

00574
3



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO**

28

FACULTAD DE QUIMICA
División de Estudios de Posgrado

“COMPORTAMIENTO DEL TITANIO EN
MEDIO ACIDO, EN PROCESOS DE
TRANSFERENCIA DE CALOR”

T E S I S
Que para obtener el Grado de
MAESTRO EN CIENCIAS
(METALURGIA)
p r e s e n t a

RUBEN CESAR VASQUEZ MEDRANO
FALLA DE ORIGEN



México, D. F.

1995



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

FACULTAD DE QUÍMICA.
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

“COMPORTAMIENTO DEL TITANIO EN MEDIO
ÁCIDO, EN PROCESOS DE TRANSFERENCIA DE
CALOR”

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS (METALURGIA)

PRESENTA

RUBÉN CÉSAR VÁSQUEZ MEDRANO



ASESOR DEL TEMA:

DR. JOAN GENESCÁ LLONGERAS



TEMA DESARROLLADO EN EL LABORATORIO DE
CORROSIÓN DEL DEPARTAMENTO DE
METALURGIA DE LA FACULTAD DE QUÍMICA DE
LA U.N.A.M.

1995



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

FACULTAD DE QUÍMICA
DIRECCIÓN

LIC. ANTONIO DÍAZ GARCÍA
JEFE DE LA UNIDAD DE
REGISTRO E INFORMACIÓN
CIUDAD UNIVERSITARIA
P R E S E N T E .

Me es grato informarle que el alumno, RUBEN CÉSAR VÁSQUEZ MEDRANO, presentará próximamente su Examen para obtener el grado de Maestro en Metalurgia, ante el siguiente jurado:

Presidente:	Dr. Miguel Saloma Terrazas.
Primer Vocal:	Dr. Jorge Ibáñez Cornejo.
Secretario:	Dr. Francisco Javier Rodríguez.
Primer Suplente:	M. en C. Ciro Humberto Ortiz Estrada.
Segundo Suplente:	M. en C. Antonio Huerta Cerdan.

Sin otro particular de momento, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

ATENTAMENTE.
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Ciudad Universitaria, D. F. a 9 de mayo de 1995.

DR. ANDONI GARRITZ RUÍZ
DIRECTOR

C. c. p. Integrantes del Jurado
C. c. p. Coordinador de Área
C. c. p. Departamento de Control Escolar
C. c. p. Interesado
*mmc.

**“COMPORTAMIENTO
DEL TITANIO EN MEDIO
ACIDO, EN PROCESOS
DE TRANSFERENCIA DE
CALOR”.**

INDICE

RESUMEN.	1
ABSTRACT.	3
I). INTRODUCCION.	4
II). ANTECEDENTES	8
II.1) REFINACION ELECTROLITICA DE COBRE.	8
II.2) TITANIO.	10
II.3) CIRCONIO	15
III). EXPERIMENTACION.	19
III.1) NIVEL LABORATORIO.	21
III.2) NIVEL PLANTA PILOTO.	28
IV). RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION.	33
IV.1) NIVEL LABORATORIO.	33
IV.2) NIVEL PLANTA PILOTO.	49
V). DISEÑO FINAL DEL EQUIPO DE TRANSFERENCIA EN LA PLANTA INDUSTRIAL	52
VI). CONCLUSIONES.	69
VII). BIBLIOGRAFIA.	71
VIII). ANEXO.	75

RESUMEN.

El presente trabajo estudia la influencia de los iones cobre II y la tiourea, en la inhibición de la corrosión del titanio grado dos en ácido sulfúrico 2 molar, tanto a 20°C como a 60°C. Las concentraciones de iones cobre II manejados fueron de 6, 30, 100, 1000 y 45,000 ppm; mientras que para la tiourea se utilizaron cantidades comprendidas en un rango de 50 a 300 ppm.

La motivación para realizar este trabajo, fue debida a los graves problemas de corrosión que sufren los equipos de intercambio de calor en la industria de refinación electrolítica de cobre. En el proceso para la obtención de cobre catódico, se utiliza un electrolito compuesto básicamente de sulfato de cobre en medio ácido. Por muchos años este sector industrial ha venido utilizando como equipos para realizar la transferencia de calor, intercambiadores de tubo y coraza de grafito y acero inoxidable.

Las pérdidas de la empresa mexicana líder en este ramo, son alrededor de 35,000 dólares mensuales, únicamente por paros de producción, debido a fallas en los equipos de calentamiento. Sin embargo las pérdidas no sólo se dan por los paros de corriente, sino también por un consumo excesivo de vapor y por lo tanto de gas natural que alimenta a las calderas, en otras palabras grandes pérdidas de energía.

Los problemas descritos, se presentan por la baja resistencia mecánica y la facilidad de provocar incrustación a los tubos del grafito; mientras que en el caso del acero inoxidable, por la baja resistencia que presenta a la corrosión en el medio.

Durante el desarrollo de este trabajo fue posible reemplazar los equipos utilizados, por serpentines de titanio grado dos y circonio tipo 702. Para lograr este cambio se realizó el proyecto en cuatro grandes niveles:

- Nivel Laboratorio. Consistió en determinar las características de corrosión del titanio en ácido sulfúrico 2M, en presencia tanto de iones cobre II como de tiourea. La técnica utilizada en esta sección del estudio, fue por medio de la realización de curvas potenciodinámicas, tanto en la región anódica como catódica. La razón por la cual el circonio no se sometió a estas pruebas, fue debido a que este material posee alta resistencia a la corrosión en el medio, la cual ya se encuentra reportada en la literatura.
- Nivel Planta Piloto. En esta parte del proyecto se realizaron pruebas con serpentines de titanio y circonio para determinar su funcionalidad en el medio de actuación, así como para observar posibles tipos de corrosión.
- Nivel Escritorio. Se realizaron cálculos para determinar el tipo de equipo más adecuado para trabajar en planta.

- Nivel Planta. En función de los resultados obtenidos en los tres primeros puntos, se realizó el diseño final, la instalación y la puesta en marcha.

Como conclusión de este trabajo, se puede mencionar que tanto la tiourea como los iones cobre II actúan como adecuados inhibidores de la corrosión del titanio en ácido sulfúrico.

En el caso del compuesto orgánico, actúa como inhibidor de tipo catódico cuando se encuentra en presencia de ácido sulfúrico y anódico cuando el medio es licor ácido de sulfato de cobre.

Los cationes cobre II se estudiaron como inhibidores anódicos en ácido sulfúrico, los cuales polarizan de manera efectiva la reacción de corrosión del titanio en este medio.

Una de las máximas contribuciones del presente trabajo, es que con el diseño final de los serpentines introducidos en el proceso, no han existido paros de producción por problemas en el funcionamiento de estos equipos, durante cuatro años consecutivos. Cabe mencionar que el espesor de los primeros cinco serpentines fue de 28 milipulgadas. Posteriormente se colocaron en el proceso treinta serpentines más construidos tanto de titanio grado dos (49 y 65 milipulgadas de espesor), como de circonio tipo 702 (49 milipulgadas de espesor); los cuales no han presentado ningún problema de corrosión durante el mismo tiempo de operación. Así mismo se redujo en un 40% el consumo de gas natural, el cual sirve como combustible en las calderas.

El tiempo aproximado para la recuperación de la inversión, tomando en cuenta sólo los paros de producción que se evitaron al colocar el diseño propuesto, fue de 9 meses.

Es importante destacar que este tipo de diseño no se encuentra en ninguna otra refinería de cobre de alta capacidad de producción en el mundo.

ABSTRACT

The present thesis studies the changes made by copper ions and thiourea on the inhibition of corrosion of titanium grade 2 in sulfuric acid at 20°C and 60°C.

The copper concentrations used were: 6, 30, 100, 1000 and 45,000 ppm, while the thiourea concentrations were in average between 50 and 300 ppm.

The problems observed in the interchange equipment in the copper industry were the curses of this work. In the process to obtain cathodic copper it is used an electrolyte made by copper sulfate in acid medium. For long time this industry has used as equipment to heat transfer, heat exchangers made by graphite and stainless steel.

The losses of Mexican leader company in this industry is about \$35,000 US dollars each month. This is caused by excessive vapor use and also natural gas.

The problems were caused by encrustation of graphite and low mechanical resistance, in the case of stainless steel it was caused by the low corrosion resistance in this medium.

During the development of this work it was possible to replace the equipment for serpentines of titanium grade 2 and zirconium T 702, under special design.

As a conclusion of this thesis we can said that thiourea and copper ions can be used as good inhibitors of corrosion of titanium in sulfuric acid.

The thiourea is a good inhibitor of the cathodic type when is used in sulfuric acid and as anodic type when is used in acid copper sulfate electrolyte.

The copper ions were studied as anodic inhibitors in sulfuric acid and they can polarized in an effective way the corrosion reaction of the titanium in this medium.

The contribution of this work can be summarized in:

- a) The levels of energy consumption were reduced in 40%.
- b) The inversion reconvertime was of 9 months.
- c) We can not find any other design like this in any copper industry around the world.

I). INTRODUCCION.

I) INTRODUCCION

El cobre se considera de grado electrolítico cuando su pureza química mínima es del 99.97% . La refinación para obtener este grado de pureza, se realiza por medio de un proceso electroquímico.

El proceso de refinación electrolítica consiste básicamente en disolver ánodos de cobre provenientes de procesos pirometalúrgicos, cuya pureza fluctúa entre el 99 al 99.5%, depositando iones cúpricos en cátodos del mismo metal. El electrolito esta compuesto esencialmente de sulfato de cobre pentahidratado con una concentración entre 0.75 y 0.80 moles por litro, así como ácido sulfúrico con una molaridad comprendida entre 1.8-2.0. La temperatura del proceso se encuentra en un rango de 60-65°C, mientras que la densidad de corriente se puede manejar satisfactoriamente en un intervalo de 215 -250 A/m² (1) .

Debido a la naturaleza del proceso se encuentran disueltas en el electrolito una gran cantidad de impurezas, entre las que se pueden citar al arsénico, cinc, níquel, antimonio y bismuto. La concentración de estos elementos varía según la refinería que realice dicho proceso. En la tabla 1 se muestran composiciones de electrolito en tres industrias de alta capacidad de producción a nivel mundial.

Componente (g/L)	Refinería 1 (2)	Refinería 2 (2A)	Refinería 3 (3)
Cu	45	43.50	50-60
H ₂ SO ₄	160	170	160-180
Cl	0.03	0.03	0.03-0.04
Bi	-	0.10	0.1-0.3
Sb	0.07	0.19	0.4-0.7
As	16.00	1.68	10-20
Fe	2.3	1.68	-
CaO	0.7	-	-
Zn	0.3	0.41	-

Tabla 1. Composición electrolítica típica de tres refinerías de alta producción.

Refinería 1: Copper Refineries Pty. Ltd. Queensland, Australia.

Refinería 2: Onahama Smelting and Refining Co. Ltd. Iwaki City, Japón.

Refinería 3: Oktokumpu, Copper Refinery, Finlandia.

La concentración de cobre y de ácido en las industrias nacionales es muy similar a la presentada en la tabla 1; mientras que los contenidos de los restantes componentes es prácticamente igual a la que se maneja en la Refinería de Queensland Australia, excepto el hierro cuya concentración es de 1 g/L.

Como se podrá observar la solución electrolítica contiene iones cloruro, los cuales se agregan al baño con el propósito de precipitar plata.

La temperatura de la solución electrolítica es una de las variables que requieren tener un excelente control en el proceso, de lo contrario existirán problemas en la eficiencia de corriente y baja calidad del cobre catódico.

Si el sistema electroquímico está controlado por activación, al incrementar la temperatura se despolarizan tanto la reacción anódica como la catódica; consecuentemente la velocidad de reacción aumenta sin variar el sobrepotencial aplicado. Por otro lado si el control es por transferencia de masa, al incrementar este parámetro se evita trabajar en condiciones en las cuales se presente la corriente límite para la reducción del cobre. Como se podrá observar la temperatura es una variable que afecta directamente la cinética del proceso de electrorrefinación. Debido a que la solución electrolítica se encuentra muy concentrada en sulfato de cobre e impurezas, la temperatura tiene además la función de solubilizar estas sales para evitar su cristalización.

Cuando el proceso de electrorrefinación de cobre trabaja a temperaturas de 58-59°C aparentemente no existen muchos problemas de operación, pero al finalizar la deposición se observa baja eficiencia de corriente eléctrica, debido a la reducción de la velocidad de reacción. Es indudable que trabajar de manera sistemática a bajas eficiencias provoca pérdidas económicas considerables, sobre todo si se manejan altos niveles de producción.

Se puede además mencionar que cuando se llega a disminuir la temperatura de la solución electrolítica en un intervalo de 50-55°C, inmediatamente se aprecian graves problemas de operación debido a la cristalización acelerada del sulfato de cobre. La precipitación de esta sal se lleva a efecto preferencialmente en las paredes de las celdas, llegando a depositarse en los lugares donde existe la unión de la barra conductora de corriente con los electrodos, dando como resultado una alta resistencia eléctrica. Por otro lado debido a que la solubilidad de las impurezas disminuye por efecto del enfriamiento, se forman una gran cantidad de lodos flotantes.

Estos lodos están constituidos principalmente de compuestos de arsénico, antimonio y bismuto, los cuales pueden depositarse en la superficie catódica debido a un entrapamiento mecánico, provocando con ello un grave problema de calidad del producto. Se ha observado durante muchos años que los crecimientos dendríticos causantes de cortos circuitos, están constituidos por los mismos compuestos del lodo flotante.

El problema que causa un acelerado crecimiento dendrítico en los cátodos, es disminuir su pureza química; originar cortos circuitos que reducen la eficiencia de corriente; así como morfológicamente ser de rechazo por parte de los departamentos de control de calidad de las empresas consumidoras de este material, debido a su aspecto físico. Normalmente estos cátodos se venden a menor precio o bien tienen que volver a fundirse, con la consecuente pérdida económica que esto origina.

Por muchos años para realizar la transferencia de calor en electrolito, se han utilizado en el proceso de electrorrefinación de cobre, intercambiadores de tubo y coraza de grafito. Dentro de las características positivas de este material se encuentran su alta resistencia a la corrosión y su adecuada conductividad térmica. Sin embargo, los espesores de pared de estas tuberías son muy grandes debido a la fragilidad del material para soportar esfuerzos mecánicos. Otro problema que presentan los tubos de grafito, es que son incrustados muy fácilmente por diferentes sales que se encuentran en el electrolito.

Se han realizado análisis químicos para determinar cuales son los componentes de la incrustación, dando como resultado que los elementos mayoritarios son el arsénico, el bismuto, el antimonio y el calcio. Como se mencionó anteriormente los tres primeros elementos están contenidos en los lodos flotantes, los cuales existen en mayor o menor cantidad suspendidos en la solución electrolítica en función de la temperatura del proceso.

El calcio proviene del ataque químico del electrolito a los tanques receptores, contruidos de concreto y forrados de fibra de vidrio. Es importante mencionar que el mantenimiento de los tanques se realiza cada 5 años debido a que resulta prácticamente imposible vaciarlos, por el volumen tan grande de electrolito manejado. En este intervalo de tiempo, el licor ácido de sulfato de cobre penetra por las fracturas que se forman en la fibra de vidrio, originando con ello el ataque del concreto, provocando que las sales de sulfato de calcio se mezclen con el electrolito.

El problema de incrustación de los tubos es tan grave, que en un periodo de 2 meses prácticamente el 50% se encuentran totalmente obstruidos. Lo anterior provoca dos problemas: debido a que el flujo del electrolito debe permanecer constante para obtener un cátodo aceptable, entonces al darse el fenómeno de la obstrucción, el área de transferencia de cantidad de movimiento se reduce a la mitad o menos, con lo cual se incrementa la velocidad y por lo tanto la caída de presión; el otro problema que se presenta es el aumento constante en la resistencia a la transferencia de calor.

Al aumentar la caída de presión, el esfuerzo mecánico provocado por el flujo de electrolito es mayor; mientras que al incrementarse la resistencia por obstrucción, para poder mantener constante la temperatura del electrolito, es necesario aumentar la presión del vapor en la coraza. Los esfuerzos a los que se sujetan los tubos producen fracturas, la presión del electrolito del lado de los tubos es mayor que la del vapor en la coraza, por lo cual la solución empieza a mezclarse con el vapor, dando como resultado que los condensados sean ácidos y con alto contenido de metales.

Las calderas a las cuales regresa el condensado del proceso poseen tubos contruidos de acero al carbón, los cuales no resisten la corrosión provocada por el ácido. Es evidente entonces que a los condensados debe dárseles otro destino final, por esta razón son llevados al proceso para restablecer niveles agua en el electrolito. Sin embargo estar realizando esta operación de manera continua, provoca riesgos de contaminación debido a la probable fuga en una de las líneas, así como un gasto innecesario del agua del subsuelo para alimentar las calderas. Una vez que la cantidad de condensados ácidos persiste, es necesario realizar el cambio del calentador que presenta falla.

Durante el cambio de calentador es ineludible realizar un paro de la corriente eléctrica de la sección que vaya a sufrir enfriamiento. Para lograrlo se procede a realizar un puenteo de la sección, lo que significa desviar la corriente eléctrica a la sección posterior. En el intervalo de tiempo en el cual se realiza esta operación, se deja de producir el cobre electrolítico en estas cubas, con las consecuentes pérdidas económicas para la empresa, tanto por la corriente desaprovechada como por la mano de obra inactiva. Otro impacto en la parte económica y de calidad, es el tiempo en el cual se vuelve a alcanzar el estado estacionario o continuo, en este lapso de transición, existe un importante detrimento de la calidad que puede originar rechazos de producto y la necesidad de gastos de reciclaje.

Por otro lado en los procesos de electrorrefinación se utilizan aditivos orgánicos para reducir los crecimientos dendríticos en la superficie catódica. Estos compuestos actúan como polarizantes de la reacción de reducción del metal, por lo cual también son conocidos como inhibidores. En el caso concreto del proceso de obtención de cobre electrolítico, la tiourea es el aditivo principal. Las cantidades de este compuesto agregado en la solución electrolítica se encuentra comprendido en un rango de 30-140 g/ton de cobre refinado (4). Es importante destacar que la tiourea actúa también como inhibidor de la corrosión del acero en ácido sulfúrico (17).

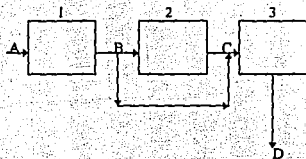
Por lo discutido anteriormente es necesario desde el punto de vista económico y ecológico, substituir el material para realizar la transferencia de calor, así como diseñar el equipo de manera adecuada. El diseño debe contemplar tanto la parte de resistencia a la corrosión de los materiales de construcción, así como el buscar ahorro de energía.

Las alternativas para realizar el intercambio de calor son: utilizar materiales con adecuada resistencia química y mecánica; poseer características de excelente conductor de la energía térmica; además que su costo sea relativamente bajo. Para tal efecto se estudiaron las propiedades de las aleaciones de titanio y circonio.

II). ANTECEDENTES.

II.1) DIAGRAMAS DE BLOQUES PARA EL PROCESO DE ELECTROREFINACIÓN DE COBRE.

En la sección de introducción se habló de las características generales que se presentan en el proceso. Debido a que dentro de las finalidades de este trabajo se encuentra el diseño de equipos de transferencia de calor en este ramo industrial, se presentará inicialmente el diagrama general en forma resumida, del proceso de refinación electrolítica de cobre (fig. A).



- | | |
|--|---------------------------------------|
| 1: Proceso pirometalúrgico (fundición) | A: Materia prima (blister o chatarra) |
| 2: Proceso electroquímico (hoja iniciadora) | B: Anodos. |
| 3: Proceso electroquímico (cátodo comercial) | C: Hoja iniciadora de cobre. |
| D: Cátodo Comercial o Cobre Electrolítico. | |

Fig. A: Diagrama de Bloques para el Proceso de Electrorefinación de Cobre.

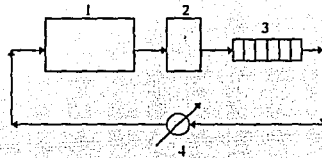
Como se puede observar en la figura anterior, el proceso para la producción de cobre electrolítico comprende tres grandes etapas: fundición, producción de hoja iniciadora, y producción de cátodo comercial. El primer proceso es de tipo pirometalúrgico y los dos posteriores son electroquímicos.

La materia prima que se utiliza para la producción de los ánodos es esencialmente el blister o cobre ampollado y la chatarra de cobre. En el caso del primer material, posee una pureza comprendida entre 95 a 98 % de cobre; mientras que para la chatarra la pureza mínima es de 99.3 %.

El segundo proceso de la refinación es la producción de la hoja iniciadora la cual se realiza en la denominada casa matriz. En este proceso se produce una hoja delgada de cobre, que servirá posteriormente como electrodo para la producción del cátodo comercial. La pureza de este producto es del 99.97%, con un peso máximo de 8 Kg. Los electrodos utilizados en esta sección, son de titanio el cual actúa como cátodo y los ánodos de cobre provenientes del proceso de fundición. El electrolito utilizado tiene una composición de 38 a 42 g/L de Cu^{2+} y una concentración de ácido sulfúrico de 1.5 molar.

Finalmente se tiene el proceso de producción del cobre electrolítico cuya pureza mínima es del 99.97%. Como ya se comentó en la introducción, la composición del licor ácido de sulfato de cobre que sirve como electrolito es de 45g/L de cobre II y 2 molar de ácido sulfúrico. La hoja iniciadora realiza la función de cátodo, mientras que el la reacción de oxidación se lleva a efecto en los ánodos de cobre.

Por otro lado la figura B presenta el proceso de transporte del electrolito, que se lleva al cabo en los procesos electrometalúrgicos anteriormente mencionados:



- 1: Proceso Electrolítico (matrices o comercial).
- 2: Tanque receptor de electrolito.
- 3: Filtro prensa.
- 4: Intercambiadores de calor.

