

**TRATAMIENTOS DEL AGUA EN LAS CENTRALES TÉRMICAS****ÍNDICE DE MATERIAS**

1.	INTRODUCCIÓN .....	1
2.	NATURALEZA DE LAS FUENTES DE IMPUREZAS .....	2
3.	TRANSPORTE DE LAS IMPUREZAS HACIA LAS TURBINAS DE VAPOR. SU COMPONENTES .....	3
4.	CORROSIÓN. ASPECTOS GENERALES .....	5
4.1.	CORROSIÓN .....	5
4.2.	CORROSIÓN GALVÁNICA .....	6
4.3.	CORROSIÓN GENERALIZADA .....	6
4.4.	PICADURAS (PITTING) .....	6
4.5.	CORROSIÓN POR AIREACIÓN DIFERENCIAL .....	6
4.6.	CORROSIÓN INTERGRANULAR .....	6
4.7.	CORROSIÓN SELECTIVA .....	6
4.8.	EROSIÓN-CORROSIÓN .....	7
4.9.	CORROSIÓN BAJO TENSIÓN .....	7
4.10.	CORROSIÓN FATIGA .....	7
4.11.	AGRIETAMIENTO POR HIDRÓGENO .....	8
5.	TRATAMIENTO Y PURIFICACIÓN DEL AGUA DE APORTE .....	8
5.1.	PRETRATAMIENTO .....	8
5.1.1.	CLARIFICACIÓN .....	9
5.2.	DESMINERALIZACIÓN .....	13
5.2.1.	PLANTA DE DESMINERALIZACIÓN .....	15
5.2.2.	CONTROL DE LA INSTALACIÓN DE DESMINERALIZACIÓN .....	16
5.3.	OTROS TRATAMIENTOS .....	16
5.3.2.	CONTAMINACIÓN DE LOS CAMBIADORES DE IONES .....	16
5.3.3.	ENSUCIAMIENTO POR HIERRO .....	16
5.4.	OSMOSIS INVERSA .....	17
6.	TRATAMIENTOS DEL CICLO AGUA-VAPOR .....	17
6.1.	TRATAMIENTO CON FOSFATOS .....	19
6.2.	SECUESTRO/RETORNO DE FOSFATOS. FORMACIÓN DE DEPÓSITOS .....	20
6.3.	TRATAMIENTO CON COMPUESTOS VOLÁTILES .....	21
6.4.	DESGASIFICACIÓN DEL AGUA DE ALIMENTACIÓN .....	21
6.5.	PURIFICACIÓN DE CONDENSADO .....	22
7.	TRATAMIENTO QUÍMICO DE LOS CIRCUITOS DE REFRIGERACIÓN .....	23

7.1.	CIRCUITOS ABIERTOS .....	23
7.1.1.	AGUA DE MAR .....	24
7.1.2.	CORROSIÓN EN CIRCUITOS ABIERTOS DE AGUA DE MAR .....	24
7.1.3.	ENSUCIAMIENTO DE LOS CIRCUITOS DE REFRIGERACIÓN CON AGUA DE MAR .....	24
7.1.4.	PREVENCIÓN DEL ENSUCIAMIENTO Y CORROSIÓN EN LOS CIRCUITOS ABIERTOS DE AGUA DE MAR .....	24
7.1.5.	AGUA DULCE .....	25
7.1.6.	CIRCUITOS SEMIABIERTOS CON RECIRCULACIÓN .....	25
7.1.7.	PREVENCIÓN DE LA INCRUSTACIÓN Y CORROSIÓN EN CIRCUITOS CON RECIRCULACIÓN .....	25
7.1.8.	PURGAS DE DESCONCENTRACIÓN DE CIRCUITOS CON RECIRCULACIÓN .....	26
7.2.	CIRCUITOS CERRADOS .....	26
7.3.	CONTROLES DE LOS CIRCUITOS DE REFRIGERACIÓN .....	27
8.	CONTROL QUÍMICO DE LA CENTRAL .....	27
8.1.	PARÁMETROS DE CONTROL Y DIAGNÓSTICO .....	28
8.2.	EVALUACIÓN DE LOS DATOS .....	29
8.3.	INTERPRETACIÓN Y VALORACIÓN DE LOS DATOS .....	29
8.4.	MUESTREO .....	30
8.5.	SELECCIÓN DE LOS PUNTOS DE TOMA DE MUESTRAS .....	30

## TRATAMIENTOS DEL AGUA EN LAS CENTRALES TÉRMICAS

### 1. INTRODUCCIÓN

Una de las principales causas de indisponibilidad en las Centrales Térmicas es el fallo de tubos, tanto de caldera como de condensador, por funcionar con los parámetros químicos de control (que gobiernan el estado de corrosión de los materiales) fuera de las especificaciones de funcionamiento.

