

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



**IMPORTANCIA DE LOS ANALISIS QUIMICOS
COMO MEDIO PREVENTIVO DE CORROSION
EN SISTEMAS DE AGUAS DE ENFRIAMIENTO**

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

FRANCISCO FELIX MONCADA MONTAÑO

1 9 7 9



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis 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.

TESIS 1979

NO. _____
LIBRO M. E. _____
FORMA ~~20049~~ 240
PREC _____
S. _____



PRESIDENTE PROF: CARLOS ROMO MEDRANO.

V O C A L PROF: JORGE A. CAMPOS ROBLES

SECRETARIO PROF: PEDRO VILLANUEVA GONZALES.

1 er. SUPLENTE PROF: ROBERTO CONTRERAS REYES.

2 do. SUPLENTE PROF: INES FUENTES NORIEGA.

Sitio donde se desarrolló el tema:

FACULTAD DE QUIMICA.

Nombre completo y firma del sustentante:

FRANCISCO FELIX MONCADA MONTAÑO.

Nombre completo y firma del asesor del tema:

CARLOS ROMO MEDRANO.

A MIS PADRES:

POR SU BONDAD Y APOYO.

CON EL MAS SINCERO CARINO Y
AGRADECIMIENTO.

A MI ESPOSA:

MUNEQUITA PARA TI CON TODO MI AMOR.

A MIS PEQUEÑOS HIJOS:

CELIA GRISELDA Y FRANCISCO ROGELIO

CON TODO MI CARING.

A MI HERMANA Y CUINADO:

CCCC Y RAFAEL

CON MI MAS SINCERO CARINO.

IMPORTANCIA DE LOS ANALISIS QUIMICOS COMO MEDIO PREVENTIVO
DE CORROSION EN SISTEMAS DE AGUAS DE ENFRIAMIENTO.

GENERALIDADES.

CAPITULO I

- a) FUENTES DE ABASTECIMIENTO DE AGUAS DE ENFRIAMIENTO.
- b) ESPECIFICACIONES PARA LAS AGUAS DE ENFRIAMIENTO.

CAPITULO II

- a) PROBLEMAS MAS COMUNES EN LOS SISTEMAS DE ENFRIAMIENTO.
- b) DEPOSITOS INCRUSTANTES.
- c) DEPOSITOS NO INCRUSTANTES.
- d) INDICE DE LANGELIER.
- e) INDICE DE RIZGNAR.
- f) INDICE DE ESTABILIDAD.

CAPITULO III

- a) CORROSION.
- b) ASPECTOS ELECTROQUIMICOS.
- c) FACTORES QUE AFECTAN LA CORROSION.
- d) DIFERENTES FORMAS DE CORROSION.

CAPITULO IV

- a) ANALISIS QUIMICOS PARA DETERMINAR LOS PROGRAMAS DE CONTROL
- b) CONTROL DE INCRUSTACION.
- c) CONTROL DE CORROSION.
- d) CONCLUSIONES.

Generalidades.-

Muchos procesos de fabricación requieren grandes volúmenes de agua de enfriamiento con el propósito de obtener una reducción de temperatura, y los ayude en el resultado final de acuerdo a necesidades específicas de cada proceso.

Es así como vemos se enfrían los condensadores en las plantas generadoras de energía eléctrica, en las grandes refinerías, en plantas químicas, destilerías, para el enfriamiento de máquinas de combustión interna en las plantas de fuerza diesel, máquinas de gas en las estaciones de gas o compresión, - en máquinas de gasolina en plantas de aviones y de automóviles y no menos importante en el enfriamiento de las pecheras de los hornos en las plantas de aceración, en el enfriamiento de compresoras para la manufactura de gases líquidos.

Estos volúmenes de agua requeridos con fines de enfriamiento, varían considerablemente dependiendo de las temperaturas del agua y del uso en particular a que se destinan.

Uno de los aspectos más importantes de los sistemas de enfriamiento, es el control de la incrustación, de los depósitos de corrosión y no menos importante de los desarrollos microbiológicos.

Es de suma importancia tener un control exacto de los depósitos que se puedan producir en el sistema ya que interfieren directamente con el flujo y la circulación del agua de enfriamiento, esto en orden de poder mantener un sistema libre de problemas en lo que respecta a la transferencia de calor y un flujo uniforme en las tuberías de agua.

Los depósitos sobre las superficies de los intercambiadores de calor, los crecimientos orgánicos y los depósitos de corrosión deben ser eliminados o mantenidos en rangos de tolerancia aceptables por medio de análisis químicos para evitar daños mayores en equipos, tuberías y torres.

CAPITULO I

A) FUENTES DE ABASTECIMIENTO DE AGUAS DE ENFRIAMIENTO.

Las fuentes principales de abastecimiento de aguas de enfriamiento son: aguas subterráneas, aguas superficiales y aguas de mar.

Las aguas subterráneas son muy efectivas para los propósitos de enfriamiento debido a las bajas temperaturas que se encuentran las aguas de pozos profundos y debido también a que presentan pocos cambios en la temperatura y principalmente poca contaminación.

Las aguas superficiales de características diferentes a las aguas subterráneas, ya que estas presentan o están sujetas a grandes variaciones en la temperatura según la estación del año y presentan mayor contaminación que las aguas subterráneas.

Las aguas de mar restringidas para ser utilizadas únicamente por industrias localizadas en zonas que tengan esta ventaja, no obstante las cantidades de uso están limitadas por las tomas, tuberías y bombas, por esta razón esta agua se usa una sola vez y se desecha.

b) ESPECIFICACIONES DEL AGUA DE ENFRIAMIENTO.

Las especificaciones del agua de enfriamiento varían tan ampliamente con diferentes clases de agua para distintos usos industriales, que la única especificación general es que el agua no debe formar depósitos aislantes al calor, ya sean de origen orgánico o inorgánico, y que no debe ser extremadamente corrosiva bajo las condiciones de trabajo.

Existen cuatro clasificaciones basadas en las condiciones de uso:

- 1) Sistemas abiertos de un solo paso.
- 2) Sistemas de un solo paso que usan el agua de rechazo de otros sistemas.

- 3) Sistemas de enfriamiento abiertos con recirculación.
- 4) Sistemas de enfriamiento con circulación en circuito cerrado.

Sistemas abiertos de un solo paso.

Estos sistemas se usan ampliamente en localidades en donde hay abundancia de agua, Las fuentes de abastecimiento pueden ser pozos profundos o aguas superficiales como ríos, lagos, - lagunas, o tomas de agua de mar.

En cualquier caso, debido a que el agua solo se usará una vez, el tratamiento deberá ser lo más barato posible y los análisis químicos lo más exactos que se puedan realizar para evitar excesos de productos químicos en el tratamiento.

Sistemas de un solo paso que usan el agua de rechazo de -- otros sistemas.

En estos sistemas, el tratamiento y el control del agua no solo deberá ser de tal tipo que permita usarla para enfria--- miento, sino que debe ser apta para los usos posteriores a -- que se destine. Estos usos posteriores variarán en diferentes industrias; en algunas, en donde los balances de calor son fa--- vorables y se usan grandes cantidades de vapor, el uso poste--- rior puede ser el de alimentar a las calderas. En otras, el - uso puede ser de agua de proceso. En algunas industrias el -- agua de enfriamiento se usa escalonado según los gradientes - de temperatura que se dispongan, resultando con esto un uso más racional del agua de enfriamiento y en un ahorro sustan--- cial del calor.

Sistemas de enfriamiento abiertos con recirculación.

El sistema más común en este tipo, es en el que el agua se recircula por el sistema de enfriamiento, se enfría en la to--- rre y se vuelve a pasar por los equipos. Teóricamente, el 1% del agua se evapora por cada 10° F de enfriamiento efectuados en la torre. Por supuesto actualmente las pérdidas son mayo--- res debido al arrastre que puede ser menor al 0.3% en torres

de tiro forzado o inducido y menor al 1% en torres de tiro -- natural.

Otra pérdida es el sistema de purgas para desconcentrar los sólidos y mantenerlos dentro de los límites que el control -- por análisis químicos se pueda tener del sistema.

Obviamente, en estos sistemas una vez que se ponen en marcha, solo necesita tratarse el agua de compensación de acuerdo a los análisis que se realizan de esta agua.

Sistemas de enfriamiento con circulación en circuito cerrado.

Los sistemas de circulación cerrada son usados para el enfriamiento de máquinas de combustión interna, en estos casos el agua después de enfriar pasa por intercambiadores de calor.

Teóricamente no es necesaria agua de compensación, pero en la práctica es necesaria una pequeña cantidad. El agua recirculada deberá tratarse al iniciar el ciclo de acuerdo a los análisis químicos que se hayan realizado de esta agua.

CAPITULO II

a) PROBLEMAS MAS COMUNES EN LOS SISTEMAS DE ENFRIAMIENTO.

Los sistemas abiertos recirculantes para su diseño se basan en un profundo conocimiento y experiencia en cada uno de ellos tomando en consideración en mantener la operación libre de problemas, alargar la vida del equipo y obtener la máxima eficiencia de cada uno de estos equipos durante el tiempo en operación.

Asumiendo que el diseño de ingeniería es el adecuado, el sistema proveerá un enfriamiento adecuado. En la mayoría de los casos, un número de factores involucrados en la operación del sistema influyen las características de diseño y pueden causar funcionamientos deficientes en los sistemas de enfriamiento.

La mayor parte de los problemas que causan deficiencias en la operación, son provenientes del agua usada en los sistemas de enfriamiento, y una de las causas principales son los contaminantes que son arrastrados por el agua. Estos contaminantes son los causantes de grandes pérdidas en la eficiencia de transferencia de calor y rápida destrucción del metal y componentes no metálicos.

Los problemas causados por el agua y sus contaminantes pueden ser:

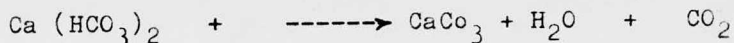
1) Depósitos (incrustación o lodos) que restringen el flujo del agua y pueden causar una pérdida seria de eficiencia e incluso la falla del equipo de intercambio de calor.

2) Corrosión en equipos y tuberías.

3) Problemas microbiológicos.

4) Depósitos (incrustación).-

El problema de incrustación en un sistema se debe principalmente a la precipitación de carbonato de calcio en la siguiente reacción:



En las aguas de enfriamiento el carbonato de calcio es generalmente el resultado de la descomposición de los bicarbonatos presentes en el agua de repuesto. A diferencia de otras sales presentes en el agua, la solubilidad del carbonato de calcio disminuye al aumentar la temperatura.

Por eso se dice que su solubilidad es inversa. Esta propiedad es importante cuando se trata de un sistema de enfriamiento, debido a que la precipitación mencionada ocurre cuando el agua se pone en contacto con las superficies calientes en los intercambiadores de calor.

b) DEPOSITOS INCRUSTANTES.-

SULFATO DE CALCIO.-

El sulfato de calcio es la única sal que forma depósitos en el grupo de las sustancias que proporcionan al agua dureza de no carbonatos; su solubilidad es mayor que la del carbonato de calcio, y cuando se mantiene abajo de 1200 ppm expresadas como carbonato de calcio, no ocasiona problemas.

La solubilidad del sulfato de calcio disminuye a temperaturas mayores de 40°C como se inicia en la siguiente tabla:

Temp °C	Sulfato de Calcio	Temp °C	Sulfato de Calcio
20	30.4	60	29.48
25	30.68	65	28.92
30	30.88	70	28.36
35	31.02	75	27.76
40	31.0	80	27.18
45	30.86	85	26.42
50	30.48	90	25.66
55	30.04	100	29.60

Estos valores se ven disminuidos por el efecto del ión común de otros minerales disueltos.

POSFATO TRICALCICO.-

El fosfato de calcio en algunos casos es el principal causante de incrustaciones y bajas eficiencias del equipo.

Principalmente en industrias que por las grandes necesidades de agua se ven forzadas a utilizar para el repuesto de los sistemas de enfriamiento aguas negras tratadas, conteniendo grandes cantidades de fosfatos debidos principalmente a los detergentes y desechos livianos.

Para este tipo de industrias es de vital importancia el control del pH de saturación del fosfato tricálcico. Si el cálculo del pH de saturación del fosfato tricálcico es mayor que el pH del sistema, la precipitación del fosfato resultará; y si el pH de saturación es menor que el pH del sistema el fosfato tricálcico tenderá a disolverse.

SILICE.-

En todos los suministros de aguas naturales la sílice se encuentra presente en cantidades que varían desde una fracción de una ppm hasta más de 100 ppm. En los análisis de aguas de superficie y subterráneas el contenido de sílice varía de 1 a 107 ppm. Lo anterior se refiere al contenido de sílice soluble y no a la sílice que pueda estar presente como materia suspendida. La materia suspendida puede ser eliminada del agua por coagulación y filtración, estos procesos tienen un efecto pequeño o ninguno en la reducción del contenido de sílice soluble.