Figura B. Proceso de flujo del electrolito en el proceso de electrorrefinación de cobre.

Como se puede observar en el diagrama el flujo del electrolito, sigue una ruta ciclica o de forma continua. En los diferentes procesos mencionados, las cubas trabajan con un flujo volumétrico constante de 15 L/min.

El licor ácido pasa a diferentes tanques receptores, los cuales son bombeados a filtro prensa, para posteriormente ser calentados en intercambiadores de tubo y coraza, finalmente la solución regresa al proceso electrolítico. Los aditivos pueden alimentarse directamente a los tanques receptores, o bien conectarse por medio de un sistema de tuberías para agregarse a la salida del intercambiador.

II.2) TITANIO

El titanio tiene una adecuada resistencia a la corrosión en ácido nítrico, salmuera, agua de mar, así como en otras soluciones acuosas, debido a la formación de una capa pasiva en la superficie. El óxido que se encuentra preferencialmente en la superficie es el TiO_2 , aunque se ha determinado que existen otros óxidos como es el caso de Ti_2O_3 y TiO . El espesor de la capa pasiva es de aproximadamente 10nm (5).

En presencia de soluciones acuosas la capa pasiva permanece prácticamente inalterable, no sólo en el titanio químicamente puro, sino también en sus aleaciones, siempre y cuando la concentración de aleantes sea menor del 3% en peso. Sin embargo, en ambientes donde el titanio sufre corrosión, la presencia de éstos puede incrementar la velocidad de ataque, como es el caso del hierro y del azufre. Por otro lado existen aleantes que en pequeñas concentraciones reducen la velocidad de corrosión, de los cuales se puede citar al paladio y al níquel (5,6,7).

Las aleaciones de titanio se clasifican en grados, para determinar su composición. En la tabla 2 se presentan los tipos de aleaciones, así como su composición química dada como porcentaje en peso (8).

G R A D O S

Elemento (% en peso máx)	G 1	G 2*	G 3	G 7	G 9	G 10	G 11	G 12
N	0.030	0.030	0.050	0.030	0.020	0.050	0.030	0.030
C	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.080
H	0.015	0.015	0.015	0.015	0.013	0.020	0.015	0.015
O	0.180	0.250	0.350	0.250	0.120	0.180	0.180	0.250
Pd	-	-	-	0.12-0.25	-	-	0.12-0.25	-
Al	-	-	-	-	2.50-3.50	-	-	-
Mo	-	-	-	-	2-3	-	-	-
Zr	-	-	-	-	-	4.5-7	-	-
Sn	-	-	-	-	-	3.5-5.25	-	-
Ni	-	-	-	-	-	-	-	0.6-9
Fe	0.20	0.30	0.30	0.30	0.25	0.35	0.20	0.3
Ti	resto	resto	resto	resto	resto	resto	resto	resto

Tabla No. 2. Tipos y composición química para diferentes aleaciones de titanio.

* El titanio grado 2 también es conocido con el nombre de comercialmente puro.

Las aleaciones de titanio poseen excelente resistencia a la corrosión en agua corriente hasta temperaturas cercanas a los 315°C . Este material prácticamente no es atacado en agua de mar aún a temperaturas de 260°C (5). Se han realizado pruebas exponiendo al titanio en atmósferas marinas, dentro del océano en la zona del oleaje y los resultados demuestran que el titanio es excelente material, debido a que la velocidad de corrosión se puede considerar nula. Gracias a las características de resistencia a la corrosión del titanio, este es un material ampliamente usado en el manejo de soluciones salinas y en algunos componentes de plataformas marinas.

El titanio es muy resistente en medios oxidantes en un amplio rango de concentraciones y temperaturas. Dentro de estos medios podemos citar a los ácidos crómico, nítrico, perclórico, e hipercrómico; sales de tiosulfato, permanganatos y molibdatos.

Debido a que el acero inoxidable sufre ataque intergranular cuando está expuesto en ácido nítrico, el titanio es ampliamente usado para su manejo inclusive a temperaturas cercanas a 80°C. Sin embargo a temperaturas superiores, la resistencia que exhibe este material se encuentra en función de la pureza de dicho ácido. Cuando la temperatura del HNO₃ es mayor de los 80°C, aunque el titanio puede sufrir corrosión, ésta se presenta en forma uniforme. Cuando el ácido nítrico caliente contiene como impurezas iones metálicos de Cr VI y Ti⁴⁺; éstas actúan como eficaces inhibidores de corrosión.

El titanio puede sufrir corrosión por hendiduras cuando está expuesto en soluciones de cloruros, bromuros, fluoruros y sulfatos. Especies oxidantes como Fe³⁺ y Cu²⁺ aceleran este tipo de corrosión en ácido nítrico caliente.

Las aleaciones de titanio son generalmente muy resistentes a las bases, incluyendo a la sosa, potasa, hidróxido de calcio, hidróxido de magnesio e hidróxido de amonio a temperaturas moderadas; sin embargo pueden experimentar ataque químico considerable en NaOH y KOH a temperaturas cercanas a la ebullición.

Cuando este material se encuentra inmerso en soluciones de ácido sulfúrico, clorhídrico, sulfhídrico y fosfórico a alta temperatura y/o concentración, puede sufrir ataque acelerado. Las aleaciones de titanio exhiben así mismo, alta velocidad de corrosión en ácido fluorhídrico a cualquier temperatura. No obstante la aleación de titanio grado 7, presenta mucho mayor resistencia a la corrosión en estos medios, debido a que se encuentra este metal aleado con paladio, el cual induce a la formación de la capa pasiva.

Se han llevado a efecto estudios de la corrosión del titanio en ácido sulfúrico, donde se mencionan velocidades de corrosión hasta valores superiores de 3,000 milípulgadas por año, cuando la concentración del ácido es de 10% en peso y a temperatura de ebullición. El ataque acelerado del titanio y sus aleaciones se presenta a altas temperaturas y/o concentraciones (9).

La figura 1 presenta el comportamiento de isocorrosión para aleaciones de titanio en el mismo medio. Como se puede observar la aleación que presenta mayor resistencia a la corrosión es el titanio grado 7, el cual está aleado con paladio; posteriormente el grado 12, aleado con níquel; finalmente el de menor resistencia es el grado 2, denominado comercialmente puro. Así mismo se puede apreciar como la velocidad de corrosión a una determinada concentración es función de la temperatura. Por ejemplo a una concentración del 20 % en peso de H_2SO_4 excediendo los $60^\circ C$ para el grado 7, la velocidad de corrosión es superior a los 5 mpy; sin embargo para las otras dos aleaciones, se presenta ya esta velocidad prácticamente a temperatura ambiente.

Si bien es cierto que el titanio grado 7 tiene mayor resistencia a la corrosión en ácido sulfúrico, también es el de mayor costo, aproximadamente 5 veces más alto que el titanio grado 2 (10).

Para ser más específicos en las características de corrosión del titanio comercialmente puro en ácido sulfúrico 2 M, la cual es la concentración en el proceso, se ha realizado un estudio en estas condiciones acidez y a diferentes temperaturas (11). En este trabajo se siguió el comportamiento de corrosión durante 30 días. La conclusión de la experimentación realizada, demuestra que al aumentar la temperatura arriba de los $50^\circ C$ la velocidad de corrosión se incrementa en forma acelerada. De tal manera que a una temperatura de $60^\circ C$ y con 5 días de exposición de la probeta, se calcula una velocidad de corrosión de 30,000 mpy utilizando el Método de Extrapolación de Tafel; mientras que los resultados por pérdida de peso demuestran que la velocidad de corrosión en estas condiciones de 2,000 mpy.

Dentro de los inhibidores orgánicos que existen para disminuir la velocidad de corrosión del titanio en ácido sulfúrico se puede citar el N-Nitrosifenil hidroxilamina (Cupferron). Este compuesto actúa como eficaz polarizador anódico. Se ha realizado un estudio utilizando este compuesto orgánico, para inhibir la corrosión del titanio en H_2SO_4 10 N. usando técnicas electroquímicas. Los resultados concluyen que el cupferron es un excelente polarizador anódico; y en donde el mecanismo de pasivación, se debe a que numerosas especies de compuestos nitroaromáticos son reducidos catódicamente (12, 13).

Otros inhibidores orgánicos del titanio que se pueden mencionar son: ácido pícrico, α -nitro- β -naftol y p-nitroanilina; los cuales han sido estudiados a una concentración de ácido sulfúrico de 10 N y temperatura ambiente; la concentración de los compuestos orgánicos se manejó en un rango de 10-500 ppm (14, 15). Los resultados de este trabajo demuestran que el inhibidor más eficaz es el ácido picrico con un porcentaje de inhibición del 98.4%, mientras que la p-nitroanilina registró el porcentaje menor de inhibición con un 87.5%.

Como inhibidores inorgánicos de corrosión del titanio se pueden mencionar al sulfato de plata, sulfato mercurioso, cloruro de platino y sulfato de cobre. Estos fueron estudiados a una concentración de 0.01 M en medio de ácido sulfúrico al 1% en peso a temperatura de ebullición. Los resultados obtenidos demuestran que estos inhibidores pueden reducir la velocidad de corrosión hasta mil veces (14).

Se han realizado estudios de la inhibición de la corrosión del titanio en ácido sulfúrico al 10% a la temperatura de ebullición, utilizando sulfato de cobre. Se determinó que agregando 100 ppm de Cu^{2+} en ácido sulfúrico en las condiciones mencionadas, la velocidad de corrosión se puede reducir de 3,000 mpy hasta 17 mpy (5).

También se encuentra reportado que otros iones metálicos que inhiben la corrosión del titanio en ácido sulfúrico son: Mo^{6+} , Cr^{6+} , V^{3+} y Fe^{3+} , los cuales se estudiaron a una concentración de ácido de 10% en peso a la temperatura de ebullición. El rango de concentración manejado para los cationes, está comprendido entre 100-500 ppm. Los resultados concluyen que la corrosión se puede inhibir hasta mil veces (5, 16).

Existen trabajos publicados en los cuales se estudió el carácter inhibitorio de la tiourea para el acero en medio ácido (17), pero para su influencia en titanio no existen trabajos reportados.

Diagrama de Isocorrosión para Aleaciones de Titanio en Acido Sulfúrico.

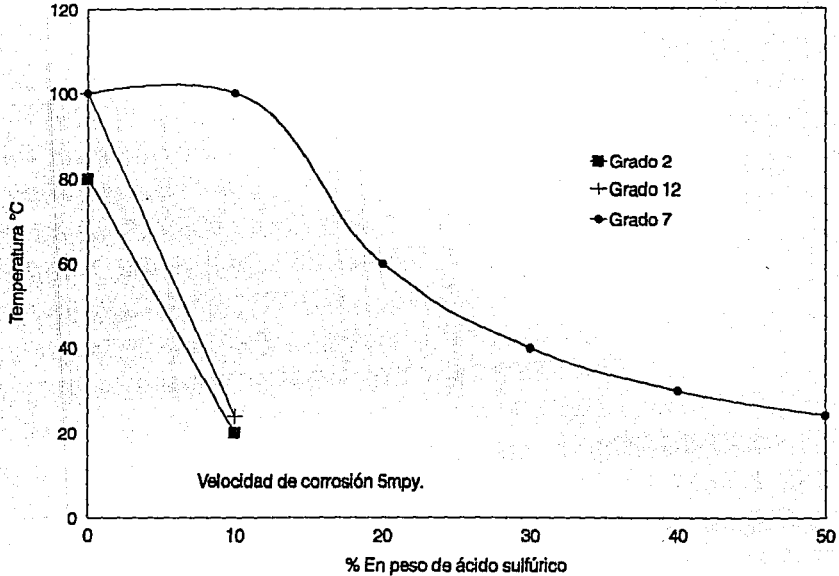


Fig 1) Diagrama de isocorrosión para aleaciones de titanio en ácido sulfúrico.

II.3) CIRCONIO

El circonio es una metal activo, ya que su potencial estándar es de -1.53 vs. ENH. Tiene una alta afinidad por el oxígeno. Cuando este material esta expuesto a un medio que contiene este gas se le forma espontáneamente una capa de óxido en la superficie, a la cual se debe su alta resistencia a la corrosión en medios como ácidos minerales, bases fuertes, soluciones salinas y en algunas sales fundidas. Las aleaciones comúnmente usadas de circonio son las que se presentan en la tabla 3, en donde se incluye su composición química en porcentaje en peso (18).

Tipo	Zr+Hf min.	Hf max.	Fe+Cr	Sn	H max.	N max.	C max.	Nb	O max.
702	99.2	4.5	0.20	-	0.005	0.025	0.05	-	0.16
704	97.5	4.5	2-4	1-2	0.005	0.025	0.05	-	0.18
705	95.5	4.5	0.2	-	0.005	0.025	0.05	2-3	0.18
706	95.5	4.5	0.2	-	0.005	0.025	0.05	2-3	0.16

Tabla No.3. Tipos y composición química de aleaciones de circonio.

El circonio tiene alta resistencia a la corrosión en agua de mar, aguas dulces e inclusive aguas contaminadas con sales. Las aleaciones de circonio ya sea con partes soldadas o en ausencia de éstas, prácticamente no sufren corrosión en estos medios.

Las aleaciones de dicho metal poseen una excelente resistencia a la corrosión en ácido clorhídrico, aún en temperaturas cercanas a la ebullición. Sin embargo se puede presentar corrosión por picaduras o corrosión bajo tensión, cuando este ácido contiene altas concentraciones de iones oxidantes. Por ejemplo se ha observado que el Fe^{3+} , origina corrosión por picaduras, cuando la concentración de HCl es del 20% en peso a 100°C (19,20). Por otro lado los iones nitrato inhiben la corrosión por picaduras en este medio.

El ácido nítrico no ataca este material. La velocidad de corrosión en soluciones de HNO_3 al 98% en peso y a 250°C, no excede las 5 mpy. Sin embargo cuando existen concentraciones altas de metales pesados se registra ataque considerable, sobre todo a altas temperaturas (21).

El circonio resiste el ataque químico en soluciones acuosas de ácido sulfúrico a cualquier temperatura siempre y cuando no se exceda de una concentración de 45% en peso. Cuando se tiene mayores concentraciones y a la temperatura de ebullición correspondiente, las aleaciones de este metal sufren ataque acelerado (22). Tomando en consideración lo anterior, el circonio se recomienda usar en altas concentraciones de sulfúrico sólo a bajas temperaturas (máxima 80°C).

En el rango en el cual el circonio es resistente a la corrosión en ácido sulfúrico, se forma una capa protectora de ZrO_2 . Sin embargo en la zona donde este material sufre ataque se forma la sal de sulfato de circonio tetrahidratado ($Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$). (23)

Se ha demostrado que cuando se tienen soluciones acuosas con un porcentaje no mayor del 20% en peso de ácido sulfúrico, la presencia de iones oxidantes no modifica las características de resistencia a la corrosión del circonio a cualquier temperatura. Sin embargo cuando se tienen concentraciones del 65% en peso o más de ácido sulfúrico, la presencia de iones oxidantes acelera la corrosión. Por otro lado la existencia de iones cloruro no modifica la resistencia a la corrosión del circonio en este medio (21).

En la tabla 4 se presentan algunas velocidades de corrosión en ácido sulfúrico a diferentes concentraciones y temperaturas (18).

Conc. [=] % en peso	Temperatura [=] °C	Zr 702 [=] mpy	Zr 704 [=] mpy	Zr 705 [=] mpy	Temperatura de Ebullición
75	20	≤1	≤1	≤1	-
58	Ebullición	-	≤1	≤5	140
62	Ebullición	≤5	≤1	10-20	146
68	Ebullición	≤5	-	-	165
72-74	Ebullición	5-10	≥50	-	171-180
75	Ebullición	10-20	≥50	-	189
80	20	5	≥50	-	-
80	30	20	≥50	≥50	-

Tabla 4. Velocidades de corrosión para aleaciones de circonio en ácido sulfúrico.

En la figura 2 se presenta un diagrama de isocorrosión del circonio en ácido sulfúrico a diferentes temperaturas. Las zonas interiores de cada curva, presentan una velocidad de corrosión menor de 5 mpy.

Como se puede observar tanto en la figura 2 como en la tabla 4, al incrementar la temperatura y/o la concentración de ácido sulfúrico el circonio sufre corrosión acelerada.

Las curvas de polarización para el circonio a la temperatura de ebullición, para diferentes concentraciones de ácido sulfúrico se presentan en la figura 3 (20). Como se puede observar existe una amplia zona de pasivación, sobre todo a concentraciones menores del 45 % en peso del ácido. Por otro lado la región de activación es mayor a medida que aumenta la concentración de ácido sulfúrico.

En cuanto a las características de transferencia de calor de estos 2 materiales, éstas son muy parecidas, ya que la conductividad térmica del titanio es de 9.5 y la del circonio es de 13, ambas en unidades de Btu/hft²F (9,18).

Diagrama de Isocorrosión para el Circonio en Acido Sulfúrico.

Velocidad máxima de corrosión 5mpy.

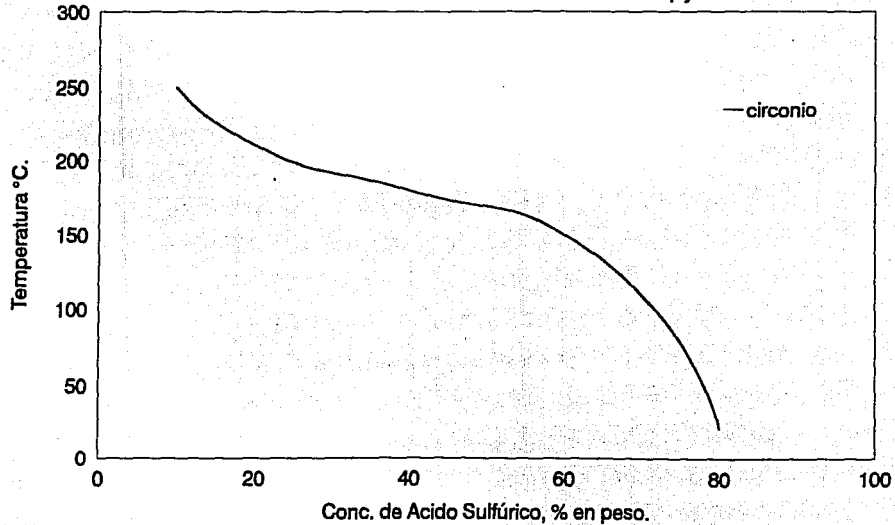


Fig. 2) Diagrama de isocorrosión del circonio en ácido sulfúrico.

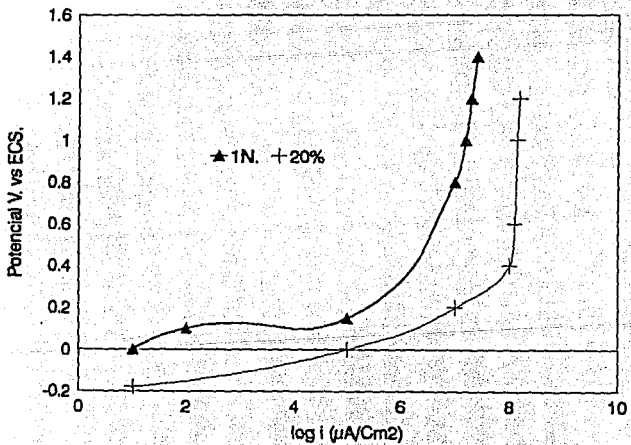
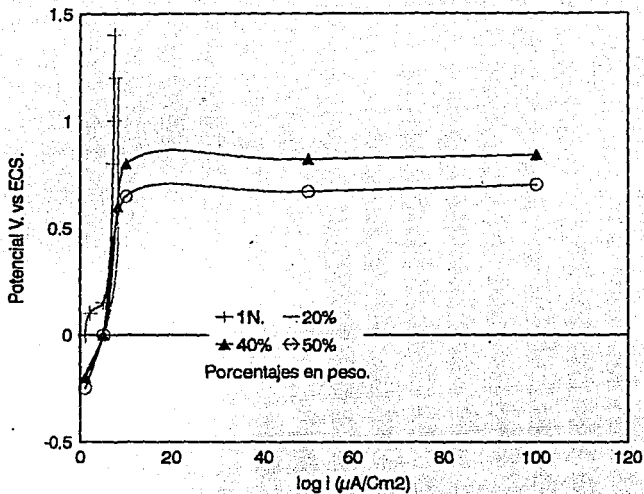


Figura No. 3 Curvas de polarización anódica para el circonio en ácido sulfúrico.

III). EXPERIMENTACION.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Con el propósito de realizar el diseño final del equipo de calentamiento del electrolito que trabajará en la planta de refinación, es necesario estudiar las propiedades de resistencia a la corrosión de los materiales; las características de transferencia de calor que presenten el titanio grado dos y el circonio tipo 702; la funcionalidad de dichos equipos; la forma de introducirlos al tanque receptor de licor ácido de sulfato de cobre y la versatilidad que posean para ser removidos en un determinado tiempo, si llegaran a presentar fallas. Es importante destacar que el costo de los materiales especiales es alto y por lo tanto se debe estar plenamente consciente de que el diseño será adecuado. Para tal efecto se propone hacer la experimentación a los siguiente niveles:

1).- Nivel Laboratorio. Debido a la alta resistencia a la corrosión que posee el circonio 702, la cual se encuentra reportada en la sección de antecedentes, la experimentación a este nivel se hará exclusivamente para el titanio grado dos. Esta parte del trabajo consistirá en realizar curvas de polarización para el titanio, en la cual la temperatura se fija en 20°C y en 60°C, mientras que la concentración de ácido sulfúrico permanecerá constante en 2M. En estas condiciones se variarán las concentraciones de sulfato de cobre y tiourea. La finalidad de esta etapa es determinar las características de corrosión húmeda que presenta el metal estudiado, para determinar su factibilidad como material adecuado para la construcción de los equipos de intercambio de calor en medios electrolíticos que contengan diferentes concentraciones de iones cobre II y/o tiourea. Es decir que esta experimentación no se limitará a estudiar las características de corrosión del titanio grado dos en presencia de las concentraciones de estos dos inhibidores, contenidos en el electrolito manejado a nivel industrial en el proceso de electrorrefinación de cobre, sino que se manejarán concentraciones de iones cobre II de 100, 1000 y 45,000 ppm; mientras que de tiourea las concentraciones sujetas a estudio serán 50, 100, 200 y 300 ppm.

