 5
Cl ⁻	283	567	851	1134	1418
SO ₄ ⁻²	480	1056	1536	2016	2592
Dureza Ca ⁻²	40	80	120	160	200
CO ₃ ⁻²	0.005	0.009	0.028	0.040	0.052
HCO ₃ ⁻	73	98	214	299	354
Na ⁺	368	736	1104	1472	1840
K ⁺	39	117	156	195	273
Dureza Mg ⁺²	24	48	72	96	120

La selección del rango del FC se hizo tomando como base que el agua de alimentación tiene un factor de concentración de 1 y que el máximo factor de concentración al que operan la mayoría de las Centrales termoeléctricas es 5, según una encuesta realizada por el Instituto de Investigaciones Eléctricas [Silva, 1989].

Una vez preparados los cinco reactores con su correspondiente factor de concentración, se montaron cada uno sobre una parrilla de agitación con la finalidad de mantener homogénea la solución el tiempo que durara la prueba. Asimismo se ajustó en cada reactor el pH a 6 y para mantenerlo constante durante todo el experimento se utilizó ácido sulfúrico (1:3). La temperatura se mantuvo constante a 25°C conectando cada reactor a un baño de recirculación (Figura 5.4).

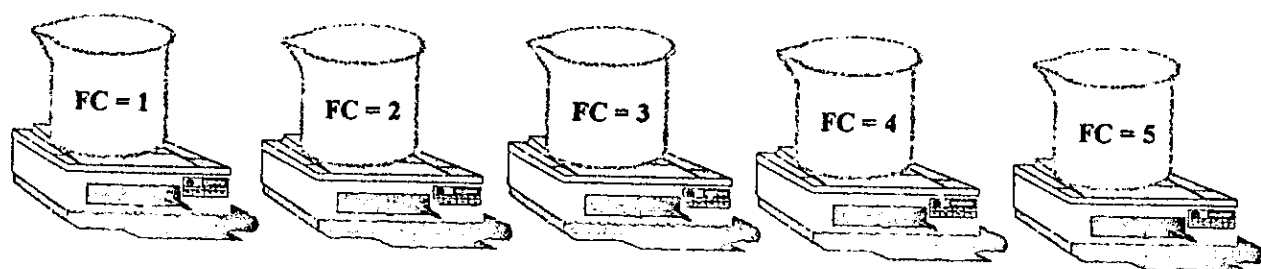


Figura 5.4. *Arreglo Experimental Para Evaluar la Influencia de la Composición Química sobre la Corrosión. Para cada reactor las condiciones (pH, temperatura) fueron las mismas, la diferencia radica en la concentración de los aniones y cationes presentes en cada reactor (FC).*

El siguiente paso consistió en armar los electrodos (un electrodo por cada reactor), para ello se utilizaron por cada electrodo un par de testigos de Admiralty, un portatestigos de acrílico de 10x2x0.5 cm, dos sondas cada una de 25 cm de largo x 1.5 mm de diámetro que en su interior contenían cada una un conductor eléctrico de cobre de 30 cm de largo, esto permitió que el conductor eléctrico estuviera expuesto por ambos lados de la sonda de modo que un extremo pudiera hacer contacto con el testigo de Admiralty y el otro extremo se acoplara al potencióstato (Figura 5.5).

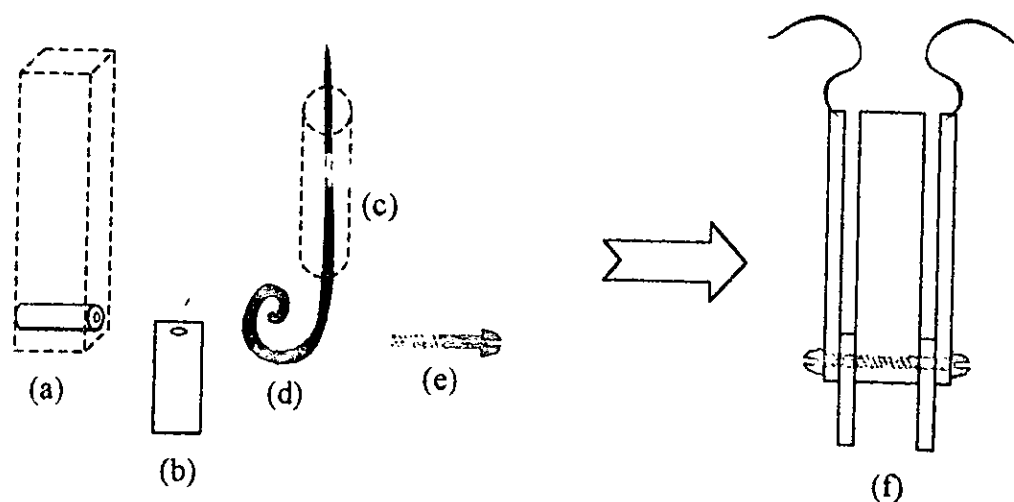


Figura 5.5. *Secuencia del Montaje de los Electrodos. Portatestigos de acrílico (a), vista frontal del testigo de admiralty (b), sonda de plástico (c), conductor eléctrico de cobre (d), tornillo de plástico (e), arreglo final del electrodo (f).*

El área de los testigos se midió cuidadosamente con la ayuda de un Vernier marca Mitutoyo con el fin de permitir el cálculo exacto de las zonas expuestas. Los testigos de corrosión se prepararon de acuerdo a lo establecido en la Norma ASTM D2688-90. Antes de montarlos se barnizó la mitad del área de cada testigo con el fin de asegurar que solamente esta área (sin barnizar) es la que estuviera en contacto con el electrolito. La Tabla 5.5 muestra el área promedio de cada electrodo, es decir de cada par de testigos de admiralty y el área expuesta, es decir, el área en contacto con el electrolito. Es necesario tener muy en cuenta el área real expuesta de cada electrodo ya que el método electroquímico utiliza esta área para calcular la velocidad de corrosión.

Tabla 5.5. Área Total y Área Expuesta de Cada Electrodo.

No. DE REACTOR	FC DEL REACTOR	ÁREA PROMEDIO DE CADA PAR DE TESTIGOS (ELECTRODO), cm ²	ÁREA REAL EXPUESTA, cm ²
1	1	2.28	1.1
2	2	2.01	1.0
3	3	2.26	1.1
4	4	2.17	1.1
5	5	2.22	1.1

Una vez armados los electrodos se sumergen en el electrolito y se conectan al potencióstato (Figura 5.6) a través del cual se les aplica un potencial, este potencial puede seleccionarse manual o automáticamente. En nuestro caso la muestra se polarizó de un potencial de -1000 mV a un potencial de $+1000$ mV. Este potencial se seleccionó automáticamente y garantiza que la muestra queda polarizada tanto en su zona anódica como en su zona catódica y que la respuesta (corriente) será una medida de la suma de ambas reacciones (anódica y catódica). Es necesario polarizar varias veces la muestra para asegurar que las dos semirreacciones han alcanzado el equilibrio. En este experimento se polarizó cada muestra (reactor) cada hora, el experimento tuvo una duración total de 5 horas.

Al final de la prueba se obtiene una curva de polarización (logaritmo de la corriente contra el potencial aplicado) representativa de todo el proceso así como el valor de las constantes a y b de la ecuación Tafel. Estos datos al igual que el área real expuesta del electrodo y el material del electrodo, deben ser introducidos en otra aplicación del programa (AutoLPR) el cual calcula la velocidad de corrosión puntual al momento de aplicar un potencial (polarizar) a la muestra.

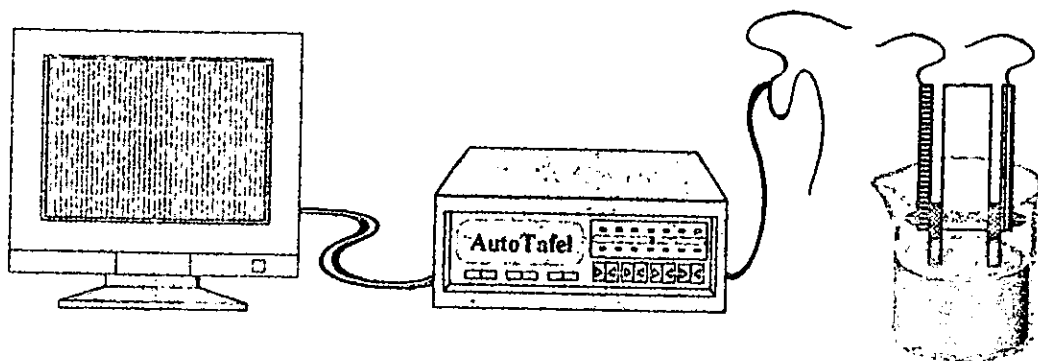


Figura 5.6. *Arreglo final para la prueba de polarización. El rallado vertical en el portatestigos indica que se trata del electrodo de trabajo, el rallado horizontal indica el electrodo de referencia.*

Una vez introducidos en el AutoLPR los datos necesarios se genera una nueva curva que representa la variación de la velocidad de corrosión en el tiempo. Para conocer la velocidad de corrosión global del sistema es necesario integrar la curva velocidad-tiempo generada por el AutoLPR, esta velocidad es igual a la velocidad de corrosión obtenida mediante el procedimiento de la pérdida de peso.

La metodología experimental descrita anteriormente se siguió con el fin de evaluar la efectividad del inhibidor comercial Bulab 9387 (a base de tolitriazol) sobre la velocidad de corrosión. La Central termocléctrica de Valle de México proporcionó una muestra del inhibidor, así como las dosificaciones óptimas y las características del mismo. Se evaluaron tres dosis diferentes de inhibidor por lo que a cinco reactores, cada uno con un factor de concentración distinto (ver Tabla 5.4), se adicionó una dosis de 6.3 ppm de inhibidor (para el primer experimento), 12 ppm (para el segundo) y finalmente, 25 ppm (para el tercero), la temperatura se mantuvo constante (25°C) y se evaluaron tres diferentes valores de pH (6, 7 y 8).

5.5. Evaluación de un Inhibidor Comercial para Incrustación. Procedimiento.

El arreglo experimental usado estuvo integrado por un vaso de precipitados de vidrio de 1000 ml (reactor), dos frascos de plástico de 250 ml, una bomba peristáltica, un baño de recirculación con control de temperatura, un potenciómetro, una parrilla de agitación magnética, un conductímetro y un electrodo de calcio.

Se prepararon 750 ml de un sistema acuoso simulado que contenía los iones presentes en un agua típica de enfriamiento (adicionándole alcalinidad $\text{CO}_3^{2-} = 0.028$ ppm y $\text{HCO}_3^- = 214$ ppm) con el fin de tener en el reactor un factor de concentración de 3 (Tabla 5.6). La selección del factor de concentración se hizo en base a observaciones en planta que indican que cuando se recircula el agua de repuesto tres veces tanto el índice de Langelier como el índice de Riznar indican condiciones de incrustación en el agua. El sistema acuoso se preparó utilizando agua destilada.

El siguiente paso consistió en colocar el reactor sobre una parrilla de agitación, con la finalidad de mantener homogénea la solución el tiempo que durara la prueba cuidando de no llegar al flujo turbulento. Asimismo se conectó el reactor a un baño de recirculación el cual mantuvo la temperatura a 25°C durante todo el experimento. Con la ayuda de un soporte se introdujeron al reactor los electrodos de calcio, de conductividad y de pH previamente calibrados. Se ajustó el pH a 7 y para mantenerlo constante durante el experimento se utilizó ácido sulfúrico (1:3) y NaOH 1.5 M.

Tabla 5.6. Composición química típica del sistema de enfriamiento de la Central Termoeléctrica del Valle de México. Factor de Concentración 3. $\text{pH}_s = \text{pH de Saturación}$, IL = Índice de Langelier, IR = Índice de Riznar.

ESPECIE	Cl^-	SO_4^{2-}	Ca^{2+}	CO_3^{2-}	HCO_3^-	Na^+	K^+	Mg^{2+}	STD	pH_s	IL	IR
Conc (M)	0.024	0.016	0.003	9.5E-6	0.007	0.048	0.004	0.003	3.14 g/l	7.2	-1.2	8

Precipitación de CaCO_3 . Para inducir la precipitación del carbonato de calcio se adicionaron de manera simultánea mediante una bomba peristáltica a una velocidad de 1 ml/min las soluciones de CaCl_2 y NaHCO_3 ambas 1M. Al inicio de la prueba se midieron el calcio, SDT, conductividad, temperatura y pH. A lo largo del experimento estos parámetros fueron medidos en línea cada cinco minutos. El tiempo de duración del experimento fue de 50 minutos. El volumen del reactor se consideró constante, porque su variación entre el inicio y al final del experimento fue menor o igual al 10%. La Figura 5.7 muestra el arreglo final de este proceso.

La metodología experimental descrita anteriormente se siguió con el fin de evaluar la efectividad del inhibidor comercial Bulab 8096 (terpolímero del ácido acrílico y dimetilamina) sobre el potencial incrustante del sistema. La Central Termoeléctrica de Valle de México proporcionó una muestra del inhibidor, así como las dosificaciones óptimas y las características del mismo.

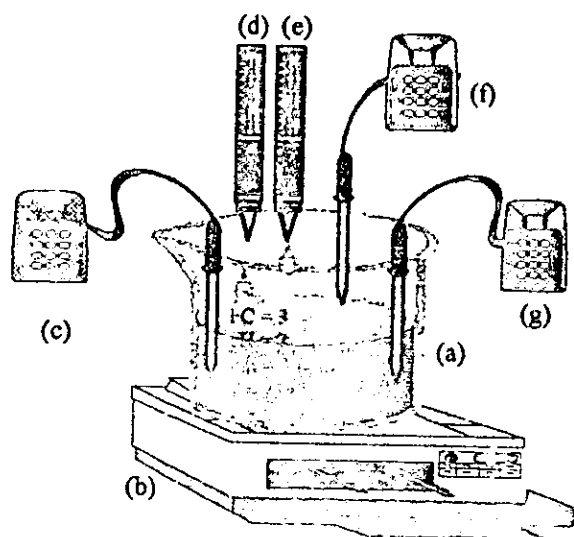


Figura 5.7. *Arreglo Final del Experimento de Incrustación. Reactor con agua de enfriamiento sintética (a), parrilla de agitación (b), electrodo de calcio (c), soluciones de CaCl_2 y NaHCO_3 , ambas 1M acopladas a una bomba peristáltica (d) y (e), potenciómetro (f), conductivímetro (g).*

Se evaluaron tres dosis diferentes de inhibidor por lo que a un reactor con un factor de concentración de 3 se adicionó una dosis de 6.3 ppm de inhibidor (para el primer experimento), 12 ppm (para el segundo y, finalmente, 25 ppm (para el tercero), el pH se mantuvo constante en 7 a lo largo de todos los experimentos.

La precipitación del CaCO_3 se estudió partiendo siempre de soluciones (agua de enfriamiento, factor de concentración 3) sub-saturadas, con respecto al CaCO_3 , bajo los siguientes enfoques:

- 1) Adición continua de Ca^{2+} y alcalinidad constante, con el fin de tener un experimento base de partida.
- 2) Adición continua de Ca^{2+} y HCO_3^- en presencia de diferentes concentraciones de inhibidor.
- 3) Adición continua de Ca^{2+} y HCO_3^- en presencia de diferentes concentraciones de sílice y/o inhibidor.