La sílice representa un problema cuando su concentración es elevada, o cuando el pH y el contenido de magnesio son elevados, generalmente para los diferentes tratamientos químicos actualmente, la sílice como SiO_2 anda en el rango de 150 ppm. a 225 ppm.

c) DEPOSITOS NO INCRUSTANTES.-

Los sólidos suspendidos en el agua cruda, los agregados -- en el lavado del aire al pasar por la torre de enfriamiento, arrastres de dosificadores o productos de corrosión, se asentarán de la corriente de agua de enfriamiento recirculante sobre las superficies de los equipos de intercambio de calor, -- esto no solo reduce la eficiencia de transferencia sino que -- también ocasiona problemas de corrosión debido a celdas de -- oxígeno diferencial establecidas por el mismo depósito.

Causan además interferencias en la formación de películas de los inhibidores de corrosión.

Limo, tierra, arcilla y arena, pueden entrar a un sistema de enfriamiento con el agua de repuesto o pueden ser introducidas por medio del aire que fluye por el sistema. Todas estas partículas tienden a asentarse en áreas de bajos flujos.

Esos mismos contaminantes pueden incorporarse en los depósitos duros y otro tipo de ensuciamiento ejemplo: microbiológico.

Productos de corrosión precipitados, usualmente óxidos de metal corroído, fierro en algunos sistemas pueden formar también sitios donde ocurren grandes depósitos.

Una vez que un depósito blando es formado, la superficie depositada actúa magnéticamente atrayendo otro tipo de depósito blando o incrustante.

Componentes de inhibidores de corrosión pueden producir -- también ensuciamiento. Películas protectoras constituyen el mecanismo más común de los inhibidores de corrosión, y si los depósitos blandos contienen una cantidad excesiva de inhibidor, este será un síntoma de que otro problema está ocurriendo en el sistema.

Los depósitos de estos materiales en la superficie de los cambiadores de calor y en otras áreas de los sistemas de enfriamiento recirculatorios, han sido las causas de serios problemas de operación. De los cuales los más importantes son:

- 1) Reducción de eficiencia en la transferencia de calor.
- 2) Parar el equipo en días no programados.
- 3) Se acorta la vida del equipo.
- 4) Limpieza mecánica o química.
- 5) Incremento en costos de bombeo.
- 6) Corrosividad en el equipo.
- 7) Mal desarrollo de los inhibidores de corrosión.

Los depósitos ni incrustantes, ya sean naturales o artificiales, se asentarán con mayor o menor rapidez en las superficies de los sistemas dependiendo de algunas características físicas de los mismos y se pueden enumerar las siguientes:

- a) Velocidad.- A bajas relaciones de flujo 1 l/seg. ó menos ocasiona depósitos debido al asentamiento natural de los materiales suspendidos. A mayores velocidades de flujo 3 l/seg. ó más los depósitos no incrustantes pueden ocurrir pero en menor grado, debido al arrastre que tienen los materiales suspendidos.
- b) Variaciones en el clima pueden incrementar o decrecer las concentraciones de los depósitos no incrustantes en el agua de repuesto al sistema. Por ejemplo: la descomposición de material vegetativo que muere en el invierno puede incrementar el contenido orgánico natural que contiene el agua de repuesto.
- c) Variaciones en las características del agua debido a causas extremas tales como efluentes de otras plantas industriales, limpiezas químicas y separaciones mecáni-

cas, operaciones de drenado, pueden incrementar el depósito no incrustante.

d) El aire es lavado constantemente, introduciendo un gran potencial de depósitos no incrustantes, tales como arcilla, arena, gases o microorganismos.

d) INDICE DE LANGELIER.-

El Índice de Langelier comunmente conocido como índice de saturación de carbonato de calcio es de gran utilidad al realizar una predicción de las tendencias del agua de enfriamiento a formar incrustación o no.

Para el cálculo del Índice de Langelier es necesario haber realizado un Análisis Químico del agua de enfriamiento realizando Análisis para las determinaciones de:

- 1) Alcalinidad al anaranjado de metilo.
- 2) Dureza de Calcio.
- 3) Sólidos totales.
- 4) Determinación de lectura de pH.
- 5) Conocer el rango de temperatura a la cual el agua se -- elevará.

Langelier en 1936 empezó las investigaciones sobre las aguas naturales destinadas para el uso de enfriamiento llegando a la conclusión de dividir las aguas naturales en dos grupos:

Las aguas sobresaturadas con Carbonato de Calcio y las aguas insaturadas, de las cuales determinó que solamente las aguas sobresaturadas tienden a formar la película protectora de Carbonato de Calcio en fierro.

Usando ciertas simplificaciones, Langelier muestra que el valor de pH y pH_s , en donde el agua está en equilibrio con el

sólido carbonato de calcio, puede ser calculado por la siguiente relación:

$$pH_s = (pK' 2 - pK' 3) = P Ca'' = P Alc.$$

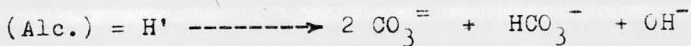
Donde $K' 2$ es la constante de ionización.

$$K' 2 = \frac{(H') (CO_3^{=})}{(HCO_3^{=})}$$

$K' 3$ = es el producto de solubilidad del Carbonato de Calcio.

$$K' 3 = (Ca'') (CO_3^{-})$$

La concentración de iones (Ca'') está en moles/1000 grs. de agua, y la alcalinidad representa el equivalente por litro de base 1 al anaranjado de metilo (reportado como ppm de carbonato de calcio) de acuerdo a la relación.



La letra p se refiere al logaritmo negativo en todas las cantidades.

En índice de Langelier base teórica se define como la diferencia entre el pH real medición realizada con un potenciómetro y el pH al cual una agua dada sería saturada con carbonato de calcio.

$$pH - pH_s = pH - (pK_2 - pK_s + pCa + pAlc)$$

Los términos de la ecuación son logaritmos negativos de la segunda constante de ionización para el ácido carbónico, el producto de solubilidad para el carbonato de calcio $K_s = 4.5 \times 10^{-9}$ a 25°C y la concentración molar y equivalente del ión

calcio y la alcalinidad del anaranjado de metilo, respectivamente. Las constantes son una función de la temperatura y de los sólidos disueltos totales.

Cuando el $pH - pH_s$ es positivo, el sistema tiene la tendencia a depositar incrustación y cuando es negativo el sistema tiende a disolver al carbonato de calcio y es sumamente corrosivo.

Cuando el $pH - pH_s$ es cero, el sistema está teóricamente en equilibrio; sin embargo un índice de $- 0.5$ a $+ 0.5$ se dice que no es fidedigno para predecir las tendencias del sistema.

Al calcular el índice, es necesario hacer uso del sentido común y de la práctica, ya que los resultados calculados no son cuantitativos y ya que el agua de enfriamiento pasa por los equipos bastante aprisa, no hay seguridad de que se llegue al equilibrio calculado, aún cuando se calcula con suma exactitud. En la práctica lo que se hace es usar el índice para el cálculo de los tratamientos requeridos. Se colocan testigos de incrustación removibles en cualquier momento para observar resultados. Si la incrustación es demasiado severa, se ajusta el tratamiento para proporcionar un índice más alto.

Generalmente el tratamiento del agua de enfriamiento en base Cromatos opera a índice negativos de Langelier, y el tratamiento del agua de enfriamiento será para prevenir corrosión.

Tratamientos del agua de enfriamiento en base No Cromatos opera con valores positivos del índice de Langelier para tomar ventaja de la protección de corrosión que ofrecen las sales del calcio al formar una película protectora. La precipitación del carbonato de calcio se inhibe por la adición de químicos para el control de depósitos incluyendo agentes modificadores del crecimiento de los cristales, como Fosfatos que es un inhibidor de incrustación muy efectivo y Fosfato

orgánico que es un excelente secuestrante e inhibidor de corrosión en los sistemas de agua de enfriamiento abiertos.

El tratamiento de las aguas de enfriamiento en base No Cromatos trabajan a un pH - pHS entre 0.5 y 1 ó a un máximo de - 2.5 para precipitación del carbonato de calcio y 1.5 para la precipitación del fosfato de calcio. Estos valores varían de acuerdo a la temperatura del sistema. Un rango correcto de -- 1.0 - 1.5 es para obtener mejores resultados.

DATOS PARA EL CALCULO DEL INDICE DE LANGEIER.-

A		C		D	
Sólidos totales	A	Dureza de calcio	C	Alcalinidad A.M.	D
ppm		ppm de CaCO_3		ppm de CaCO_3	
50-300	0.1	10-11	0.6	10-11	1.0
400-1000	0.2	12-13	0.7	12-13	1.1
B		14-17	0.8	14-17	1.2
Temperatura	B	18-22	0.9	18-22	1.3
oF		23-27	1.0	23-27	1.4
		28-34	1.1	28-35	1.5
32-34	2.6	35-43	1.2	36-44	1.6
36-42	2.5	44-55	1.3	45-55	1.7
44-48	2.4	56-69	1.4	56-69	1.8
50-56	2.3	70-87	1.5	70-88	1.9
58-62	2.2	88-110	1.6	89-110	2.0
64-70	2.1	111-138	1.7	111-139	2.1
72-80	2.0	139-174	1.8	140-176	2.2
82-88	1.9	230-270	2.0	230-270	2.4
90-98	1.8	280-340	2.1	280-350	2.5
100-110	1.7	350-430	2.2	360-440	2.6
112-122	1.6	440-550	2.3	450-550	2.7
124-132	1.5	560-690	2.4	560-690	2.8
134-146	1.4	700-870	2.5	700-880	2.9
148-160	1.3	880-1000	2.6	890-1000	3.0
162-178	1.2				

1.- Obtener valores de A, B, C y D de las tablas abteriores.

2.- $\text{pHs} = (9.3 + A + B) - (C + D)$

3.- Índice de saturación $\text{pH} - \text{pHs}$

Si el índice es cero el agua está químicamente balanceada.

Si el índice es positivo, es agua incrustante.

Si el índice es negativo, es agua corrosiva.

e) INDICE DE RYZGNAR.-

El índice de Ryzgnar dice que el índice de estabilidad de un agua es igual a dos veces el valor del pHS de saturación - del carbonato de calcio menos el valor real del pH medido en un potenciómetro ($2pH_s - PH$). Este índice es más exacto que el índice de Langelier y nos muestra hasta qué grado puede un agua formar carbonato de calcio bajo condiciones establecidas

Una agua de enfriamiento según el índice de Ryzgnar es in crustante cuando el índice de estabilidad es inferior a 6.0 y que la tendencia de esa agua de enfriamiento hacia la incrustación aumenta conforme dicho índice se aproxima a 4.0.

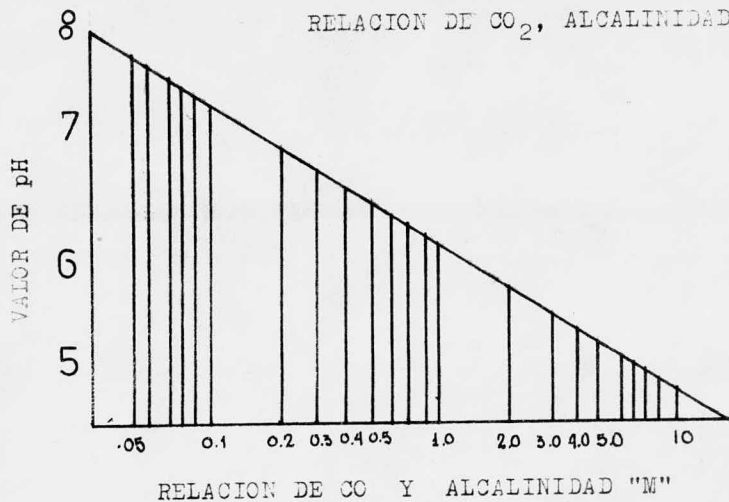
El índice de Ryzgnar es un índice empírico, que es definido como $2pH_s - pH$ y se basa en el estudio de datos de operación con agua teniendo varios índices de saturación.

Para este índice en particular, 6.5 es el punto neutral -- nominal, valores de 6 ó menores indican la tendencia a formar incrustación y valores de 7 ó mayores la tendencia del agua -- a ser corrosiva.

El pH debe ser manteniendo dentro del rango de control para el programa del uso de los inhibidores de corrosión. En -- general cuando el tratamiento del agua de enfriamiento es en base de cromatos, el valor del pH debe mantenerse en un rango de 6-6.5.

Los valores ó determinaciones de CO_2 , dureza y alcalinidad en las agua de enfriamiento determinan los valores de pH; tan también determinan las tendencias del agua a formar incrustación ó corrosión.