La finalidad de manejar la concentración de iones cúpricos de 100 ppm es para tener la información del comportamiento de la inhibición a bajas concentraciones. Como se pudo leer en los antecedentes, los trabajos que existen en la literatura son manejando bajas concentraciones de estos cationes. En el caso de la concentración de 1000 ppm es para utilizar una concentración intermedia en relación a la concentración de los iones manejados a nivel industrial, la cual es de 45,000 ppm. Por otro lado se busca que el equipo diseñado sea lo más versátil posible, es decir que pueda servir para el calentamiento de soluciones que contengan otras concentraciones de iones cobre en otros procesos de la misma industria.

El propósito de manejar los rangos de tiourea en este estudio de 50-300 ppm es para determinar que pasaría al manejar diferentes concentraciones de este inhibidor orgánico, más que recomendar cantidades óptimas del compuesto en función a la resistencia a la corrosión del titanio. Es decir, la cantidad de aditivo orgánico contenido en el licor ácido de sulfato de cobre depende de las necesidades del proceso de refinación electrolítica y no de la inhibición que este compuesto provoca en la corrosión de los equipos de transferencia de calor que se encuentren en el tanque receptor del electrolito. Sin embargo, como en el caso de las diferentes concentraciones estudiadas para los iones cobre, la información obtenida servirá para determinar si el material utilizado para la construcción de los equipos de intercambio puede servir en otro proceso.

Debido a que la tiourea se degrada con la temperatura cuando se encuentra inmersa en la solución ácida de sulfato de cobre, en esta parte experimental se determinarán los porcentajes de tiourea degradada a 60 y 80°C a diferentes tiempos. Las mediciones se realizarán por medio de curvas de polarización catódica, variando la concentración de aditivo orgánico en un electrolito estándar cuya composición es de 45 g/L de Cu^{2+} y 2 molar de ácido sulfúrico. Los resultados obtenidos en esta etapa servirán para decidir el diseño final del equipo.

2).- **Nivel Planta Piloto.** Consistirá en determinar la resistencia mecánica y química de los materiales, para poder determinar su funcionalidad a nivel planta industrial. En esta etapa se determinarán los cuidados y controles que se deben de tener, para proponer el diseño a nivel planta industrial. Debido al alto costo que tienen los intercambiadores de tubo y coraza, en esta parte del proyecto se realizarán pruebas con dos serpentines, uno de cada metal (titanio grado dos y circonio tipo 702). La solución empleada será el electrolito a industrial.

3).- **Nivel Planta Industrial.** En función de los cálculos del diseño del equipo de transferencia de calor a nivel escritorio, así como los resultados obtenidos en las pruebas a nivel laboratorio y planta piloto, se diseñará el sistema de calentamiento que trabajará a nivel industrial. Posteriormente dicho sistema se conectará en los tanques receptores de electrolito y se pondrá en marcha, reportando los resultados de su actuación a este nivel.

Para realizar los cálculos para el diseño de transferencia de calor a nivel escritorio, se tomaron como base 2,000 Ton/ mes de cobre electrolítico.

Concentración de Acido Sulfúrico. moles/litro	Temperatura del Sistema. °C		Concentración de Iones Cu ²⁺ . ppm			Concentración de Tiourea. ppm.			
	20	60	100	1000	45E3	50	100	200	300
2	-	+	-	-	-	-	-	-	-
+	-	+	+	-	-	-	-	-	-
+	-	+	-	+	-	-	-	-	-
+	-	+	-	-	+	-	-	-	-
+	-	+	-	-	-	+	-	-	-
+	-	+	-	-	-	-	+	-	-
+	-	+	-	-	-	-	-	+	-
+	-	+	-	-	-	-	-	-	+
+	-	+	+	-	-	+	-	-	-
+	-	+	+	-	-	-	+	-	-
+	-	+	+	-	-	-	-	-	+
+	-	+	-	+	-	+	-	-	-
+	-	+	-	+	-	-	-	+	-
+	-	+	-	+	-	-	-	-	+
+	-	+	-	-	+	+	-	-	-
+	-	+	-	-	+	-	+	-	-
+	-	+	-	-	+	-	-	+	-
+	-	+	-	-	+	-	-	-	+
+	-	+	-	-	+	-	-	-	+

Tabla 6. En este conjunto de experimentos se fijan las variables de temperatura (60°C) y concentración de ácido sulfúrico (2M), debido a que éstos son parámetros del proceso de electrorrefinación.

Como se podrá observar se cambian en cada uno de los experimentos, tanto la concentración de iones cúpricos, como de tiourea para estudiar su influencia en la inhibición de corrosión del titanio. Nuevamente se determinará el efecto combinado de los dos inhibidores, los resultados obtenidos a esta temperatura serán comparados con los resultados a 20°C.

El propósito de manejar estas temperaturas es visualizar el cambio en el poder inhibidor de los componentes sujetos a estudio, con respecto a dicha variable.

Tanto las pruebas a temperatura ambiente como a 60°C se realizarán con agitación y sin agitación. La agitación seleccionada será en la cual se observe mejor el fenómeno de inhibición.

EQUIPOS, MATERIALES Y REACTIVOS:

1. Potenciostato marca BAS, modelo CV 127.
2. Potenciostato marca BAS, modelo CV 147.
3. Graficador XY marca BAS.
4. Electrodo de disco rotatorio.
5. Celda de tres electrodos.
6. Electrodo de trabajo: titanio grado.
7. Electrodo de referencia de calomel saturado.
8. Contraelectrodo de platino.
9. Acido Sulfúrico Q.P marca Baker.
10. Sulfato de Cobre Q.P marca Baker.
11. Tiourea Q.P marca Baker.
12. Vasos de precipitados, matraces aforados, matraces de fondo plano y pipetas graduadas.
13. Parrilla de calentamiento.
14. Agitador magnético.
15. Termómetros de 0-100°C.
16. Conexiones eléctricas (caimanes y bananas).
17. Puente de Luggin.
18. Resina epóxica.

Los equipos utilizados para los análisis químicos requeridos son:

1. Absorción Atómica.
2. Espectrofotometría de Emisión.
3. Microscopio Electrónico de Barrido por dispersión de Rayos X.

DISPOSITIVO Y DESARROLLO EXPERIMENTAL.

Para realizar la experimentación se utiliza una celda para estudios de corrosión, la cual tiene colocados los siguientes electrodos: el de trabajo de titanio comercialmente puro o grado dos, el contraelectrodo de platino y el de referencia de calomel saturado. La celda contiene un orificio más para introducir un termómetro, con el propósito de registrar la temperatura en cada experimento. En la figura 4 se muestra el dispositivo experimental empleado.

El electrodo de trabajo es el disco rotatorio, con el propósito de tener control sobre la velocidad de agitación o convección forzada, para poder reproducir cada uno de los experimentos.

La celda de corrosión o de tres electrodos se conecta posteriormente al potencióstato marca BAS para realizar las curvas correspondientes.

Para estudiar la influencia de los iones cobre II en la inhibición de la corrosión del titanio en ácido sulfúrico, se realizan sólo experimentos en la región anódica debido a que en esta zona se presenta la capa pasiva; por otro lado, al trabajar en la región catódica los iones cúpricos se depositan en el electrodo de trabajo, así que se estaría estudiando la velocidad de deposición del cobre y no las características de corrosión de este metal.

En el caso de los estudios de inhibición utilizando tiourea, las curvas pueden ser realizadas en la zona anódica, cuando este aditivo orgánico esté en solución con el electrolito ácido de sulfato de cobre. Se llevarán a efecto las curvas catódicas y anódicas, cuando la tiourea sólo se encuentre mezclada con ácido sulfúrico.

Los sobrepotenciales aplicados son: en el caso de las curvas anódicas de 1000 mV y en la región catódica de 500 mV.

El control de la temperatura en las pruebas a nivel laboratorio se realiza por medio de Parrillas de calentamiento, teniendo mucho cuidado en mantener la temperatura constante para no introducir otra variable que pueda modificar los resultados.

Para determinar la calidad del material a estudio, ya sea titanio o circonio, es necesario realizar el análisis químico correspondiente. Para dicha determinación se utilizará un equipo de absorción atómica. El material de estudio debe estar bajo norma, con lo cual se comparan los resultados del análisis químico con las tabla 2 y 3.

Cada uno de los experimentos tiene una duración de una semana, registrando diariamente las curvas de polarización correspondiente; excepto en las determinaciones que contienen tiourea, las cuales deben realizarse prácticamente al momento de montar la celda, debido a la degradación que sufre este aditivo con la temperatura.

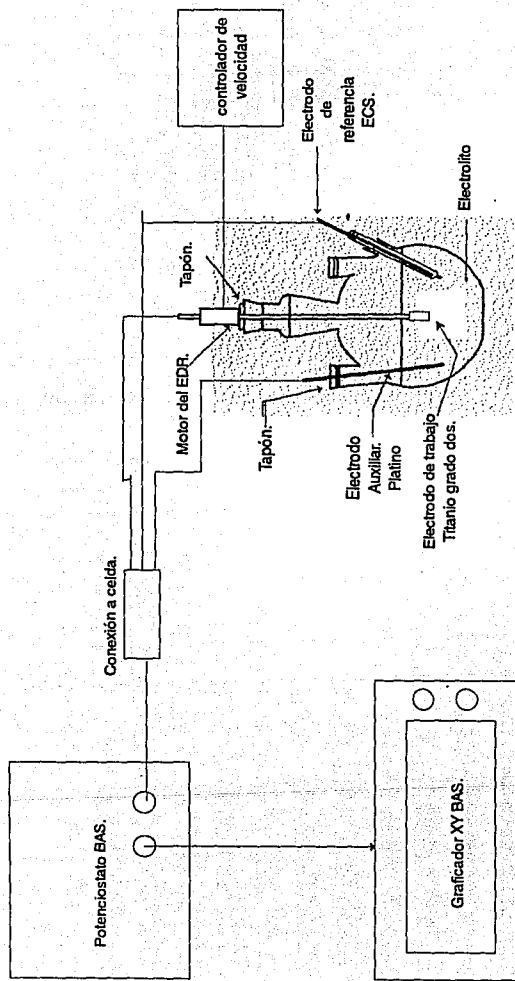


Fig. 4 Dispositivo para las pruebas a nivel laboratorio.

En esta parte experimental se presentarán también los niveles de degradación que sufre la tiourea en el licor ácido de sulfato de cobre, con la finalidad de determinar las concentraciones que existan de este compuesto en el electrolito, para determinar así la resistencia química del equipo de transferencia de calor, en base al contenido real de este inhibidor orgánico.

Con este propósito se realizarán curvas de polarización catódicas para diferentes concentraciones de este aditivo orgánico. La solución estará compuesta por un electrolito estándar con una composición de 45g/L de iones cobre II y 2 M de ácido sulfúrico. El electrodo de trabajo es de cobre, el contraelectrodo es de grafito y el de referencia es de calomel saturado.

En esta serie de experimentos se demostrará cómo se puede determinar la cantidad de tiourea degradada a diferentes temperatura y tiempos, basado en la realización de curvas de polarización a diferentes concentraciones.

La determinación de la cantidad de tiourea degradada con el tiempo y la temperatura se debe gracias a que la tiourea polariza la reacción de reducción de cobre en el licor ácido de sulfato de cobre.

El grado de polarización es específico para cada concentración de tiourea manejada de tal manera, que agregando cantidades de este inhibidor se puede realizar el análisis.

El sobrepotencial aplicado en estas pruebas de 300 mV, el dispositivo experimental que se empleará es el mismo de la figura 4, cambiando sólo el electrodo auxiliar. Como se puede observar en este caso también se utiliza un potencióstato marca BAS, para poder realizar las curvas potenciodinámicas correspondientes.

Para realizar estas determinaciones en principio se harán curvas patrón para diferentes concentraciones de tiourea, las cuales se determinarán a temperatura ambiente. Posteriormente se llevará a efecto el calentamiento a diferentes temperaturas y tiempos; la solución se dejará enfriar lentamente hasta temperatura ambiente y se registrará la curva correspondiente.

En forma de diagrama de bloques, el experimento para determinar la cantidad degradada de tiourea se realizará según se presenta en la figura 4A.

Método para Determinar la Degradación de la Tiourea En función de la Temperatura.

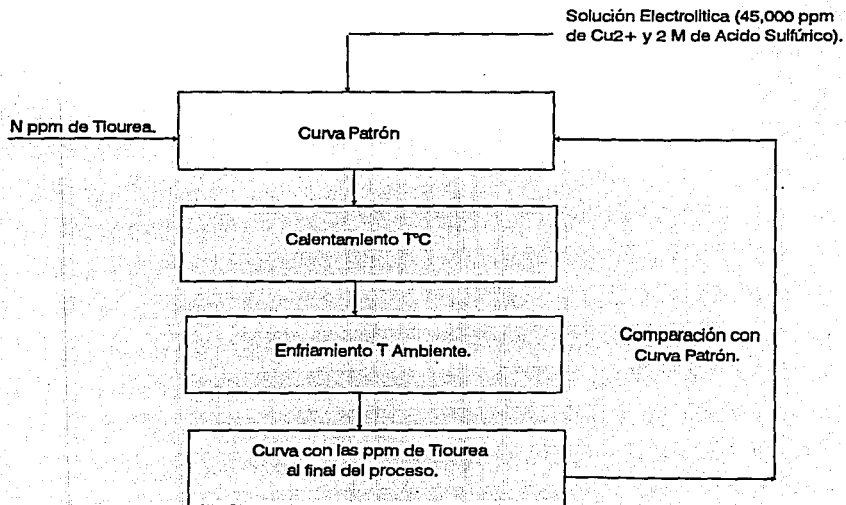


Fig. 4A.

III.2) DESARROLLO EXPERIMENTAL A NIVEL PLANTA PILOTO.

EQUIPOS, ACCESORIOS, MATERIALES Y REACTIVOS.

1. Serpentin de titanio grado 2 de una pulgada de diámetro exterior y 28 milipulgadas de espesor de pared.
2. Serpentin de circonio T-702 de una pulgada de diámetro exterior y 0.028" de espesor.
3. Tubería de acero inoxidable T-310 de 1 pulgada cédula 40.
4. Codos de acero inoxidable T-310 de 45 y 90°.
5. Medidores de presión (manómetros de carátula).
6. Conexiones a las líneas de vapor saturado.
7. Accesorios de acero inoxidable T-310, como coples, nipples, etc.
8. Electrolito Industrial.
9. Bomba centrífuga
11. Conductímetro.
12. Medidores de temperatura de carátula.

DISPOSITIVO Y DESARROLLO EXPERIMENTAL.

En el tanque receptor se coloca un serpentín comercial tipo parrilla de titanio comercialmente puro y otro de circonio T-702. Los serpentines tienen las siguientes dimensiones:

- Diámetro exterior de los tubos: 1 pulgada.
- Diámetro exterior de los cabezales: 1.5 pulgadas.
- Número de tubos: 56
- Altura total del serpentín \cong 2.1 m
- Ancho del serpentín: 2 m
- Nivel controlable del electrolito: 2.2 m
- Altura de los tubos de entrada y salida : 0.5 m.

Los serpentines se colocan a las líneas de vapor saturado como se puede observar en la figura 5. Por medio de una válvula se controla la presión del vapor en 3 lb/in² man. En estas condiciones, la temperatura del vapor es de 99°C, mientras que la temperatura del licor ácido de sulfato de cobre es mantenida en un intervalo de 60-65°C. Los serpentines se conectan en forma paralela, pero cada uno con la presión del vapor mencionada anteriormente.

En la salida del condensado de los serpentines se colocan los medidores de conductividad, de tal manera que si se excede el valor permisible para ser alimentado a las calderas (430 $\mu\text{S/cm}$)(49), será indicativo de ataque a los tubos del equipo de transferencia de calor correspondiente.

Sin embargo la conductividad eléctrica no es el único parámetro controlado para la calidad del agua a las calderas sino también el contenido de otros iones, en la tabla 7 se proporciona esta información (49).

Iones	Concentración máxima permitida (ppm).
Ca^{2+}	216
Mg^{2+}	30
$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	30
HCO_3^-	214
Cl^-	31
SO_4^{2-}	24
NO_2^-	2

Tabla 7. Concentración máxima permitida para diferentes iones para poder ser alimentada el agua a las calderas.

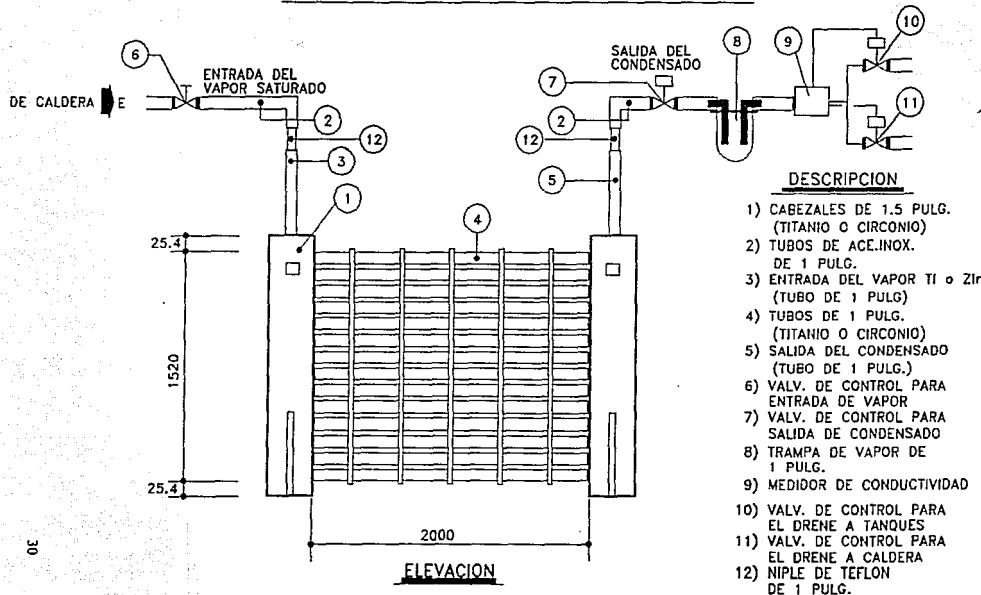
Se instalará una conexión en la salida de condensado de tal manera que si la conductividad del agua es mayor de la especificada para calderas, este líquido será conducido a un tanque para utilizarla posteriormente en la planta. En la misma figura 5, se detalla el sistema utilizado a nivel planta piloto.

Como se podrá observar en la figura 5A el nivel del electrolito se mantendrá en 2.2 m, de tal manera que los tubos de entrada del vapor y salida del condensado no se encontrarán sumergidos en el electrolito. Estos tubos tienen una altura aproximada de 0.5 m.

El tipo de serpentines empleado en esta etapa son tipo parrilla, cuyo diseño es el que se encuentra comercialmente. Como puede observarse tanto en la figura 5, como 5A, los tubos de entrada del vapor y salida de condensado se encuentran en los extremos del equipo de transferencia de calor. Estos ductos se encuentran soldados a los cabezales. Para evitar que los serpentines floten en la solución se le colocarán patas de plomo antimoniado al 6%, las cuales son una modificación al diseño comercial.

En la figura 5B se puede apreciar la ruta que sigue el flujo del electrolito, donde se observa que en la salida del tanque receptor existe una bomba; posteriormente un filtro cuya función es separar impurezas insolubles que se encuentren suspendidas en la solución electrolítica; posteriormente pasa a las celdas de refinación para finalmente regresar al tanque receptor.

SERPENTINES DE PRUEBA EN LA PLANTA PILOTO

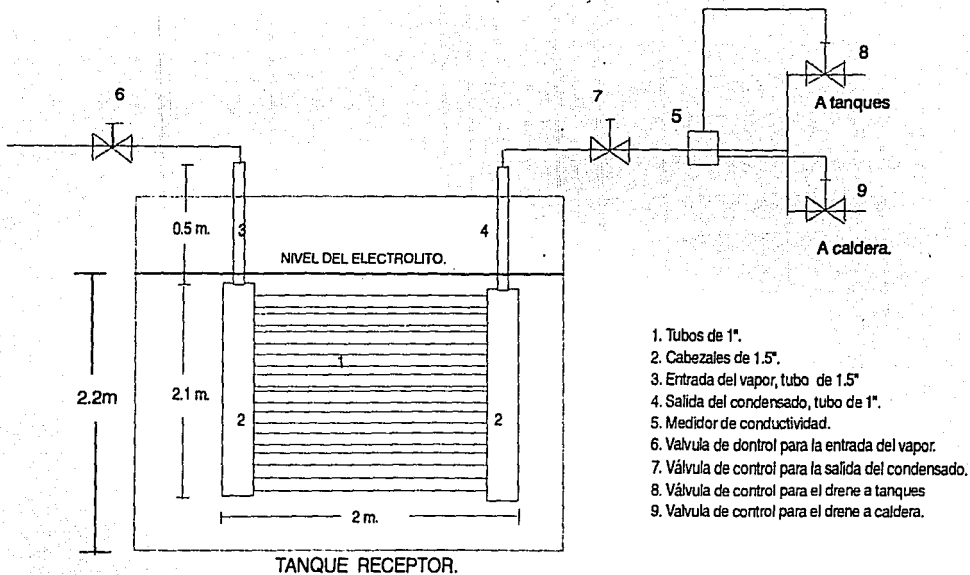


DESCRIPCION

- 1) CABEZALES DE 1.5 PULG. (TITANIO O CIRCONIO)
- 2) TUBOS DE ACE.INOX. DE 1 PULG.
- 3) ENTRADA DEL VAPOR TI o Zir (TUBO DE 1 PULG)
- 4) TUBOS DE 1 PULG. (TITANIO O CIRCONIO)
- 5) SALIDA DEL CONDENSADO (TUBO DE 1 PULG.)
- 6) VALV. DE CONTROL PARA ENTRADA DE VAPOR
- 7) VALV. DE CONTROL PARA SALIDA DE CONDENSADO
- 8) TRAMPA DE VAPOR DE 1 PULG.
- 9) MEDIDOR DE CONDUCTIVIDAD
- 10) VALV. DE CONTROL PARA EL DRENE A TANQUES
- 11) VALV. DE CONTROL PARA EL DRENE A CALDERA
- 12) NIPLE DE TEFLON DE 1 PULG.