Precipitación de SiO_2 . En principio se evaluaron diferentes concentraciones de sílice (68.5, 80, 120 y 142 ppm de SiO_2) con la finalidad de observar el efecto de las diferentes concentraciones de sílice sobre la precipitación del carbonato de calcio. Para inducir la precipitación de sílice se adicionó de manera simultánea mediante

una bomba peristáltica a una velocidad de 1 ml/min una solución de metasilicato de sodio (Na_2SiO_3) con una concentración de 10 000 ppm como SiO_2 . Al inicio de la prueba se midieron el calcio, SDT, conductividad, temperatura y pH. A lo largo del experimento estos parámetros fueron monitoreados en línea cada cinco minutos. El tiempo de duración de la prueba fue de 60 minutos. Para monitorear la variación en el contenido de sílice el tiempo de duración del experimento, se tomaron 10 ml de muestra cada 10 minutos. Al final se filtraron y analizaron en el espectrofotómetro para verificar si su contenido de sílice había cambiado. El arreglo experimental es similar al de la Figura 5.7.

La metodología experimental descrita anteriormente se siguió con el fin de evaluar la efectividad del inhibidor comercial Bulab 8096 (terpolímero del ácido acrílico y dimetilamina) sobre el potencial incrustante del sistema cuando hay presencia de sílice (142 ppm SiO_2) en el agua de enfriamiento. La Central Termoeléctrica de Valle de México proporcionó una muestra del inhibidor, así como las dosificaciones óptimas y las características del mismo. Se evaluaron tres dosis diferentes de inhibidor por lo que a un reactor con un factor de concentración de 3 se adicionó una dosis de 6.3 ppm de inhibidor (para el primer experimento), 12 ppm (para el segundo y, finalmente, 25 ppm (para el tercero), el pH se mantuvo constante en 7 y se evaluaron tres diferentes valores de temperatura (15, 25 y 35°C).

La precipitación del SiO_2 se estudió partiendo siempre de soluciones (agua de enfriamiento, factor de concentración 3) sub-saturadas, con respecto a SiO_2 bajo los siguientes enfoques:

- 1) Adición continua de sílice manteniendo constantes la dureza de calcio y la alcalinidad.
- 2) Adición continua de sílice manteniendo constantes la dureza de calcio y la alcalinidad, en presencia de inhibidor.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1. Determinación de la Solubilidad del CO₂

Conocer en qué grado el bióxido de carbono se disuelve en cualquier sistema acuoso con composición variada permite optimizar el proceso químico así como proteger el equipo de la posible precipitación-corrosión que pudiera ocasionar el carbonato de calcio y la disolución de CO₂.

Según la literatura la presión atmosférica del bióxido de carbono (pCO₂) es de 3×10^{-4} atmósferas [Hort, 1994], el programa [Silva, 1989] que aquí se empleó como herramienta y el cuál de alguna manera se validó con datos experimentales, SOLCO2.pas, con un error del 17% aproximadamente permite el cálculo de la presión del bióxido de carbono en sistemas acuosos con bastante exactitud (Tabla 6.1).

Los resultados muestran que la predicción con este programa es consistente con los valores experimentales, lo cual indica que la teoría de Pitzer es satisfactoria para calcular los coeficientes de actividad de las especies neutras. El programa de cómputo desarrollado para determinar la solubilidad del bióxido de carbono puede ser aplicado en diversos procesos que involucran al agua de los sistemas de enfriamiento.

Tabla 6.1. Principales Resultados del Programa SOLCO2.pas

PARÁMETRO	UNIDADES
Fuerza Iónica	0.0851 mol/Kg H ₂ O
H ₂ CO ₃ = CO ₂	1.3 mM
HCO ₃ ⁻	0.1 mM
CO ₃ ²⁻	1.8 mM
pCO ₂	3.6×10^{-4} Atmósferas
pQ ₁	6.31
pQ ₂	9.93
Y _{CO₂}	1.016

6.2. Corrosión. Resultados y Discusión.

El potencial corrosivo del agua de enfriamiento y su impacto en el material del condensador se estudió de forma sistemática en función del pH y de la concentración de especies corrosivas (cloruros y sulfatos) presentes en el agua de enfriamiento. La curva tipo que se obtiene a partir del AutoLPR para el experimento en donde tenemos pH 6, una concentración de 0 ppm de inhibidor y un factor de concentración de 1 es la que muestra la Figura 6.1, cabe mencionar que los detalles del experimento están descritos en el Capítulo 5:

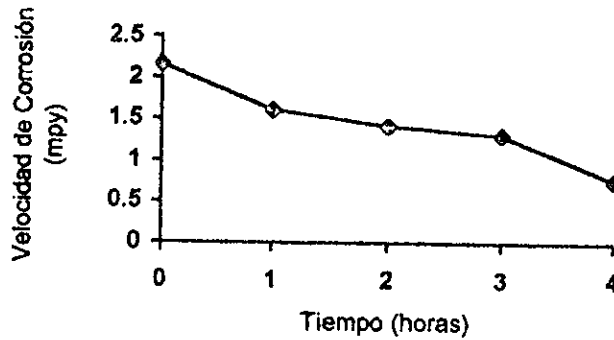


Figura 6.1. Curva Tipo Obtenida a Partir del AutoLPR. Las condiciones del experimento son: pH 6, 0 ppm de inhibidor, FC 1.

Una curva similar se genera para cada factor de concentración. En la Tabla 6.2 se muestran los datos que dieron origen a esta curva y los datos correspondientes a cada uno de los factores de concentración faltantes.

Tabla 6.2. Velocidad de Corrosión (mpy) en Función del Tiempo (horas) y del Factor de Concentración. Resultados del AutoLPR.

Tiempo (horas)	FACTOR DE CONCENTRACIÓN				
	1	2	3	4	5
0	2.16	1.72	2.16	2.77	4.22
1	1.61	1.7	2.07	2.7	3.96
2	1.42	1.55	1.93	2.65	3.31
3	1.31	1.49	1.37	2.65	2.19
4	0.76	1.48	1.33	2.59	1.84

Cada conjunto de datos representa la velocidad de corrosión puntual al momento de aplicar un potencial, para poder conocer la velocidad de corrosión global del sistema es necesario calcular el área bajo la curva que describen cada serie de datos. Para calcular el área bajo la curva es necesario homogeneizar unidades por lo que el tiempo se convierte de horas a años y la velocidad de corrosión de milipulgadas por año (mpy) a cm/año (1mpy = 0.00254 cm/año) (Tabla 6.3).

Tabla 6.3. Velocidad de Corrosión (cm/año) en Función del Tiempo (años) y del Factor de Concentración.

Tiempo (años)	FACTOR DE CONCENTRACIÓN				
	1	2	3	4	5
0	5.49E-3	4.37E-3	5.49E-3	7.04E-3	1.07E-2
1.14E-4	4.09E-3	4.32E-3	5.26E-3	6.86E-3	9.80E-3
2.28E-4	3.61E-3	3.94E-3	4.90E-3	6.73E-3	8.41E-3
3.42E-4	3.33E-3	3.78E-3	3.48E-3	6.73E-3	5.56E-3
4.56E-4	1.93E-3	3.76E-3	3.38E-3	6.58E-3	4.67E-3

Una vez homogeneizados los datos de tiempo y velocidad de corrosión se utiliza el método de integración de Simpson, para conocer el valor del área bajo la curva de cada pareja de datos (tiempo-velocidad de corrosión) para cada factor de concentración. La ecuación empleada se muestra a continuación y es la que se utiliza cuando el integrando $f(x)$ viene definido por una tabla de valores como en nuestro caso [Thomas & Finney, 1989].

$$\int_a^b f(x)dx = \frac{h}{3} \left[f(a) + 4f(a+h) + 2f(a+2h) + 4f(a+3h) + 2f(a+4h) + \dots + 2f(a+(2m-2)h) + 4f(a+(2m-1)h) + f(b) \right]$$

Sustituyendo en esta ecuación la primer pareja de valores (tiempo-velocidad de corrosión) de la Tabla 6.3 para el factor de concentración 1 se obtiene:

$$\int_0^{4.56E-4} f(x)dx = \frac{1E-4}{3} \left[5.49E-3 + 4(4.09E-3) + 2(3.61E-3) + 4(3.33E-3) + 1.93E-3 \right] = 1.48E-6$$

El valor de la integral está expresado en cm/año por lo que es necesario hacer la conversión de unidades a mpy como sigue:

$$\frac{0.00254 \text{ cm/año}}{1 \text{ mpy}} \left| \frac{x}{1.48E-6 \text{ cm/año}} \right| ; x = 5.81E-4 \text{ mpy}$$

Cabe mencionar que esta velocidad de corrosión corresponde a una fracción de 0.000456 años que fue lo que duró el experimento, para lo cual es necesario tomar en cuenta esta consideración y recalcular el valor de la velocidad de corrosión:

$$\frac{4.56E - 4 \text{ años}}{5.81E - 4 \text{ mils}} \left| \frac{x \text{ (mpy)}}{1 \text{ año}} \right|; x = 1.27 \text{ mpy}$$

Este valor finalmente representa la velocidad de corrosión promedio del sistema para un pH de 6, con 0 ppm de inhibidor y un FC de 1. Siguiendo el mismo procedimiento para cada uno de los diferentes factores de concentración faltantes, en la Tabla 6.4 se muestran los valores finales de velocidad de corrosión en mils por año (mpy):

Tabla 6.4. *Velocidad de Corrosión Promedio de Cada Sistema.*

Velocidad de Corrosión (mpy)	FACTOR DE CONCENTRACIÓN				
	1	2	3	4	5
	1.27	1.39	1.51	2.34	2.69

6.2.1. Velocidad de Corrosión en Ausencia de Inhibidor.

Puede observarse a partir de la Tabla 6.4 que a medida que aumenta la concentración de las especies corrosivas, cloruros y sulfatos, (FC) en el agua de enfriamiento, la velocidad de corrosión (mpy) también aumenta. Cuando las concentraciones de cloruros y sulfatos son pequeñas, 283 y 480 ppm respectivamente (FC 1), se alcanza una velocidad de corrosión de 1.27 mpy, en cambio, cuando aumentan las concentraciones hasta 1418 y 2592 ppm de cloruros y sulfatos (FC 5), respectivamente, la velocidad de corrosión aumenta a más del doble. Es decir, el potencial corrosivo del agua aumenta, al igual que su impacto sobre el condensador, conforme aumenta la concentración de las especies corrosivas en el agua de enfriamiento.

En teoría, es de esperarse que el potencial corrosivo del agua disminuya con el aumento del pH, aún en presencia de altas concentraciones de sulfatos y cloruros [Cognetti, et. al., 1996; Geiger & Ertel, 1984]. Para probar esta hipótesis se realizaron dos experimentos similares al anterior pero a valores de pH más altos (7 y 8). La Tabla 6.5 muestra los resultados de la velocidad de corrosión (mpy) obtenida

para cada factor de concentración y los dos diferentes valores de pH evaluados en ausencia de inhibidor.

Tabla 6.5. *Velocidad de Corrosión (mpy) para cada FC a pH 7 y pH 8, sin inhibidor*

	FACTOR DE CONCENTRACIÓN				
	1	2	3	4	5
pH 7	0.43	0.61	0.82	1.04	1.47
pH 8	0.15	0.25	0.30	0.44	0.66

Como es de esperarse, al aumentar el pH del agua de enfriamiento de 6 a 7 la velocidad de corrosión se reduce, en la mayoría de los casos, a la mitad de su valor. Cuando las concentraciones de cloruros y sulfatos son altas, 1418 y 2592 ppm (FC 5) respectivamente, pero el pH también es alto (8), se alcanza una velocidad de corrosión de 0.66 mpy, esta velocidad está muy por debajo de la velocidad de corrosión (1.27 mpy) alcanzada cuando se tiene la concentración de cloruros y sulfatos más baja, 283 y 480 ppm (FC 1) respectivamente y un pH de 6. Por lo tanto, para disminuir la velocidad de corrosión del agua de enfriamiento basta con aumentar el pH, aún con todo y la presencia de altas concentraciones de especies corrosivas. La velocidad de corrosión (mpy) en función de la concentración de especies corrosivas (FC) y en función del pH se muestra en la gráfica representada por la Figura 6.2.

En esta Figura se puede observar como varía la velocidad de corrosión del Admiralty en función del pH y de la concentración del agua de enfriamiento (FC). De acuerdo a los resultados experimentales puede concluirse que el impacto corrosivo del agua de enfriamiento sobre el Admiralty, es más severo en aguas con altas concentraciones de sulfatos y cloruros (FC 3.5 - 5) y a un pH moderadamente ácido (6 - 6.5), zona amarilla. Esta zona puede considerarse de peligro y es cuando se tiene estas condiciones que deben tomarse medidas correctivas. La zona indicada por el color marrón sugiere que bajo esas condiciones de pH (6.5 - 7) y FC (4 - 5) deben formularse acciones preventivas, como aumentar el pH del agua de enfriamiento para no permitir que se desarrollen potenciales corrosivos. Los resultados experimentales sugieren que controlando únicamente el pH entre 7 y 7.5, la velocidad de corrosión del condensador se mantendrá por debajo de 1 mpy, zona azul en donde la velocidad de corrosión se considera aceptable, sin la adición de inhibidor, no importando la concentración de especies corrosivas (cloruros y sulfatos) que contenga el agua de enfriamiento.

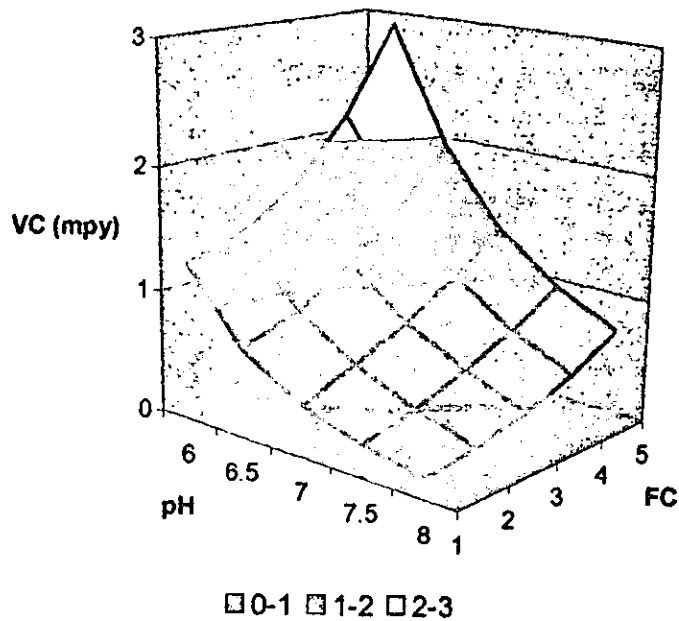


Figura 6.2. Impacto del Factor de Concentración y del pH del Agua de Enfriamiento sobre la Velocidad de Corrosión del Admiralty. La zona azul indica una VC entre 0 y 1 mpy, la zona marbón indica una VC entre 1 y 2 mpy y la zona amarilla una VC entre 2 y 3 mpy.