RELACION DE CO₂, ALCALINIDAD Y pH.

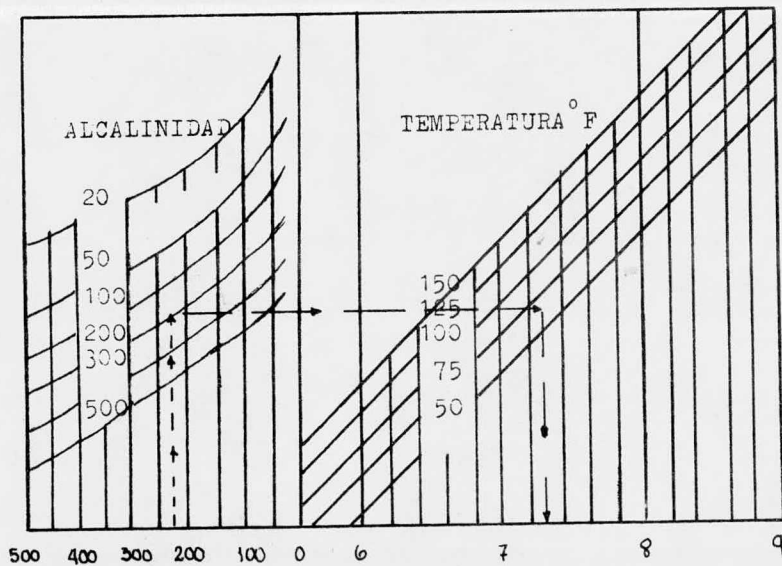


INDICE DE LANGELIER Y RIZGNAR.

Ejemplo: Calcio en agua cruda 260 ppm, pH 6.8 M 190 ppm

Temp. 70°F de la carta pHs 7.3

INDICE DE ESTABILIDAD 2pHs - pH = 14.6 - 6.8 = 7.8



Dureza del CO₂ como CaCO₃

Valor del pH a saturación pHs.

CORROSION.-

- a) Introducción.
- b) Aspectos electroquímicos.
- c) Factores que afectan la corrosión.
- d) Diferentes formas de corrosión.

Introducción.- La corrosión se puede definir de diferentes maneras:

- 1) Destrucción o deterioración de un material debido a una reacción química.
- 2) Destrucción de materiales por medio de otros.
- 3) Extracción metalúrgica en forma inversa.
- 4) Se puede definir más exactamente como el ataque destructivo por reacciones químicas o electroquímicas con su medio. La deterioración por medios físicos no se llama corrosión, pero se puede describir como, erosión o desgaste.

La importancia del estudio de corrosión se puede considerar que abarca dos aspectos importantes.

El primero, económico, que incluye las pérdidas por reducción de materiales que resulta de la destrucción no prevenida en fallas de tuberías, tanques, componentes metálicos y máquinas, etc.

El segundo, es la conservación, aplicada primordialmente a los recursos metálicos.

El primer aspecto que se debe de considerar en la investigación de la corrosión es el factor económico; ya que las pérdidas en las industrias y municipalidades es de muchos millones de pesos por año debido básicamente a la corrosión.

Las pérdidas económicas son divididas en :

- 1) Pérdidas directas y 2) Pérdidas indirectas.

Las pérdidas directas, son las que se refieren a los costos de reemplazamiento de estructuras, máquinas que han sido corroídas o sus componentes, tales como; condensadores y cambiadores de calor.

Las pérdidas indirectas son las más difíciles de asesorar, pero cuestan también muchos millones de pesos por año.

Las pérdidas indirectas pueden ser:

- 1) Paradas no programadas.-

El reemplazar una tubería corroída en una refinería puede costar algunos miles de pesos, pero el parar una unidad para una reparación de este tipo, puede costar muchos miles de pesos por hora en pérdidas de producción. Similarmente el reemplazar tubos corroídos de calderas o condensadores en grandes plantas de fuerza puede costar hasta \$100,000.00/día en pérdidas de la producción de energía eléctrica mientras el sistema se encuentra en reparación.

- 2) Pérdidas de producto.-

Son muy frecuentes pérdidas de aceite, gas o agua cuando existen tubos corroídos.

- 3) Pérdidas de eficiencia.-

Estas se presentan cuando existen productos de corrosión acumulados o tuberías obstruídas con Fe_2O_3 , las primeras disminuyendo la transferencia de calor y las segundas teniendo que incrementar la capacidad de bombeo.

- 4) Contaminación de productos.-

Tuberías corroídas pueden causar la contaminación de los productos, ocasionando una pobre calidad en ellos.

5) Sobrediseño.-

Este factor es común en el diseño de reactores, calderas, tubos de condensadores, tuberías, tanques de agua dado que las relaciones de corrosión son desconocidas ó métodos para controlar la corrosión no están bien fundamentados, el equipo muchas veces es diseñado por encima de las necesidades de operación normal. Con conocimientos de corrosión y su prevención, el diseño puede ser simplificado en término de labor y material.

Aspectos Electroquímicos de la corrosión.-

Los aspectos de resistencia del material no se enfatizan, La resistencia a la corrosión ó resistencia química dependen de muchos factores.

Un estudio completo y descriptivo requiere de conocimientos científicos en termodinámica y electroquímica, físico química y metalurgia. En el caso en que se presente corrosión, calculos termodinámicos pueden determinar si la corrosión es posible ó no.

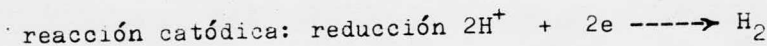
Factores metalúrgicos frecuentemente tienen gran influencia en la resistencia a la corrosión. En muchos casos la estructura de aleaciones, pueden aumentar o disminuir el ataque corrosivo. La físico química es aplicada para el estudio de los mecanismos de reacción de la corrosión. Las condiciones de superficie del metal y otras propiedades básicas.

Aspectos Electroquímicos.-

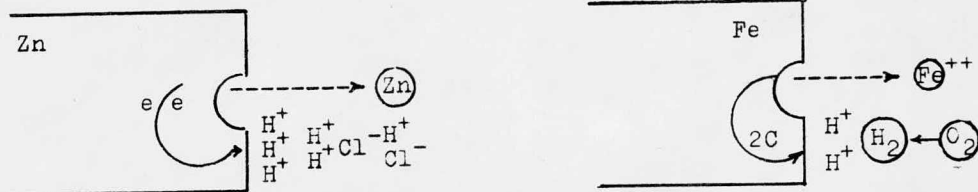
La naturaleza electroquímica de la corrosión puede ilustrarse por el ataque del zinc por el ácido clorhídrico. Cuando el zinc es colocado en el ácido clorhídrico diluído se efectua una reacción vigorosa:



Aquí el Zn se oxida a Zn^{+} y el hidrógeno se reduce H° .
 Puede dividirse en dos reacciones: la oxidación del Zn y la reducción del H^{+} (reacción anódica) Oxidación:



La oxidación o reacción anódica es indicada por un incremento en valencia o una producción de electrones. Una disminución en el cambio de valencia o el consumo de electrones significa una reducción o reacción catódica.



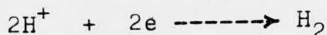
Sol. HCl

Durante la corrosión de un metal la velocidad de oxidación es igual a la velocidad de reducción.

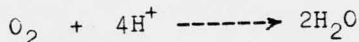
La corrosión del hierro y como medio corrosivo el agua ocurre lo siguiente: Fig. No. 2

Existen diferentes reacciones catódicas, las cuales son en contradas con mucha frecuencia en corrosión metálica.

Las más frecuentes son: evolución de hidrógeno:



Reducción de oxígeno:



que se efectúa en medio ácido.

Reducción de oxígeno:



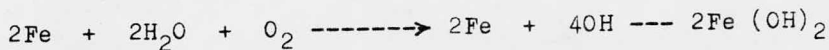
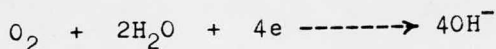
que se efectúa en medios neutrales.

Para el caso del hierro las reacciones serían:

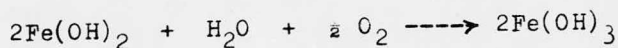


reacción anódica.

Como el agua está en contacto con la atmósfera contiene suficiente oxígeno disuelto para reaccionar como sigue:



El hidróxido ferroso precipita de la solución. Este compuesto es muy inestable por lo que inmediatamente es oxidado a sal férrica.



El producto final es el óxido común.

Durante la corrosión más de una reacción de oxidación ó reducción puede ocurrir. Cuando una aleación es corroída, el componente metálico entra en solución con sus iones respectivos.

Las reacciones anódicas y catódicas que ocurren durante la corrosión son dependientes, y es posible reducir la corrosión reduciendo la velocidades de cada reacción.

Si la superficie de un metal es recubierta con pintura u otra película no conductora, las velocidades de reacción anódicas y catódicas serán grandemente reducidas y la corrosión será retardada. Un inhibidor de corrosión es una substancia la cual cuando es adicionada en pequeñas cantidades a un medio corrosivo, reduce esta corrosividad y los inhibidores de corrosión funcionan por interferencias con las reacciones catódicas, anódicas ó en ambas. No es práctico incrementar la resistencia eléctrica del metal, ya que los sitios de reacciones anódicas y catódicas no se pueden predecir.

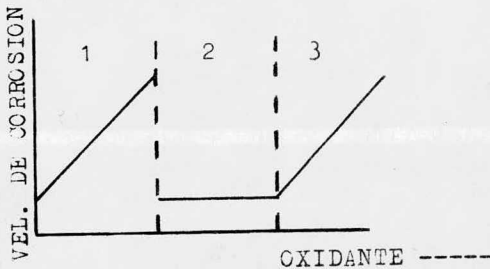
Pero si es posible incrementar la resistencia eléctrica - del electrolito ó medio corrosivo (agua) y de esta manera - reducir la corrosión. Aguas muy puras son mucho menos corrosivas que aguas naturales ó impuras. La baja corrosividad del - agua pura se debe principalmente a la alta resistencia eléc-- trica.

Factores que afectan la corrosión.-

Muy frecuentemente en los procesos industriales es necesario cambiar algunas variables. Una de estas es el efecto de - la velocidad de corrosión.

a) Efecto de oxígeno y oxidantes.-

Para metales los cuales demuestran transición pasiva-acti- va, la pasividad se logra solamente si suficiente cantidad de oxidante es adicionado al medio.



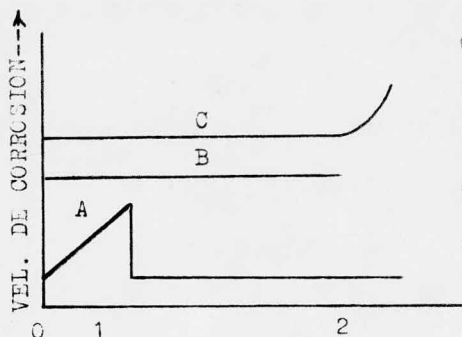
El fierro puede nacerse pasivo en agua, pero la solubili-- dad del oxígeno es limitada, y en la mayoría de los casos es insuficiente para producir un estado pasivo.

Por lo anterior se puede concluir que la adición de oxidan-- tes o la presencia de oxígeno en la velocidad de corrosión de pende tanto del medio como del metal involucrado.

La velocidad de corrosión puede ser incrementada por la -- adición de oxidantes, estos mismos pueden no tener efecto alguno en la velocidad de corrosión, o una serie de complejos - comportamientos pueden observarse.

b) Efecto de velocidad.-

Los efectos de velocidad en relaciones de corrosión son semejantes a los efectos de adición de oxidantes complejos y dependen de las características del metal y del medio al cual es expuesto



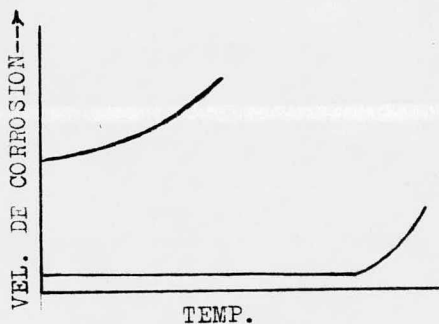
Curva A:

1 : Fe en $H_2O + O_2$ 1-2 : 18Cr - 8Ni en $H_2SO_4 + Fe^{+3}$

Curva B: Fe en HCl diluido.

Curva C: Fe en H_2SO_4 Concentrado

c) Efecto de temperatura.-



Curva A: Fe en HF

Curva B: 18Cr - 3Ni en HNO_3

La figura muestra dos observaciones comunes en el efecto de temperatura en la velocidad de corrosión del metal.

d) DIFERENTES FORMAS DE CORROSION.-

La base de las diferentes formas de corrosión se tomó por la apariencia del medio corroído. Cada forma se puede determinar por inspecciones visuales y ésta puede dar valiosa información para controlar el tiempo de corrosión.