FIGURA 5

Planta Piloto.



1. Tubos de 1".
2. Cabezales de 1.5".
3. Entrada del vapor, tubo de 1.5"
4. Salida del condensado, tubo de 1".
5. Medidor de conductividad.
6. Válvula de control para la entrada del vapor.
7. Válvula de control para la salida del condensado.
8. Válvula de control para el drene a tanques
9. Válvula de control para el drene a caldera.

FIGURA 5A SERPENTINES DE PRUEBA EN LA PLANTA PILOTO.

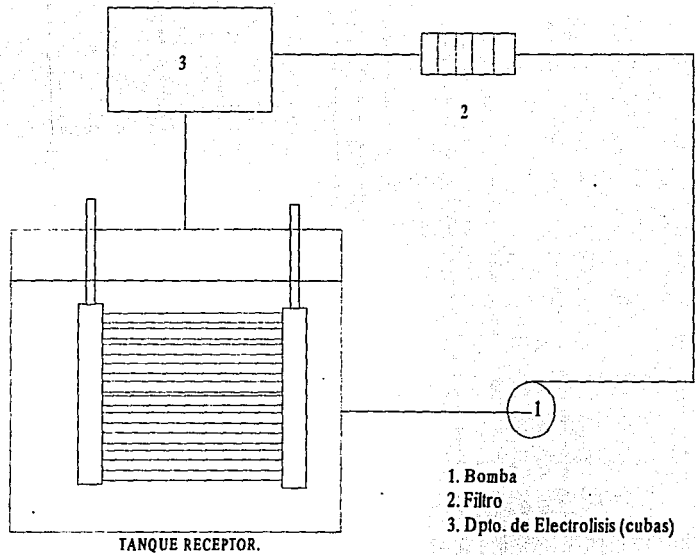


FIGURA 5B. FLUJO ELECTROLITICO.

IV). RESULTADOS
EXPERIMENTALES
Y
DISCUSION.

ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS EXPERIMENTALES.

IV.1) NIVEL LABORATORIO

• INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LA DESPOLARIZACION ANODICA DEL TITANIO EN ACIDO SULFURICO 2M.

En la figura 6A se muestran los resultados obtenidos en las curvas de polarización del titanio grado dos en ácido sulfúrico a diferentes temperaturas. Como se puede observar en esta gráfica, a medida que se incrementa la temperatura aumenta la corriente en la zona de activación. Se puede apreciar así mismo que el potencial y la corriente de pasivación, también sufre un incremento con la temperatura. En cuanto al potencial de corrosión, se puede observar que se reduce a medida que aumenta el parámetro estudiado. Por lo tanto se puede concluir que a medida que aumenta la temperatura se incrementa también la velocidad de corrosión en cualquier zona de la curva, sobre todo cuando se eleva el valor de dicha variable arriba de los 45°C.

En la figura 6B se muestran los resultados obtenidos para la velocidad de corrosión del titanio en ácido sulfúrico 2M, tanto a 20 como a 60°C, durante 25 días de exposición, por el Método de Extrapolación de Tafel. Como se observa en esta figura, la diferencia en la velocidad de ataque a este material es muy grande en relación a las temperaturas empleadas. A temperatura ambiente la velocidad de corrosión permanece prácticamente constante en este periodo de tiempo (200 mpy), mientras que a 60°C la corrosión aumenta de manera dramática a medida que se incrementa el tiempo de exposición, llegando a valores de 30,000 mpy a los 25 días de prueba.

• COMPORTAMIENTO INHIBIDOR DE LOS IONES COBRE II

- TEMPERATURA 20°C
- Sin agitación.

La figura 7 presenta los resultados obtenidos a 20°C a diferentes concentraciones de iones cobre II (0, 100, 1000 y 45,000 ppm). Como se muestra en esta figura, a medida que se incrementa la cantidad de cationes las curvas se polarizan, mostrando así el carácter inhibidor de la corrosión del titanio grado dos en ácido sulfúrico. La polarización se puede apreciar tanto en las regiones activa, activo-pasiva y pasiva. En base a estos resultados se puede observar que los iones cobre II polarizan tanto a bajas concentraciones (100 ppm), como en altas concentraciones (45,000 ppm).

Como se puede apreciar en la figura 8, el potencial de corrosión o potencial a circuito abierto, aumenta a medida que se incrementa la concentración de iones cobre II.

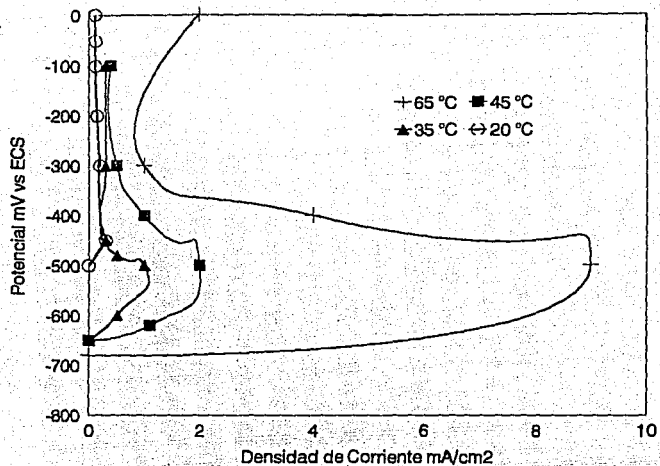


Fig 6A) Curvas de polarización anódicas para el titanio en ácido sulfúrico.

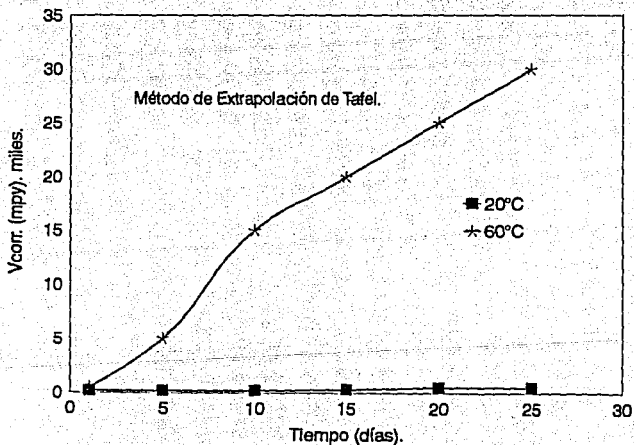


Fig 6B) Velocidad de corrosión del titanio en ácido sulfúrico 2M.

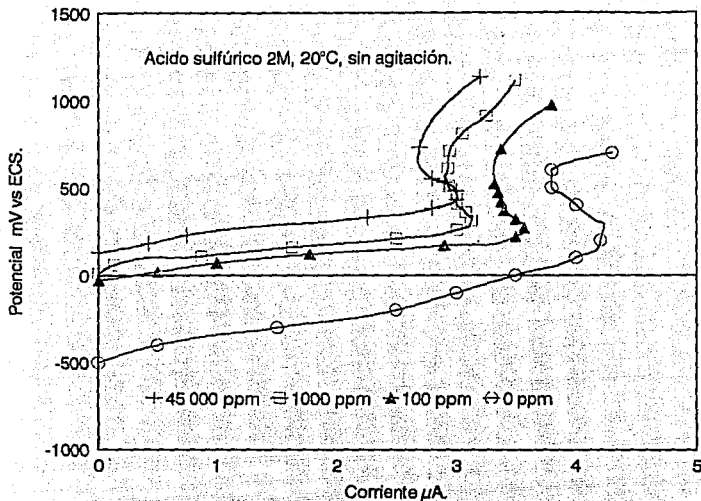


Fig. 7 Curvas de polarización anódica del titanio en presencia de iones cobre II.

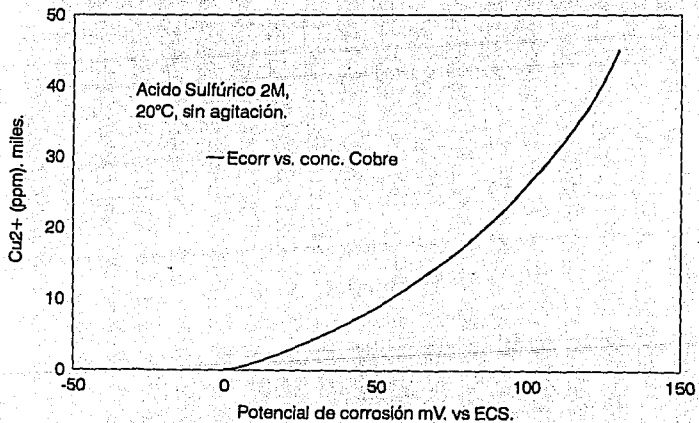


Fig. 8 Variación del potencial de corrosión del titanio con la concentración de cobre.

- Con agitación (EDR a 1000 rpm).

Las curvas de polarización obtenidas a diferentes concentraciones de cationes cobre II se presenta en las figuras 9A y 9B. Como se observa, a medida que se incrementa la concentración de iones cúpricos aumenta la polarización en las curvas correspondientes. Las curvas potenciodinámicas muestran que la inhibición de la corrosión del titanio, se lleva a efecto sobre todo en la región activa. En lo que respecta a la zona de pasivación, se puede observar que la corriente permanece constante con la concentración de cationes sujetos a estudio. En este caso la variación se presenta en el potencial de pasivación, que es mayor a medida que aumenta la concentración de iones cúpricos. En la figura 9B se puede apreciar que el potencial de corrosión se eleva al incrementar la concentración de cationes cobre II, en donde también se grafican los resultados del potencial de pasivación.

- TEMPERATURA 60°C

En las figuras 10 y 11, se puede observar nuevamente el carácter inhibitor de los iones cobre II con agitación. Los resultados son prácticamente los mismos sin convección forzada adicional. Específicamente la figura 10 muestra el comportamiento en un alto rango de concentraciones de cobre, mientras que en la subsecuente gráfica se manejaron concentraciones de dicho ion de 100, 1,000 y 45,000 ppm. De la misma forma que a la temperatura de 20°C, sigue existiendo polarización cuando se presentan altas concentraciones de iones cobre II. Es apreciable que la inhibición de la corrosión del titanio, se encuentra en las tres zonas de la curva potenciodinámica. El incremento del potencial de corrosión al elevar el contenido de los cationes estudiados, se observa nuevamente en estas condiciones, con valores que van desde 20 mV. vs. ECS para 100 ppm de cobre; hasta 180 mV. vs ECS cuando la concentración es de 45,000 ppm.

- COMPARACIÓN ENTRE LAS TEMPERATURAS DE 20°C Y 60°C.

Observando las figuras 12 y 13 se puede apreciar los niveles de corriente de salida manejados a 20°C y a 60°C. Los resultados demuestran que a medida que aumenta la temperatura la corriente es mayor, con las mismas concentraciones de iones cobre II. Los resultados experimentales obtenidos demuestran el carácter inhibitor de los cationes cúpricos tanto a 20 como 60°C. Se puede observar así mismo que la temperatura es un parámetro que aumenta la velocidad de corrosión en los medios mencionados. Las curvas de polarización se realizaron con una velocidad de agitación de 1,000 rpm.

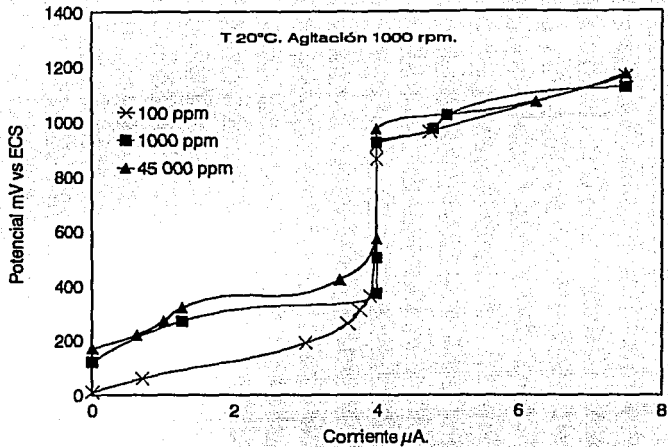


Fig. 9A) Curvas de polarización a 20°C con agitación.

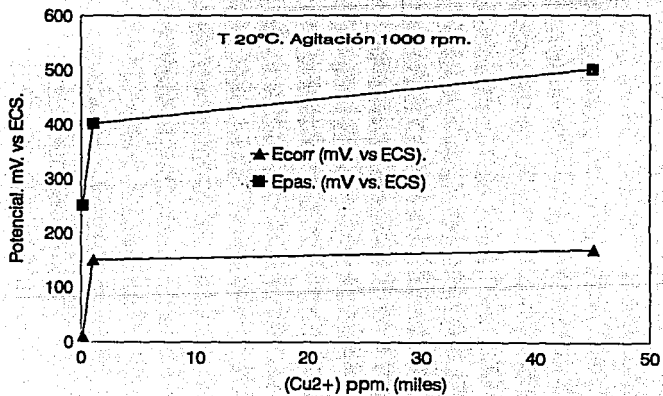
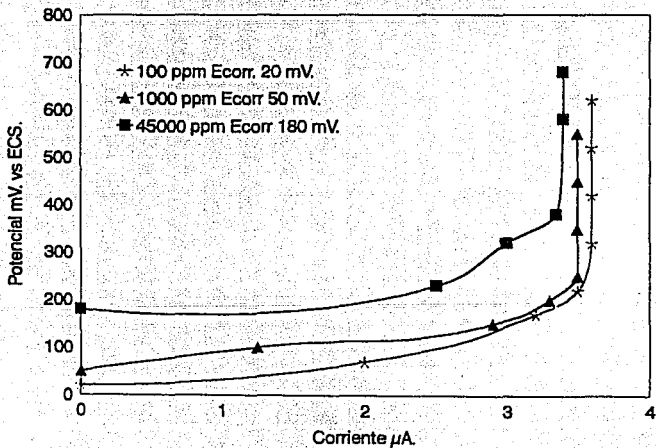
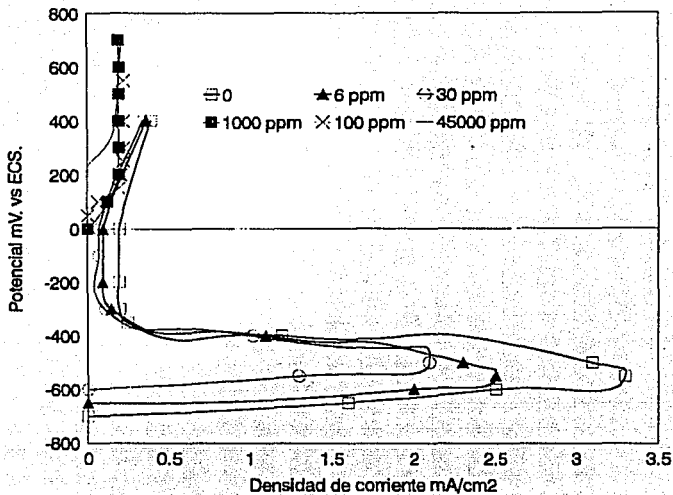


Fig. 9B) Potencial de corrosión y pasivación del titanio.



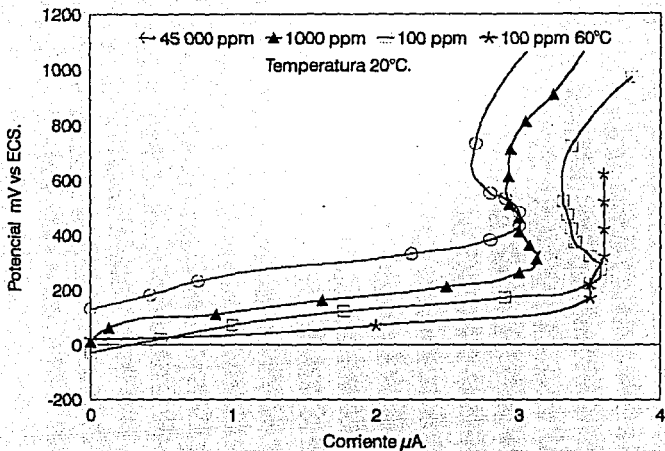


Fig. 12) Comparación de la inhibición con la temperatura.

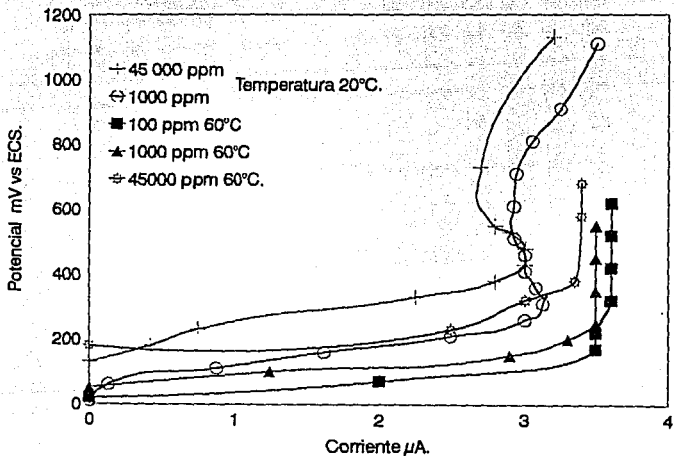


Fig. 13) Comparación de la inhibición con la temperatura.

• TIOUREA.

Los resultados que se obtuvieron en la experimentación correspondiente, demuestran que la tiourea no inhibe anódicamente la corrosión del titanio en medio ácido a las temperaturas de 20 y 60°C. Por lo tanto las curvas de esta parte experimental no se presentan, debido a no tener relevancia.

Sin embargo la tiourea sí polariza la reacción de corrosión en la zona catódica. Las figuras 14 y 15 demuestran este comportamiento, observándose así mismo que el potencial de corrosión permanece inalterable con la concentración de dicho aditivo orgánico.

Específicamente la figura 14 presenta la polarización catódica provocada por la tiourea en ácido sulfúrico 2 M, 20°C y 2,000 rpm. Como se puede observar a medida que se incrementa la concentración de tiourea en solución, la polarización también aumenta.

Por otro lado la figura 15 muestra los resultados obtenidos para la inhibición catódica del titanio grado dos en ácido sulfúrico a 60°C. Como se puede apreciar existe ligera polarización a 100 ppm, pero cuando se tiene una concentración de 300 ppm del compuesto en estudio, la polarización es mucho mayor. Las curvas potenciodinámicas se realizaron aplicando una agitación de 2,000 rpm.

• COMPORTAMIENTO DEL COBRE II Y LA TIOUREA EN FORMA COMBINADA.

Si bien es cierto que la tiourea no presenta inhibición anódica de la corrosión del titanio en medio ácido, sí se observa polarización cuando se agrega en una solución electrolítica que contiene ácido sulfúrico y cationes cobre II. Este comportamiento se puede observar en las figuras 16, 17 y 18; donde la temperatura es de 60°C y la convección forzada es de 1,000 rpm., debido a que en dichas condiciones el fenómeno es más apreciable.

En la figura 16 se puede observar que conservando la concentración de cobre de 100 ppm, al agregar tiourea existe polarización anódica, sobre todo cuando se agregan 100 ppm del aditivo orgánico. Posteriormente al agregar 50 ppm más de tiourea, no se observa una polarización apreciable.

La figura 17 presenta los resultados obtenidos cuando el licor ácido de sulfato de cobre, contiene 1000 ppm de Cu^{2+} . En dichas curvas se observa la fuerte polarización provocada por la tiourea. Nuevamente se observa una evidente inhibición al agregar 100 ppm del compuesto orgánico en estudio.

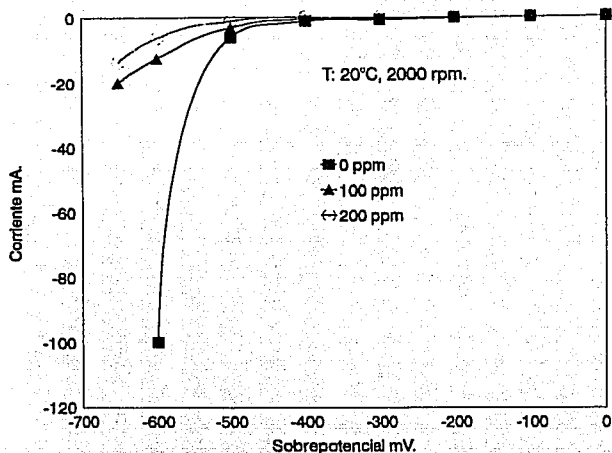


Fig. 14) Inhibición catódica de la tiourea a 20°C.