6.2.2 Velocidad de Corrosión en Presencia de Inhibidor

Los resultados obtenidos del primer experimento en donde se adicionaron 6.3 ppm de inhibidor son presentados en forma gráfica en la Figura 6.3, en donde la velocidad de corrosión (milipulgadas por año -mpy-) se encuentra representada en función de la concentración de especies (FC) y asimismo en función del pH del agua de enfriamiento. De la Figura 6.3 puede observarse que el potencial corrosivo del agua de enfriamiento sobre el Admiralty es inhibido a cualquier valor de pH en presencia de 6.3 ppm de inhibidor. En la peor de las situaciones operacionales, es decir, a pH moderadamente ácido (6) y con altas concentraciones de cloruros y sulfatos, (FC 5), la velocidad de corrosión pasa de 2.69 mpy, sin inhibidor (ver Figura 6.2) a 0.56 mpy (ver Figura 6.3) en presencia de 6.3 ppm de inhibidor. Es decir, el inhibidor Bulab decrece en cinco veces la velocidad de corrosión del Admiralty. Sin embargo, para ese mismo FC 5, aproximadamente esa misma velocidad de corrosión (0.66 mpy) (Figura 6.2) se obtiene cuando el pH aumenta de 6 a 8, por lo cual se concluye que para disminuir el impacto corrosivo del agua de enfriamiento sobre el Admiralty, aún con altas concentraciones de sulfatos y cloruros se pueden seguir dos caminos: aumentar el pH o bien adicionar inhibidor.

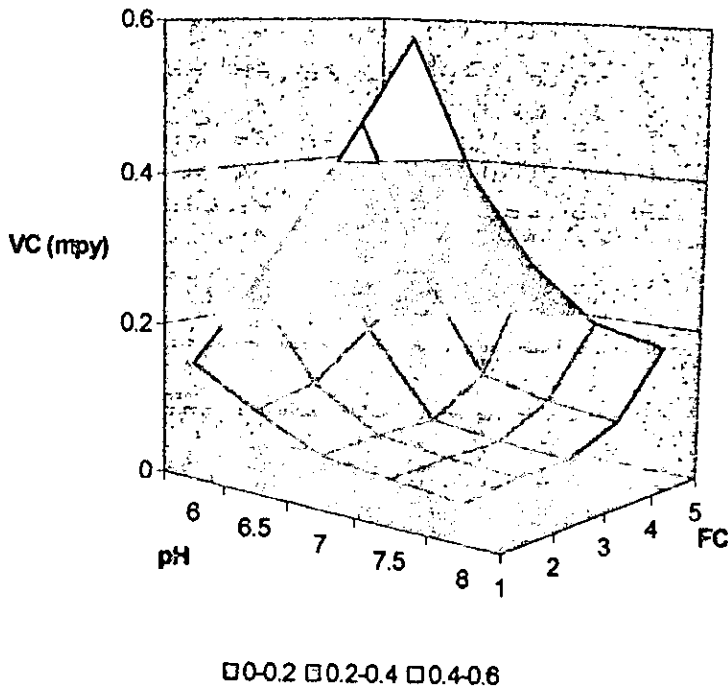


Figura 6.3. Eficiencia de 6.3 ppm de Inhibidor Bulab 9387 sobre la Velocidad de Corrosión del Admiralty en Función del pH y del FC. La zona azul indica una VC entre 0 y 0.2 mpy, la zona marrón indica una VC entre 0.2 y 0.4 mpy y la zona amarilla una VC entre 0.4 y 0.6 mpy.

El desempeño del inhibidor puede ser evaluado por medio de su eficiencia para reducir la velocidad de corrosión [Boffardi, 1984]. Generalmente, esto es expresado como la pérdida de peso por unidad de área (mdd) o bien como la penetración por tiempo de exposición (mpy). La eficiencia, E , del inhibidor puede calcularse a partir de la siguiente ecuación:

$$E = \frac{(E_0 - E_1)}{E_0} \times 100$$

Donde E_0 y E_1 son las velocidades de corrosión de un sistema en ausencia de inhibidor y un sistema en presencia de inhibidor respectivamente.

La Tabla 6.6 muestra los resultados obtenidos aplicando la ecuación anterior para conocer cual es la eficiencia de 6.3 ppm del inhibidor Bulab a diferentes valores de pH.

Tabla 6.6. Eficiencia de 6.3 ppm del Inhibidor Bulab en Función del FC y del pH

	FACTOR DE CONCENTRACIÓN				
	1	2	3	4	5
pH 6					
E_0 (mpy)	1.27	1.39	1.51	2.34	2.69
E_1 (mpy)	0.18	0.21	0.36	0.47	0.56
E (%)	86	85	76	80	80
pH 7					
E_0 (mpy)	0.43	0.61	0.82	1.04	1.47
E_1 (mpy)	0.07	0.08	0.08	0.12	0.26
E (%)	84	87	90	88	82
pH 8					
E_0 (mpy)	0.15	0.25	0.30	0.44	0.66
E_1 (mpy)	0.05	0.06	0.07	0.09	0.17
E (%)	67	76	77	80	74

Como se observa en la Tabla 6.6 la eficiencia del inhibidor aumenta de pH 6 a pH 7, en la mayoría de los casos, no así para pH 8, en donde es evidente que la eficiencia del inhibidor se ve disminuida incluso es menor que para cuando se tienen condiciones de pH moderadamente ácido (6). Para un mismo valor de pH, en general, la eficiencia del inhibidor alcanza su máximo en el FC 3. pero a medida que aumenta la concentración de iones en el agua de enfriamiento la eficiencia del inhibidor disminuye.

Los resultados obtenidos del segundo experimento en donde se adicionaron 12 ppm de inhibidor son presentados en forma gráfica en la Figura 6.4, donde puede observarse que el potencial corrosivo del agua de enfriamiento sobre el Admiralty es inhibido dramáticamente, a cualquier valor de pH, en presencia de 12 ppm de inhibidor. En la peor de las situaciones operacionales, es decir a un valor de pH de 6 y un FC de 5, la velocidad de corrosión pasa de 2.69 mpy (ver Figura 6.2) en ausencia de inhibidor, a 0.16 mpy (ver Figura 6.4) en presencia de 12 ppm de inhibidor. Es decir, el inhibidor Bulab decrece en 17 veces la velocidad de corrosión del Admiralty. Es interesante resaltar que el potencial incrustante del agua de enfriamiento es casi nulo cuando se aumenta el pH y se adiciona inhibidor, por ejemplo, para un FC de 5 a pH 6 sin inhibidor se obtiene una velocidad de corrosión de 2.69 mpy (Figura 6.2), sin embargo, cuando se aumenta el pH a 7 y se adiciona además una dosis de inhibidor de 12 ppm la velocidad de corrosión se reduce apreciablemente hasta un valor de 0.07 mpy (Figura 6.4).

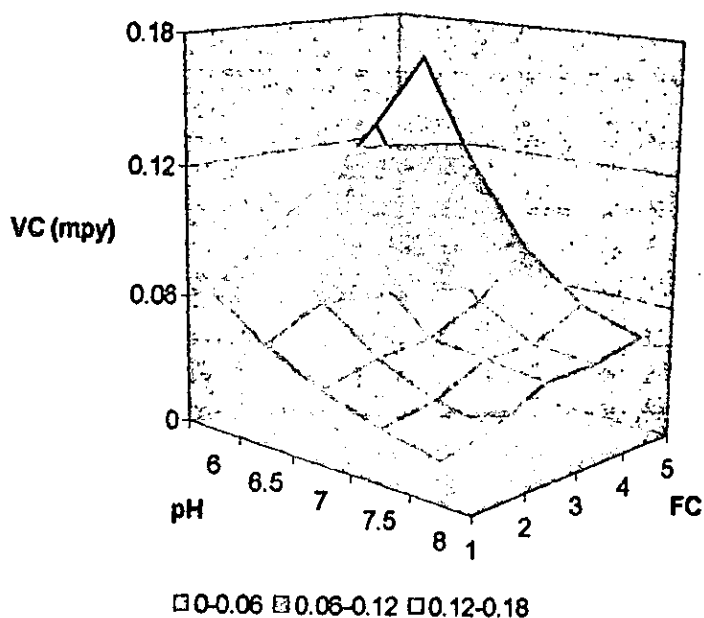


Figura 6.4. Eficiencia de 12 ppm de Inhibidor Bulab 9387 sobre la Velocidad de Corrosión del Admiralty en Función del pH y del FC. La zona azul indica una VC entre 0 y 0.05 mpy, la zona marrón indica una VC entre 0.05 y 0.10 mpy y la zona amarilla una VC entre 0.10 y 0.16 mpy.

La Tabla 6.7 muestra la eficiencia del inhibidor conforme aumenta su concentración a 12 ppm.

Tabla 6.7. Eficiencia de 12 ppm del Inhibidor Bulab en Función del FC y del pH

	FACTOR DE CONCENTRACIÓN				
	1	2	3	4	5
pH 6					
E_0 (mpy)	1.27	1.39	1.51	2.34	2.69
E_1 (mpy)	0.07	0.09	0.10	0.13	0.16
E (%)	94	94	93	94	94
pH 7					
E_0 (mpy)	0.43	0.61	0.82	1.04	1.47
E_1 (mpy)	0.04	0.04	0.04	0.05	0.07
E (%)	91	93	95	95	95
pH 8					
E_0 (mpy)	0.15	0.25	0.30	0.44	0.66
E_1 (mpy)	0.02	0.03	0.04	0.04	0.04
E (%)	87	88	87	91	94

Como puede observarse la eficiencia del inhibidor aumentó conforme aumentó la dosificación del mismo para todos los valores de pH. Cuando la concentración de las especies corrosivas es pequeña (FC 1), la eficiencia del inhibidor pasa de 86% para una dosis de 6.3 ppm (Tabla 6.6) a una eficiencia arriba del 90% (Tabla 6.7) cuando se duplica la dosis para un pH de 6. Algo similar sucede para cuando se tiene un pH de 7. A pH de 8 aunque la eficiencia del inhibidor aumenta conforme aumenta la dosificación de inhibidor, las eficiencias son pequeñas, en su mayoría menores de 90%. Para un mismo valor de pH, 6 por ejemplo, la eficiencia de 12 ppm del inhibidor se mantuvo constante no importando la concentración de los iones presentes en el agua de enfriamiento (FC). Para pH 7, la eficiencia alcanza su máximo en el FC 3 y para cuando aumenta la concentración de especies esta eficiencia se mantiene constante. En cambio para cuando se tiene un valor de pH de 8, la eficiencia aumenta conforme aumenta la concentración de especies en el sistema alcanzando valores de hasta 94%.

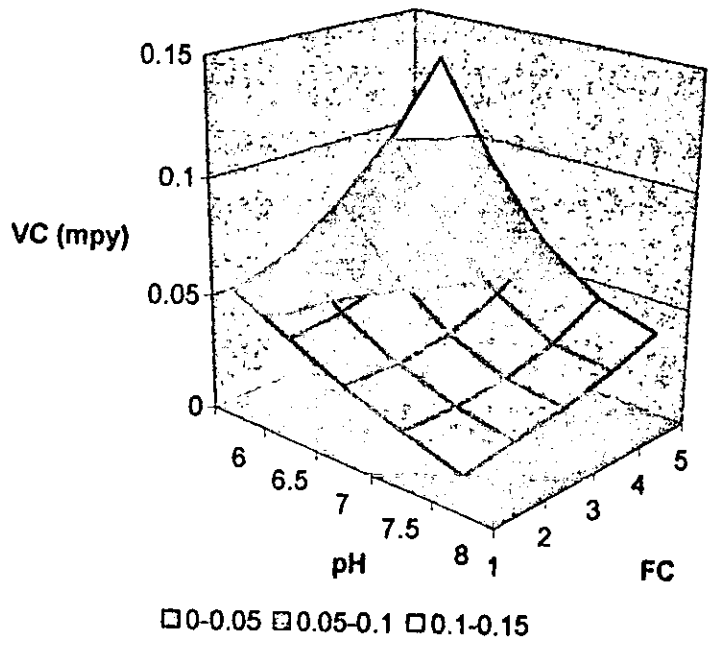


Figura 6.5. Eficiencia de 25 ppm de Inhibidor Bulab 9387 sobre la Velocidad de Corrosión del Admiralty en Función del pH y del FC. La zona azul indica una VC entre 0 y 0.04 mpy, la zona marrón indica una VC entre 0.04 y 0.08 mpy y la zona amarilla una VC entre 0.08 y 0.13 mpy.

Los resultados obtenidos del tercer experimento, en donde se duplicó la dosis de inhibidor de 12 ppm a 25 ppm, son presentados en forma gráfica en la Figura 6.5, donde puede observarse que el potencial corrosivo del agua de enfriamiento sobre el Admiralty no es inhibido mucho más en presencia de 25 ppm que en presencia de 12 ppm de inhibidor.

En la peor de las situaciones operacionales para un pH de 6 y un FC de 5, la velocidad de corrosión pasa de 0.16 mpy en presencia de 12 ppm de inhibidor (ver Figura 6.4) a 0.131 mpy, en presencia de 25 ppm de inhibidor (ver Figura 6.5). Es decir, el inhibidor Bulab decrece solamente 1.2 veces la velocidad de corrosión del Admiralty cuando la concentración del inhibidor se duplica. La Tabla 6.8 muestra la eficiencia del inhibidor conforme aumenta su concentración de 12 ppm a 25 ppm en el sistema.

Tabla 6.8. Eficiencia de 25 ppm del Inhibidor Bulab en Función del FC y del pH

	FACTOR DE CONCENTRACIÓN				
	1	2	3	4	5
pH 6					
E_0 (mpy)	1.27	1.39	1.51	2.34	2.69
E_1 (mpy)	0.05	0.07	0.08	0.10	0.13
E (%)	96	95	95	96	95
pH 7					
E_0 (mpy)	0.43	0.61	0.82	1.04	1.47
E_1 (mpy)	0.03	0.04	0.04	0.04	0.06
E (%)	93	93	95	96	96
pH 8					
E_0 (mpy)	0.15	0.25	0.30	0.44	0.66
E_1 (mpy)	0.01	0.02	0.02	0.03	0.04
E (%)	93	92	93	93	94

Aparentemente conforme aumenta la dosificación de inhibidor a 25 ppm la eficiencia aumenta, para todos los casos ésta es mayor de 90% y de manera general se mantiene constante para un mismo valor de pH no importando el aumento en la concentración de las especies presentes en el sistema.

6.3. Incrustación. Resultados y Discusión

En un primer enfoque experimental y con la finalidad de tener una línea base de partida, se adiciona continuamente Ca^{2+} y se mantiene la alcalinidad (la que contiene el agua de enfriamiento, ver Tabla 5.6) y pH constante (pH 7). En este experimento se observa el incremento en la concentración (en ppm) del ion calcio con respecto al tiempo. Este comportamiento esta representado por puntos experimentales (cuadrados) en la Figura 6.6. La línea continua representa la velocidad de adición de calcio (CaCl_2 1M, 1 ml/min) al reactor. La separación de los puntos experimentales (cuadrados) de la línea recta indica una disminución en la concentración (actividad) del ion calcio. Esta disminución, seguramente se debe a la precipitación (debido a la nucleación) del Ca^{2+} en presencia de CO_3^{2-} .