Existen ocho formas diferentes de corrosión y todas guardan relación entre sí.

- 1) Ataque uniforme o general.
- 2) Galvánica o corrosión de dos metales.

- 3) Corrosión de huecos.
- 4) Picado (pitting).
- 5) Corrosión intergranular.
- 6) Corrosión selectiva.
- 7) Corrosión erosión.
- 8) Corrosión por esfuerzos.

1) Ataque uniforme o general.-

Es la forma más común de corrosión. Su característica normal es una reacción química o electroquímica la que procede uniformemente sobre el área expuesta o sobre un área mayor. El metal se adelgaza y puede fallar en cualquier momento.

El ataque uniforme o corrosión general, representa la mayor destrucción del metal en base de tonelaje.

El ataque uniforme puede ser prevenido, reducido y controlado por:

- 1) Materiales específicos, incluyendo recubrimientos.
- 2) Inhibidores.
- 3) Protección catódica.

2) Corrosión galvánica o de dos metales.-

Generalmente este tipo de corrosión se presenta entre dos metales disimilares debido a una diferencia de potencial que es creada cuando dichos metales son sumergidos en una solución conductora o corrosiva. Si estos metales son puestos en contacto, esta diferencia de potencial produce un flujo de electrones entre ellos. La Corrosión del metal con menos resistencia a la corrosión se incrementa y el ataque del material más resistente a la corrosión decrece, comparado con el comportamiento de esos metales cuando estos no están en contacto. El metal con menor resistencia es anódico y se corroe muy ligeramente o no es corroído en esta forma de acoplamiento.

La fuerza directora para el flujo de corriente y corrosión es el potencial establecido entre los dos metales.

Serie galvánica y E.M.F.

La diferencia de potencial entre metales bajo condiciones reversibles forma la base para predecir la tendencia de corrosión.

Serie emf de metales.		Potencial de electrodo vs.
equilibrio metal-ión		electrodo normal de H ₂ a 25°C
Unidad Activa.		
	Au - Au	1.498
	Pt - Pt	1.2
Noble ó pasiva.	Pd - Pd	0.987
	Ag - Ag	0.799
	Hg - Hg	0.788
	Cu - Cu	0.377
	H - H	0.000
	Pb - Pb	- 0.126
	Su - Su	- 0.136
	Ni - Ni	- 0.230
	Co - Co	- 0.277
Activa ó anódica.	Cd - Cd	- 0.403
	Fe - Fe	- 0.440
	Cr - Cr	- 0.744
	Zu - Zu	- 0.763
	Al - Al	- 1.662
	Mg - Mg	- 2.363
	Na - Na	- 2.714
	K - K	- 2.925

El potencial entre metales expuestos o soluciones conteniendo aproximadamente un gramo de peso atómico de sus iones respectivos (unidad activa) son medidos a temperatura constante. La tabla adjunta es una tabulación de la fuerza electromotriz o serie emf. Para simplificación, todos los potenciales son referidos al electrodo de hidrógeno H_2/H^+ el cual es arbitrariamente definido como cero. El potencial entre metales son determinados tomando la diferencia absoluta entre sus estándares de potenciales emf.

En problemas de corrosión actual, el acoplamiento galvánico entre metales en equilibrio con sus iones raramente ocurre.

La corrosión generada por una celda galvánica consistente de metales disimilares pueden cambiar con el tiempo.

El potencial generado causa un flujo de corriente y la corrosión ocurrirá en el electrodo anódico.

Como progreso de la corrosión los productos de reacción ó productos de corrosión pueden acumularse tanto en el ánodo como en el cátodo, o en ambos. Esto reduce el espacio en donde la corrosión se está efectuando.

En la corrosión galvánica la polarización de la reacción de reducción predomina generalmente.

Efecto de área.-

Este es un factor muy importante en la corrosión galvánica la relación que existe entre el área anódica. Una relación de área infavorable consiste de una gran área catódica y una pequeña área anódica. Para un flujo de corriente en la celda, la densidad de corriente es mayor para un pequeño electrodo que para uno grande. Una densidad de corriente mayor en el área anódica da mayor velocidad de corrosión. La corrosión en el área anódica puede ser de 100 ó 1000 veces mayor que si --

las áreas del ánodo y el cátodo fueran iguales en tamaño.

Prevención.-

Los siguientes procedimientos pueden usarse para minimizar la corrosión galvánica. Algunas veces uno es suficiente, pero una combinación de uno ó más puede ser requerido.

- 1) Seleccionar combinaciones de metales lo más junto en la serie galvánica.
- 2) Evitar el efecto de área de un pequeño ánodo y un gran cátodo.
- 3) Discar metales disimilares donde sea posible.
- 4) Aplicar recubrimientos con precaución.
- 5) Adicionar inhibidores de corrosión para disminuir el -- ataque corrosivo.
- 6) Evitar juntas atravesadas por materiales que estén muy separados en la serie galvánica.
- 7) Instalar un tercer metal el cual es anódico a ambos metales en el contacto galvánico.

3) Corrosión en huecos.-

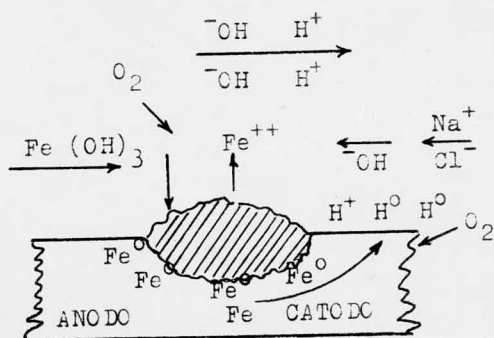
Existe una intensa corrosión localizada que ocurre en los huecos y otras áreas protegidas en la superficie del metal, este tipo de ataque se asocia con pequeños volúmenes de soluciones estancadas causadas por hoyos, juntas, depósitos superficiales. Esta forma de corrosión es llamada corrosión en huecos ó muchas veces corrosión de depósitos.

Factores que afectan a la corrosión en huecos.-

Se mencionarán algunos depósitos que pueden producir corrosión en huecos ó corrosión de depósitos, estos pueden ser: arena, arcilla, lodo, productos de corrosión y cualquier otro sólido. Los depósitos actúan como un escudo y crean una condición de estancamiento debajo de los mismos. El depósito también será producto de corrosión permeable.

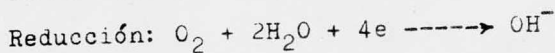
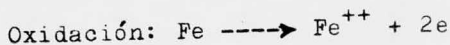
Mecanismo.-

Hasta recientemente, se creía que la corrosión en huecos resultaba simplemente de diferencia de iones de metal ó concentración de oxígeno entre el hueco y el medio que lo rodea. Por lo que, el término de corrosión por celda de concentración se ha usado para describir este tipo de ataque. Estudios más recientes han demostrado que aún cuando existan diferencias entre ión-metal y concentraciones de oxígeno durante la corrosión en huecos, no son las causas básicas.



La figura demuestra las consideraciones anteriores, el ejemplo está basado sobre una tubería la cual tiene depósitos que están creando una celda de oxigenación diferencial.

La reacción global involucra la disolución del metal y la reducción del oxígeno a iones hidroxilos.



Inicialmente las reacciones ocurren uniformemente sobre la superficie expuesta, incluyendo el interior del hueco. La conservación de cargas se mantienen en el metal y la solución. - Cada electrón producido durante la formación del ión del metal es consumido inmediatamente por la reducción del oxígeno. También, un ión hidróxido es producido por cada ión del metal en solución. Después de un corto intervalo, el oxígeno dentro del hueco es desplazado debido a que la convección es restringida, por lo que la reducción de oxígeno cesa en esa área. Esto no causará ningún cambio en el comportamiento de la corrosión. Dado que el área dentro de un hueco es muy pequeña comparada con el área externa, la relación global de reducción de

oxígeno permanece casi igual.

La depleción del oxígeno tiene una importancia en la influencia indirecta, el cual es más pronunciado con incremento de área expuesta.

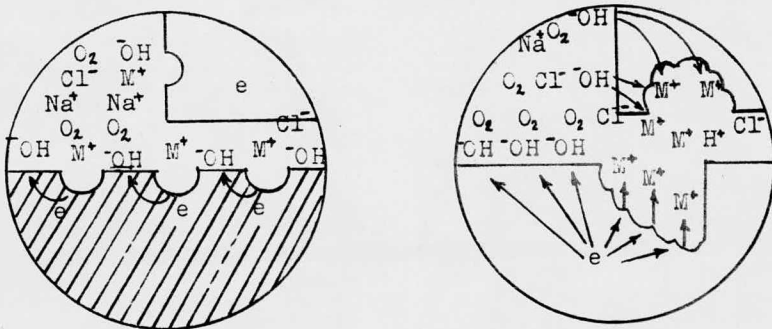
Después que el oxígeno es depleccionado, no ocurre más reducción de oxígeno, adí que la disolución del metal continuará. Esto tiende a producir un exceso de cargas positivas en la solución (Fe^{++}) el cual es necesariamente balanceado por la migración de otros iones dentro del hueco. Si se considera -- que el metal es expuesto en agua de mar, los iones migrato--- rios serán los cloruros.

Esto dá como resultado un incremento en la concentración -- del cloruro del metal en el hueco. Exceptuando los metales -- alcalinos sodio y potasio las sales de metales, incluyendo cloruros y sulfatos, se hidrolizan en el agua.



La reacción anterior muestra que una solución acuosa de -- cloruros de fierro se disocia en un hidróxido insoluble y en ácido libre. Por razones no determinadas y no incluidas, los iones cloruros y los iones hidrógeno aceleran la velocidad de disolución de muchos metales y aleaciones.

La velocidad de disolución del metal es incrementada de -- acuerdo a como se indica en la siguiente figura:



ESTADO INICIAL

Este incremento de disolución incrementa la migración y el resultado es una rápida aceleración o proceso autocatalítico.

Como la corrosión dentro del hueco se incrementa, la velocidad de reducción de oxígeno en la superficie adyacente también se incrementa como se mostró en la figura anterior. Esto protege catódicamente la superficie exterior.

Este tipo de ataque ocurre en muchos medios y generalmente es más intenso cuando existen iones cloruros. Hay un gran período de incubación asociado con la corrosión en huecos. De seis meses a un año ó más, es muchas veces requerido antes de que comience el ataque, ya que una vez que da comienzo es muy difícil pararlo.

Medios para combatir la corrosión en huecos.-

- 1) Usar juntas soldadas en lugar de juntas remachadas o boladas en equipos nuevos. Soldaduras buenas y de completa penetración para evitar porosidad, huecos ó hendiduras por el lado de adentro.
- 2) Cerrar los huecos que existan por soldadura continua en las juntas.
- 3) Inspeccionar el equipo y remover depósitos lo más frecuentemente que se pueda.
- 4) Remover los sólidos en suspensión por el uso de productos químicos.

Corrosión Filiforme.-

Es un tipo especial de corrosión en huecos. En muchos casos esto ocurre bajo películas protectoras, y es muchas veces llamada corrosión bajo película.

4) Picado.-

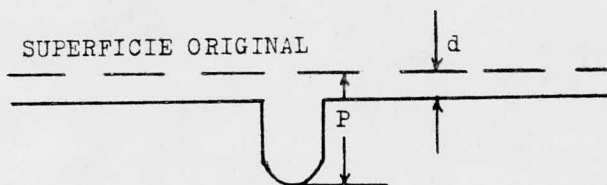
Es una forma de ataque extremadamente localizada que resulta en hoyos del metal. Estos hoyos pueden ser pequeños ó grandes en diámetro, pero en la mayoría de los casos son relativamente pequeños.

Generalmente una picadura puede describirse como una cavidad u hoyo con el diámetro superficial igual ó menor a su profundidad.

La picadura es una de las más destructivas e insidiosas -- formas de corrosión. Es extremadamente difícil detectar picaduras debido a su tamaño tan pequeño y porque muchas veces -- son tapadas con productos de corrosión. La picadura es muy -- difícil de predecir en el laboratorio, algunas veces requiere un gran tiempo, muchas veces, meses o un año.

Si el ataque es confinado a un área relativamente pequeña del metal, actuando como ánodo, las picaduras resultantes son descritas como profundas. Si el área de ataque es relativamente grande y no es profunda, la picadura se llama superficial. La profundidad de la picadura muchas veces es expresada por -- el término " factor de picadura ". Este factor es la relación de la profundidad de penetración de la corrosión. Promedios -- de penetración del metal son determinados por pérdidas de peso en testigos de corrosión colocados expresamente para este fin. Un factor de picadura igual que la unidad de ataque uniforme.