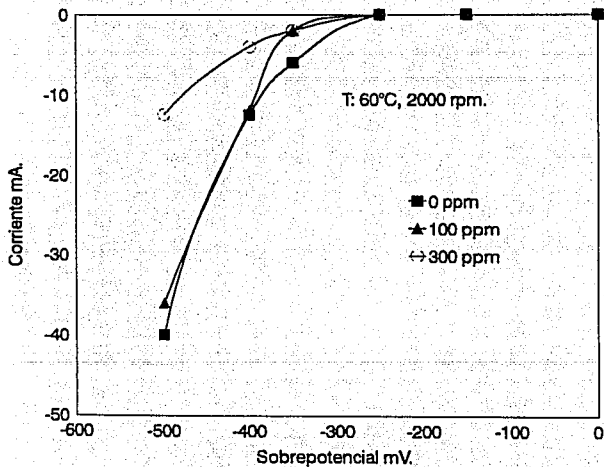


Fig 15) Inhibición catódica de la tiourea a 60°C.

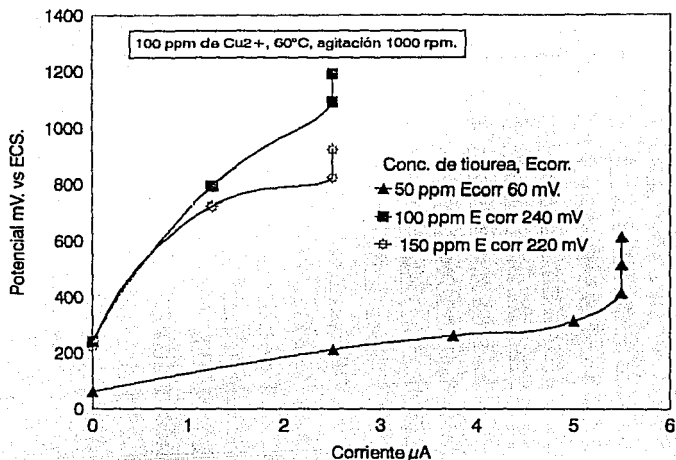


Fig. 16) Efecto cobre-tiourea en la polarización anódica.

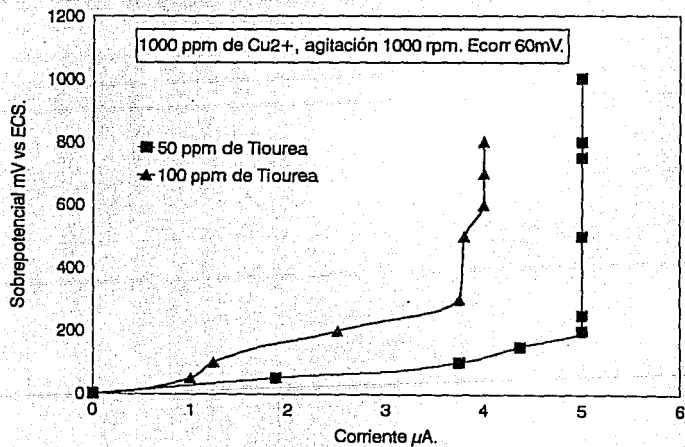


Fig 17) Efecto cobre-tiourea en la polarización anódica.

En la figura 18A se presentan los resultados obtenidos en la inhibición de la corrosión del titanio en licor ácido cuyo contenido de iones cobre es de 45,000 ppm. Como se podrá observar al agregar 50 ppm de tiourea se aprecia inhibición en la zona activa. Por lo que respecta a la zona pasiva, no se encontró en ésta una polarización apreciable.

Por otro lado la figura 18B muestra como al agregar una concentración constante de tiourea, se observa inhibición de la corrosión del titanio al incrementar la concentración de iones cúpricos en el electrolito. Como se puede observar tanto el potencial como la corriente de pasivación son menores cuando se tiene mayor contenido de cationes. En lo que respecta a la región activa de la curva, también se presenta inhibición.

Para realizar un diseño apropiado del equipo, se presentarán a continuación los resultados obtenidos para determinar la degradación de la tiourea en el licor ácido utilizada en el proceso de electrorrefinación de cobre.

La figura 19 muestra una curva patrón para diferentes concentraciones de aditivo orgánico, como se observa la tiourea tiene una influencia polarizante de la reacción de depositación de cobre. En estas curvas se puede determinar la concentración del aditivo. Las curvas patrón se realizaron a temperatura ambiente.

Los resultados obtenidos para determinar la degradación de la tiourea en el electrolito, se presentan de las figuras 20 a la 22. Como se podrá observar existe una disminución de la concentración del inhibidor orgánico de prácticamente el 100%, cuando la solución electrolítica se calienta a 60°C, en un espacio de 4 horas. La concentración inicial del aditivo orgánico fue de 12 ppm. La gráfica anterior es un ejemplo de como se determinó la pérdida de tiourea en el licor ácido, como función de la temperatura y el tiempo.

En la figura 21 se presentan los resultados obtenidos a 60°C. Como se puede observar si la solución se calienta a esta temperatura, en un periodo de 2 horas se ha consumido un porcentaje del 67%. La concentración de tiourea al iniciar el proceso fue de 12 ppm.

En la figura 22 se presenta un resumen de resultados obtenidos en la determinación del porcentaje de degradación de la tiourea a 60 y 80°C en diferentes tiempos en el electrolito estándar.

Cuando la temperatura del sistema fue de 60°C, en 1 hora de residencia aproximadamente el 40 % del inhibidor se ha degradado; mientras que alcanzando las 4 horas de calentamiento la degradación fue total, partiendo de 12 ppm de tiourea. En las pruebas a 80°C, se obtuvo como resultado que en un periodo de 2 horas la pérdida alcanzó el 100%, partiendo de una concentración inicial de 30 ppm del inhibidor.

Los tiempos a los cuales se registró la degradación fueron de 0.5, 0.75, 1, 1.25, 1.5, 2, 3 y 4 horas.

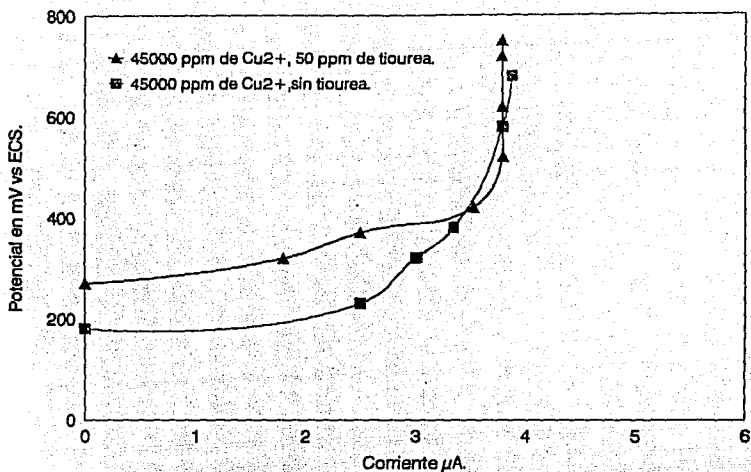


Fig. 18A) Inhibición de la tiourea, cuando la concentración de cobre es de 45000 ppm.

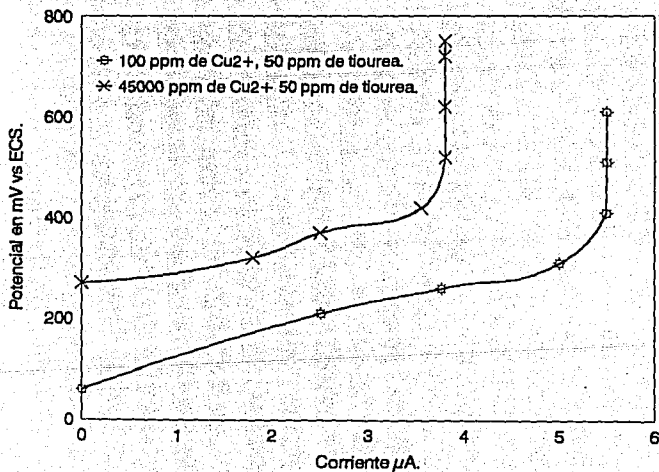


Fig. 18B) Inhibición cuando la concentración de tiourea es constante.

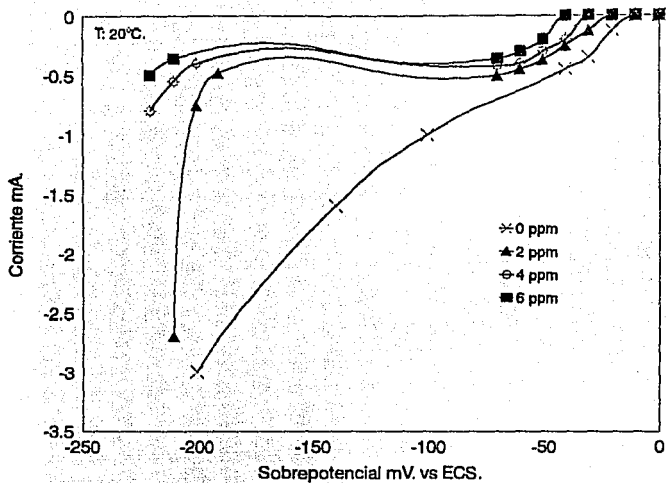


Fig. 19) Curva patrón de tiourea en licor ácido de sulfato de cobre.

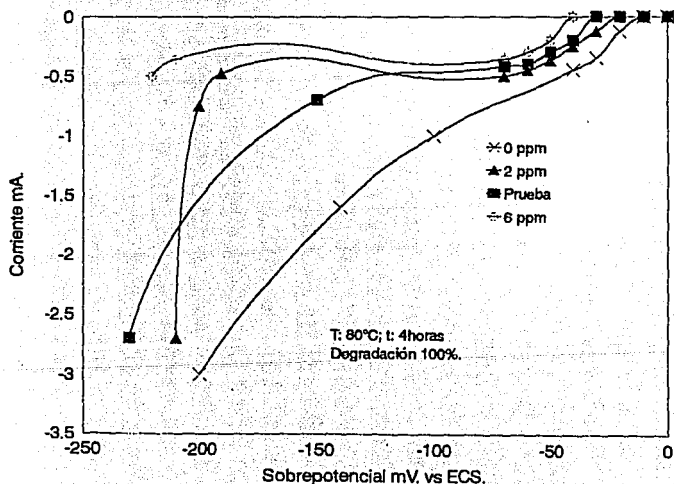


Fig. 20) Degradación de la tiourea a 80°C.

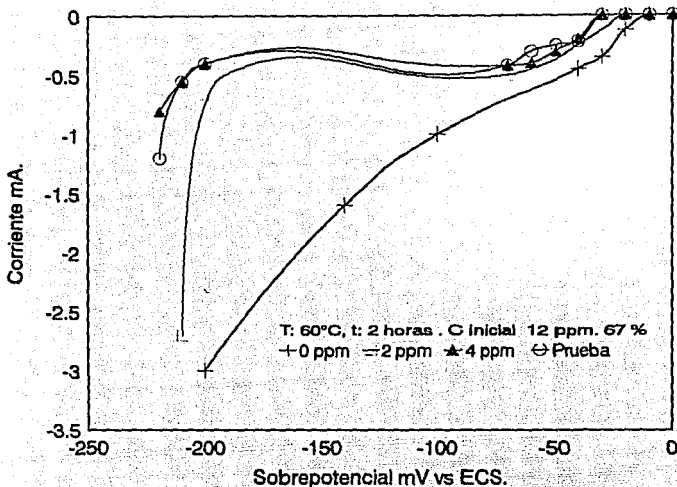


Fig 21) Efecto de la temperatura en la degradación de la tiourea.

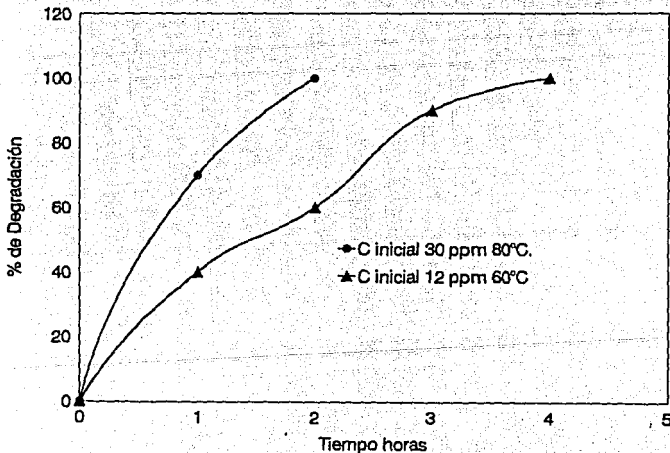


Fig 22) Efecto de la temperatura en la degradación de tiourea.

En base a los resultados de laboratorio se puede concluir lo siguiente:

Los iones cobre inhiben anódicamente la corrosión del titanio grado dos en ácido sulfúrico no sólo a bajas concentraciones (100 ppm), sino también a altas concentraciones (45,000 ppm). Lo cual implica que la velocidad de corrosión del titanio utilizado en la construcción de los equipos de intercambio térmico, será menor que en ausencia de éstos. Como la composición del electrolito utilizado en la planta contiene 45,000 ppm de cobre, el titanio comercialmente puro es un buen material para utilizarse en la construcción de estos equipos.

La velocidad de corrosión del titanio en ácido sulfúrico también se inhibe por la presencia de tiourea, dicha inhibición es catódica. El licor ácido de sulfato de cobre que se maneja a nivel industrial contiene de 20 a 50 ppm de este aditivo. La concentración del compuesto orgánico en la solución electrolítica, está en función de los crecimientos dendríticos que se originen en los cátodos en el proceso, así como por la cantidad de lodos anódicos generados, debido a que la tiourea sirve así mismo como floculante de estos lodos.

En los tanques el contenido de tiourea es mayor con respecto a la de las celdas comerciales, por la degradación que sufren al ser bombeados a la planta industrial. La concentración aproximada de la tiourea en los tanques receptores se encuentra comprendida en un rango de 25 a 70 ppm.

El objetivo de haber estudiado el comportamiento de la corrosión del titanio hasta con 300 ppm es para determinar si no se revierte el proceso de inhibición, es decir es para saber a qué niveles existe mayor inhibición de la corrosión del titanio en el medio, por la presencia de este aditivo orgánico.

Como se pudo apreciar en las curvas catódicas a 20°C (fig. 14), se observa todavía inhibición cuando se agregan 200 ppm de tiourea. En cuanto a las concentraciones manejadas en los tanque receptores se observa que a 100 ppm de tiourea existe una polarización apreciable con respecto a la curva de 0 ppm.

A 60°C (fig. 15) se observa baja polarización catódica a 100 ppm pero a 300 ppm de este compuesto orgánico se observa mayor inhibición. Debido a los resultados anteriores, parece que no es suficiente la cantidad de tiourea que se encuentra en los tanques receptores para provocar una adecuada inhibición del titanio en este medio acuoso a esta temperatura.

Sin embargo observando las gráficas del efecto combinado de iones cobre con tiourea (16,17,18,18A), se observa que agregando 50 ppm se obtiene una adecuada inhibición. Específicamente en las curvas potenciodinámicas que muestran la inhibición del titanio en una solución que contiene 45,000 ppm de iones cobre, se muestra a 50 ppm existe inhibición en la región activa de la curva. Las curvas muestran además que al agregar mayor cantidad ya no existe una inhibición apreciable.

La razón por la cual en el estudio para determinar la degradación de tiourea se manejan concentraciones más bajas, es que diluyendo la solución se aprecia mejor la polarización que provoca la tiourea en la reacción de reducción de cobre.

Con el propósito anterior, se diluye la solución con un electrolito estándar, el cual sólo contiene 45,000 ppm de Cu^{2+} y 2 M de ácido sulfúrico, tantas veces como sea necesario para poder apreciar el fenómeno de degradación del aditivo orgánico.

IV.2) NIVEL PLANTA PILOTO.

Los resultados obtenidos a nivel planta piloto se pueden resumir de la siguiente manera:

Se presenta corrosión acelerada en los tubos del serpentín arriba del nivel del electrolito, tanto para el titanio como para el circonio. Sin embargo, la velocidad de corrosión en el primer material es mucho más grande que para el circonio. En el caso del titanio, la corrosión acelerada se presenta en sólo una semana de prueba, mientras que el ataque que presenta el circonio T-702, en el mismo lapso de tiempo es menor. De hecho la corrosión acelerada se presentó en los tubos no sumergidos para este material, después de un mes de prueba.

Este comportamiento se puede entender claramente haciendo alusión a la siguiente hipótesis: si bien es cierto que la temperatura del electrolito de 60-65°C, no es la correspondiente a la de ebullición para el agua o el ácido sulfúrico, si se presenta una alta presión de vapor en el sistema. El valor obtenido de tablas indica que la presión de vapor del agua a la temperatura referida se encuentra en un intervalo de 150-250 mm de Hg (0.2-.33 atmósferas). Al tener este parámetro con valores altos, se lleva a efecto una transferencia de masa del agua de la solución al aire bastante grande, arrastrando mecánicamente una concentración apreciable de ácido. En este proceso, los vapores tienden a condensarse en los tubos no sumergidos. Debido a la temperatura de los ductos, se efectúa una nueva evaporación, en la cual casi en su totalidad el componente evaporado es agua, dejando con esto una alta concentración ácida en la superficie.

Como se presentó en las figuras 1, 2, y 6 el ácido sulfúrico a altas concentraciones ataca al titanio y al circonio aunque a mayor velocidad al primer material. Es indudable entonces que la drástica corrosión presentada en los tubos de titanio, se debe a la acción del ácido sulfúrico, ya que en la región que se encuentra en la zona superior del nivel electrolítico no existen los inhibidores tiourea o cobre II, que reduzcan dicha velocidad de ataque químico.

Por otro lado debido a que los tubos no están fijos, se encuentran entonces sujetos a esfuerzos provocados por el movimiento que produce el vapor y los condensados. Entonces debido a este fenómeno se acelera la corrosión de los tubos.

Los valores de conductividad de los condensados obtenidos en esta prueba fueron bastante altos superando por mucho la conductividad máxima permitida para las calderas. En cuanto al pH, se registraron valores de cero para esta solución en sólo ocho días de prueba.

El tipo de corrosión presentada en el titanio grado 2 es de forma localizada debida a los movimientos descritos los cuales producen SCC; mientras que en el circonio la corrosión detectada es de tipo uniforme.

Dentro de la experimentación realizada se bajaron los niveles de electrolito en el tanque receptor, de tal manera que 5 tubos horizontales de los serpentines se encontraron sin sumergir.

El resultado de la experimentación, demostró nuevamente un fuerte ataque a la superficie "desnuda".

En lo que se refiere a la soldadura de los tubos de entrada y salida con los cabezales, se encuentra una corrosión acelerada, de tal manera que prácticamente las uniones soldadas presentan fracturas a lo largo de su superficie.

La corrosión producida a las uniones soldadas se debe en principio, a la condensación ácida que se efectúa en éstas y por otro lado a que esta presentaba ligera contaminación.

Dentro de los cuidados que se deben de tener al aplicar la soldadura es que se debe realizar en una atmósfera inerte, de argón principalmente, debido a que el oxígeno es su principal contaminante el cual produce baja resistencia mecánica, de adhesión y por supuesto de corrosión.

En la figura 23 se presentan los lugares donde se detectó corrosión acelerada.

Por lo tanto utilizar los serpentines con este diseño preliminar causaría muchos problemas.

Sin embargo al realizar una prueba para determinar la velocidad de corrosión por pérdida de peso en el tanque receptor, utilizando para este fin láminas de 3 cm de ancho por 3 cm de largo se obtuvieron bajas velocidades de corrosión. Después de haber sumergido las placas durante 3 meses, los resultados para la velocidad de corrosión fueron los siguientes:

Velocidad de corrosión para el circonio T-702 : 1 milipulgada por año.

Velocidad de corrosión para el titanio grado dos: 2 milipulgadas por año.

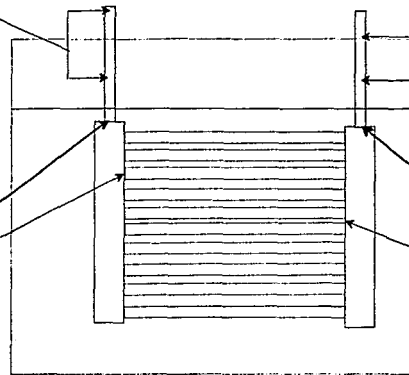
Planta Piloto.

REGION NO SUMERGIDA DE LOS
TUBOS DE ENTRADA DE VAPOR.

REGION NO SUMERGIDA DE LOS
TUBOS DE SALIDA DE CONDENSADO.

REGION DE SOLDADURA

REGION DE SOLDADURA



TANQUE RECEPTOR.

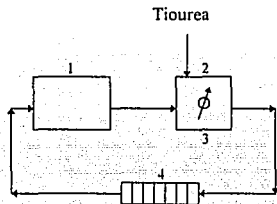
FIGURA 23. ZONAS DONDE SE PRESENTO ALTA CORROSION.

**V). DISEÑO FINAL DEL EQUIPO
DE TRANSFERENCIA.**

V) DISEÑO FINAL DEL EQUIPO DE TRANSFERENCIA EN LA PLANTA INDUSTRIAL.

En referencia a los resultados obtenidos tanto en el análisis de las pruebas de corrosión a nivel laboratorio y planta piloto, así como por el diseño del equipo de transferencia de calor a nivel escritorio (ver anexo), se desarrolló el diseño final de los serpentines que llevarán a cabo el calentamiento del licor ácido de sulfato de cobre.

Debido a que el equipo seleccionado para efectuar la transferencia de calor es por medio de serpentines tipo parrilla, se modifica el diagrama de bloques presentado en el capítulo de antecedentes, siendo el nuevo diagrama el que se presenta en la figura 23 A.



- 1: Proceso Electroquímico (matrices o comercial).
- 2: Tanque receptor.
- 3: Serpentines sumergidos en el tanque receptor.
- 4: Filtro prensa.

Figura 23 A. Modificación en el sistema de calentamiento de electrolito.