6.3.1. Cinética de Precipitación del Carbonato de Calcio

Cuando el experimento se repite bajo las mismas condiciones, pero adicionando simultáneamente CaCl_2 1M y NaHCO_3 1M, se puede observar que la nucleación llega hasta un valor crítico (aproximadamente 2145 ppm de Ca^{2+}), después del cual los núcleos de CaCO_3 son tan pesados que precipitan por gravedad y la solución se vuelve turbia (ver los puntos experimentales (rombos) en la Figura 6.6).

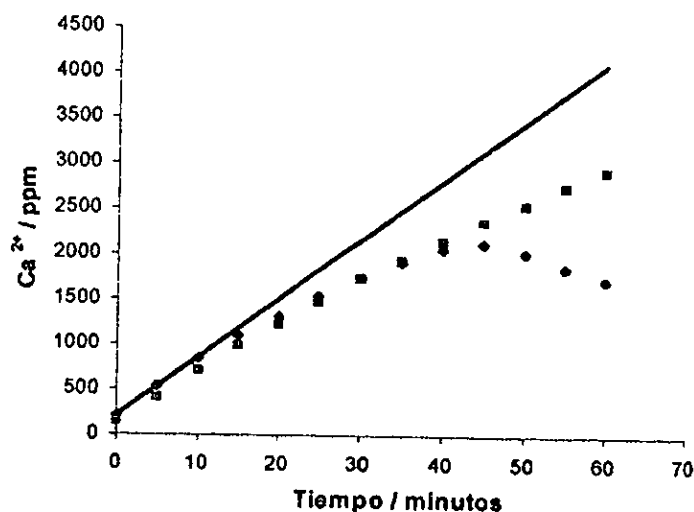


Figura 6.6. Adición de Calcio con Alcalinidad Constante (cuadros de color rosa) y Alcalinidad Variable (rombos de color azul marino)

De la Figura 6.6 se puede observar también que la velocidad de nucleación (VP_N), depende principalmente de las concentraciones de los iones Ca^{2+} y CO_3^{2-} , pero también de las concentraciones del resto de las especies químicas disueltas (neutras y cargadas). Este efecto global está tomado en cuenta a través de los coeficientes de actividad (γ_i), que finalmente se reflejan en la solubilidad relativa del carbonato de calcio (SR_{CaCO_3}), por medio de las ecuaciones 4.5 y 4.9.

Cuando se adicionan simultáneamente CaCl_2 y NaHCO_3 1M se pueden distinguir tres regiones (ver Figura 6.7). La primera región (marcada con el número 1) indica las condiciones operacionales bajo las cuales no hay precipitación de los dos posibles minerales que pueden precipitar: CaCO_3 y $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Cuando empieza el experimento (tiempo = 0 minutos), las solubilidades relativas del carbonato y el sulfato de calcio tienen un valor menor a la unidad: $SR_{\text{CaCO}_3} = 0.34$ y $SR_{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 0.76$. A medida que las concentraciones de calcio y la alcalinidad (CO_3^{2-}) aumentan, el valor numérico de las solubilidades relativas de los dos minerales aumentan también.

La precipitación del CaCO_3 , debida a la nucleación, es detectada (por medio del electrodo selectivo al ion calcio), aproximadamente a los 12.5 minutos, cuando la solubilidad relativa del carbonato de calcio rebasa el valor numérico de 6.7.

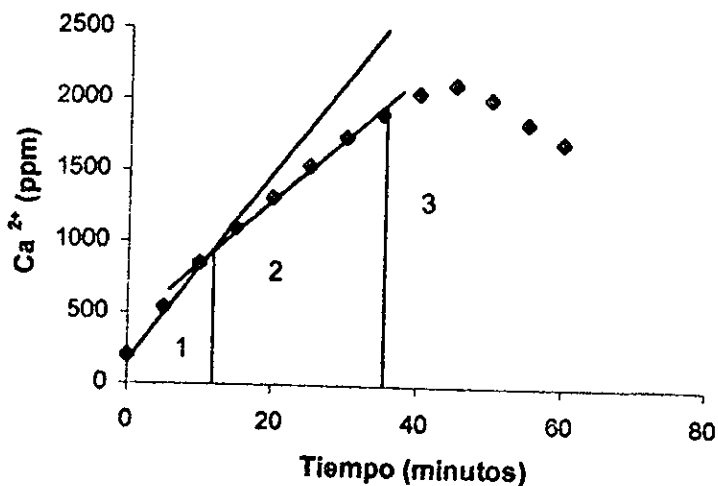


Figura 6.7. Regiones Típicas en el Proceso de Precipitación de Carbonato de Calcio.

Durante los primeros 12.5 minutos del experimento se desarrollan las condiciones termodinámicas suficientes ($SR_{CaCO_3} > 1$) para que el carbonato de calcio precipite, sin embargo, experimentalmente no se detecta porque la velocidad de precipitación no es instantánea. Es decir, si la solubilidad relativa (del carbonato y/o el sulfato de calcio) en el sistema de enfriamiento pasa al siguiente ámbito $1 < SR < 7$ y así se mantiene por algunos días, las posibilidades de que precipite el mineral durante ese tiempo es muy baja. A medida que las concentraciones de Ca^{2+} y CO_3^{2-} siguen aumentando, hay un cambio de pendiente en la señal del electrodo selectivo después de los 12.5 minutos del experimento.

A partir de este momento y hasta los 45 minutos del experimento (región 2) se observa la precipitación (debido a la nucleación) del $CaCO_3$, (ver Figura 6.7). Durante este lapso de tiempo la velocidad de precipitación (VP_N) aumenta conforme aumentan las concentraciones de los carbonatos y del ion calcio. El valor numérico de la solubilidad relativa del carbonato de calcio pasa de 10 a 29, mientras que la solubilidad relativa del sulfato de calcio dihidratado se incrementa muy lentamente pasando de 1.0 a 1.3. En la segunda región no solamente existen las condiciones termodinámicas ($SR > 1$) sino que además las condiciones cinéticas de la reacción de precipitación son favorables también. Es decir, si la solubilidad relativa (del carbonato y/o el sulfato de calcio) en el sistema de enfriamiento pasa al siguiente ámbito $7 < SR < 29$ y así se mantiene por algún tiempo (horas o días) las posibilidades de que precipite el mineral durante ese tiempo es muy alta

Finalmente, la tercera región (marcada con el número 3 en la Figura 6.7) indica las condiciones operacionales ($SR_{CaCO_3} > 29$) bajo las cuales la precipitación del carbonato de calcio es instantánea. Bajo estas condiciones, la solución (agua sintética de enfriamiento) es turbia y no hay flujo o éste es laminar, los precipitados se acumulan en las partes bajas del reactor debido a la gravedad. Bajo estas condiciones no es posible operar un sistema de enfriamiento.

6.3.2. Velocidad de Precipitación del $CaCO_3$ en Ausencia de Inhibidor

Si el calcio adicionado al reactor se mantuviera en solución, su concentración (calcio teórico, Ca_T) seguiría la línea recta mostrada en la Figura 6.6. Sin embargo, la concentración del calcio libre (Ca^{2+} , especie detectable por el electrodo selectivo) disminuye debido a que el calcio libre gradualmente forma núcleos solubles (de $CaCO_3$) con los bicarbonatos presentes. Durante el experimento se realizó un balance de materia cada cinco minutos para las especies químicas (mostradas en la

Tabla 6.9) que se diluyen (por ejemplo, K^+ , Mg^{2+} y SO_4^{2-}) o se concentran (Ca^{2+} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , Cl^- y Na^+) a lo largo del experimento.

Tabla 6.9 Variación de las concentraciones de las especies químicas debido a la adición simultánea de $CaCl_2$, 1M y $NaHCO_3$, 1M a un agua sintética de enfriamiento (FC 3). Temperatura 25° y pH = 7. Ca_T = calcio teórico, Ca^{2+} = calcio observado, Alc_T = alcalinidad total.

TIEMPO (MIN)	Ca_T (PPM)	Ca^{2+} (PPM)	Cl^- (M)	Na^+ (M)	K^+ (M)	Mg^{2+} (M)	SO_4^{2-} (M)	Alc_T (M)
0	203	230	0.024	0.048	0.004	0.003	0.016	0.007
5	540	567	0.037	0.054	0.0039	0.003	0.0159	0.014
10	850	877	0.050	0.061	0.0039	0.003	0.0158	0.020
15	1178	1127	0.060	0.067	0.0039	0.0029	0.0157	0.026
20	1501	1342	0.075	0.073	0.0039	0.0029	0.0156	0.033
25	1825	1567	0.088	0.079	0.0039	0.0029	0.0155	0.039
30	2148	1769	0.100	0.085	0.0038	0.0029	0.0154	0.045
35	2472	1937	0.112	0.090	0.0038	0.0029	0.0153	0.051
40	2795	2083	0.124	0.096	0.0038	0.0028	0.0152	0.057
45	3119	2145	0.136	0.100	0.0038	0.0028	0.0151	0.063

Para las especies que se diluyen durante el experimento, sus concentraciones se calcularon teóricamente utilizando la siguiente ecuación:

$$C_F = \frac{C_I V_I}{V_F} \quad (6.1)$$

donde C_F es la concentración final; C_I , es la concentración inicial; V_I , es el volumen inicial y V_F , es el volumen final.

Para las especies que se concentran (debido a la adición de químicos al reactor), se empleó la misma ecuación 6.1 adicionándose la concentración inicial de la especie en cuestión que se diluye conforme varía el volumen (Vol) total del reactor. Las concentraciones de los carbonatos (CO_3^{2-}) y bicarbonatos (HCO_3^-) se calcularon tomando en cuenta la temperatura (ecuaciones 2.12 y 2.13), la fuerza iónica (ecuaciones 2.14 y 2.15) y el pH de la solución, la concentración de alcalinidad total y la alcalinidad ($NaHCO_3$) que se iba adicionando. Los carbonatos y bicarbonatos están relacionados con el pH y la alcalinidad total por medio de las ecuaciones 4.6, 4.7 y 4.8 [Stumm & Morgan, 1970]. En la Tabla 6.10 se muestra como varían durante el experimento los valores numéricos de los principales parámetros: las dos constantes (pQ_1 y pQ_2) de disociación del ácido carbónico, las concentraciones y los coeficientes de actividad de las principales especies, la actividad del agua y las solubilidades relativas de los carbonatos y sulfatos de calcio.

Tabla 6.10. Variación de los valores numéricos de los principales parámetros debido a la adición simultánea de CaCl_2 , 1M y NaHCO_3 , 1M a un agua sintética de enfriamiento (FC 3). Temperatura 25° y pH = 7. Ca^{2+} = calcio observado, pQ_1 y pQ_2 son las constantes de disociación del ácido carbónico.

T (MIN)	Ca^{2+} (PPM)	$\gamma_{\text{Ca}^{2+}}$	PQ_1	PQ_2	CO_3^{2-} (M)	$\gamma_{\text{CO}_3^{2-}}$	$\gamma_{\text{SO}_4^{2-}}$	$a_{\text{H}_2\text{O}}$	SR CaCO_3	SR $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
0	230	0.297	6.296	10.236	3.4E-6	0.32	0.32	0.998	0.34	0.76
5	567	0.289	6.286	9.882	1.5E-5	0.256	0.270	0.998	3.3	0.72
10	877	0.279	6.278	9.852	2.4E-5	0.222	0.240	0.997	6.7	0.90
15	1127	0.272	6.272	9.829	3.2E-5	0.200	0.219	0.997	10	1.0
20	1342	0.266	6.267	9.809	4.3E-5	0.182	0.202	0.996	15	1.1
25	1567	0.261	6.263	9.791	5.3E-5	0.169	0.189	0.996	19	1.2
30	1769	0.256	6.260	9.776	6.4E-5	0.158	0.179	0.995	24	1.3
35	1937	0.252	6.256	9.762	7.5E-5	0.149	0.170	0.995	29	1.3
40	2083	0.251	6.253	9.752	8.5E-5	0.142	0.163	0.995	33	1.3
45	2145	0.295	6.259	9.776	8.9E-5	0.127	0.152	0.996	37.7	1.5

La velocidad de precipitación (para una base volumétrica dada) debido a la nucleación es una función de la $\text{SR}_{\text{CaCO}_3}$, o del tiempo y obedece a una ecuación exponencial (ver la Figura 6.8).

Para una base volumétrica de 1000 ml y a una temperatura ambiente (25°C) constante ($K = 1$) los datos experimentales se ajustaron a una ecuación del tipo:

$$\frac{VP_N}{V} = (\text{SR}_{\text{CaCO}_3} - 1)^n \quad (6.2)$$

La constante n se puede determinar experimentalmente de la siguiente ecuación logarítmica:

$$\ln\left(\frac{VP_N}{V}\right) = n \ln(\text{SR}_{\text{CaCO}_3} - 1) \quad (6.3)$$

La ecuación empírica encontrada es del tipo:

$$\ln\left(\frac{VP_N}{V}\right) = 0.67 + 1.71 \ln(\text{SR}_{\text{CaCO}_3} - 1) \quad (6.4)$$

Por medio de la ecuación anterior se puede predecir la nucleación de carbonato de calcio en ppm si se conoce la composición química del agua de enfriamiento.

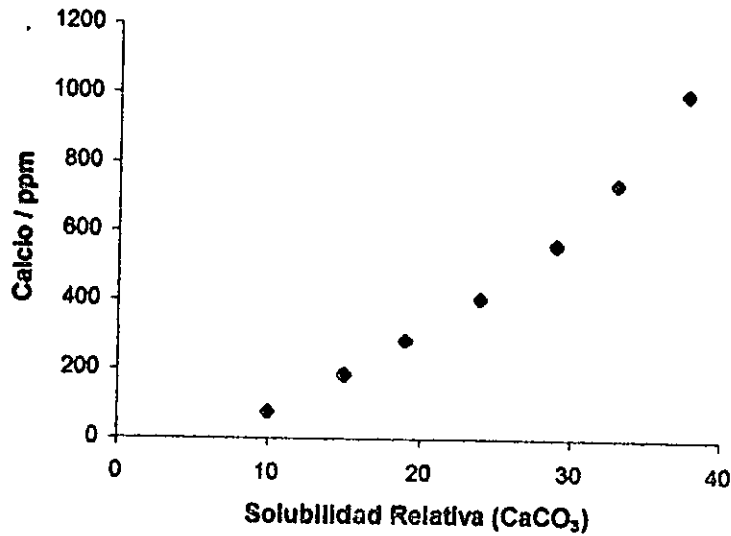


Figura 6.8. *Velocidad de Precipitación del Calcio debido a la Nucleación.*

6.3.3. Velocidad de Precipitación de Carbonato de Calcio en Presencia de Inhibidor

En este enfoque se evalúa la eficiencia de la concentración del inhibidor para inhibir o retardar la precipitación del carbonato de calcio en las tres diferentes regiones descritas anteriormente. Se adicionan simultáneamente CaCl_2 y NaHCO_3 1M a una velocidad de 1 ml/min a un reactor (ver Figura 5.7) que contiene agua de enfriamiento (ver Tabla 5.1) y 6.3 ppm de inhibidor Bulab 8096 (a base de un Terpolímero del ácido acrílico y dimetil-amida), manteniendo el pH fijo ($\text{pH} = 7$) y a la temperatura de 25°C . Los puntos experimentales (cuadrados) representan este experimento (curva de en medio, Figura 6.9). El experimento anterior se repitió en presencia de 12.5 y 25 ppm del mismo inhibidor. Los datos experimentales (triángulos) correspondientes a 12.5 ppm de inhibidor se muestran en la curva superior de la Figura 6.9. El último experimento (correspondiente a 25 ppm de inhibidor) no se muestra en la Figura 6.9 porque esta concentración no tiene un efecto interesante en la inhibición de la velocidad de precipitación del carbonato de calcio. La curva inferior (representada por rombos) es el experimento base: sin inhibidor.