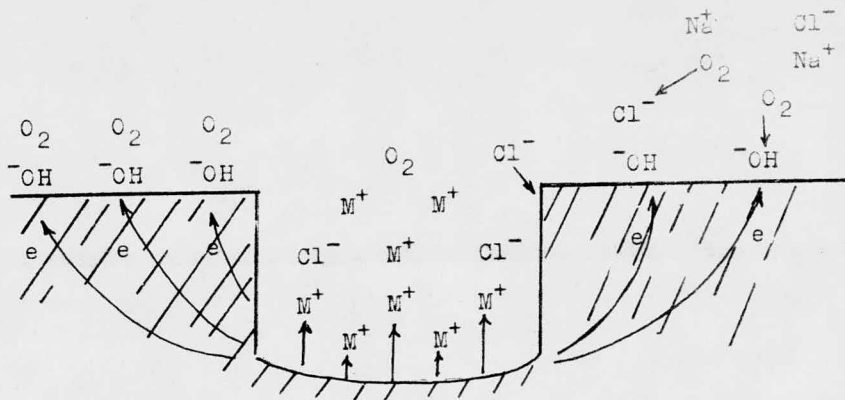
$$\text{FACTOR DE PICADURA} = \frac{P}{d}$$



La naturaleza autocatalítica del Picado.-

Una picadura por corrosión es un tipo único de reacción -- anódica, es decir es un proceso autocatalítico.

El proceso de corrosión con una picadura produce condiciones, las cuales son simultáneas y necesarias para la actividad continua de la picadura.

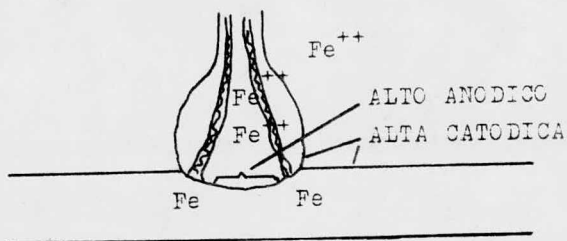


En la figura arriba, describe que un metal X es atacado en forma de picadura por una solución aerada de cloruros de sodio. Existe una disolución muy rápida con la picadura, donde la reducción de oxígeno toma lugar en superficies adyacentes.

La disolución muy rápida del metal en el picado tiende a producir un exceso de cargas positivas en esta área, resultando en la migración de iones cloruros para mantener electro-neutralidad.

En el picado hay una alta concentración de KCl y como un resultado de hidrólisis una alta concentración de iones hidrógeno. Los iones hidrógeno y cloruros estimulan la disolución de muchos metales y el proceso se acelera con el tiempo. Aquí la solubilidad del oxígeno es virtualmente cero en soluciones concentradas, no ocurre reducción de oxígeno con una picadura. La reducción catódica de oxígeno en la superficie adyacente al picado tiende a suprimir la corrosión. En un sentido, la picadura catódica protege el total de la superficie metálica.

El picado con productos de corrosión tubular como se describe en la figura siguiente, muestra el mecanismo propuesto por Riggs, Sudbury y Hutchinson.



Que nos dicen que en la interfase entre el picado y la interacción entre los OH producidos por la reacción catódica y el producto de corrosión del picado, esto es rodeado por el oxígeno disuelto en la solución a $Fe(O)_3$, Fe_2O_3 y otros óxidos. Estos productos de corrosión forman grupos en la forma de un tubo.

Por lo anterior concluyen que el mecanismo del picado es idéntico al de la corrosión por huecos. Muchas veces se dice que el picado es una forma particular de corrosión en huecos.

Los métodos para prevenir el ataque en huecos es también aplicado para prevenir la picadura, la adición de inhibidores de corrosión muchas veces ayuda, pero puede ser peligroso este procedimiento cuando el ataque no es parado completamente, ya que de lo contrario la intensidad de la picadura puede ser incrementada al producir metales oxidantes.

5) Corrosión intergranular.-

Este es un tipo de ataque localizado en las áreas del grano del metal, resultando en pérdidas de esfuerzos y ductibilidad. La frontera de granos de los materiales de área limitada, actúan como ánodos, están en contacto con grandes áreas de granos que están actuando como cátodos. El ataque es rápido, penetrante y profundo en el metal, y muchas veces causa fallas catastróficas. Tratamientos de calor mal aplicados en algunos aceros inoxidables o aleaciones tipo duraluminio ---- (4% Cu-Al) son los que están más sujetos a la corrosión intergranular.

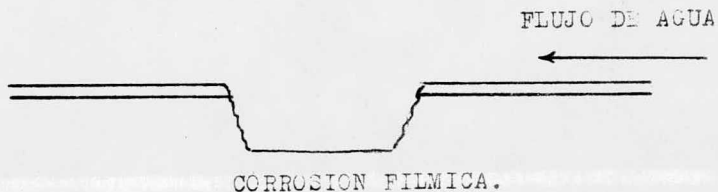
6) Corrosión selectiva.-

No hay mucho que decir sobre este caso típico de corrosión ya que consiste en la extracción de un elemento en una aleación por el proceso de corrosión.

7) Corrosión erosión.-

La corrosión erosión es la aceleración ó incremento en la velocidad de destrucción ó ataque en un metal debido a un movimiento relativo entre el fluido corrosivo y la superficie de un metal.

Generalmente este movimiento disminuye rápidamente y se -- presntan efectos secundarios como desgaste mecánico y abra-- sión. El metal es removido de la superficie como iones disuel-- tos, ó en forma de productos de corrosión sólidos, los cuales son mecánicamente barridos de la superficie del metal.



La corrosión erosión es caracterizada en apariencia por ca-- vidades profundas, hoyos redondos y usualmente presentan un -- patrón direccional. En muchos casos, las fallas debidas a la -- corrosión erosión ocurren en tiempos relativamente cortos y -- muchas veces son inexplicables debido a que pruebas de corro-- sión fueron corroídas bajo condiciones estáticas ó porque los -- efectos de erosión no fueron considerados.

Mucnos metales y aleaciones son susceptibles a la corro-- -- dición erosión y dependen del desarrollo de una película super-- -- ficial de algún género para resistir la corrosión (pasiva).

La corrosión erosión resulta cuando esas superficies protectoras son dañadas y el metal ó aleación son atacados rápidamente.

Muchos tipos de medios corrosivos causan corrosión erosión estos incluyen gases, soluciones acuosas, sistemas orgánicos y metales líquidos.

Toda clase de equipo expuestos a movimientos de fluidos están sujetos a la corrosión erosión. Por mencionar algunos de ellos son: sistemas de tuberías, válvulas, bombas y cambiadores de calor.

Minimizando los problemas de corrosión erosión. Hay cinco métodos para prevenir ó minimizar la corrosión erosión:

- 1) Especificar material de mayor resistencia a la corrosión erosión.
- 2) Diseño.
- 3) Alteración del medio que los rodea.
- 4) Efectuar recubrimientos.
- 5) Instalar un sistema de protección catódica.

8) Corrosión por esfuerzos.-

La corrosión por esfuerzos se refiere al rompimiento causado por la resistencia y la presencia simultánea de esfuerzos tensiles y medios corrosivos específicos. Muchos investigadores han clasificado todas las fallas de rompimiento ocurridas en medios corrosivos como corrosión por esfuerzos, incluyendo fallas debido a fragilización de hidrógeno.

CAPITULO IV.-

ANALISIS QUIMICOS PARA DETERMINAR LOS PROGRAMAS DE CONTROL.

Los análisis químicos que se efectúan a una agua cruda cuya finalidad a de ser la de enfriamiento, es de gran importancia realizarlos con el mayor de los cuidados, ya que los valores que reportarán estarán en función directa de realizar la operación del sistema de enfriamiento con el mayor ó menor número de problemas en los programas de control que se hayan de terminado para las características del sistema.

Basicamente los análisis químicos a efectuar cuando el agua se encuentra sin ningún tratamiento ó comunmente llamada agua cruda se pueden considerar los siguientes:

- 1.- Dureza Total (Dt).
- 2.- Dureza de calcio (DCa).
- 3.- Dureza de magnesio (DMg).
- 4.- Alcalinidad al anaranjado de metilo (M).
- 5.- Sílice (SiO_2).
- 6.- Sulfatos (SO_4).
- 7.- pH.
- 8.- Cloruros.

1.- DUREZA TOTAL.-

Esta prueba está basada en la determinación del contenido total de calcio y magnesio de la muestra de agua, titulada con un agente secuestrante en presencia de un indicador orgánico sensible a los iones de calcio y magnesio.

El punto final ocurre cuando todos los iones de calcio y magnesio están secuestrados y lo indica el cambio de color de

rojo a azul. La reacción debe efectuarse a un pH de 10.0 ± 0.1

Aparatos:

- 1 Bureta automática de 25ml.
- 1 Cápsula de porcelana de 250 ml.
- 1 Probeta graduada de 25 ml.
- 1 Cucharilla de latón para 0.2 gr.

Reactivos:

Solución Buffer

Solución tituladora EDTA (ácido etilen diamino tetraacético).

Indicador para dureza total (negro T ericromo).

Solución inhibidora de interferencias (hidrocioruro de hidroxilamina).

METODO DE ANALISIS.-

Mídanse con probeta o pipeta volumétrica, 25 ml. de muestra de agua y transfíranse a una cápsula de porcelana de 250 ml. de capacidad.

Dilúyanse aproximadamente a 50 ml. con agua destilada.

Agréguese con pipeta 1 ml. de solución "buffer" para dureza total y agítese.

Agréguese una medida (0.2 grs. aproximadamente) de polvo - indicador de dureza total (ó 2 gotas si se emplea solución in dicadora) y agítese. Si hay dureza presente, la muestra tomará una coloración roja.

Adiciónese de una bureta lentamente la solución tituladora de dureza con agitación constante. Cuando se aproxima el término de la reacción, la muestra empieza a tomar una coloración azul pero se observa todavía un tinte rojizo definido.

El punto final ocurre cuando se elimina por completo el tinte rojizo produciéndose un color azul definido. Las últimas gotas se agregan a intervalos de 3 a 5 segundos. Cualquier adición posterior de la solución tituladora de dureza no producirá ningún cambio de color.

Para mejor observación del color se recomienda titular a la luz del día, o empleando una lámpara fluorescente. Las lámparas incandescentes normales tienden a producir un tinte rojizo sobre el color azul.

Si el cambio de color no es claro y exacto, significa que hay interferencias. Cuando esto sucede repítase la prueba y adiciónese antes de la titulación 1 ml. de solución inhibidora.

Si aún con el inhibidor el cambio de color no es claro, cámbiense la solución "buffer".

Se fija un límite máximo de 5 minutos para la titulación con objeto de disminuir la tendencia a la precipitación del Carbonato de Calcio.

Si se emplean más de 15 ml. de solución tituladora, repítase la prueba tomando un a muestra alícuota.

Cálculo de los Resultados.-

$$\text{p.p.m. de Dureza Total como CaCO}_3 = \text{ml. de Solución Tituladora} \times \frac{1000}{\text{ml.muestra}} = \text{ml. de Solución Tituladora} \times 40.$$

2.- DUREZA DE CALCIO.-

Esta prueba se basa en la determinación del contenido de calcio de una muestra de agua, por titulación con un agente secuestrante en presencia de un indicador orgánico sensible a los iones de calcio e insensible a los iones de magnesio, en las condiciones del análisis.

El punto final de la reacción ocurre cuando todos los iones de calcio quedan secuestrados y lo indica el cambio de la coloración salmón rosa a púrpura orquídea.

Aparatos:

- 1 Bureta automática de 25 ml.
- 1 Cápsula de porcelana de 250 ml.
- 1 Probeta graduada de 50 ml.
- 1 Varilla agitadora de vidrio.
- 1 Pipeta con bulbo de hule, de 2 ml.
- 1 Cucnilla de latón de 0.2 gm.

Reactivos:

- Solución tituladora de Versenato, 1 ml. = 1mg. CaCO_3
- Solución Buffer para calcio (Hidróxido de sodio 1.0 N).
- Polvo indicador de Calcio (Purpurato de Amonio).

METODO DE ANALISIS.-

Mídanse con probeta graduada o pipeta volumétrica, 50 ml. de muestra de agua y transfíranse a la cápsula de porcelana.

Agréguense 2 ml. de Solución de Hidróxido de Sodio 1.0 Normal (Buffer de Calcio) y agítese. El pH de la solución debe quedar entre 12 y 13.

Agréguese una medida rasa de polvo indicador para Calcio (0.2 gm. aproximadamente) y agítese.

Habiendo calcio en el agua, la muestra tomará una coloración rosa-salmón.

Agréguese lentamente de una bureta y agitando continuamente, la solución tituladora (la misma solución empleada para determinar la dureza total).