Como se puede observar en la figura 23 A, el proceso de calentamiento es modificado al introducir los serpentines en los tanques receptores. También se aprecia que la tiourea se agrega directamente a dichos tanques, con el propósito de aprovechar sus características de inhibidor de la corrosión.

La tiourea es agregada a los tanques por gravedad, es decir existe una diferencia de alturas entre el recipiente que contiene el aditivo y el de electrolito.

La figura 24 presenta el diseño final del sistema propuesto para el intercambio de calor. Como se podrá observar existen varias alternativas. La primera es introduciendo los serpentines en cajones de acero inoxidable forrados con hule de neopreno.

La finalidad de utilizar esta carcasa de acero inoxidable, es para poder sumergir los serpentines, sin la necesidad de vaciar el electrolito de los tanques. La colocación del recubrimiento del hule neopreno es para evitar la corrosión del acero inoxidable. Se prefirió utilizar acero inoxidable en lugar de acero al carbón, debido a que en caso de existir alguna falla en el polímero, la velocidad de corrosión del primer material es mucho menor.

En caso de que los tanques se encuentren vacíos, ya sea porque exista un mantenimiento de éstos o por el arranque de una nueva planta, se puede evitar la utilización del cajón, tomando en consideración que los serpentines deben sujetarse en los tanques receptores de electrolito.

Para evitar que los serpentines floten en la solución, se le colocan patas con plomo antimoniado al 6%, debido a la alta densidad que presenta este material y a que no es atacado por el ácido sulfúrico. Para poder colocar este material es necesario unir a los cabezales de los serpentines, placas de titanio que sirvan como "portaplacas de plomo".

Se podrá observar también que los serpentines tienen orejas de titanio, las cuales son cuadros de 1". La finalidad es que los serpentines puedan manejarse libremente para que un polipasto o una grúa viajera puedan introducirlos ya sea a los cajones o directamente a los tanques, según sea la necesidad.

Por otro lado, los tubos que se encuentran arriba del nivel electrolítico, no son de los mismos materiales utilizados para realizar la transferencia de calor, sino de teflón. La finalidad de utilizar este polímero, se basa en la excelente resistencia química que presenta. Si bien es cierto que este plástico no posee una conductividad térmica similar a la de los metales, no es necesario tener esta propiedad ya que su labor no es la transferencia de calor, sino la conducción física del vapor y del condensado.

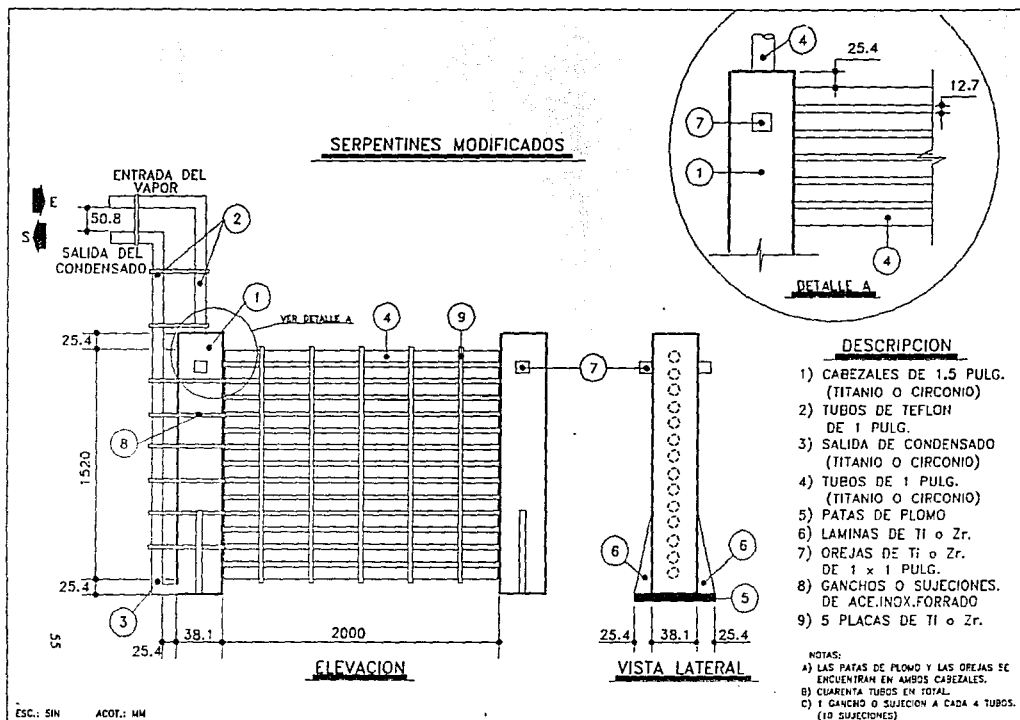
Así mismo los tubos de entrada del vapor y salida del condensado, se colocan del mismo lado, con la finalidad de poderlos sujetar con grapas de acero inoxidable forradas con hule neopreno. La cubierta de polímero sirve para evitar el contacto directo entre el inoxidable y el material especial (titanio o circonio), para evitar corrosión galvánica.

En los cabezales se colocan deflectores con el propósito de realizar el intercambio de calor por pasos y poder conducir el fluido a través del equipo de intercambio.

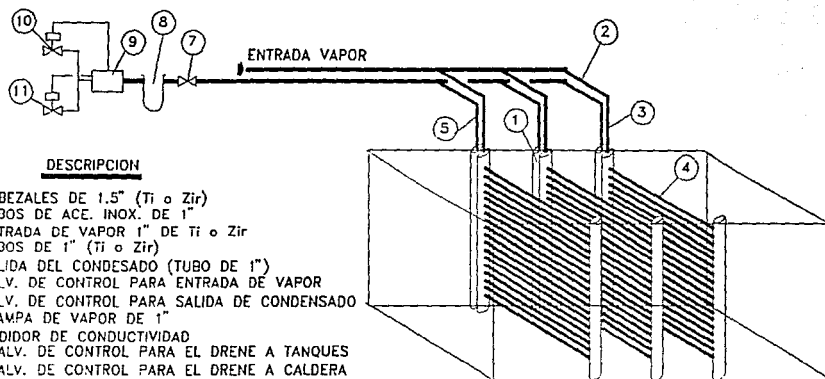
Como se puede observar también, los tubos de teflón de la entrada de vapor y de salida de condensado, tienen sujeciones del mismo material para evitar el movimiento que provoca la presión del vapor, evitando así esfuerzos mecánicos que puedan dañar los tubos de los materiales especiales, los cuales tienen espesores de sólo 28 milipulgadas.

Para evitar la corrosión de los tubos horizontales y verticales de titanio y circonio, debido a la condensación ácida, los serpentines se sumergen totalmente en el electrolito.

Los tubos de teflón no se encuentra sumergidos totalmente en la solución electrolítica, ya que no son atacados químicamente por la condensación ácida. Cabe mencionar que estos tubos tienen un espesor aproximado de 1/4", con la finalidad de evitar posibles deformaciones mecánicas por la acción de la temperatura, tanto del vapor como la de la pared del metal que está en contacto directo con dicho material.



INTRODUCCION DE LOS SERPENTINES
EN LA CARCAZA DE ACERO INOXIDABLE



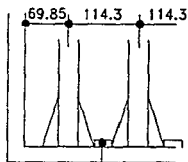
DESCRIPCION

- 1) CABEZALES DE 1.5" (Ti o Zir)
- 2) TUBOS DE ACE. INOX. DE 1"
- 3) ENTRADA DE VAPOR 1" DE Ti o Zir
- 4) TUBOS DE 1" (Ti o Zir)
- 5) SALIDA DEL CONDESADO (TUBO DE 1")
- 6) VALV. DE CONTROL PARA ENTRADA DE VAPOR
- 7) VALV. DE CONTROL PARA SALIDA DE CONDESADO
- 8) TRAMPA DE VAPOR DE 1"
- 9) MEDIDOR DE CONDUCTIVIDAD
- 10) VALV. DE CONTROL PARA EL DRENE A TANQUES
- 11) VALV. DE CONTROL PARA EL DRENE A CALDERA

LOS SERPENTINES SE COLOCAN EN PARALELO

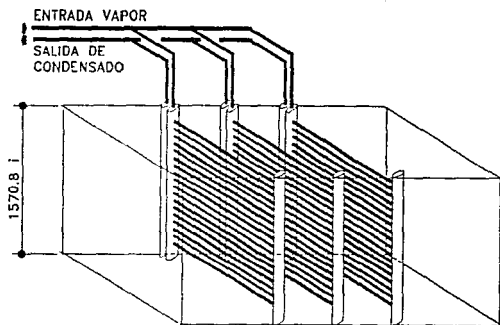
ISOMETRICO

FIGURA 24-B

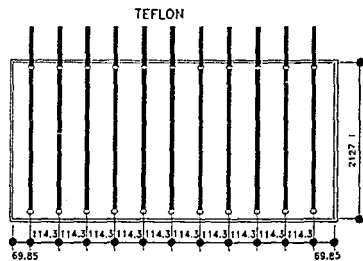


GUIAS

CARCAZA O CAJON PARA INTRODUCIR LOS
SERPENTINES DE TITANIO O CIRCONIO



CARCAZA O CAJON CONSTRUIDO DE ACE.INOX.
FORRADO CON HULE.



LONGITUD TOTAL INTERIOR 1282.7

ESPESOR DE PLACAS 1 PULG.
11 SERPENTINES

ISOMETRICO

FIGURA 24-C

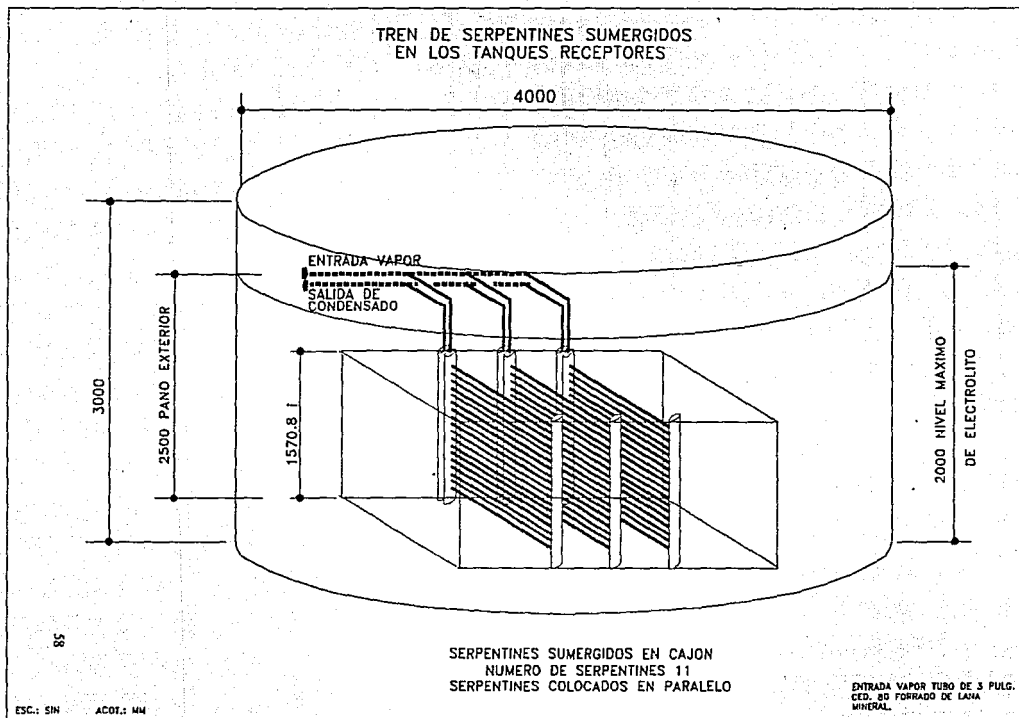


FIGURA 24-D

RESULTADOS A NIVEL PLANTA.

Con este diseño los serpentines no han presentado condensados ácidos después de cuatro años de actividad, lo cual significa que no existe una corrosión apreciable.

Realizando el control de calidad del agua a calderas, ningún componente de los que se sujetan a control, se ha encontrado fuera de la norma proporcionada en la tabla 7.

La presión del vapor no ha sido incrementada al término de los 4 años de trabajo, lo cual significa que la resistencia a la corrosión que presentan los serpentines, no se debe a la formación de incrustación en la parte exterior.

Además de que el flujo másico de vapor saturado no ha sido incrementado como indicativo de que no existe formación de incrustación, la propia turbulencia de la solución electrolítica al caer a los tanques receptores evita este fenómeno. Gracias a lo cual, se obtiene mayor eficiencia a la transferencia de calor.

Después de dos años de trabajo fue posible bajar el nivel de los tanques receptores, con los cuales se pudieron observar diez tubos horizontales, comprobándose que éstos no presentaban fallas.

Posteriormente se realizó la misma operación en un periodo de cuatro años de trabajo, comprobándose nuevamente que no existe ataque ni a los tubos ni a la soldadura existente en los serpentines; en esta misma prueba se aprecia que no existe incrustación en los tubos de titanio o de circonio en la parte exterior (interfase metal / solución electrolítica).

En el mismo periodo de cuatro años, no se han requerido paros de corriente debido al cambio de algún serpentín.

La carcaza de acero inoxidable donde se introdujeron los serpentines, ha sido muy útil debido que a pesar de la fuerza provocada por la succión de las bombas, las cuales son de alta potencia (50 HP), los serpentines no son movidos de su posición original. Hay que agregar que también las patas de plomo han evitado este fenómeno.

Al introducir el tren de serpentines completo, se ha podido reducir el consumo de vapor para los servicios de calentamiento electrolítico en un 40%.

Es preciso mencionar que se adquirió un intercambiador de tubo y coraza de titanio grado dos, en el cual no se obtuvieron los mismos resultados que con la utilización de serpentines con el diseño propuesto.

En un periodo de un año de trabajo los tubos de titanio presentaron corrosión, la cual se visualizó por la conductividad que presentan los condensados. Posteriormente fue preciso abrir el intercambiador de tubo y coraza, comprobándose el ataque a los tubos y preferentemente en la soldadura de éstos con el cabezal (espejo).

La explicación de este fenómeno se debe a lo siguiente: como se puede observar en el cálculo de las temperaturas de pared en calentadores de este tipo (apéndice), la temperatura es mayor con respecto a la de los serpentines, lo que provoca que la tiourea que se encuentra cerca de los tubos se degrada con mayor rapidez, impidiendo con esto la inhibición de la corrosión. La temperatura de pared para los intercambiadores de tubo y coraza de titanio es de 114°C , mientras que para los serpentines del mismo material es de 92°C .

Con respecto al perfil de temperaturas, en la pared de los tubos se presenta una temperatura superior con respecto al seno de la solución, por lo cual aunque se detecte que existe este inhibidor orgánico después del calentamiento, la concentración en la interfase de los tubos es casi cero por la alta temperatura en esta zona, ya que la degradación del aditivo en esta región es máxima.

Otra ventaja que presenta utilizar el diseño de serpentines propuesto con respecto a los intercambiadores de tubo y coraza, es que en el tanque receptor donde se encuentran sumergidos los serpentines se puede agregar la tiourea de manera continua.

Agregar directamente los aditivos en los tanques de electrolito, significa mayor control de éstos en el proceso y se obtiene mayor vida útil de los serpentines. Con la turbulencia que se provoca al agregar el electrolito a los tanques, implica mayor homogeneización de los componentes.

El mejor control del proceso es debido a que se puede registrar la concentración de aditivos orgánicos después de la línea de descarga de las bombas; esta cantidad de inhibidor no variará con el tiempo, ya que si se conserva la temperatura del electrolito constante, la degradación será así mismo constante.

Se puede explicar este fenómeno también debido a la incrustación de sales en los tubos del intercambiador. La inspección visual de este equipo de transferencia, comprobó que sí existe resistencia a la transferencia de calor por oclusión.

Al bloquearse los tubos debido a la incrustación, la composición del electrolito con respecto al aditivo orgánico, variará por la diferencia de velocidades existentes en los tubos. Esta heterogenización provocará por un lado el detrimento del control agregado de aditivo orgánico, y por otra la diferencia en el ataque por corrosión de tubo a tubo por la diferencia de concentración de inhibidor. Es por esta razón que al observar los tubos de titanio grado dos en los intercambiadores de tubo y coraza, algunos presentan mayor ataque que otros.

El problema de la incrustación en los intercambiadores de tubo y coraza de titanio, se sigue presentando aunque no con la gravedad que existe en el grafito. Si bien es cierto que la incrustación puede servir como una capa protectora contra la corrosión, al presentarse algunas zonas donde no exista la capa pasivante, provoca que la corrosión sea de tipo localizada debida a pilas de aireación diferencial.

En lo que se refiere a problemas de contaminación, gracias a que los serpentines de titanio y circonio no han presentado corrosión en los cuatro años de trabajo, los costos por la posible neutralización de los condensados no existen.

Se ha dejado de utilizar agua de pozo que alimentan a las calderas, las cuales producen el vapor saturado para el servicio de calentamiento de la solución electrolítica.

Resumiendo se puede decir, que dejó de existir el problema ambiental debido a la generación de condensados ácidos.

Como se puede observar, las ventajas que presentan los serpentines con este diseño son muchas en comparación a los intercambiadores de tubos y coraza.

Con los resultados obtenidos a nivel laboratorio, planta piloto y planta industrial, se concluye que los iones cobre inhiben la corrosión del titanio en ácido sulfúrico.

En las pruebas a nivel laboratorio se observó así mismo, que el potencial de corrosión aumenta a medida que se incrementa la cantidad de iones cúpricos en solución.

El incremento del potencial a circuito abierto se puede deber a dos fenómenos, el primero es la despolarización catódica y el segundo es la polarización anódica.

Como se puede observar en la figura 25 A, si el fenómeno causante del incremento en el potencial de corrosión fuera la despolarización catódica, la velocidad de corrosión del titanio sufriría un incremento. Los resultados demuestran que esto no sucede.

La figura No. 25 B, representa la polarización anódica como la causante del incremento en el potencial de corrosión. Como se observa en esta gráfica, la corriente de corrosión disminuye, a medida que el potencial a circuito abierto aumenta. En este caso los resultados experimentales demuestran este comportamiento.

Si se aceptara que el fenómeno de polarización anódica es el que se lleva a efecto, los iones cobre que son agentes oxidantes, deberían reducirse. Si la reducción del Cu^{2+} fuera hasta Cu^0 , entonces se observaría en la superficie del titanio depositación de cobre metálico. Tanto las probetas a nivel laboratorio, como los serpentines de prueba y los de la planta industrial no han demostrado que la superficie del metal en estudio se cobre. Otra de las pruebas de que esto no sucede, es debida a que las curvas de polarización realizadas en el laboratorio siempre demostraron la formación de capas pasivas, en el caso de que el cobre se hubiera depositado, este fenómeno no ocurriría ya que este metal sufre corrosión acelerada en medio ácido, sobre todo, a altas temperaturas (60°C).

En la literatura, algunos autores han estudiado el efecto de los iones oxidantes en el comportamiento electroquímico del titanio pero no proponen un mecanismo (ver bases teóricas). Cuando se trabaja titanio aleado con metales más nobles como el paladio o el cobre, se menciona que el incremento del potencial de pasivación del material se debe a la diferencia de potencial de éstos(49).

En los trabajos publicados se han utilizado aleaciones especiales de titanio, por ejemplo el titanio grado 7, el cual se encuentra aleado con paladio. Sin embargo en este proyecto se utilizó titanio grado 2 o comercialmente puro, el cual podría tener como impurezas un metal más noble.

Cabe mencionar que el análisis químico realizado a la aleación utilizada en el laboratorio, y posteriormente el titanio con el cual se construyeron los serpentines no se le analizó el contenido de un metal más noble, debido a que sólo se registraron los metales o gases que pudieran causar problemas debido a estar fuera de norma, conforme a la tabla 2.

Por otro lado si la reacción responsable de la pasivación del titanio fuera la reducción de protones, se observaría en la superficie del metal el desprendimiento de gas hidrógeno, de lo cual tampoco se tuvo indicios. Además de que el hidrógeno fragiliza al titanio, lo cual tampoco se ha encontrado en los serpentines que llevan más de 4 años realizando transferencia de calor.

En forma hipotética se podría pensar que la reacción que se lleva a efecto en el cobre, es la reducción desde Cu^{2+} hasta Cu^+ . Aunque para poder saberlo experimentalmente deberían realizarse pruebas 'In situ' por la técnica de ultravioleta, para poder determinar si esta hipótesis es válida.

Por otro lado existen trabajos publicados para intentar explicar el mecanismo de la tiourea como inhibidor de la velocidad de depositación de cobre. En este caso aunque el proceso es de refinación de cobre y no de corrosión, se puede hacer mención que algunos autores proponen que el cobre bivalente se reduce a cobre monovalente, formando complejos con la tiourea (4).

Uno de los complejos que se cree que se forman es el siguiente :



Donde th representa a la tiourea $\text{H}_2\text{N-CS-NH}_2$.

El efecto combinado de cobre y tiourea, en la inhibición de la corrosión del titanio en ácido sulfúrico en la zona anódica, demuestra nuevamente que el potencial de corrosión sufre un incremento con la concentración de cobre. En el caso podría pensarse nuevamente que la polarización anódica es el fenómeno que ocurre, en el cual los iones cobre II, se reducen a cobre I.

Para la inhibición de la corrosión de la tiourea en ácido sulfúrico sin iones cobre, parece ser que la tiourea actúa adsorbiéndose en la superficie del metal y evitando así que los iones H^+ puedan transportarse a la superficie, es decir aumenta el sobrepotencial para el desprendimiento de hidrógeno.

Despolarización Catódica. Titanio en Acido Sulfúrico.