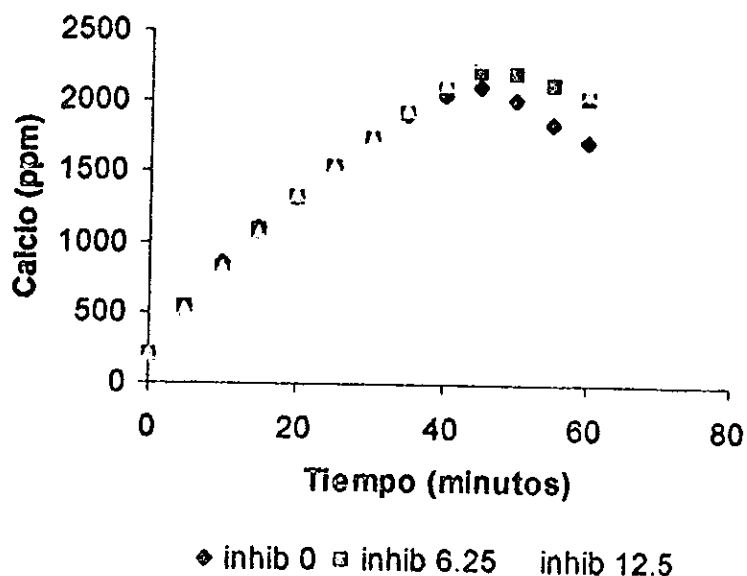


Figura 6.9. Adición Continua de Calcio y Alcalinidad en Presencia y Ausencia de Inhibidor

De la Figura 6.9 puede verse que el inicio de la precipitación del CaCO_3 , debida a la nucleación no se modifica por la presencia del inhibidor y es detectada (por medio del electrodo selectivo al ion calcio) aproximadamente a los 12.5 minutos en todos los experimentos. A partir de este momento y hasta los 35 minutos en todos los experimentos la velocidad de nucleación es prácticamente la misma. Más allá de los 35 minutos la velocidad de nucleación puede extenderse un poco dependiendo de la concentración del inhibidor. Es decir en presencia de 6.3 ppm de inhibidor se pueden alcanzar valores de $SR_{\text{CaCO}_3} = 39$ a los 55 minutos (contra una $SR_{\text{CaCO}_3} = 37.7$, sin inhibidor a los 45 minutos) para que empiece la precipitación del CaCO_3 por gravedad. Cuando la concentración del inhibidor se incrementa a 12.5 ppm, el valor máximo de la solubilidad relativa del carbonato de calcio que se puede alcanzar es de 44. De acuerdo a los experimentos, la concentración del inhibidor Bulab 8096 (a base de un Terpolímero del ácido acrílico y dimetil-amida) retarda en un 3.4% (para una concentración de 6.3 ppm) y en un 11.7 % (para una concentración de 12.5 ppm) la precipitación del CaCO_3 , con respecto al experimento base.

6.3.4. Velocidad de Precipitación de Carbonato de Calcio en Presencia de Sílice y Ausencia de Inhibidor

En este primer enfoque se estudia el efecto de diferentes concentraciones de sílice (68.5, 80, 120 y 142 ppm SiO_2) sobre la precipitación del carbonato de calcio. El principal efecto de la sílice sobre la precipitación del CaCO_3 es muy similar al efecto del inhibidor Bulab 8096 descrito en la sección anterior (retarda la velocidad de nucleación del CaCO_3 , ver Figura 6.9). En la Figura 6.10 se observa que el inicio de la precipitación del CaCO_3 , debida a la nucleación no se modifica por la presencia de sílice y empieza aproximadamente a los 12.5 minutos en todos los experimentos. Más allá de los 40 minutos, la velocidad de nucleación puede extenderse un poco, dependiendo de la concentración inicial de la sílice. En efecto, la velocidad de nucleación del CaCO_3 , bajo estas nuevas circunstancias todavía puede predecirse por medio de la ecuación 6.4.

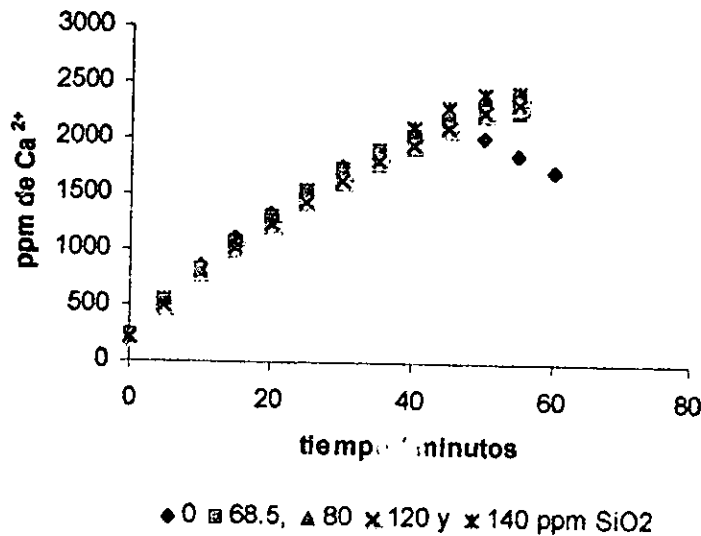


Figura 6.10. Precipitación de Carbonato de Calcio en Presencia de Sílice y Ausencia de Inhibidor

Durante los experimentos anteriores se determinó la concentración de sílice a intervalos regulares y se encontró que su concentración decrece con el tiempo. La velocidad de precipitación de la sílice durante los experimentos es proporcional a su concentración inicial (Figura 6.11).

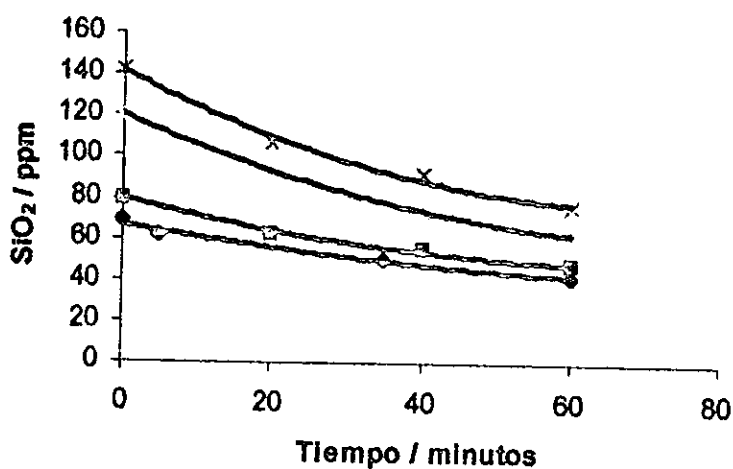


Figura 6.11. Precipitación de Sílice en Soluciones Saturadas de Carbonato de Calcio.

La solubilidad de la sílice bajo condiciones no ideales ha sido estudiada [Osborn & Naulty, 1985; Mujeriego, 1976; Iler, 1979] pero no se ha establecido un mecanismo claro que describa la precipitación de la sílice. En la literatura técnica algunas inconsistencias han sido incluso encontradas con respecto a la solubilidad de la sílice [Osborn & Naulty, 1985; Mujeriego, 1976; O'connor, 1961]. Debido a una ausencia de mecanismos y ecuaciones que describan la solubilidad de la sílice, en la industria se ha aceptado una regla empírica que limita a 150 ppm de SiO₂ [Gill, 1998] para evitar precipitación y formación de depósitos. Sin embargo la experiencia ha mostrado que la sílice precipita por arriba (sobre saturación) y por abajo (sub saturación) del límite empírico 150 ppm SiO₂.

En soluciones subsaturadas de sílice (< 150 ppm SiO₂) existe la idea de que el principal mecanismo para la formación de precipitados de sílice es la adsorción o la coprecipitación del monómero de la sílice con hidróxidos metálicos [Kronmiller, 1992; Osborn & Naulty, 1985]. Los hidróxidos más mencionados son los de fierro y aluminio. Este mecanismo no es conocido e incluso se reconoce que bajo condiciones de laboratorio, diferentes relaciones sílice/metal precipitan aún partiendo con soluciones idénticas [Iler, 1979]. En soluciones sobresaturadas de sílice (>150 ppm SiO₂), se cree que además del mecanismo que opera en condiciones subsaturadas, paralelamente o secuencialmente, también se produce una coagulación y cementación de sílice coloidal. La adsorción o incorporación de

silice coloidal o silice monomérica en un núcleo o cristal perteneciente a otro precipitado acelera la formación de incrustaciones de silice. Este último fenómeno se inicia cuando algunos cationes (principalmente Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} y Al^{3+}) neutralizan la superficie (cargada negativamente) del coloide o de las especies monoméricas de silice. La química de la silice es compleja, en aguas naturales, a bajas concentraciones y a valores de pH menores de 9, la silice se presenta como un triácido débil ($pK_1^0 = 9.9$, $pK_2^0 = 11.7$, $pK_3^0 = 12.57$) no disociado [Drever, 1988; Stumm & Morgan, 1970]. Este ácido está en equilibrio con la silice amorfa. De esta forma la solubilidad de la silice (en aguas muy diluidas, fuerzas iónicas muy bajas), puede expresarse como:

$$[\text{SiO}_2]_T = [\text{H}_4\text{SiO}_4] + [\text{H}_3\text{SiO}_4^-] + [\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] + [\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_6^{2-}] \quad (6.5)$$

Donde $[\text{SiO}_2]_T$ es la silice disuelta detectada por método del molibdato (ver Capítulo V) y el resto de las especies están en equilibrio con la silice amorfa o con los iones H^+ . Estas especies químicas pueden presentarse como funciones de las constantes de equilibrio, el pH y la silice amorfa [Drever, 1988]. Sustituyendo adecuadamente estas funciones en la ecuación 6.5, obtenemos la siguiente ecuación.

$$[\text{SiO}_2]_T = K_{\text{SiO}_2}^0 \left(1 + \frac{K_1^0}{[\text{H}^+]} + \frac{K_2^0 K_1^0}{[\text{H}^+]^2} + \frac{(K_{\text{SiO}_2}^0)^3 K_3^0}{[\text{H}^+]^3} \right) \quad (6.6)$$

La expresión anterior describe la solubilidad de la silice en soluciones casi ideales y a $\text{pH} < 9$. A medida que aumenta el pH de la solución y la concentración de la silice, se forman gradualmente especies multiméricas de silice, es decir, especies estables que contienen más de un átomo de silice, por ejemplo $\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_6^{2-}$. El límite en el que se encuentran en equilibrio las especies monoméricas y multiméricas no está bien definido pero empieza un poco por arriba de pH 9 y a concentraciones de silice de al menos 0.0016 M. Si la concentración de silice aumenta más, se entra gradualmente a otra zona (tampoco bien definida), donde la silice se polimeriza y forma coloides. Si la concentración de silice sigue aumentando y existen otros cationes disueltos (principalmente Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} y Al^{3+}) en solución, los coloides formaran redes tridimensionales de diferentes tamaños. En el siguiente esquema [Iler, 1979] se presenta lo que podría ser el comportamiento químico de la silice en aguas naturales:

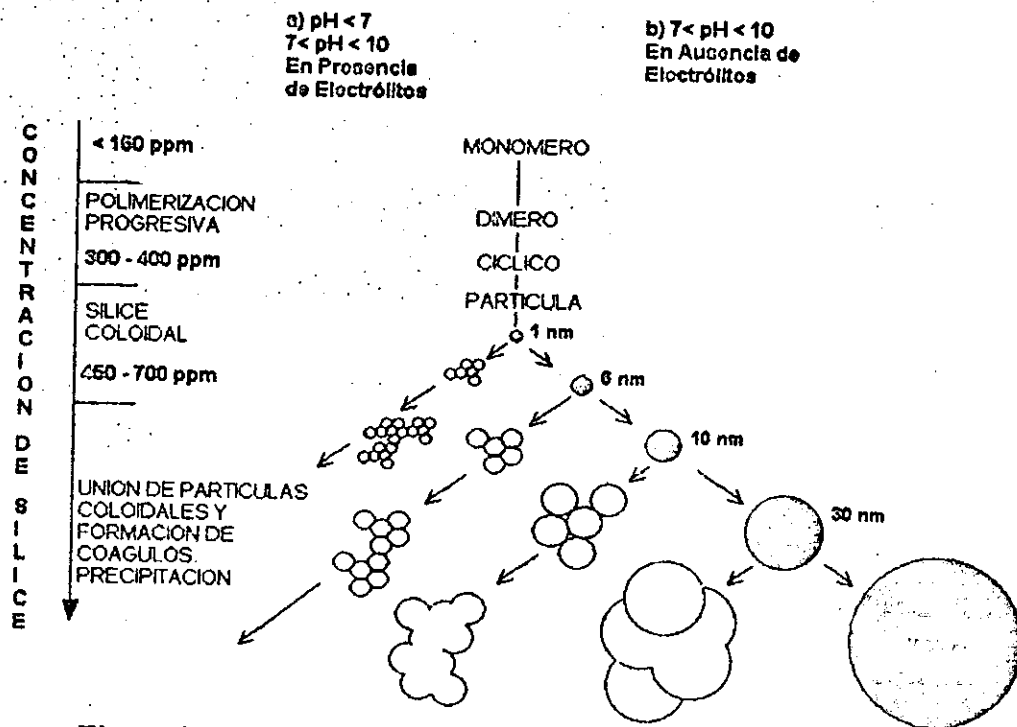
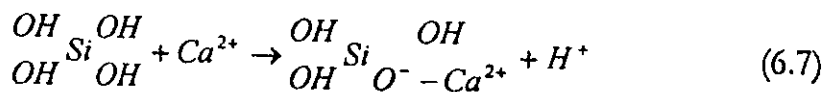


Figura 6.12. Comportamiento Químico de la Sílice en Aguas Naturales.

No se conoce la velocidad de formación de las diferentes presentaciones de sílice ni tampoco los equilibrios que entran en juego. Lo único que se sabe es que el esquema anterior se complica enormemente conforme varían los siguientes parámetros: temperatura, pH y la concentración de otros cationes (principalmente Ca^{2+} , Mg^{2+} y Al^{3+}).