Comiencese la titulación inmediatamente después de agregado el indicador, debido a que éste es inestable en condiciones alcalinas.

Cuando se aproxima el término de la reacción la muestra em pieza a tomar un tinte púrpura. El punto final ocurre cuando cambia totalmente la coloración a púrpura- orquídea.

Cualquier adición posterior de solución tituladora no producirá ningún cambio en la coloración.

Verifíquese siempre el vire final con una gota adicional de solución tituladora y obsérvese si no ocurre cambio de coloración.

Cálculo de los Resultados.-

$$\begin{aligned} \text{p.p.m. de Calcio como CaCO}_3 &= \text{ml. solución tituladora} \times \\ \frac{1000}{\text{ml. muestra}} &= \text{ml. solución tituladora} \times 20 \end{aligned}$$

3.- DUREZA DE MAGNESIO.-

La dureza total del magnesio se obtiene substrayendo = la dureza total del calcio de la dureza total.

4.- ALCALINIDAD AL ANARANJADO DE METILO.-

Esta prueba está basada en la determinación del contenido alcalino de la muestra, por neutralización con una solución estándar de ácido.

En vista de que las aguas crudas no contienen carbonato ni álcalis disueltos (alcalinidad a la fenolftaleína), la alcalinidad al Anaranjado de Metilo equivale al contenido de bicarbonato de la muestra.

En este método el punto final de la reacción lo indica el cambio de color del indicador Anaranjado de Metilo (a in pH - aproximado de 4.3), que es el punto al cual la alcalinidad de la muestra se elimina con la adición de la solución estándar de ácido.

Aparatos:

- 1 Bureta automática de 25 ml.
- 1 Cápsula de porcelana de 250 ml.
- 1 Probeta graduada de 50 ml.
- 1 Frasco gotero de 60 ml.
- 1 Varilla agitadora de vidrio.

Reactivos:

- Solución 0.02 normal N/ 50 de ácido sulfúrico.
- Solución indicadora de Anaranjado de Metilo.

Método de Análisis:

Tómense una muestra de 50 ml. de agua clara, medida en la probeta graduada y transfírase a la cápsula de porcelana. -- Agréguese 2 gotas de solución indicadora de Anaranjado de metilo y agítese con la varilla de vidrio para homogeneizar. La muestra tomará un color amarillo.

Agréguese a la muestra mediante la bureta, gota a gota y agitando constantemente, la solución N/50 de ácido sulfúrico hasta que con una gota cambie el color de amarillo a rosa-salmón (color canela).

Tómese la lectura de los ml. de solución de ácido sulfúrico gastados.

Cálculo de los Resultados.-

p.p.m. de Alcalinidad M

como CaCO_3 = ml. Acido Sulfúrico N/50 x $\frac{1000}{\text{ml. de muestra.}}$

como CaCO_3 = ml. Acido Sulfúrico N/50 x 20.

5.- SILICE.- METODO COLORIMETRICO.-

Este método está basado en la formación de un complejo sílico-molibdato de color amarillo, seguido de una reducción del molibdato con desarrollo de una coloración azul que es -- proporcional al contenido de sílice de la muestra. Esta coloración azul se mide en un electrofotómetro.

Reactivos:

Solución de Acido Clorhídrico.

Solución de Molibdato de Amonio.

Solución de Estandard de Sílice de 20 ppm.

METODO DE ANALISIS,-

- 1.- La curva de Sílice en el Fotocolorímetro está construída para analizar 50 ml. de muestra y obtenerse de 0 a 20 ppm. como SiO_2 .
 Cuando la concentración de Sílice en el agua cruda es mayor de 20 ppm. tómesese 25 ml. de muestra ó un submúltiplo de 50 dilúyase a 50 ml. con agua destilada y el resultado multiplíquese por el factor de dilución.
- 2.- Prepárese el electrofotómetro para efectuar la medición, colocando el filtro rojo.
- 3.- Prepárense dos vasos de precipitados de 100 ml. (lavados perfectamente con agua destilada).
- 4.- Póngase en cada uno de los vasos 50 ml. de agua de la muestra, medidos con pipeta volumétrica. En un vaso se determinará un blanco y en el otro se efectuará la --- reacción para el análisis.
- 5.- A la muestra que servirá para el blanco, añádanse los siguientes reactivos, empleando una pipeta volumétrica para cada uno, y agitando después de cada adición:

5ml. de agua destilada.

5 ml. de solución de Acido Clornítrico.

10 ml. de Sulfito de Sodio.

6.- Transfiérase la solución a la cápsula de vidrio y colóquese en el electrofotómetro.

7.- Al minuto de agregado el Sulfito de Sodio, enciéndase el switch del aparato y ajústese al cero con la perilla correspondiente.

8.- Vacíese la cápsula y enjuáguese con agua destilada.

9.- En el segundo vaso con muestra de agua adiciónese los reactivos en el siguiente orden y agitándose después de cada adición:

5 ml. de Solución de Acido Clornítrico.

5 ml. de Solución de Molibdato de Amonio.

10 ml. de Solución de Sulfito de Sodio.

Esperar un minuto.

10.- Efectúese la lectura exactamente al minuto.

11.- Llévase la lectura a la curva de Sílice y obténgase las partes por millón de Sílice como SiO_2 .

Para obtener la lectura exactamente al minuto, una vez adicionado el Sulfito de Sodio transfiérase la muestra de agua a la cápsula y colóquese en el electrofotómetro. La obtención de la lectura se logra moviendo la perilla de la escala del aparato hasta que la aguja del galvanómetro marque el cero.

6.- SULFATOS.-

Consideraciones Generales.

Los iones sulfato están frecuentemente en las aguas naturales debido al poder de disolución que tiene el agua sobre los minerales contenidos en la corteza terrestre.

Constituyentes Minerales.-

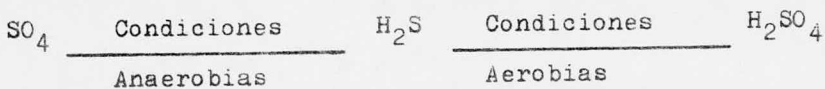
<u>MAYORES</u>	<u>MENORES</u>
Calcio	Fierro
Magnesio	Manganeso
Sodio	Silicio
Potasio	Aluminio
Carbonato	Fosfato
Bicarbonato	Fluoruro
Cloruro	Nitrato

Sulfatos.

Su presencia puede ser perjudicial debido a que puede formar incrustaciones en calderas, intercambiadores de calor y en equipos de enfriamiento.

El concreto, en contacto con agua de altas concentraciones de sulfatos, se deteriora debido a ciertos cambios químicos que forman cristales de sulfoaluminato y las cuales originan una expansión del material que destruye su textura.

También son responsables en forma indirecta de problemas de olor y corrosión en tuberías, fenómenos que están relacionados con el manejo y tratamiento de aguas residuales, oxigenadas por una reducción química en condiciones anaerobias, -- tal como se muestra en la siguiente reacción:



Dentro del ciclo natural del azufre, los sulfatos ocupan un lugar predominante, dado que la mayoría de las transformaciones que en él ocurren dan lugar a oxidaciones ó reducciones que conducen a este anión.

El oxígeno disuelto tiene la capacidad de oxidar los sulfuros a sulfatos en un ámbito de pH superior a 8, por tal motivo debemos ajustar el pH de las muestras antes de ser analizadas; asimismo se recomienda conservar las muestras a bajas temperaturas ó preservarlas adicionándoles solución de formaldehído con el fin de evitar que las bacterias puedan reducir los sulfatos a sulfuros en presencia de materias orgánicas.

Importancia de la Determinación.-

La determinación de la concentración de sales de sulfuro en aguas de abastecimiento público y en aguas de proceso industrial es muy importante porque nos dá un indicio de la magnitud de los problemas que pueden surgir al ser reducidos los sulfatos.

Actualmente, se recomienda una concentración máxima de 250 mg/L de sulfatos para aguas de abastecimiento público. En la digestión anaerobia de lodos y desechos industriales, los sulfatos se reducen a sulfuro de hidrógeno (H_2S), el cual es desprendido junto con metano y dióxido de carbono.

Un conocimiento del contenido de sulfatos en los lodos provenientes de unidades de digestión, proporciona un medio de estimación del contenido de sulfuro de hidrógeno que puede ser producido; ésto sirve al ingeniero para diseñar la unidad apropiada para removerla.

Muchos compuestos orgánicos contienen azufre como sulfatos sulfonatos ó sulfuros. Durante el tratamiento aerobio de tales desechos, el completo aprovechamiento o catabolismo, resulta de liberar orgánicamente el azufre como ión sulfato.

Las determinaciones de sulfatos están siendo usadas en trabajos de investigación como un medio de demostrar la biodegradación de sulfatos y sulfonatos de aquilo bencilo usadas en la producción de detergentes sintéticos.

METODO DE ANALISIS.-

METODO GRAVIMETRICO.-

Este procedimiento dá resultados muy exactos y se recomienda cuando se tengan concentraciones superiores a 10 mg/L. --- Cuantitativamente el método se basa en el hecho de que el ión bario se combina con el ión sulfato para formar sulfato de bario que es poco soluble.



La precipitación se consuma agregando cloruro de bario en ligero exceso a muestras de aguas previamente aciduales con ácido clorhídrico con el objeto de eliminar una posible precipitación de carbonato de bario.

La precipitación se realiza en un punto cercano al de ebullición, y después de un período de digestión, se filtra; se lava con agua destilada hasta quedar libre de cloruros, se calcina y se pesa como sulfato de bario. El exceso de cloruro de bario es usado para tener un ión común y precipitar en forma completa el sulfato de bario. Este método es capaz de medir sulfatos con un alto orden de exactitud, pero está limitado por el tiempo requerido para su determinación.

7.- pH.

Determinación Potenciométrica.-

El pH o concentración de iones Hidrógeno del agua se mide por este método con un aparato denominado potenciómetro, que determina el voltaje desarrollado por 2 electrodos que están en contacto con la muestra de agua.

El voltaje de un electrodo conocido como electrodo de calomel se fija, en tanto que el voltaje del otro electrodo varía con el pH del agua. La superficie de vidrio de los electrodos

separando dos soluciones, da el potencial que es directamente proporcional al pH.

Aparato:

Potenciómetro Beckman Zeromatic II.

(Se menciona este aparato por ser el de uso general).

METODO PARA LA DETERMINACION.-

Calibración con Solución "Buffer". (Esta calibración debe efectuarse cada semana).

- 1.- Verifíquese el cero mecánico.
- 2.- Oprímase el botón de reposo (standby).
- 3.- Adiciónese la solución buffer en un vaso de 150 ml.
- 4.- Enjuáguese el termómetro y las bases con agua destilada y séquense con papel.
- 5.- Tómese la temperatura de la solución buffer y colóquese el compensador de temperatura en la lectura que mar que el termómetro.
- 6.- Sumérjense los electrodos en la solución buffer.
- 7.- Oprímase el botón de lectura (Read) y después de 1 minuto ajústese con el control estandarizador, hasta que la aguja indique el valor del pH, indicado por el enva se de la solución buffer a la temperatura obtenida.
- 8.- Oprímase el botón de reposo y enjuáguese las bases de las celdas con agua destilada.

MEDICION DEL pH.-

- 1.- Verifíquese el cero mecánico.
- 2.- Colóquese la muestra de agua en un vaso de 150 ml.
- 3.- Con el botón de reposo (standby) oprimido, sumérjense los electrodos en la muestra de agua.

- 4.- Tómesese la temperatura de la muestra y ajústese el compensador de temperatura.
- 5.- Oprímase el botón de lectura (Read).
- 6.- Tómesese la lectura del pH.
- 7.- Apriétese el botón de reposo y colóquense los extremos de los electrodos en agua destilada.

8.- CLORUROS.-

Esta prueba está basada en la valoración del contenido de iones Cloruro, con una solución estándar de Nitrato de Plata, usando Cromato de Potasio como indicador.

El ión cloruro precipita con el nitrato de plata, como cloruro de plata, Una vez que todos los cloruros han precipitado la adición posterior de nitrato de plata produce una coloración rojiza debido a la reacción del ión plata con el ión cromato y este cambio se toma como el punto final de la reacción.

Aparatos:

- 1 Bureta automática de 25 ml.
- 1 Cápsula de porcelana de 250 ml.
- 1 Probeta graduada de 50 ml.
- 1 Frasco gotero de 60 ml.
- 1 Varilla agitadora de vidrio.

Reactivos:

Solución 0.0141N de Nitrato de Plata (1 ml. = 0.500 mg. de Cl).

Solución indicadora de Cromato de Potasio.

METODO DE ANALISIS.-

Sobre la misma muestra en que se determinó la alcalinidad al Anaranjado de Metilo, hágase la titulación de los Cloruros diluyendo a 100 ml. con agua destilada.