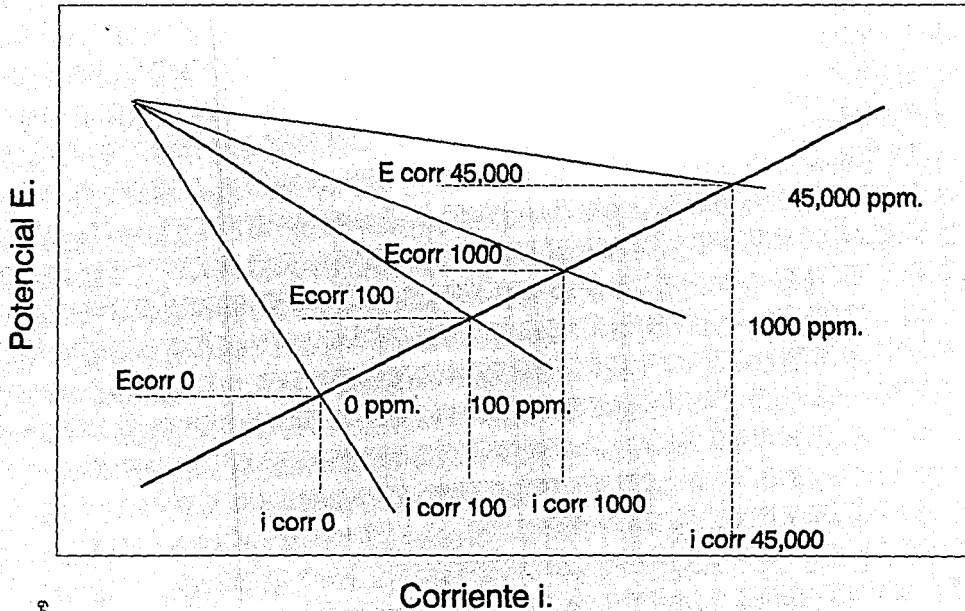


FIGURA 25-A

Polarización Anódica. Titanio en Acido Sulfúrico.

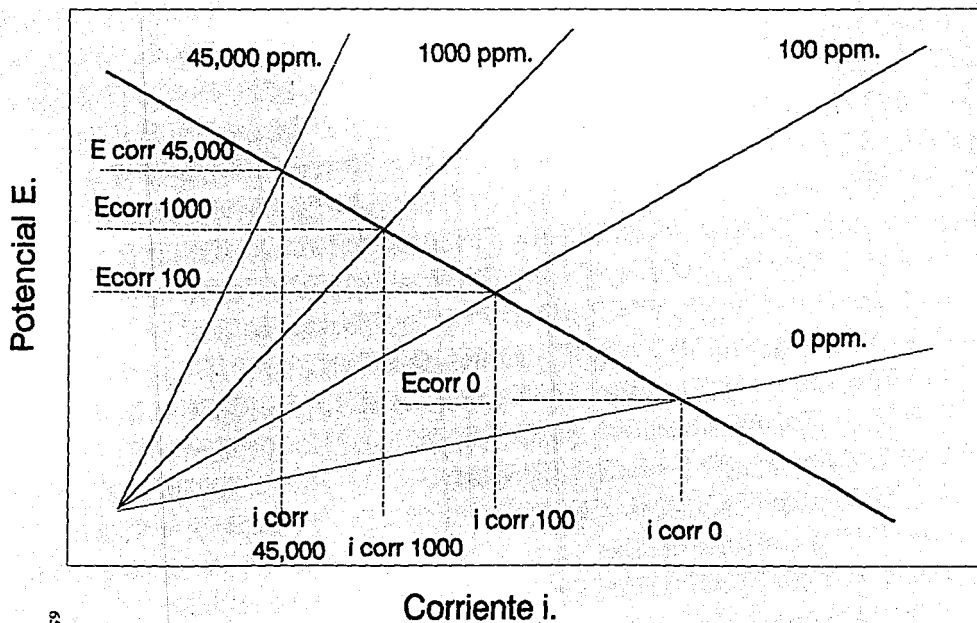


FIGURA 25-B

RECUPERACION DE LA INVERSION.

La inversión inicial de los serpentines de titanio y de circonio, así como los costos de la instalación se pueden resumir de la siguiente manera:

	Costo unitario USD \$	Número de unidades	Costo Total.
Serpentines de titanio grado dos	3,000	30	90,000
Serpentines de circonio T-702	5,000	30	150,000
Instalación	-	-	80,000
Total	-	-	320,000

Toneladas de cobre electrolítico producido en la planta mensual: 10,000.

Toneladas de cobre electrolítico producido por día: 333.33

Costo de cada tonelada de cobre electrolítico: USD \$ 2,500

Número promedio de horas de pérdida de producción por mes, cuando se utilizaban intercambiadores de tubo y coraza de grafito: 10

Toneladas de cobre electrolítico que se dejaban de producir por mes, debido a los paros de corriente: 139.

Costo de lo que se deja de producir por mes, debido a paros de corriente:
USD \$ 347,500.

Utilidad mínima por refinar en forma de maquila: 10% del total producido.

Utilidad promedio pérdida por los paros de producción mensual:
USD \$ 34,750.

Tiempo aproximado de la recuperación de la inversión, en base sólo a los paros de producción debido a cambios de calentadores:

$$\underline{320,000/34,750 = 9.2 \text{ MESES.}}$$

- Si además se toma en consideración los tubos de grafito reemplazados por año, debido a las fracturas sufridas por el esfuerzo mecánico a la que se sometían.

Costo aproximado mensual de tubos de grafito reemplazados: USD \$5,000/mes.

Costo anual por tubos de grafito reemplazados: USD \$ 60,000.

Suma de los costos por paros de producción, más costos por tubos de grafito reemplazados:

$$34,750 + 5,000 = \text{USD } \$ 39,750/\text{mes.}$$

Tiempo de recuperación de la inversión:

$$320,000/39,750 = 8 \text{ meses.}$$

- **TIEMPO DE DEPRECIACIÓN.**

- En base a los resultados obtenidos por pérdida de peso:

Velocidad de corrosión del titanio grado dos : 2 milipulgadas por año.

Velocidad de corrosión del circonio T-702 : 1 milipulgada por año.

Tiempo aproximado para la depreciación: 10 años.

Disminución en el espesor de los serpentines de titanio grado dos:
 $(10 \text{ años})(2 \text{ milipulgadas/año}) = 20 \text{ milipulgadas}/10 \text{ años}.$

Disminución del espesor de los serpentines de circonio T-702:
 $(10 \text{ años})(1 \text{ milipulgada/año}) = 10 \text{ milipulgadas}/10 \text{ años}.$

Espesor final de los serpentines de titanio grado dos, al término de los diez años de trabajo:

$65 \text{ milipulgadas} - (10 \text{ años})(2 \text{ milipulgadas/año}) = 45 \text{ milipulgadas}.$

Espesor final de los serpentines de circonio T-702, al término de los diez años de trabajo:

$49 \text{ milipulgadas} - (10 \text{ años})(1 \text{ milipulgada/año}) = 39 \text{ milipulgadas}.$

- **AHORRO POR CONCEPTO DE TUBOS DE GRAFITO QUE SE DEJAN DE UTILIZAR.**

$(\text{USD } \$ 5,000/\text{mes})(12 \text{ meses/año}) = \text{USD } \$ 60,000/\text{año}.$

Por lo tanto en diez años de trabajo se ahorran:

$\text{USD } \$ 600,000.$

Restando los ocho meses de recuperación de la inversión:

$600,000 - (8)(5,000) = \text{USD } \$ 560,000.$

VI). CONCLUSIONES.

VI) CONCLUSIONES.

- Tanto los iones cobre II como la tiourea son excelentes inhibidores de la corrosión del titanio grado en ácido sulfúrico 2 M, a diferentes temperaturas.
- Los iones cúpricos inhiben anódicamente la corrosión del titanio en ácido sulfúrico.
- La tiourea inhibe la corrosión del titanio en la región catódica, cuando se encuentra sumergido en ácido sulfúrico y en la región anódica, cuando se encuentra en presencia de licor ácido de sulfato de cobre.
- El efecto de los dos inhibidores estudiados, es el de reducir la velocidad de corrosión del titanio en ácido sulfúrico a 60°C de 3000 mpy a valores menores de 5 mpy.
- Debido a los bajos espesores manejados para el titanio y el circonio en la construcción de equipos de transferencia de calor por motivos económicos, los hace aún más susceptibles a la corrosión bajo esfuerzos en ácido sulfúrico. Con lo cual se hace necesario contemplar en el diseño del equipo de intercambio de energía térmica medidas apropiadas para evitar este fenómeno, como es la colocación de ganchos o sujeciones entre los tubos, los cuales evitan la vibración de los mismos debido a los movimientos que produce el vapor al ser conducido a través de éstos.
- El diseño de equipos de intercambio de calor utilizando titanio y circonio como materiales de construcción debe ser especial en ácido sulfúrico, aún en presencia de los inhibidores estudiados, debido a que se pueden presentar condensados ácidos los cuales pueden provocar corrosión acelerada.
- El diseño de los serpentines propuesto en este trabajo, ha demostrado ser bastante adecuado en electrolitos de sulfato de cobre en ácido sulfúrico con tiourea.
- El ahorro que genera tanto en consumo de vapor como en costos indirectos, la utilización del diseño propuesto en este trabajo para la construcción de serpentines para realizar calentamiento del electrolito, en función de la adecuada selección de materiales como en las propiedades de transporte, es realmente significativo.
- Para el diseño de equipo de intercambio en sistemas corrosivos, es preciso realizar pruebas a nivel laboratorio, planta piloto y a escala industrial.
- Debido a la degradación que presenta la tiourea con la temperatura, es preferible utilizar en el proceso de calentamiento de electrolitos que contienen este aditivo, serpentines colocados en paralelo con menor área de transferencia de calor cada uno, con respecto a intercambiadores de tubo y coraza de alta capacidad, por la menor temperatura de pared manejada.

- Para realizar el calentamiento del electrolito utilizado en la industria de refinación electrolítica de cobre, se puede utilizar titanio grado dos o comercialmente puro como material de construcción del equipo de intercambio de calor, en lugar de circonio cuyo costo es mayor, siempre y cuando se utilice el diseño propuesto en este trabajo.
- Como extensión de este trabajo se propone realizar un estudio para determinar el mecanismo de inhibición del titanio debido a la presencia de tiourea y cobre en ácido sulfúrico.
- Otra extensión del presente trabajo, es estudiar algunas otras aleaciones que pudieran servir en estos medios como materiales para la construcción de equipos de transferencia de calor.
- En este trabajo se ha demostrado que utilizar materiales más resistentes a la corrosión para construir equipos de intercambio térmico, aunque resulte mayor la inversión inicial, reducen de manera significativa los costos de mantenimiento e indirectos, de lo cual deben reflexionar sobre todo los gerentes o directores de la industrias del país.

VII). BIBLIOGRAFIA.

VII) BIBLIOGRAFIA

- 1).- Viater, G; "Proceso de Electrorefinación del Cobre". IV Congreso Nacional de Electroquímica y Corrosión". SME. 1989 (México D.F.).
- 2).- Hoey, D; Leahy, G; Middlin, B; O'Kane, J; "Modern Tank House Design and Practices at Copper Refineries Pty, Ltd." Copper Congress 1989, 271-311 (Japón).
- 2A).- Kohno, H; Tosa, Y; Konishi, J; "Mechanical Equipments of Tank House at Onahama Smelter end Refinery". Copper Congress 1989, 365-376 (Japón).
- 3).- Hyvärinen, O; Kuivala, A; Leimala, R; Virtanen, H; "Electrorefining Practice at Oktokumpu". Copper Congress 1989, 377- 385 (Japón).
- 4).- Kaltenböck, F; Wöbking , H; "Thiourea in The Electrolytic Refining of Copper". Titulo Original "Thioharnstoff in der Kupferraffinationselektrolyse". (Ergeb. Thioharnstofforsch, Austria Metal. a G Brixlegg Austria) Metal (Berlin). Vol. 46 (1986).
- 5).- Schutz, R; Tomas, D; "Corrosion of Titanium and Titanium Alloys". Metals Handbook. vol.13 ASM (1986) pp. 669.
- 6).- Schutz, R; Grauman, J; "Effect of Solid Solution Iron on Corrosion Behavior of Titanium". Proceedings of the Fifth International Conference on Titanium. 1986, 2617-2624 (Alemania).
- 7).- Covington, L; Schutz R; "Effects of Iron on Corrosion Resistance of Titanium". Industrial Applications of Titanium and Zirconium. STP 728. ASTM. (1981) pp. 163-180.
- 8).- Designation B337-83 "Seamless and Welded Titanium and Titanium Alloy Pipe". ASTM. (1986). pp. 14.
- 9).- Schultz, R.; "Corrosion of Titanium and Titanium Alloys". Metals Handbook. vol. 13, ASM (1986) pp. 682
- 10).- Comunicación personal con diferentes empresas que ofrecen estas aleaciones en México y en U.S.A.
- 11).- Pérez , T; Vásquez R; Genescá, J; "Comportamiento Electroquímico del Titanio en Acido Sulfúrico". Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica Cuernavaca (1990).

- 12).- Sutter E, et al, "Mechanism of Inhibition Action of Cupferron on that Corrosion of Titanium in 10N H₂SO₄ Solutions". Ecole Nationale Supérieure Des Arts et Industries de Strasbourg. Proceedings of 6th. European Symposium on Corrosion Inhibitors. Univ. Ferrara Ses. 1985.
- 13).- Sutter, E; Cornet, M; Pagetti, J; "The Inhibition of Corrosion of Titanium in 10 N Sulfuric Acid by Cupferron (N-Nitrosophenyl Hydroxylamine)". Corrosion Science. 1987, 27 (3), 229-238.
- 14).- Petit, J; Chatainier, G; Dabosi; "Inhibitors for the Corrosion of Reactive Metals: Titanium and Zirconium and Their Alloys in Acid Media" Corrosion Science. 1981, 21(4), 279-299.
- 15).- Schmitt, G; "Application of Inhibitors for Acid Media". Br. Corros. J. 1984, 19(4), 166-175.
- 16).- Suyun, P; Shuda J.. "Anodic Behavior of Titanium and Titanium Alloys in H₂SO₄ Solutions". 10 Th. International Congress. vol. 4. (1987) India. pp. 3815.
- 17).- Vásquez, R; Genescá, J; Rodríguez, F; Rodríguez, P; "Utilización del Método de Extrapolación de Tafel en el Estudio de Inhibidores de Corrosión". IV Congreso Nacional de Electroquímica y Corrosión. SME. Abril 1989 México D.F.
- 18).- Yau, T; Webster, R; "Corrosion of Zirconium and Hafnium". Metals Handbook vol. 13. (1986) pp. 707-721 USA.
- 19).- Yau, T; Maguire, M; "Corrosion of Zirconium". Corrosion vol. 40 (1984). pp. 289.
- 20).- Yau, T; Maguire, M; "Corrosion of Zirconium". Corrosion vol. 41 (1985). pp. 397.
- 21).- Yau, T; "Industrial Applications of Titanium and Zirconium". ASTM. vol. 4. STP 917. (1986). pp. 57.
- 22).- Cox, B; J Electrochem. Soc. vol. 117. No.2 (1970). pp. 654
- 23).- Smith, T; J Electrochem. Soc. vol. 107 No. 2 1960 pp. 82
- 24).- Gerasyutina L, et al, "Inhibitors of Titanium Corrosion in Sulfuric Acid and Hydrochloric Acids". Prot. Metals, Vol. 17, No. 2. (1981), Mar-April, pp. 177-178. (URSS)

- 25).- Sedenkov A, Berezovskiy L. "Inhibiting Titanium Corrosion in Hot Nitrogen Nitrate Solutions using Sulfate Ions". Mater. Sci. and Metallurgy, May 1985. pp. 11 Moscow (URSS).
- 26).- Tavi M, Knustila K. "The Corrosion Behavior of Titanium Nitride Coatings in Dilute Acid Solution" 10 Th. International Congress on Metallic Corrosion. CECRI. vol. 2. (1987) pp. 1429 (India)
- 27).- Thangappan R. "Titanium, Tantalum, Zirconium and Niobium to Combat Corrosion in Chemical Industry". 10 Th. International Congress on Metallic Corrosion. CECRI vol. 3 (1987) pp.1654. (India)
- 28).- Scherbakov, A; Tomashov, N; "Corrosion Proprieties of Titanium Alloys in Sulfuric Acid". Khim. Neft. Mashinostr (1990), vol. 5, pp. 21 Russia (URSS).
- 29).- Gunter, Lailach (Bayer A.G.) "Corrosion Prevention in the Manufacture of Titanium by Sulfuric Acid Process". Ger DE 3'938,692. Sep 1990. Appl Nov. 1989.
- 30).- Glaskova S; Karasyuk; "Method for Protection of Titanium and Titanium Alloys Against Corrosion in Sulfuric Acid by Inhibition with Titanyl Ion". Khim Neft. Mashinostr. (1990) vol. 9 pp. 23 (URSS).
- 31).- Karasyuk T; Moroz, V; "Corrosion Protection of Titanium Alloys VT-10 and at in a 1.5% sulfuric Solutions by Inhibition with Nitric Acid". Khim Neft. Mashinostr. (1990) vol. 10 pp. 27 (URSS)
- 32).- Mansfeld. " Pitting Caused by Chlorides or Sulfates in Organic Media". Galvanic and Pitting Corrosion Field and Laboratory Studies. ASTM STP 576, American Society for Testing and Materials, (1976) pp. 180-202.
- 33).- Liening E; "Electrochemical Corrosion Testing Techniques, in Process Industries Corrosion", NACE (1986), pp. 85-122.
- 34).- Yau, T; Stress Corrosion Cracking of Zirconium Alloys. ASM 1992 USA pp. 299-311. Review. "Corrosion Resistent". Advanced Material and Processes vol. 137 June (1990) pp. 129-140.
- 35).- Krzewska, L; et al, "Electrochemical Determination of Thiourea and Glue in Industrial Copper Electrolyte" Metallurgical Transactions B Vol. 15 September 1984. pp. 451-459. USA.
- 36).- Knuutila, K; et al, "The effect of Organic Additives on Electrocrystallitation of Copper". Electrorefin. Winning Copper Proc. Sympo. (1987). Finland.

- 37).- Kammel, R; et al "Dissolution and Deposition Behavior of Copper in Sulfate Baths Containing Organic Additives. (Inst. Metal Univ. Berlin 1984 Vol. 75 No.9 Alemania.
- 38).- Goffman, M; "Method of Thiourea Addition to Electrolytic Solutions Useful for Copper Refining". Patent Number 4'511,443 Asarco Incorporated May 1, 1984.
- 39).- DUBY, P; " Review of Development in Electrometallurgy ". JOM April 1984 pp. 56-66. USA.
- 40).- Pourbaix M; Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, NACE, 1974 pp. 217.
- 41).- Schultz R; " Fundamental Corrosion Characterization of High Strength Titanium Alloys". Vol. 4, STP 917, ASTM 1986, pp. 130-143
- 42).- Knittel, D; "Zirconium A Corrosion-Resistant material for Industrial Applications". Chemical Engineering June 2, 1980 USA.
- 43).- ASTM. "Standard Specification For Seamless and Welded Titanium and Titanium Alloy Tubes for Condensers and Heat Exchangers". Designation B 338-83 October 1983.
- 44).- Taylor, R; Krishna, R; "Multicomponent Mass Transfer". Ed. Wiley Interscience. 1993. USA.
- 45).- Incropera, F; De Witt D; "Fundamentals of Heat and Mass Transfer". Ed Wiley 1993. USA.
- 46).- Bennet, C; Myers, E; "Momentum, Heat, and Mass Transfer". Ed. Mc. Graw Hill. Third Edition, 1990. USA
- 47).- Newman, J; "Electrochemical Systems". Ed. Prentice Hall. Second Edition, 1991 USA.
- 48).- Lorch, W.; "Handbook of Water Purification". Ed. Mc Graw Hill, 1981, Inglaterra.
- 49).- Bard, A.; "Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements". 1976, vol. V, 358 New York.
- 50).- Ueda, M.; Kudo, T.; Kitayama, S.; "Corrosion Behavior of Titanium Alloys in a Sulfur Containing H₂S-CO₂-Cl Environment". Corrosion 1992, 48 (1) 87.
- 51).- Kern "Procesos de Transferencia de Calor". CECSA. 1992.

VIII). ANEXO.

En este apéndice se presentan los cálculos realizados, tomando como base 2,000 toneladas de cobre electrolítico mensual, para determinar:

- Número necesario de cubas para dicha producción mensual.
- El área de transferencia de calor requerida para el calentamiento de la solución electrolítica.
- El número de serpentines que se requieren, cada uno con una área de transferencia de calor de 68.7ft^2 (medida más adecuada tomando en consideración el tamaño de los tanques y niveles de electrolito manejados en la planta industrial).
- El área de transferencia de calor requerida para realizar este calentamiento, pero con intercambiadores de tubo y coraza de grafito, titanio y circonio.
- Las temperaturas de pared, tanto para los serpentines como para los intercambiadores de tubo y coraza.
- Los espesores máximos de incrustación, en los tubos de los intercambiadores de tubo y coraza, para evitar aumentar la cantidad de vapor suministrada y con esto la posibilidad de fallas debido a esfuerzos mecánicos.

Por otro lado:

- El método utilizado para el cálculo del área de transferencia de calor en los serpentines, es el de Chilton, T.; et al., el cual se encuentra reportado con mejoras en la referencia 51 de este trabajo, páginas 260-265 y 913-865.
- Debido al mejor aprovechamiento del espacio de trabajo en planta, para los serpentines se divide el flujo en cuatro secciones, mientras que utilizando los intercambiadores de tubo y coraza se realiza sólo en una sección de flujo.
- Los intercambiadores de tubo y coraza se colocan en la misma área física de trabajo de la producción de cátodo comercial.
- Los serpentines se colocan en tanques receptores de electrolito, los cuales se encuentran en los sótanos de la planta industrial.