De acuerdo a lo antes expuesto, la coprecipitación de la sílice con el carbonato de calcio probablemente sigue un mecanismo de coagulación [Osborn & Naulty, 1985] que cualitativamente podría representarse como:



Esta ecuación podría competir con la ecuación 4.1, explicando de alguna forma el retraso en la precipitación (ver Figura 6.10) del carbonato de calcio cuando la sílice está presente. De esta forma, en la experimentación que se llevo a cabo en este trabajo, la regla empírica sobre la solubilidad de la sílice no se cumplió porque

la sílice siempre precipitó en sistemas químicos que contenían una concentración menor a 150 ppm SiO_2 .

6.3.5. Velocidad de Precipitación de Carbonato de Calcio en Presencia de Sílice e Inhibidor

En este enfoque experimental se evalúan tres diferentes concentraciones del inhibidor (6.3, 12.5 y 25 ppm) para retardar la precipitación del carbonato de calcio en presencia de 142 ppm de SiO_2 a pH 7 y 25°C . En la Figura 6.13 puede observarse que el impacto del inhibidor sobre el retraso en la precipitación del carbonato de calcio en presencia de sílice es prácticamente nulo. Los puntos experimentales (rombos) representan el experimento control, es decir la precipitación del CaCO_3 en ausencia de sílice y de inhibidor (la curva más baja en la Figura 6.13).

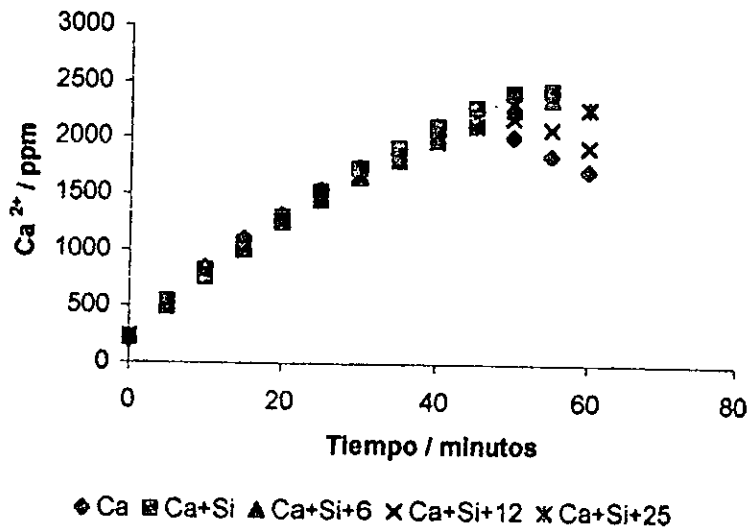


Figura 6.13. Eficiencia del Inhibidor sobre la Precipitación de CaCO_3 en Presencia de Sílice. Ca representa el comportamiento en donde existe solamente adición de calcio; Ca+Si, es la curva que describe el comportamiento de la precipitación de calcio en presencia de sílice y ausencia de inhibidor; Ca+Si+6, Ca+Si+12, Ca+Si+25, representan las curvas que describen el comportamiento de la precipitación del carbonato de calcio en presencia de sílice y en presencia de 6.3, 12.5 y 25 ppm de inhibidor.

Cuando el experimento se repite en presencia de 142 ppm de SiO_2 , pero sin inhibidor (puntos experimentales representados por cuadrados, ver la curva superior de la Figura 6.13) la nucleación del CaCO_3 se retarda, como se había discutido anteriormente. Ahora, en presencia de sílice e inhibidor: 6.3 ppm (puntos experimentales representados por triángulos), 12.5 ppm (cruces) y 25 ppm (estrellas), la nucleación del CaCO_3 se retarda muy poco con respecto al experimento control (la precipitación se alcanza cinco minutos después). Es decir, la sola presencia de sílice retarda la nucleación del CaCO_3 de una forma similar al inhibidor. Durante los experimentos anteriores se encontró que la concentración del inhibidor retarda la precipitación de la sílice. En el mejor de los casos, cuando se emplean 12.5 ppm de inhibidor (puntos experimentales representados por triángulos), la sílice es retenida por más tiempo en la solución, con respecto al experimento control (puntos experimentales representados por rombos) (ver Figura 6.14).

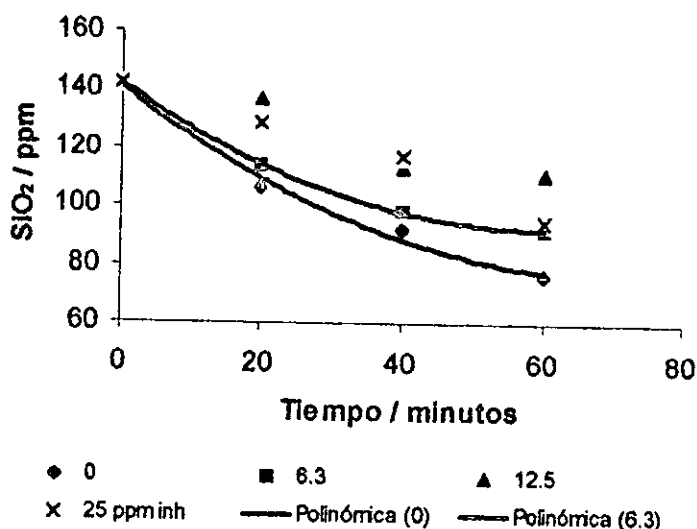


Figura 6.14. Coprecipitación de la Sílice en Presencia de Inhibidor

En la Figura 6.14 puede observarse también que el desempeño de una concentración de 25 ppm de inhibidor no es mejor que la de 12.5 ppm. En el peor momento del experimento (a los 40 minutos) la concentración de 12.5 ppm de inhibidor logra mantener el 80% de la sílice en solución (el resto forma núcleos o coágulos con el CaCO_3), contra un 65% y un 82% para 6.3 y 25 ppm de inhibidor respectivamente, ver Tabla 6.11.

Tabla 6.11. Eficiencia del inhibidor Bulab 8096 para retardar la precipitación de sílice en agua de enfriamiento sintética (FC 3) en la que el Ca^{2+} y la alcalinidad van aumentando en función del tiempo. pH = 7, Temperatura ambiente (25°C), Concentración original de sílice = 142 ppm (como SiO_2).

TIEMPO (MINUTOS)	CONCENTRACIÓN DEL INHIBIDOR BULAB 8056 EN PPM			
	0	6.3	12.5	25
	% de Sílice Original en Solución			
0	100	100	100	100
20	75	80	96	91
40	65	69	80	82
60	54	65	78	67

Según la literatura [Betz, 1980; Hort, 1994], las solubilidades de la mayoría de las sales que forman incrustación en los sistemas de enfriamiento disminuyen con el incremento de la temperatura. Obviamente, el agua que circula a través de un sistema de enfriamiento incrementa su temperatura y, frecuentemente, este incremento es suficiente para provocar la precipitación del material incrustante sobre la superficie del condensador.

Para verificar este hecho, se evaluaron tres diferentes concentraciones del inhibidor (6.3, 12.5 y 25 ppm) para retardar la precipitación del carbonato de calcio en presencia de 142 ppm de SiO_2 a pH 7 y dos diferentes temperaturas: 15 y 35°C . Cuando la temperatura disminuye (15°C), la precipitación del carbonato de calcio se alcanza hasta aproximadamente los 70 minutos (para un experimento donde no hay adición de inhibidor), manteniendo en solución una mayor cantidad de calcio (3327 ppm a diferencia de 2432 ppm a 25°C). Cuando la temperatura aumenta (35°C), la precipitación del carbonato de calcio en presencia de sílice se alcanza rápidamente (35 minutos), manteniendo en solución una menor concentración de calcio (2270 ppm) que a 25°C . Cuando se adiciona inhibidor (6.3, 12.5 y 25 ppm), en ambas situaciones (15 y 35°C), la concentración de calcio que se mantiene en solución, no es significativamente mayor que cuando se tiene ausencia del mismo para una misma temperatura. Es por eso que los resultados de este experimento no se muestran, ya que no aportan nada relevante a lo que viene reportado en la bibliografía.

6.3.6. Velocidad de Precipitación de Sílice en Presencia de Calcio

En este enfoque experimental, se verifica lo que sucede con la precipitación de sílice cuando no existe un mineral que pueda proveer una matriz cristalina para su coprecipitación. El experimento se realizó en presencia de calcio y alcalinidad constantes, manteniendo el pH fijo (7) y a la temperatura de 25°C.

En el experimento se pudo observar que la sílice adicionada (analizada continuamente) coincide con la teórica (calculada por medio de la adición controlada de SiO₂ al reactor). Es decir, se pueden alcanzar concentraciones de sílice superiores a las 700 ppm (por arriba del límite empírico de las 150 ppm) sin que exista una precipitación notable de sílice, (ver Figura 6.15). Estos experimentos sugieren que la sílice por sí sola no presenta problemas de incrustación. Hay que hacer notar que en este experimento, las solubilidades relativas del carbonato y el sulfato de calcio son menores a la unidad. No hay riesgo que precipite ningún mineral. Esto también se confirmó analizando continuamente el calcio (por medio del electrodo selectivo) y durante el experimento su concentración permaneció constante.

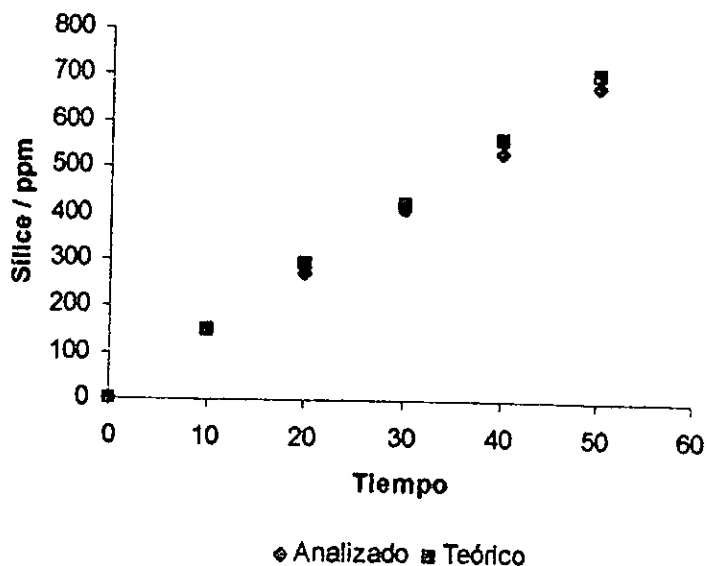


Figura 6.15. Solubilidad de Sílice en Presencia de 276 ppm de Ca²⁺ y 488 ppm de Alcalinidad

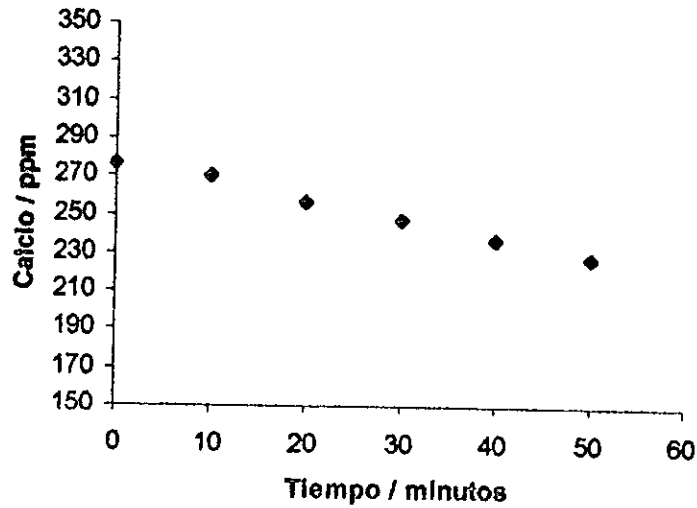


Figura 6.16. Concentración de Calcio.

Al inicio del experimento, la concentración de calcio fue de 276 ppm y al final de 228 ppm (ver Figura 6.16). La diferencia en concentraciones se debe al efecto de la dilución. Un cálculo teórico, aplicando la ecuación 6.1, nos da una concentración final de 207 ppm de calcio. La diferencia de 21 ppm de calcio (error < al 10%), entre lo teórico y la concentración encontrada mediante el electrodo selectivo, se debe a errores de la experimentación. En efecto, durante el experimento, los coeficientes de actividad van cambiando y se ven reflejados en la lectura que da el electrodo selectivo, porque esta lectura debería de realizarse a fuerza iónica constante, lo cual no es posible, porque el diseño experimental no lo permitió.

En una solución acuosa en la que las concentraciones de ciertos cationes (Ca^{2+} , Mg^{2+} y Al^{3+}) son pequeñas o en la que no exista precipitación de algún otro mineral (por ejemplo: CaCO_3 y/o $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), las incrustaciones de sílice no serían problema, aún y cuando la sílice rebasara el límite máximo de 150 ppm de SiO_2 . Esta hipótesis ha sido confirmada experimentalmente también en un sistema de enfriamiento que llegó a ser prácticamente inoperable [Midkiff & Foyt, 1977], debido a las incrustaciones de sílice y carbonato de calcio encontradas en el condensador. El agua de repuesto para este sistema contenía solamente 40 ppm de dureza y 60 ppm de alcalinidad pero una alta concentración de sílice (80 ppm). Para mejorar la operación del sistema de enfriamiento se implementó un programa de

adición de químicos (básicamente una mezcla de ácido etilen diaminotetraácetico y ácido nitrilotriácetico). Es bien conocido que estos compuestos forman complejos muy estables [Ramette, 1983] con la mayoría de los iones metálicos, incluyendo el calcio y el magnesio, pero no reaccionan con la sílice disuelta. Implementado ya el programa, los problemas de incrustación en el sistema de enfriamiento disminuyeron sustancialmente aunque la concentración de sílice en el agua de enfriamiento excedió el límite empírico de 150 ppm.

El experimento anterior se repitió para dos diferentes temperaturas (15 y 35°C). Ambos resultados revelan que se sigue el mismo patrón (Figura 6.17), ya que la concentración de sílice aumentó el tiempo de duración de la prueba (> 700 ppm como SiO₂), es decir, no hubo manifestación alguna de precipitación de sílice, por otro lado el contenido de calcio se mantuvo casi constante, ya que los efectos de dilución hicieron que el contenido de calcio disminuyera, pero esta disminución se considera despreciable.