Cuando por alguna razón tnega que efectuarse la prueba de cloruros sobre una nueva muestra que no ha sido neutralizada, procédase a neutralizar-la de la siguiente manera:

Mídanse 100 ml. de muestra y agréguese 4 gotas de solución indicadora de Anaranjado de Metilo. Agréguese desde una bureta solución N/50 de Acido Sulfúrico hasta que vire el color amarillo al color canela. En este caso no es necesario me dir la cantidad de ácido requerida para la neutralización.

A la muestra neutralizada agréguese con un gotero 20 gotas (1 ml.) de solución indicadora de Cromato de Potasio. La solución tomará una coloración amarillo brillante.

Agréguese desde una bureta, gota a gota, y agitando constantemente, solución 0.0141N de Nitrato de Plata hasta que una gota produzca una coloración rojiza permanente. Este color rojizo se toma como el punto final de la reacción y no el color rojo ladrillo que se desarrolla cuando se agrega exceso de reactivo.

A los mililitros de Solución de Nitrato de Plata gastados debe restárseles 0.2 ml. que corresponde a la cantidad de solución requerida para obtener el punto final de la reacción en una muestra de 100 ml. de agua destilada libre de cloruros.

Una vez realizados los Análisis anteriores se cuenta con una base real para determinar el programa de control más apropiado para un sistema de enfriamiento con características definidas de Incrustación y Corrosión.

b) CONTROL DE INCRUSTACION.-

SISTEMAS ABIERTOS DE ENFRIAMIENTO DE AGUA CON RECIRCULACION.

El interés en la conservación del agua se ha incrementado y ha creado nuevas demandas sobre los programas de rehuso del agua.

La industria está llenándose cada vez más a los sistemas con recirculación en los cuales, el agua enfriada puede ser usada varias veces. Un sistema abierto con recirculación consiste - de una torre de enfriamiento, un tanque de rocío ó un condensador evaporativo para disipar calor lo cual permite el uso - extensivo del agua y reduce la cantidad necesaria de agua -- pre-tratada.

Sin embargo en estos sistemas también se intensifican los potenciales de incrustación, ensuciamiento y corrosión.

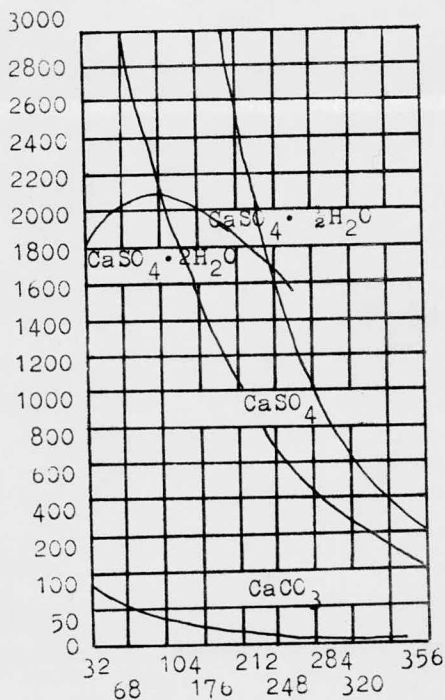
La selección de un programa de control de incrustación está sujeta por la apreciación de varios factores interrelacionados, los cuales comprenden los problemas de incrustación, - simplemente asegurando un adecuado control sobre la razón de flujo, esto puede a veces ser suficiente para minimizar la incrustación. En otras instalaciones se requieren programas más sofisticados los cuales pueden involucrar por lo menos dos -- agentes químicos para el control de la incrustación y modificaciones mecánicas tales como la instalación de un filtro lateral de vapor.

Los problemas causados por la incrustación pueden variar - desde muy delgadas películas escasamente visibles hasta el total sello de los tubos en los intercambiadores de calor y pueden usualmente ser categorizadas como incrustación ó ensuciamiento general.

FORMACION DE LA INCRUSTACION.-

La incrustación se define como la precipitación de mate---rial denso adherentes sobre las superficies de los intercam---biadores de calor; dicha precipitación es formada basicamente

por sales y ocurre cuando las solubilidades son excedidas - debido a altas concentraciones ó incrementos de temperatura. Las solubilidades de la mayoría de las incrustaciones formadas por sales en aguas enfriadas, disminuyen con el incremento de temperatura, obviamente el paso del agua circulante a través de equipos intercambiadores de calor, incrementará la temperatura del agua y muy frecuentemente este incremento en temperatura es suficiente para causar la precipitación del material de incrustación sobre las superficies de dichos intercambiadores, el mecanismo tanto en sistemas con recirculación abiertos es también el mecanismo de enfriamiento, esto es la evaporación de agua cuando esta es recirculada sobre la torre de enfriamiento, la cantidad de agua evaporada es aproximadamente el 1% del agua circulada sobre la torre de enfriamiento por cada 10°F de diferencial de temperatura del agua.



COMPARACION DE LA SOLUBILIDAD DEL CARBONATO DE CALCIO Y SULFATO DE CALCIO.

Las curvas de la Fig. muestran la solubilidad relativa del carbonato de calcio y del sulfato de calcio y de varias otras formas de sulfato de calcio que son normalmente encontrados en los sistemas de enfriamiento de agua. Debido a que el carbonato de calcio es mucho menos soluble que el sulfato de calcio se encuentra con más frecuencia en los sistemas con recirculación abiertos.

La incrustación de carbonato de calcio puede predecirse cualitativamente por el índice de saturación de Langelier y el índice de estabilidad de Ryzgnar. Estos índices son determinados de acuerdo a las siguientes fórmulas:

$$\text{Índice de Saturación} = \text{pH} - \text{pHs}$$

$$\text{Índice de Estabilidad} = 2(\text{pHs}) - \text{pH}$$

El valor de pHs es una función de los sólidos totales, temperatura, calcio y alcalinidad.

Si el índice de Saturación es positivo, esto indica una tendencia para la incrustación de carbonato de calcio. El índice de Estabilidad muestra la misma tendencia cuando un valor de 6.0 ó menor es calculado.

CONTROL DE CICLOS.-

El límite de ciclos de concentración ha sido uno de los principales medios para el control de la formación de incrustación. Ya que limitando la concentración del agua circulante la sobresaturación puede ser controlada dentro de un rango efectivo del tratamiento usado.

Las pérdidas por causas naturales pueden en ocasiones limitar los ciclos de concentración, cuando esto sucede las pérdidas por causas naturales deben ser suplementadas con flujo de agua intencional.

El flujo elimina una parte del agua concentrada que circula la cual es reemplazada por agua fresca pretratada, esto disminuye la concentración en el sistema.

Flujos continuos ó intermitentes son usados, pero el flujo continuo es preferido, para esto es necesario instalar una válvula de control de flujo y así poder tener un flujo continuo y poder mantener los ciclos de concentración dentro de un límite de seguridad y prevenir la formación de incrustación.

La cantidad de flujo para limitar los ciclos de concentración de cualquier valor predeterminado pueden ser calculados con la siguiente fórmula:

$$\text{Ciclos de Concentración} = \frac{\% E + \% B}{\% B}$$

Donde:

% E = a pérdidas por evaporación.

% B = a pérdidas naturales de flujo.

Mientras que el flujo es una forma efectiva para limitar -- los ciclos de concentración y reducir así el potencial de incrustación del agua circulante, excesivo flujo puede no ser -- tolerado, y dependiendo de la calidad del agua determinada -- previo análisis puede no siempre dar un control de incrustación efectivo.

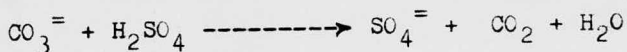
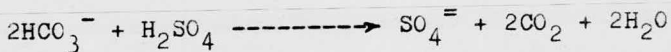
En muchas industrias los abastecimientos de agua cruda son limitados por el costo, en lugar de incrementar sus flujos de agua cruda optan por la adición de ácido el cual les permitirá operar a mayores ciclos de concentración y a la vez prevenir la incrustación.

TRATAMIENTO CON ACIDO.-

El ácido sulfúrico es usado para tratar agua circulante ~~da~~ sus características de poder reducir no eliminar la alcalinidad en grado suficiente para alcanzar la saturación y que los índices de estabilidad y saturación indiquen cualitativa-

mente condiciones no incrustantes.

El tratamiento con ácido convierte los iones carbonato y bicarbonato a iones sulfato reduciendo la alcalinidad:



La razón de adicionar ácido es que el pH del agua circulante tiende a elevarse al aumentar los ciclos de concentración, y un pH alto intensifica la tendencia a la incrustación.

INHIBIDORES DE INCRUSTACION.-

Un inhibidor de incrustación ampliamente usado es el polifosfato ($\text{Na}_2 \text{O} \cdot \text{P}_2 \text{O}_5$) aplicado a razones de 0.5 a 5 ppm. en el agua circulante puede ser suficiente.

Este tipo de tratamiento utiliza al polifosfato bajo valores de estequiometria requeridos para la complejión de la dureza de calcio es denominado tratamiento primario a las concentraciones indicadas el polifosfato innibe la cristalización del carbonato de calcio por soluciones saturadas. El mecanismo de inhibición parece ser que el polifosfato es parcialmente absorbido sobre la superficie de los cristales en crecimiento y parcialmente incluido en el núcleo incipiente del cristal, estas acciones inhiben el crecimiento del cristal y la nucleación.

FOSFONATOS.-

En los sistemas de torres de enfriamiento los innibidores de incrustación más aceptados son los fosfatos orgánicos y en particular los fosfonatos. El mecanismo de inhibición de la incrustación es el mismo que el de los polifosfatos. Sin embargo los fosfonatos han probado ser más efectivos en la inhibición de incrustación debido a que no se regresan a ortofosfatos.

Los fosfonatos son usados para controlar la formación de -

carbonato de calcio, calcio y sulfato de bario, fierro y muchos otros incrustantes. La selección apropiada de los fosfonatos proveerá la más costosa pero efectiva inhibición de incrustación.

Las propiedades inhibidoras de incrustación de los fosfonatos se incrementan cuando son combinados con polímeros ó agentes activos de superficie.

POLIMÉROS.-

Los polímeros de bajo peso molecular menores de 100000 son usados ampliamente como inhibidores de incrustación, ya que los polímeros absorben dentro de la estructura cristalina de los materiales incrustantes y así limitan el crecimiento del cristal y la formación de incrustación. Los polímeros más usados en sistemas de agua de enfriamiento son los poliacrilatos. Estos materiales son frecuentemente considerados como dispersantes y retardadores de la incrustación debido a que mantienen pequeñas partículas del material cristalino en suspensión.

c) CONTROL DE CORROSION.-

El control de corrosión en los sistemas de enfriamiento con recirculación abiertos. Es inicialmente alcanzado manteniendo, relativamente pequeñas cantidades de aditivos químicos (Inhibidores de Corrosión) en el agua enfriada. Los inhibidores de corrosión retardan la destrucción de los metales por reacciones químicas ó electroquímicas con su medio ambiente.

INHIBIDORES DE CORROSION.-

Los inhibidores de corrosión más frecuentemente usados en los sistemas de enfriamiento son clasificados como pasivadores, estos pasivan al metal fortaleciendo la formación de un óxido de metal pegajoso u otra película que se forma sobre la

superficie del metal. La combinación de cromatos, polifosfatos y zinc son los más comunmente usados, otros inhibidores de corrosión incluyen nitritos, silicatos, aminas y varios otros agentes orgánicos.

El cromato, nitrito y fosfato son inhibidores anódicos. Un inhibidor anódico es el que restringue la reacción anódica de corrosión $Fe = Fe^{++} + 2e$.

El cromato, nitrito y fosfato funcionan promoviendo la formación de una fina película ó gama de óxido de fierro. Con programas basados en fosfato la presencia de oxígeno es requerida para que la película de óxido de fierro se forme.

La película protectora se forma con o sin oxígeno cuando se usan cromatos y nitritos. Si los inhibidores anódicos no son usados en las suficientes cantidades, para promover la completa pasivación anódica se presentará una corrosión severa localizada en la forma de picado. La pérdida de metal por corrosión localizada es debida a la gran proporción de área catódica con respecto a el área anódica con insuficiente concentración de inhibidor anódico.

Inhibidores catódicos son aquellos que restringan la reacción de corrosión catódica $O_2 + 2H_2O + 4e \text{ ---- } 4(OH)^-$. Las sales de metales tales como el zinc el cual forma moderadamente hidróxidos solubles, óxidos carbonatos y fosfatos actúan como inhibidores catódicos.