DISEÑO DE EQUIPO DE TRANSFERENCIA DE CALOR

Base 2,000 Ton/mes de cobre electrolítico:

Condiciones de operación propuestas (1)

Densidad de corriente catódica : 215 A/m²

No. de cátodos/cuba : 21

No. de ánodos/cuba : 20

Dimensiones catódicas. ^{1,2,3}

Largo : 0.965 m.

Ancho : 0.955 m.

Area/cátodo : 0.9216 m²

Area catódica/cuba : (40 caras)(0.965m)(0.955m) = 36.863m²

Capacidad del rectificador.

(215 A/m²)(36.863m²) = 7,926 A

Toneladas/mescuba de cobre electrolítico al 100% de eficiencia.

(7,926A)(eq/96,500C)(31.77g/eq)(ton/1E6g)(2.6E6s/mes) = 6.76 Ton/mescuba.

Toneladas/mescuba con una eficiencia del 90%.

(6.76)(0.9) = 6.086 Ton / mes cuba.

Número de cubas electrolíticas necesarias para la producción de 2,000 Ton/mes.

(2,000 Ton/mes)/(6.086 Ton/mescuba) = 328 Cubas electrolíticas.

Flujo electrolítico en las cubas.

Flujo recomendado 20 L/min cuba

(328 cubas)(20L/mincuba) = 6,560 L/min. {6.56 m³/min.}

Flujo dividido en 4 secciones :

6560/4 = 1640 L/minsección {1.64 m³/minsección}

Características del electrolito.

[Cu²⁺]: 0.7082 M

[H₂SO₄]: 1.8-2 M

Densidad del electrolito a 60°C : 1.2 g/mL.

C_p : 0.8036 Btu/lb°F

CÁLCULO DEL NÚMERO DE SERPENTINES

Condiciones de operación permisibles en planta

Tipo de vapor: saturado.

Presión manométrica del vapor máxima en la línea: 28.44 lb/in² (2 Kg./cm²)

Presión manométrica del vapor máxima utilizable: 21.33 lb/in² (1.5 Kg/cm²)

Calor requerido para realizar el calentamiento del electrolito:

Flujo volumétrico del electrolito : 1,640 L/min. (3,475 ft³/h)

Flujo másico del electrolito :

3,475 (ft³/h)(1.2)(62.3lb/ft³) = 259,791 lb/h.

Calor requerido :

(249,721 lb/h)(0.8036 Btu/lb°F)(143.6-122)°F = 4'510,000 Btu/h.

Arreglo del flujo:

Vapor: tubos.

Electrolito: tanque receptor.

No. de serpentines. 1era. aproximación: 10

Condiciones de operación :

Presión manométrica del vapor/serpentin : 2.884 lb/in².

Presión atmosférica: 11.315 lb/in².

Presión absoluta del vapor/serpentin: 14.16 lb/in².

Temperatura del vapor saturado: 210°F (98.8°C).

Calor o entalpia de vaporización: 970 Btu/lb.

Flujo másico del vapor: (4'510,000Btu/h)/(970 Btu/lb) = 4,650 lb/h.

Coefficientes de película.

Vapor: tubos (hio).

hio (vapor): 1,500 Btu/hft²°F

ho (electrolito).

Proceso iterativo

(1era suposición) Coeficiente mínimo con mala circulación: ho=150 Btu/hft²°F.

t prom = 1/2(143.6+122) = 132.8°F (56°C)

Tprom = 210°F (98.8°C)

Tw = t prom + (hio/(hio + ho))(Tprom-tprom)

Tw = 132.8 + ((1500/1500+150))(210-132.8) = 203 °F (95°C).

T_r = ½ (Tw-tprom) = 1/2(203+13.8) = 167.9°F (75.5°C)

Δt = tw-tprom = 203-132.8 = 70.2°F (21.22°C)

do = 1 in.

Δt/do = 70.2°F/in

ho leído : 200 Btu/hft²°F

2a. suposición se toma el valor de ho de 200.

$$T_w = 201^\circ\text{F} (93.3^\circ\text{C})$$

$$t_f = 167^\circ\text{F} (75^\circ\text{C})$$

$$\Delta t = 68.2^\circ\text{F} (20^\circ\text{C})$$

$$(\Delta t / do) = 68.2 \text{ }^\circ\text{F}/\text{in.}$$

$$ho = 190 \text{ Btu}/\text{hft}^2\text{ }^\circ\text{F} \text{ (no coincide)}$$

3era. suposición tomando el valor de de 190 Btu/hft²F

$$T_w = 201^\circ\text{F}$$

$$\Delta t = 167^\circ\text{F}$$

$$ho = 187 \text{ Btu}/\text{hft}^2\text{ }^\circ\text{F} \text{ (prácticamente coincide)}$$

Finalmente los valores más apropiados para el sistema son:

$$\text{Presión manométrica/serpentin: } 2.133 \text{ lb}/\text{in}^2$$

$$\text{Presión absoluta/serpentin: } 13.448 \text{ lb}/\text{in}^2$$

$$\text{Temperatura del vapor: } 207^\circ\text{F} (97.2^\circ\text{C})$$

$$\text{Temperatura de la pared interior: } 198^\circ\text{F} (92^\circ\text{C})$$

$$T_f = 165.4^\circ\text{F} (74^\circ\text{C})$$

$$\Delta t = 65.2^\circ\text{F} (18.5^\circ\text{C})$$

$$ho = 185 \text{ Btu}/\text{hft}^2\text{ }^\circ\text{F.}$$

Perdidas de calor por convección en el tanque:

Con la relación de Mc Adams (51):

$$hc = 0.38 \Delta t^{0.25}$$

$$hc = 0.38 (T_{me} - T_{atm})^{0.25}$$

T_{me}: temperatura máxima del electrolito.

T_{atm}: temperatura del ambiente.

$$hc = 0.38(143.6-77)^{0.25}$$

Dimensiones del tanque receptor:

Diámetro: 13.12 ft (4m)

Altura : 9.84 ft (3m).

Area del tanque (A):

$$((2\pi D^2)/4) + \pi DL = ((2\pi(13.12^2)/4)) + (\pi(13.22)(9.84)) = 676 \text{ ft}^2$$

Pérdida de calor por convección:

$$hcA\Delta t = (1.086)(676)(66.6) = 48,895 \text{ Btu}/\text{h.}$$

MLDT:

Fluido caliente

207

207

Fluido frío

143.6

132.8

$$MLDT = ((207-132.8)-(207-143.6))/(\ln(207-132.8)/(207-143.6)) = 68.65^\circ\text{F} \\ (20.36^\circ\text{C})$$

CALCULO DEL AREA DE TRANSFERENCIA DE CALOR:

TITANIO:

Espesor de pared: 0.049 in

Conductividad Térmica: 9.5 Btu/hft²F

Resistencia de pared a la transferencia de calor(R_p):

$$R_p = (do/2k)(\ln(do/di)) = (1/2 \times 12 \times 9.52)(\ln(1/.902)) = 4.52E-4 \text{ hft}^2\text{F/Btu}$$

Resistencia de incrustación⁴⁹ (R_d): 4E-3 hft²F/Btu

Coefficiente Global de transferencia de calor(U_D):

$$1/U_D = 1/h_o + 1/h_i + R_p + R_d = 1/185 + 1/1500 + 4E-3 + 4.52E-4$$

$$U_D = 95 \text{ Btu/hft}^2\text{F}$$

CIRCONIO:

Espesor de pared: 0.049 in

Conductividad térmica (k): 13.0 Btu/hft²F

Resistencia de pared a la transferencia de calor (R_p):

$$R_p = (do/2k)(\ln(do/di)) = (1/2 \times 13 \times 12)(\ln(1/.902)) = 3.3E-4 \text{ hft}^2\text{F/Btu.}$$

Resistencia de incrustación (R_d): 4E-3 hft²F/Btu.

$$U_D = 96 \text{ Btu/hft}^2\text{F}$$

Area de transferencia de calor:

Debido a que los coeficientes globales son prácticamente los mismos para el circonio y para el titanio, se calcula el área de transferencia de calor de la misma forma para serpentines de los 2 metales:

$$A = (Q/(MLDT)(U_D))$$

$$A = (4' 510,000)/(68.65 \times 95) = 699 \text{ ft}^2$$

Características físicas de los serpentines:

Longitud/tubo: 6.56 ft (2m).

No. de tubos : 40

Longitud/serpentin: 262.4 ft.

Area disponible de transferencia de calor/serpentin

$$\pi DL = (\pi(1/12)(262.4)) = 68.7 \text{ ft}^2$$

No. de serpentines :

Area necesaria/área disponible = 699/68.7 = 10 serpentines. (lo cual coincide con el número de serpentines supuesto).

Tomando en consideración las pérdidas por convección:

$$A = (4' 510,000 + 48,895)/68.65 \times 95 = 700 \text{ ft}^2$$

$$700/68.7 = 10.20 \text{ serpentines.}$$

Para propósitos prácticos se colocan 11 serpentines.

INTERCAMBIADORES DE CALOR DE TUBO Y CORAZA

1) Análisis para los intercambiadores de grafito utilizados:

Tubos:

Número de tubos : 143
Diámetro exterior: 1 3/8 in.
Diámetro interior: 7/8 in.
Paso: 1 23/32 in.
Longitud: 9 ft
Arreglo: triangular
Pasos: 1
Claro: $0.1432 - 0.1146 = 0.029$ ft.
Fluido: electrolito ácido.

Coraza:

Diámetro exterior: 22 11/16 in (1.89 ft)
Diámetro interior: 22 1/4 in (1.854 ft)
Fluido: vapor.

Características de la operación:

Flujo masico: 259,791 lb/h
Calor requerido para la operación:
 $(259,791 \text{ lb/h})(0.8036 \text{ Btu/lb}^\circ\text{F})(143 - 122)^\circ\text{F} = 4'510,000 \text{ Btu/lb.}$
Temperatura promedio del electrolito = $1/2(143.6 + 122) = 132.8^\circ\text{F} (56^\circ\text{C})$

Propiedades del electrolito a la temperatura promedio.

Viscosidad (μ) : 1.10 cP. (centipoises)
Conductividad térmica (k) : 0.3048 Btu/hft $^\circ\text{F}$
Capacidad calorífica a presión constante (Cp) : 0.8036 Btu/lb $^\circ\text{F}$

Características operacionales en los tubos:

Area de flujo/tubo (a't):
 $a't = \Pi D^2/4 = \Pi(7.29\text{E-}3)^2/4 = 4.17 \text{ E-}3\text{ft}^2$
Area total de flujo(at):
 $at = Nt(a't)/n = 143(4217\text{E-}3)/1 = 0.597\text{ft}^2$
Masa velocidad (Gt):
 $Gt = w/at = 259,791/0.597 = 435,161 \text{ lb/hft}^2$
 $Re = diG/\mu = (7.29\text{E-}2)(435,161)/2.662 = 11,920$
jH: 38

Coefficiente de película (h_i):

$$h_i = jH (k/di)(C_{p,i}/k)^{1/3} = 38 (0.3048/7.29E-2)(0.8036 \times 2.662/3048)^{1/3}$$

$$h_{io} = h_i (di/do) = 304 (7.29E-2/0.1146) = 193.6 \text{ Btu/hft}^2\text{F}$$

$$R_p = (di/2k)(\ln(do/di)) = (0.1146/2 \times 86)(\ln(0.1146/7.29E-2)) \\ = 3.011 \text{ E-4 hft}^2\text{F/Btu}$$

Características de operación en la coraza:

$$h_o = 1500 \text{ Btu/hft}^2\text{F}$$

Coefficiente global de transferencia de calor limpio (U_c):

$$1/U_c = 1/h_o + 1/h_{io} + R_p = 1/1500 + 1/193.5 + 3.011E-4$$

$$U_c = 163 \text{ Btu/hft}^2\text{F}$$

Area disponible de transferencia de calor:

$$A = N_t (\pi d_o L) = 143 \pi (0.1146)(9) = 463.5 \text{ ft}^2$$

$$\text{Presión manométrica del vapor} = 21.33 \text{ lb/in}^2$$

$$\text{Presión atmosférica} = 11.315 \text{ lb/in}^2$$

$$\text{Presión absoluta del vapor} = 32.645 \text{ lb/in}^2$$

$$\text{Temperatura del vapor} = 255^\circ\text{F} (124^\circ\text{C})$$

$$\text{Calor o entalpia de vaporización} : 942 \text{ Btu/lb}$$

$$\text{Flujo masico del vapor} = 4'510,000/942 = 4,788 \text{ lb/h.}$$

MLDT:

Fluido caliente	Fluido frio
-----------------	-------------

255	143.6
-----	-------

255	122
-----	-----

$$MLDT = ((255-143.6)-(255-122))/(\ln(255-143.6)/(255-122)) = 122^\circ\text{F}$$

Coefficiente global de transferencia de calor máximo (U_D^*)

$$U_D^* = Q/(\text{área disponible})(MLDT) = 4'510,000/(463.5)(122) = 80 \text{ Btu/hft}^2\text{F}$$

Resistencia de incrustación máxima permitida (R_d^*)

$$R_d^* = U_c - U_D^*/U_c U_D^*$$

$$R_d^* = 6.36 \text{ E-3 hft}^2\text{F/Btu}$$

Caída de presión en los tubos (ΔP) :

$$R_c = 11,920$$

Factor de fricción (f).

$$f = 0.00025$$

$$\Delta P = f G^2 L / (5.22E10 d_i^5) = ((0.00025)(435,161)^2(9)(1))/((5.22E10)(7.29E-2)(1.2)) = \\ 0.0933 \text{ lb/in}^2 \approx 0.10 \text{ lb/in}^2$$

Caída de presión en la coraza:

Area equivalente de flujo en la coraza (As):

$$A_s = (d_i C_B) / (p_t) = ((1.854)(0.029)(1)) / (0.1432) = 0.376 \text{ ft}^2$$

Número de pasos (N+1):

$$N+1 = L/B = 9/1 = 9$$

$$G_s = w/A_s = 4788/0.376 = 12,734 \text{ lb/ft}^2$$

$$D_e = 4(1/2 p_t \times 0.86 P_t - 1/2 d_o^2 \pi / 4) / (1/2 d_o \pi)$$

$$D_e = 0.082 \text{ ft.}$$

$$Re = 31,962$$

$$f = 0.0018$$

Volumen específico 13.7 ft³/lb

Densidad del vapor : 7.27E-2 lb/ft³

Gravedad específica: 1.16E-3

$$\Delta P_s = ((1/2 f G^2 D_s)(N+1)) / (5.22 E 10 D_e S)$$

$$\Delta P_s = ((1/2 \times 0.0018 \times 12,374^2 \times 1.854 \times 9)) / (5.22 E 10 \times 0.082 \times 1.16 E -3) = 0.49 \text{ lb/in}^2$$

Temperatura de la pared del lado interior de los tubos:

$$t_w = t_c + (h_{io}/h_{io} + h_o)(T_a - t_a)$$

$$t_w = t_{prom} + (h_{io}/h_{io} + h_o)(T_{prom} - t_{prom})$$

$$t_w = 132.8 + (1500/1500 + 193.5)(255 - 132.8) = 241^\circ\text{F} (116^\circ\text{C})$$

Espesor máximo de incrustación (EMI) :

Conductividad térmica del sulfato de calcio: 0.22 Btu/hft²F

$$R_d * = 0.0064 \text{ hft}^2\text{F/Btu}$$

$$R_d = (d_o/2k)(\ln(d_o/d_i))$$

$$d_i = 7.013 E -2 \text{ ft} (0.8416 \text{ in})$$

$$EMI = 1/2 (d_o - d_i) = 0.00138 \text{ ft} (0.0166 \text{ in} \approx 1/64 \text{ in}).$$

DISEÑO DE INTERCAMBIADORES DE TUBO Y CORAZA PARA EL TITANIO Y CIRCONIO

Tubos:

Diámetro exterior (do): 1 in (8.33E-2 ft)
Diámetro interior (di): 0.902 in. (7.51E-2 ft)
No. de tubos (Nt) : 177
Paso (Pt): 1 ¼ in (0.1042 ft)
Arreglo: Cuadrangular
Longitud /tubo (L) : 12 ft.
Espesor : 0.049 in (4.083e-3 ft.)
No. de pasos (n): 1
Claro : 0.25 in
Fluido : electrolito

Coraza:

Diámetro interior (Ds): 21 ¼ in (1.77 ft).
Pasos: 1
Fluido: vapor

Condiciones de operación para el proceso de calentamiento:

Flujo másico: 259,791 lb/h
Calor requerido: 4,510,000 Btu/h
Temperatura promedio del electrolito (t prom): 132.8 °F
Presión absoluta del vapor/serpentin :
Temperatura del vapor: 255 °F (124°C)
MLDT : 122°F
Calor o entalpia de vaporización : 977 Btu/lb

Propiedades del electrolito:

Viscosidad (μ): 2.662 lb/hft (1.10 centipoises)
Conductividad térmica (k): 0.3048 Btu/hft°F
Cp: 0.8036 Btu/lb°F

Condiciones de operación en los tubos:

Area de flujo/tubo.
 $a't = \pi di^2/4 = 4.43E-3 \text{ ft}^2$
Area de flujo total:
 $at = Nt a't/n = 0.784 \text{ ft}^2$
Masa velocidad:
 $G = w/at = 331,366 \text{ lb/hft}^2$
Número de Reynolds:
 $Re = diG/\mu = 9,350$
 $jH = 35$

Coefficiente de película en los tubos (hio):

$$hi = jH (k/di)(Cp\mu/k)^{1/3} = 272 \text{ Btu/hft}^2\text{°F}$$

$$hio = hi(di/do) = 245 \text{ Btu/hft}^2\text{°F}$$

Condiciones de operación en la coraza:

Area de la coraza (As):

$$As = DICB/Pt = 0.354 \text{ ft}^2$$

Cruces (N+1):

$$(N+1) = L/B = 12$$

$$De = 0.72 \text{ in} = 0.06 \text{ ft}$$

Masa velocidad (Gs):

$$Gs = w/As = 13,526 \text{ lb/hft}^2$$

$$Re = DeGs/\mu = 24,842$$

Coefficiente de película en la coraza (ho):

$$ho = 1500 \text{ Btu/hft}^2\text{°F}$$

Temperatura de pared de los tubos:

$$tw = tprom + (ho/(hio+ho))(Tprom-tprom).$$

$$tw = 132.8 + (1500/(1500 + 245))(255 - 132.8) = 237^\circ\text{F} (114^\circ\text{C}).$$

- **Coefficiente global limpio de transferencia de calor (UC) :**

Titanio:

$$Rp = 4.52E-4 \text{ hft}^2\text{°F/Btu}$$

$$1/Uc = 1/hio + 1/ho + Rp$$

$$Uc = 192 \text{ Btu/hft}^2\text{°F}$$

Area de transferencia disponible (Ad):

$$Ad = NtdoL\pi = 555 \text{ ft}^2$$

$$UD^* = Q/(\text{area disponible} \times MLDT) = 66.6 \text{ Btu/hft}^2\text{°F}$$

Resistencia de incrustación máxima permitida:

$$Rd^* = Uc - UD^*/UcUD = 9.75E-3 \text{ hft}^2\text{°F/Btu}$$

Circonio:

$$Rp = 3.31E-4 \text{ hft}^2\text{°F/Btu}$$

$$Uc = 196 \text{ Btu/hft}^2\text{°F}$$

Area de transferencia de calor disponible = 555 ft²

$$UD^* = 66.6 \text{ Btu/hft}^2\text{°F}$$

Resistencia de incrustación máxima permitida

$$Rd^* = 9.91E-3 \text{ hft}^2\text{°F/Btu}$$

Caida de presión:

Caida de presión en los tubos (ΔP_t) para el titanio como para el circonio:

$$f = 0.00028$$

$$\Delta P_t = 0.079 \text{ lb/in}^2 \approx 0.08 \text{ lb/in}^2$$

Caida de presión en la coraza (ΔP_s), tanto para el titanio como para el circonio:

$$\Delta P_s = 0.9893 \text{ lb/in}^2 \approx 0.99 \text{ lb/in}^2$$

Espesor máximo de incrustación (EMI):

$$\text{EMI} = 0.0021 \text{ ft (0.0252 in)}$$

A continuación se presenta un resumen de las características de la transferencia de calor de las alternativas analizadas.

Metal	Coefficiente Global de transferencia de calor $U_D [=] \text{ Btu/hft}^2\text{°F}$	Resistencia térmica de la pared $R_p [=] \text{ hft}^2\text{°F/Btu}$	Resistencia máxima de incrustación* $R_d [=] \text{ hft}^2\text{°F}$	Espesor máximo de incrustación $\text{EMI} [=] \text{ in.}$
Grafito	80.0	3.01 E-4	6.36E-3	0.0166
Ti	66.6	4.52E-4	9.75E-3	0.0252
Zr	66.6	3.31E-4	10.0E-3	0.0252

Intercambiadores de Tubo y Coraza.

Metal	Temperatura del vapor $T_v [=] \text{°C}$	Conduc. térmica $k [=] \text{ Btu/hft}^2\text{°F}$	Coefficiente Global U_D $[=] \text{ Btu/hft}^2\text{°F}$	Temperatura interior de los tubos T_i $[=] \text{°C}$
Titanio (s)	97.2	9.5	95	92
Circonio (s)	97.2	13.0	96	92
Titanio (ITC)	124.0	9.5	66.6	114
Circonio (ITC)	124.0	13.0	66.6	114
Grafito (ITC)	124.0	86.0	80	116

* (s): serpentines. (ITC): Intercambiadores de Tubo y Coraza.

TABLAS COMPARATIVAS DE LAS DIFERENTES ALTERNATIVAS PARA EQUIPOS DE INTERCAMBIO DE CALOR.