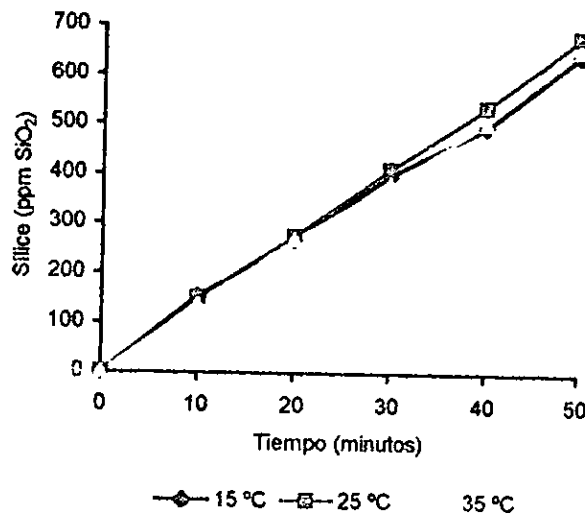


Figura 6.17. Concentración de Sílice en Función del Tiempo a Diferentes Temperaturas

VII. CONCLUSIONES y RECOMENDACIONES

Actualmente, las herramientas para predecir los principales problemas en los sistemas de enfriamiento abiertos (incrustación y corrosión) se basan en nomogramas (que calculan el índice de Langelier y Ryznar) y tablas para los minerales más comunes. Como regla general, los problemas de incrustación generalmente se presentan a valores de pH mayores de 7, mientras que los de corrosión a valores menores de 7. Por otra parte, el programa de tratamiento (dosificación de inhibidores, adición de ácido y purga) es constante, lo que lleva frecuentemente a sub y sobre dosificaciones. Estas acciones correctivas no son las más adecuadas para un sistema químico dinámico. La predicción del comportamiento de Sistemas de Enfriamiento en procesos industriales puede manejarse mediante programas de computadora. Este estudio muestra que es posible obtener un diagnóstico oportuno si se tiene acceso a un mínimo de parámetros (análisis químico, temperatura y eficiencia de los inhibidores de incrustación y corrosión) representativos de la química del agua en Sistemas de Enfriamiento.

7.1. Conclusiones Generales

Determinación de la solubilidad del CO₂. La predicción del pH en un sistema de enfriamiento abierto con recirculación es difícil debido a que depende de la concentración del bióxido de carbono de la atmósfera y su solubilidad en el agua de enfriamiento. El cálculo de la solubilidad del bióxido de carbono como una función de la temperatura y la composición química de la solución es una herramienta indispensable aplicable a sistemas de enfriamiento. El programa SOLCO2.pas, con un error del 17% aproximadamente permite el cálculo de la presión del CO₂ en sistemas acuosos con bastante exactitud (Tabla 6.1). Los resultados muestran que la predicción con este programa es consistente con los valores experimentales, lo cual indica que la teoría de Pitzer es satisfactoria para calcular los coeficientes de actividad de las especies neutras. El programa de cómputo desarrollado para determinar la solubilidad del bióxido de carbono puede ser aplicado en diversos procesos que involucran al agua de los sistemas de enfriamiento, por ejemplo:

- 1) En los procesos de tratamiento [Wine & Morrison, V578] para recarbonatar el agua que ha sido ablandada con óxido de calcio y/o con hidróxido de sodio específicamente para estabilizar el carbonato de calcio y prevenir que éste precipite sobre los equipos y los dañe,

- 2) Para abatir el pH de aguas residuales con el fin de llevarlas al pH establecido por las NORMAS que regulan el medio ambiente,
- 3) Para controlar la precipitación del carbonato de calcio,
- 4) Para acondicionar [Merrill & Sanks, 1978] el agua de alimentación (agua cruda) al sistema de enfriamiento cuando el agua cruda tiene baja alcalinidad y bajo contenido de calcio.

Evaluación de la Eficiencia de un Inhibidor Comercial de Corrosión. En este estudio se evaluó la capacidad del inhibidor comercial Bulab 9387 (a base de Toliltriazol) para inhibir el potencial corrosivo del agua de enfriamiento y su impacto sobre el material del condensador de la Central Termoeléctrica de Valle de México. Los resultados muestran, de manera general, que:

- 1) A medida que aumenta la concentración de las especies corrosivas, cloruros y sulfatos, (FC), en el agua de enfriamiento, la velocidad de corrosión (mpy) aumenta también para un mismo pH. Esto es, para concentraciones pequeñas de cloruros y sulfatos (FC 1), la velocidad de corrosión aumenta a más del doble cuando aumenta el FC cinco veces.
- 2) Cuando el pH del agua de enfriamiento aumenta, la velocidad de corrosión (mpy) disminuye, para un mismo factor de concentración. En general, la velocidad de corrosión se reduce a un poco más del doble cuando pasa de pH 6 a pH 7. En cambio, con un aumento del pH (de 6 a 8) es posible reducir la velocidad de corrosión (mpy) hasta cinco veces.
- 3) Cuando existe una adición de inhibidor, el potencial corrosivo del agua de enfriamiento sobre el Admiralty es inhibido a cualquier valor de pH. Una concentración de 6.3 ppm de inhibidor decrece cinco veces la velocidad de corrosión del Admiralty. Para cuando la concentración de inhibidor aumenta (12.5 ppm), la velocidad de corrosión disminuye en 17 veces. Sin embargo para cuando se adicionan 25 ppm de inhibidor, la velocidad de corrosión se reduce sólo en tres veces más que cuando se adicionan 12.5 ppm. Lo cual indica que la dosis que mejor inhibe la velocidad de corrosión (mpy) es la de 12.5 ppm.

Evaluación de la Eficiencia de un Inhibidor Comercial de Incrustación. En este estudio se evaluó la capacidad del inhibidor comercial Bulab 8096 (Terpolímero del ácido acrílico y dimetil-amida) para inhibir el potencial incrustante del agua de enfriamiento y su impacto sobre el material del condensador de la Central Termoeléctrica de Valle de México. Los resultados muestran, de manera general, que:

- 1) La velocidad de nucleación depende, principalmente, de las concentraciones de los iones Ca^{2+} y CO_3^{2-} , pero también de las concentraciones del resto de las especies químicas disueltas (neutras y cargadas).
- 2) La nucleación del carbonato de calcio es detectada, aproximadamente, a los 12.5 minutos de iniciada la adición simultánea de CaCl_2 y NaHCO_3 1M a un agua de enfriamiento sintética (Tabla 5.1). En este periodo (nucleación), el valor de la solubilidad relativa (SR) del carbonato de calcio es menor a la unidad (0.34), sin embargo, a medida que las concentraciones de calcio y la alcalinidad (CO_3^{2-}) aumentan, el valor numérico de la solubilidad relativa aumenta también.
- 3) La precipitación del carbonato de calcio se observa, aproximadamente, a los 45 minutos de iniciada la adición de CaCl_2 y NaHCO_3 1M.
- 4) El inicio de la precipitación del CaCO_3 , debida a la nucleación no se modifica por la presencia de diferentes dosis de inhibidor (6.3, 12.5 y 25 ppm) y es detectada (por medio del electrodo selectivo al ion calcio) aproximadamente a los 12.5 minutos en todos los experimentos.
- 5) El inicio de la precipitación del carbonato de calcio puede extenderse un poco dependiendo de la concentración del inhibidor. De acuerdo a los experimentos, la concentración del inhibidor Bulab 8096 (a base de un Terpolímero del ácido acrílico y dimetil-amida) retarda en un 3.4% (para una concentración de 6.3 ppm) y en un 11.7 % (para una concentración de 12.5 ppm) la precipitación del CaCO_3 , con respecto al experimento base (sin inhibidor).
- 6) El principal efecto de la sílice sobre la precipitación del CaCO_3 es muy similar al efecto del inhibidor Bulab 8096, es decir, retarda la velocidad de nucleación del CaCO_3 (ver Figura 6.9). La velocidad de nucleación puede extenderse un poco, dependiendo de la concentración inicial de la sílice.
- 7) El impacto de diferentes dosis de inhibidor (6.3, 12.5 y 25 ppm) sobre el retraso en la precipitación del carbonato de calcio en presencia de sílice es prácticamente nulo.
- 8) La adición de inhibidor al sistema retarda la precipitación de la sílice.
- 9) El impacto de la temperatura sobre la precipitación del carbonato de calcio no se vio afectado por la presencia de sílice o inhibidor, es decir, la precipitación del carbonato de calcio se ve retardada a 15°C , y por el contrario, se ve adelantada a 35°C .
- 10) Se pueden alcanzar concentraciones de sílice superiores a 700 ppm (por arriba del límite empírico de 150 ppm) sin que exista una precipitación notable de sílice, cuando la solubilidad relativa del carbonato de calcio es menor a la unidad (ver Figura 6.15).
- 11) El efecto de la temperatura sobre la precipitación de sílice fue despreciable, mientras que el contenido de calcio se mantuvo constante a lo largo de la experimentación.

7.2. Recomendaciones

Los resultados derivados de la experimentación son susceptibles de adaptarse a modelos matemáticos ya existentes con el fin de sugerir la dosificación de inhibidor necesaria para retardar los potenciales corrosivos e incrustantes de un sistema, teniendo como datos, únicamente, la composición química del agua de enfriamiento ya que de esta forma, es posible evaluar el parámetro SR_{CaCO_3} , para diferentes tiempos de inducción y seleccionar el que mejor se ajuste a las condiciones operacionales del momento.

Modelos para Dosificar Inhibidores de Corrosión. El desarrollo de modelos para la dosificación de inhibidores empezó hace varios años [Boffardi & Schweitzer, 1980; Pisigan & Singley, 1984] y el enfoque teórico ha ido perfeccionándose. Actualmente, se ha demostrado que la modelación para la dosificación de inhibidores puede realizarse, con buenos resultados industriales, basándose en ecuaciones empíricas del siguiente tipo [Ferguson, 1993]:

$$VC = \frac{(Cl^-)^{\alpha_1} (SO_4^{2-})^{\alpha_2}}{(Ca^{2+})^{\alpha_3} (CO_3^{2-})^{\alpha_4} (Inh)^{\alpha_5}} \quad (7.1)$$

Donde VC es la velocidad de corrosión (mpy), entre paréntesis están las concentraciones de las especies químicas más importantes en el agua de enfriamiento, así como la concentración del inhibidor. Los parámetros $\alpha_1, \dots, \alpha_5$, son constantes a determinar experimentalmente. Efectivamente, la Ecuación 7.1 puede linearizarse de la siguiente forma:

$$\ln(VC) = \alpha_1 \ln(Cl^-) + \alpha_2 \ln(SO_4^{2-}) - \alpha_3 \ln(Ca^{2+}) - \alpha_4 \ln(CO_3^{2-}) - \alpha_5 \ln(Inh) \quad (7.2)$$

De esta forma, las alfas pueden calcularse formando una ecuación matricial con los resultados experimentales obtenidos anteriormente. Una vez determinadas las alfas, es posible sugerir la dosificación óptima mediante un programa de cómputo que tome en cuenta la composición química de la solución (ver Tabla 5.1) y la Ecuación 7.1.

Modelos para Dosificar Inhibidores de Incrustación. Las bases teóricas en el desarrollo de un modelo para la dosificación de inhibidores se tomó de la literatura técnica (Ferguson, 1993). Las reacciones químicas no se producen instantáneamente, se necesita un tiempo (tiempo de inducción) para que exista un producto

(precipitado). Este tiempo (cinética de la reacción) está ligado al valor numérico de la SR_{CaCO_3} . Por ejemplo, en un agua de enfriamiento con una $SR_{CaCO_3} = 1.01$, probablemente tendría que pasar varios meses antes de que fuera detectable un precipitado de $CaCO_3$. Inversamente, si la $SR_{CaCO_3} = 100$, la formación del precipitado sería considerada instantánea. La ecuación empírica que relaciona al tiempo de inducción (TI), la cantidad de inhibidor (*Dosificación*) y la SR_{CaCO_3} , es la siguiente:

$$TI = \frac{\text{Dosificación}^M}{k(SR_{CaCO_3} - 1)^{P-1}} \quad (7.3)$$

donde k es una constante que depende de la temperatura, M y P son constantes a determinar. Para una temperatura dada, la ecuación anterior puede linearizarse por medio de logaritmos:

$$\ln(TI) = M \ln(\text{Dosificación}) - (P - 1) \ln(SR_{CaCO_3} - 1) \quad (7.4)$$

Los datos experimentales obtenidos se ajustan a la ecuación 7.3 (en presencia y ausencia de inhibidor) para obtener las constantes M y P bajo diferentes condiciones experimentales. Una vez que se determinan las constantes M y P , la ecuación 7.3 puede programarse y acoplarse con los programas anteriormente descritos para sugerir la dosificación óptima (acciones correctivas) de inhibidor de incrustación.

7.3. Generación de Reglas Operativas

Dosificación de Inhibidor de Corrosión. La generación de reglas operativas se basa en el resultado numérico (VC) de la Ecuación 7.1, y la eficiencia del inhibidor (ver Figuras 6.2 a 6.5). Teniendo como base la temperatura, el pH y la composición química en el equilibrio del agua de enfriamiento, se puede generar un diagnóstico sobre la velocidad de corrosión calculada por medio de la Ecuación 7.1. Basándose en la eficiencia de un inhibidor de corrosión para una composición química dada, se puede aplicar una acción correctiva (dosificación óptima) para que el impacto corrosivo del agua de enfriamiento sobre el material del condensador sea mínimo. Por ejemplo, la Figura 7.1 representa en forma gráfica la dosis óptima (en ppm) del inhibidor Bulab 9387 (a base de Toliltriazol) como una función del pH y para una composición química (FC 3) particular del agua de enfriamiento. Obviamente, si el factor de concentración cambia, la dosificación óptima cambiará también. De hecho se pueden generar reglas operativas para cada factor de concentración basándose en los resultados obtenidos en el capítulo VI. Otras representaciones son posibles, por

ejemplo, para un pH fijo, se puede mostrar gráficamente el perfil de dosificación del inhibidor en función de la concentración de especies presentes en el agua de enfriamiento (FC) y asimismo en función de la velocidad de corrosión. Para la Figura 7.1 la zona comprendida entre 0 y 0.5 mpy (color azul) sugiere una velocidad de corrosión bastante aceptable en donde no es necesario tomar medidas ni preventivas ni correctivas. La zona roja (0.5 - 1 mpy) sugiere una velocidad de corrosión aceptable pero con la reserva de que si no se mantienen estas condiciones puede empezar a causar problemas. La zona amarilla, que comprende 1.0 - 1.5 mpy sugiere un llamado de alerta, cuando se alcanza esta región ya que es necesario pensar en tomar medidas preventivas para disminuir la velocidad de corrosión. Finalmente la zona azul claro, 1.5 - 2 mpy, sugiere una zona de peligro en donde es necesario aplicar medidas correctivas al sistema.