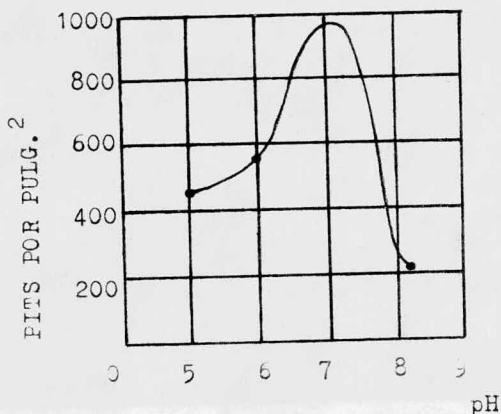
El carbonato de calcio y el fosfato de calcio actúan también como inhibidores catódicos. En general si un tratamiento forma un rebestimiento adherente sobre el metal este funciona como un inhibidor catódico.

INHIBIDORES DE CROMATOS.-

Los más efectivos inhibidores de corrosión son las sales de cromatos, concentraciones adecuadas de estos pueden redu--

cir la corrosión en un 95% o más cosa que no alcanza a realizar cualquier otro inhibidor químico.

El mantener de 200 a 500 ppm. de cromatos en el agua circulando pueden usualmente proveer un control de corrosión satisfactorio, y evitará el excesivo picado como se indica en la figura siguiente:



VARIACION EN EL NUMERO DE PITS CON EL pH - BAJA CONCENTRACION DE CROMATOS.

INHIBIDORES CROMATO FOSFATO.-

El uso de polifosfatos con bajas concentraciones de cromatos evitan la corrosión en manera comparativa, como cuando se usan concentraciones de 200 a 500 ppm. de cromato. Este inhibidor anódico doble (Cromato y Fosfato) conocido como método dianódico es muy efectivo en el control de la corrosión por picaduras y tuberculación tanto es así que se ha llegado a adoptar como el método de tratamiento estándar.

El método dianódico usa polifosfatos y cromatos dentro de un rango seleccionado de pH esta acción de dispersión de polifosfatos mantiene las superficies del metal libres de productos de corrosión y permite el mantenimiento de una película protectora de óxido de metal para bajos niveles de cromato.

Las concentraciones de cromato y fosfato para el método - dianódico son de 30 a 70 ppm. y de 5 a 10 ppm. respectivamente. El rango de pH es usualmente de 6 a 7.

INHIBIDOR CROMATO-FOSFATO ZINC.-

Las investigaciones han revelado que el uso del zinc con - tratamiento de Fosfato-Cromato superó algunas de las limita-- ciones menores encontradas con el método dianódico y actuó en la mayoría de los casos con excelente protección de corrosión con bajas concentraciones de cromato y fosfato.

El zinc funciona como un inhibidor catódico formando una - película de hidróxido de zinc o fosfato de zinc en el sitio - de la reacción catódica, el hidróxido formado es suficiente - para elevar el pH en el sitio catódico y causar el depósito - localizado del fosfato de zinc o hidróxido de zinc los cuales anulan la reacción catódica.

Las concentraciones químicas de los programas de zinc dia- nódico son las siguientes:

- 1.- 15 a 25 ppm. de cromato.
- 2.- 2 a 5 ppm. de zinc.
- 3.- 2 a 5 ppm. de fosfato total.

El rango de pH de este programa es de 6 a 7.

INHIBIDOR POR FOSFATOS.-

Particularmente los polifosfatos son ampliamente usados pa - ra tratar los sistemas de enfriamiento aún cuando no son tan efectivos como el cromato en la reducción de corrosión, tie-- nen la ventaja que son más aceptados ambientalmente. Para alcanzar los niveles de corrosión que realiza el cromato es necesario el uso de otros materiales en conjunción con el fosfa - to tales como fosfonatos zinc y azoe.

Investigaciones recientes han demostrado que el ortofosfato y el polifosfato son inhibidores anódicos, en la presencia de oxígeno los fosfatos ayudan en la formación de una película de óxido de hierro del mismo tipo de película protectora formada con la presencia de cromato, más adelante el polifosfato y el ortofosfato funcionan como inhibidores catódicos, - los datos de investigación también sugieren que el papel más importante que los polifosfatos desarrollan es el de minimizar la tuberculación y mantener limpias las superficies metálicas.

Los fosfatos han sido aplicados a niveles de 20 a 25 ppm. y a un rango de pH de 6.5 a 7.0.

Desafortunadamente muchas veces los depósitos pesados que resultan de la reversión de polifosfatos a ortofosfatos han resultado en grandes pérdidas en la proporción de transferencia de calor, que el uso de fosfatos ha sido suspendido. El uso de nuevos agentes de control de incrustación tales como los fosfonatos que pueden controlar el depósito de fosfonato de calcio ha permitido la aplicación satisfactoria de los tratamientos polifosfato-ortofosfato.

Los rangos de aplicación de estos programas son:

- 1.- Ortofosfato de 2 a 10 ppm.
- 2.- Polifosfatos de 2 a 10 ppm.
- 3.- pH de 6.5 a 8.5.

La selección de operación y un control específico dentro de los rangos mencionados estará en función del diseño de equipo y fundamentalmente del análisis del agua circulante.

Si la dureza de calcio en el agua circulante es baja, debe considerarse también suplementar el tratamiento de polifosfatos-ortofosfatos con tratamiento de zinc.

INHIBIDOR POR NITRITOS.-

El nitrito de sodio es usado como inhibidor de corrosión -- en los sistemas de aguas de enfriamiento con recirculación -- abiertos.

El nitrato pasiva las superficies metálicas al ataque corrosivo, puesto que promueve la formación de una película de óxido de hierro, similar a la que forma el cromato.

El establecer una película protectora de óxido de hierro -- usualmente requiere la dosificación de nitritos de sodio a -- muy altas concentraciones iniciales. La proporción de dosificación puede ser reducida a niveles bajos, de 200 a 500 ppm. como nitrito, una vez que la película protectora se haya establecido. El nitrito de sodio debe ser dosificado en forma continua para obtener mejores resultados.

El nitrito de sodio no es un buen inhibidor de corrosión -- para el cobre y aleaciones de este.

INHIBIDORES POR SILICATOS.-

El silicato de sodio ha sido usado con algún éxito en el -- control de corrosión. Generalmente es usado cuando los tratamientos a base de cromatos, fosfatos y nitrito no pueden ser usados. Los polímeros, especies de silicatos son mejores inhibidores que el silicato de sodio.

Para proveer la protección, los silicatos requieren de una formación de óxido de hierro, los silicatos aparentemente funcionan por la interacción con el óxido en lugar que con el -- mismo metal.

d) CONCLUSIONES.-

EVALUACION DE RESULTADOS.-

Para cualquier cambio físico y/o químico que se realice a cualquier proceso, es necesario llevar un control de las variables que pueden afectar con el tiempo los rendimientos de dichos procesos.

En los sistemas de enfriamiento de aguas la evaluación de los resultados por el tratamiento químico del agua es de primordial importancia y necesidad, ya que debido a las altas demandas de producción hoy en día, es imposible inspeccionar -- los equipos continuamente para poder evaluar la eficiencia de los programas del tratamiento.

Existen diferentes formas de evaluar los programas del control del tratamiento elegido, sin necesidad de parar la operación de los equipos y que pueden considerarse comparativas -- con lo que sucede en el sistema en general; ellos son:

- 1.- Determinación del factor de limpieza.
- 2.- Determinación del ensuciamiento.
- 3.- Determinación de la corrosión por medio de la instalación de testigos de corrosión de los metales que aparecen en el sistema.

1.- DETERMINACION DEL FACTOR DE LIMPIEZA.-

Se le llama factor de limpieza debido a la relación -- que existe entre el coeficiente global de película en los tubos de los intercambiadores de calor cuando estos se encuentran teóricamente limpios, al coeficiente global de película que se encuentra después de cierto tiempo de operación.

$$F.L. = \frac{UL}{US} \times 100$$

UL = Coeficiente global limpio.
(datos de diseño)

US = Coeficiente global sucio.
(datos de operación)

Este factor puede predecir cuando un equipo se encuentra completamente incrustado y/o sucio.

2.- DETERMINACION DE LA VELOCIDAD DE CORROSION Y ENSUCIAMIENTO.-

La velocidad de corrosión se determina por medio de la instalación de cupones de corrosión que se encuentran colocados en el mismo equipo, dicha velocidad de corrosión puede variar dependiendo de como los cupones son instalados preparados y evaluados.

El uso de cupones de corrosión es el método más común para medir la velocidad de corrosión en sistemas que estén operando, dichos cupones son simples muestras de metal de un material igual al del sistema. Se pesan antes de su instalación, y después de un período de 30 días como mínimo son removidos, limpiados con un procedimiento estándar y pesados nuevamente. La limpieza remueve los productos de corrosión formados y la pérdida de peso es calculada en términos de la cantidad de corrosión ocurrida durante el tiempo de exposición.

Es muy importante considerar estos factores para interpretar los resultados.

Las unidades para medir la corrosión se pueden expresar como pérdidas de peso/área/tiempo, o por medida de penetración del metal en un tiempo determinado. Las unidades más comunes son:

- a) Pérdida de peso en miligramos por decímetro cuadrado -- por día: mdd.
- b) Penetración en pulgadas por año: ipA.
- c) Penetración en milésimas de pulgadas por año: mpA.
- d) Penetración en milésimas de pulgadas por día: mpd.

La penetración es calculada de la pérdida de peso usando la densidad del metal en el cálculo. Así mdd. puede ser expresada como ipA. ó mpA. considerando desde luego los factores de conversión:

$$ipA = mdd \times \frac{0.001437}{d}$$

$$mpA = mdd \times \frac{1.437}{d}$$

donde: d = a densidad del metal en gramos/céntímetro cúbico.

Para cupones de acero dulce d = 7.80; para aluminio d = 2.72; para admiralty d = 8.54.

El cálculo de pérdida de peso en términos de penetración es solamente válido donde el ataque es general y uniforme sobre la superficie. Es comprensible que cuando exista el picado localizado habrá solamente una pérdida de peso ligera, pero penetración severa. En casos donde el picado o un gran ataque localizado ocurra, la medida de pérdida de peso puede ser substituída por la medida de la velocidad del ataque por picado. Esto es simplemente una expresión de la profundidad del picado en un testigo de corrosión para cualquier tiempo de exposición.

INTERPRETACION DE LAS PERDIDAS DE PESO.-

Las unidades que más usualmente se usan en los sistemas de enfriamiento son las mpA. y esta se determina de la siguiente ecuación:

$$\text{Velocidad de Corrosión (mpA)} = \frac{\text{factor de área x pérdida de peso en mg.}}{\text{días expuestos.}}$$

El factor de área se calcula midiendo el área expuesta del cupón multiplicado por la densidad del metal. Los factores de área para los cupones que se usan comercialmente son:

	Acero Dulce	Admiralty	Aluminio
1" x 4"	0.36	0.33	1.08
3/8" x 3"	1.11	1.03	3.32

Basados en el tiempo de exposición por lo menos de 30 días las velocidades de corrosión pueden ser interpretadas como -- sigue:

Arriba de 10 mpA:	no existe protección.
de 2 a 5 mpA:	buena protección.
Abajo de 2 mpA:	excelente protección.

Cuando existe ataque por picado aún con corrosiones del orden de 2 mpA indica una mala protección.

Por todo lo anterior se deduce que la efectividad al realizar los análisis químicos determinarán un buen control en los programas de tratamiento de las aguas de enfriamiento evitando en su mayoría los grandes problemas que ocasionan la corrosión, la incrustación y ensuciamientos, con esta base se mantendrán los programas específicos para cada sistema en un --- buen control y en los rangos pre-establecidos por las determinaciones analíticas.

BIBLIOGRAFIA.-

- 1.- ESKEL NORDELL.- Tratamiento de agua para la industria y otros usos.
- 2.- JOHN WILEY & SONS, INC. N.Y. 1963.- Corrosión y control - de corrosión.
- 3.- U.S. PATENTE No. 2999732 SEPT. 12 de 1961.- Inhibidores - de corrosión en sistemas de aguas de enfriamiento con Fosfato-Cromato.
- 4.- MC. COY J.W.- PRINCIPLES OF OPEN RECIRCULATING COOLING WATER SYSTEMS.
- 5.- STANDARD METHODS.- For the examination of water and waste water 13 th. edition 1971.
- 6.- BETZ.- Tratamiento de aguas.
- 7.- MCKAY, R.J. AND WORTHINGTON, R.- Corrosion Resistance of Metals and Alloys, Reinhold Publishing Corp. N.Y. 1936.
- 8.- EVANS, U.R.- Corrosion Metallic Passivity & Protection, -- Edward Arnold & Co., London 1938.

TESIS



Tesis por computadora

Medicina 25 Local 2
Tel. 550-87-98

Frente a la Facultad de Medicina
Ciudad Universitaria