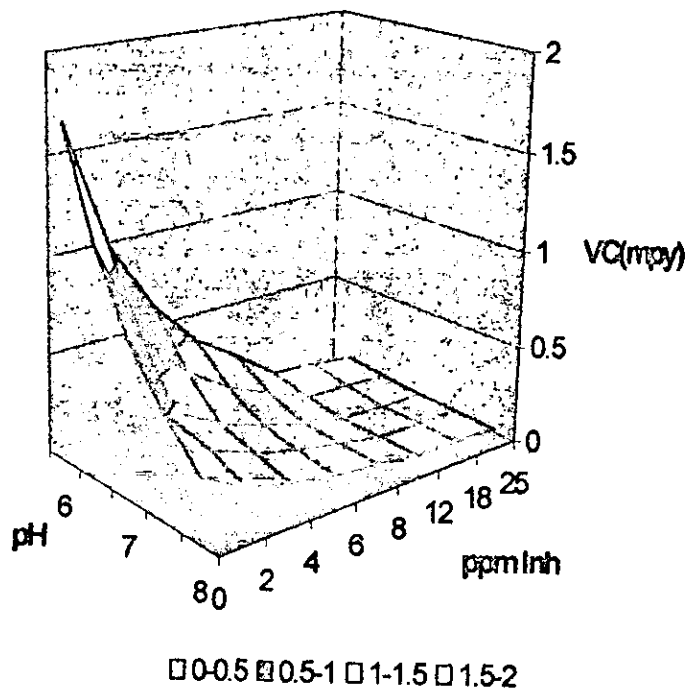


Figura 7.1 Perfil de Dosificación Óptima (en ppm de inhibidor Bulab 9387, a base de Tioiltriazol) como una Función de la Velocidad de Corrosión (VC) del Admiralty y el pH del Agua de Enfriamiento. Factor de concentración constante e igual a 3. La zona azul, indica una dosificación entre 0 y 0.5 ppm, la zona marrón, indica una dosificación entre 0.5 y 1 ppm, la zona amarilla una dosificación entre 1 y 1.5 ppm y la zona azul bajo indica una dosificación entre 1.5 y 2 ppm. Temperatura ambiente.

Dosificación de Inhibidor de Incrustación. La generación de reglas operativas se desarrolla basándose en límites máximos y mínimos de los parámetros (SR_{CaCO_3} , SR_{SiO_2} , tiempo de inducción, pH, alcalinidad, entre otros) conocidos o calculados. La combinación de ambos genera primero un diagnóstico y luego una acción correctiva, por ejemplo:

Tabla 7.1 *Líneas Operacionales para Sistemas de enfriamiento en Presencia de Inhibidor*

PARÁMETRO	LÍMITE
Alcalinidad (ppm como $CaCO_3$)	250
pH	8.4
Sílice (ppm como SiO_2)	150

Fuente: (Aronson et al, 1982).

Tabla 7.2 *Parámetros calculados o capturados, agua de enfriamiento.*

PARÁMETRO	LÍMITE
Alcalinidad (ppm como $CaCO_3$)	280
pH	8.9
Sílice	300
SR_{CaCO_3}	2.5
SR_{SiO_2}	2.8

El Diagnóstico final sobre el agua de enfriamiento combinando los lineamientos operacionales (Tabla 7.1) sugeridos por la literatura [Aronson, et.al., 1982] y los parámetros calculados es el siguiente:

- 1) Como el pH es alto (>7), entonces esta situación puede favorecer la precipitación de minerales insolubles.
- 2) Como la alcalinidad es alta y la solubilidad relativa (SR) del carbonato de calcio es mayor a la unidad, entonces existen las condiciones para la precipitación del carbonato de calcio.
- 3) Como el contenido de sílice es mayor al sugerido como aceptable (150 ppm SiO_2) y la solubilidad relativa es mayor a la unidad, entonces existen las condiciones para la precipitación de la sílice.

Las acciones correctivas posteriores al diagnóstico anterior pueden seguir dos caminos: la adición de ácido sulfúrico para bajar el pH a valores cercanos al neutro o bien la adición de inhibidor para retardar la precipitación del carbonato de calcio.

VIII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alvarez, G., A. & Silva, M., S. **Improvement of Calcium Sulfate Scaling Calculation in Cooling Water Systems.** International Water Conference, Pittsburgh Pennsylvania. 1994.
- Aronson, J., T. & Campbell, K., S. **EPRI Research Project 1261-4, CS-4076.** 1985.
- Aronson, J., T.; Galyon, G., D.; Martin, H., J.; Printz, J. **EPRI, Research Project 1261-1, CS-2276.** 1982.
- Ascolese, Ch. R., Bain, D. I. **Take Advantage of Effective Cooling Water Treatment Programs.** Chemical Engineering Progress. Vol. 94, No. 3. March, 1998.
- ASTM. Designation G 102-89. Committee G01 on Corrosion of Metals. 1989.
- Ávila, J., Genesca, J. **Más Allá de la Herrumbre I y II.** Ed. La Ciencia desde México. No. 9 y No. 79. México, D.F., 1995.
- Barnartt, S. **Electrochemical Nature of Corrosion.** NACE - Symposium Electrochemical Techniques for Corrosion. Houston, Texas. March, 1976.
- Bendiksen, B., Gill, J.S. **Molecular Modeling in Scale Control an Experimental Verification and Its Limitations.** NACE-Corrosion 96. Paper No. 164. U.S.A. 1996.
- Betz Laboratories. **Handbook of Industrial Water Conditioning.** Eight Edition. E.U.A. 1980.
- Celada, M.A. **Inhibición de la Precipitación del Carbonato de Calcio por Sustancias Húmicas, en Sistemas de Enfriamiento.** 1999.
- Chen, S.T., Matz, G.F. **Polyether Polyamino Methylene Using Phosphonates Method for High pH Scale Control.** US5358642. October, 1994.
- Clark, H.D. **Scale Control Agents.** US3985671. October 1976.

- Clubley, B.G. **Chemical Inhibitors for Corrosion Control**. Royal Society of Chemistry. No. 71. April 1988.
- Cognetti, A., Parsons, J., Geraghty, M., Vanderpool, D. **Operation of Cooling Towers at High Cycles of Concentration: Corrosion and Scale Control**. NACE – Corrosion 96. Paper No. 575. U.S.A. 1996.
- Dawe, R.A., Zhang, Y. **Kinetics of Calcium Carbonate Scaling Using Observations from Glass Micromodels**. Journal of Petroleum Science & Engineering. February 1997.
- Dean, S.W. **Electrochemical Methods of Corrosion Testing**. NACE - Symposium Electrochemical Techniques for Corrosion. Houston, Texas. March, 1976.
- Debye, P. & Hückel, E. **Zur Theorie der Elektrolyte**. Phys. Z. 24, pp 185-208. 1923.
- Drever, J. **The Geochemistry of Natural Waters**. Chap 4. Second Edition. Prentice Hall, Inc. 1988.
- Dubin, L. **Silica Inhibition: Prevention of Silica Deposition by Addition of Low Molecular Weight Organic Compounds**. US4532047. July 1985.
- Elliot, Peter. **Overcome the Challenge of Corrosion**. Chemical Engineering Progress. Vol. 74. No. 5. May 1998.
- EPRI (Electric Power Research Institute). **Influence of Generic Chemical Additives on Cooling-System Performance**. July 1988.
- Ferguson, R.J. **A Kinetic Model for Calcium Carbonate Deposition**. NACE - Corrosion 84. Paper No. 120. April 1984.
- Ferguson R. J. NACE/Norway, Sandefjord, Norway. September. 1993a
- Ferguson R. J. WaterTech. Houston Texas. 1993b

- Geiger, G.E., Ertel J.F. **Advances in Alkaline Cooling Water Treatment Technology.** NACE - Corrosion 84. Paper No. 320. April 1984.
- Gill, J.S. **Controlling Silica/Silicate Deposition Using Polyether Polyamino Methylene Phosphonates.** US5378368. January 1995.
- Gill, J.S. **Aqueous System Containing a Synergistic Phosphonate Scale Control Combination.** US5709814. January 1998.
- Gill, J.S. **Silica Scale Control.** NACE - Corrosion 98. Paper No. 226. 1998
- Gill, J.S. **Surfaces A: Physics and Engineering Aspects.** NACE - Corrosion 93. Paper No. 74. 1993.
- Gill, J.S., Rey, S.P. Wiernik, J.H. **Method for Controlling Silica/Silicate Deposition in Aqueous Systems Using Phosphonates and Carboxylic/Sulfonic Polymers.** US4933090. June 1990.
- Grobmyer, W.P., Wilson, W.J. Hancock, J.F. **Reusing Cooling Water in an Electric Power Plant.** Journal AWWA. Management and Operations. March, 1983.
- Hann W.M., Natoli. J. **Acrylic Acid Polymers and Copolymers as Deposit Control Agents in Alkaline Cooling Water Systems.** NACE - Corrosion 84. Paper No. 315. April 1984.
- Harfst, W. **Back to Basis: Treatment Methods Differ for Removing Reactive and Unreactive Silica.** Ultrapure Water. April, 1992.
- Harvie, Ch., & Weare, J. H. *Geochimica et Cosmochimica. Acta* Vol., 44. 1980.
- He, Sh. & Morse, J.W. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* Vol. 57. 1993.
- Henley, M. **Silica Colloidal and Soluble Silica Removal Remains Challenge when Producing High-Purity Water.** Ultrapure Water. December, 1992.
- Hort, C. **Contribution a l'Etude des Phenomenes d'Entartrage: Influence des Solides en Contact avec le Liquide sur la Cinetique de Precipitation.** Decembre 1994.

- Iler, R. K. **The Chemistry of Silica**. John Willey and Sons. 1979.
- Jones, Denny, A. **Principles and Prevention of Corrosion**. Ed. McMillan. New York, 1992.
- Kem, D.M. *Journal of Chemical Education*. Vol. 37. No. 1. 1960.
- Kronmiller, D.L. **Membrane Scaling. Controlling Silicates in RO Water Systems**. *Ultrapure Water*. March, 1992.
- Langelier, W. F. *Journal of the American Water Works Association*, Vol 38. 1946.
- Lo Re M., Gill, J.S. **The Effect of Polyamino Polyether Methylene Phosphonate On the Crystallization Kinetics of Calcium Carbonate: A Constant Composition Study**. NACE - Corrosion 96. Paper No. 157. 1996.
- Merril, D:T. Sanks, R.L. **Corrosion Control by Deposition of CaCO₃ Films:Part 3, A Practical Approach for Plant Operators**. *Journal of American Wastewater Association*, 1978.
- Micheletti, W.C. **Comprehensive Treatment Meets Service Water System Challenge**. *Power Engineering*. Vol. 99. Issue 10. October 1995.
- Micheletti, W.C., Noblett J.G., Wilde, K. A. **EPRI, Research Project 1261-1, CS-2276**. 1982.
- Midkiff, W.S.,& Foyt, H.P. **Material Performance**. August 1979.
- Midkiff, W., & Foyt P. *Corrosion* 77, San Francisco, California. Paper 67. 1977.
- Mujeriego, R. **Silica Removal From Industrial Water**. Tesis Doctoral. University of California, Berkeley. 1976.
- Muñoz, Herrera, A. **Desarrollo de un Método para Evaluación de Inhibidores de Incrustación**. Tesis UNAM. Noviembre 1975.
- Nancollas, G.H., Reddy, M.M. **The Kinetics of Crystallization of Scale-Forming Minerals**. *Journal of Petroleum Science & Engineering*. 1974.

- Norman, L. R. Jr., Cadena F. **A Model for Describing Calcium Carbonate Solubility in Cooling Systems.** NACE - Corrosion 84. April 1984.
- O'connor, T. L. *Journal of Physical Chemistry.* Col 65. Enero 25. 1961.
- Osborn, D. A & Naulty, D. J. **EPRI, Research Project 1261-8, CS-4212, Volume 2.** 1985.
- Pate, K. T. **Measurements. Control of Dissolved Silica in High-Purity Water Systems.** *Ultrapure Water.* May/June, 1992.
- Perry, R.H., Chilton, C.H. **Chemical Engineers' Handbook.** Fifth Edition. McGraw-Hill. 1973.
- Pisigan, R.A.Jr., Singley, J.E. **Evaluation of Water Corrosivity Using The Langelier Index and Relative Corrosion Rate Models.** NACE - Corrosion 84. Paper No. 149. April, 1984.
- Pitzer, K.S. *J. Phys. Chem.* 77. 1973.
- Pitzer, K.S. *J. Soln. Chem.,* 4. 1975.
- Pitzer, K. S. *Accounts of Chemical Research,* 10. 1977.
- Pitzer, K.S. **Thermodynamic Model for Aqueous Solutions of Liquid-Like Density, in Thermodynamic Modeling of Geological Materials: Minerals, Fluids and Melts.** I.S.E Carmichael & H.P. Eugster Editors. *Reviews in Mineralogy,* Vol. 17. Mineralogical Society of America. 1987.
- Pitzer, K.S. & Kim,, J. *J. Am. Chem. Soc,* 96. 1974.
- Pitzer K.S., & Mayorga, G. J. *Phys. Chem.* 77. 1973.
- Plummer, L.N. Busenberg, E. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* Vol. 46. 1982.
- Powell, D.E., Reizer, J., Smith, M.A. **Development of New Downhole Scale Inhibitors: A Comparison of Laboratory and Field Results.** NACE - Corrosion 96. Paper No. 184. 1996.

- Ramette, R. **Equilibrio y Análisis Químico**. Fondo Educativo Interamericano. 1983.
- Rola, M. **Contribution a l'Etude des Mecanismes de l'Entartrage: Recherche des Conditions d'une Germination Homogene par Ensemencement**. Janvier, 1994.
- Rosenblatt, G.M. **AICHE Journal Vol 27. No 4. 1981.**
- Ross, R.J., Low, K.C., Shannon, J.E. **Polyaspartate Scale Inhibitors: Biodegradable Alternatives to Polyacrylates**. NACE – Corrosion 96. Paper No. 162. U.S.A. 1996.
- Sheikholeslami R., Tan, S. **Effects of Water Quality on Silica Fouling of Desalination Plants**. Desalination No. 126. Australia, 1999.
- Silva, M.S. **Desarrollo Teórico-Experimental de Un Modelo para el Estudio de la Solubilidad del Sulfato de Calcio en Presencia de $MgCl_2$ y/o NaCl**. México, 1989.
- Skoog, D.A. **Química Analítica**. Cuarta Edición. Mc Graw Hill. 1988.
- Smith, W.R. Missen, R.W. **Chemical Reaction Equilibrium Analysis: Theory and Algorithms**. John Wiley and Sons. New York. 1982.
- Sprague, Sherman, J. **Method For Inhibiting Scale and Corrosion in Water Systems**. US4978176. December, 1990.
- Stumm, W. Morgan, J.J. **Aquatic Chemistry**. Chapter 4. John Wiley and Sons, New York. 1970.
- Sullivan, P.J., O'Brien, F., Ferguson R.J. **A Multifunctional Additive for Deposit Control**. NACE – Corrosion 96. Paper No. 158. U.S.A 1996.
- Tverberg, John, C., Leuchak, Nicholas. **Effect of Cooling Water Chemistry on Condenser Performance**. Proceedings of the American Power Conference. Vol. 41. 1979.

Vetter, O.J. **Prediction of CaCO_3 Scale Under Downhole Conditions.** SPE 8991, 5th Oilfield Geothermal Chemistry, CA. May 1980.

Villalobos, Orozco, F.J. **Métodos Electroquímicos para Determinar la Velocidad de Corrosión de la Hojalata.** Tesis UNAM. 1988.

Wine, R.D. Morrison, R.D. **Effective Use of Carbon Dioxide fo pH Control in Utility Service and Wastewater.** V578, 1042-1045.

Woerner, I.E., Boyer, D.R. **Impact of Select Polymers on Calcium Phosphate Inhibition.** NACE - Corrosion 84. Paper No. 314. April, 1984.