Los mayores problemas en el rendimiento del circuito agua/vapor de las centrales están relacionados con la acumulación de depósitos porosos en los tubos vaporizadores. El 50% de los depósitos tienen como origen el arrastre de los productos de corrosión generados en los sistemas previos a caldera, mientras que el otro 50% son producto de la corrosión de los propios tubos de la caldera.

Los efectos negativos de la corrosión en los diferentes materiales que configuran el circuito del ciclo agua-vapor pueden limitarse con un tratamiento químico adecuado, evitando con ello la generación, el arrastre, la deposición y el ataque de los productos de corrosión a los materiales y componentes del circuito.

El objetivo principal de un tratamiento químico es, por tanto, preservar la integridad de los materiales constituyentes de los circuitos, para mantener la operación de los sistemas de la planta en el nivel óptimo de disponibilidad, seguridad, fiabilidad, economía y eficiencia durante la vida útil de la instalación.

Para alcanzar este objetivo es necesario mantener un alto nivel de pureza en el agua de aporte para:

- Evitar la corrosión de los sistemas de caldera, vapor, condensado y agua de alimentación.
- Evitar la formación de depósitos en las superficies de transferencia de calor.

Para ello es imprescindible establecer un programa de control químico que permita conocer en cada momento la calidad del agua de alimentación y del vapor del circuito, la localización de la potencial entrada de impurezas al circuito y la puesta en marcha de acciones correctoras lo antes posible, para minimizar el impacto sobre los materiales del circuito.

Los circuitos principales de las centrales térmicas con ciclos de alta presión, están constituidos por aleaciones de cobre en el condensador y aceros al carbono y de baja aleación en el resto del circuito. Estos materiales son susceptibles de corrosión y es posible su utilización en los circuitos, porque se puede pasivar su superficie por medio de la formación de capas de óxido protectoras. Por ello, entre los parámetros fundamentales mínimos a considerar en un programa de control químico, que da idea del estado de los materiales, se encuentran el pH, la conductividad canónica, el  $O_2$ ,  $Na^+$  y  $Cl^-$ .

En las regiones de alta temperatura (por encima de los 200 °C), con flujo de agua y muy bajo contenido de oxígeno, se forma espontáneamente una capa protectora de magnetita densa y uniforme, en las superficies de acero. Sin embargo, en las regiones de menor temperatura (por debajo de los 200 °C), las superficies del acero en contacto con el agua permanecen activas a los procesos de corrosión. La etapa de disolución del hierro en agua de alta pureza está controlada por difusión bajo condiciones de flujo laminar. En condiciones de flujo turbulento, la disolución del hierro está controlada por el proceso de erosión-corrosión a baja temperatura, que provoca un rápido aumento de la corrosión y del transporte de los productos resultantes que luego se depositan en las zonas de alta temperatura.

La corrosión y la erosión-corrosión en las zonas de baja temperatura y el transporte de los productos de corrosión desde éstas a las regiones de altas temperaturas, puede reducirse considerablemente con las medidas químicas adecuadas.

## 2. NATURALEZA DE LAS FUENTES DE IMPUREZAS

La entrada de contaminantes al circuito que generan y/o aceleran los procesos de corrosión de los materiales de los diferentes equipos, se localizan principalmente en los calentadores de agua de alimentación y sobre todo, en los condensadores. Tales componentes fluyen hacia el interior de la caldera, donde, unas veces, se depositan en las zonas de alto flujo de calor y otras, son arrastrados por el vapor y se depositan en las superficies de las turbinas.

Algunos contaminantes aparecen durante el primer arranque de la planta y una vez que el sistema se ha purgado, generalmente no vuelven a aparecer, a menos que se reintroduzcan durante los trabajos de mantenimiento o reparación. Otros, como aquellos que son fácilmente "secuestrables" constituyen una constante amenaza durante la operación de la planta.

A veces la zona del daño producido por las impurezas está localizada muy lejos del lugar de entrada de las mismas. Así, contaminantes como cloruros ( $\text{Cl}^-$ ), sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), compuestos orgánicos,  $\text{O}_2$  y  $\text{CO}_2$ , entran en el ciclo por la zona de vacío del condensador, pero los mayores daños los producen en caldera, por fallo de tubos o en turbina por fallo de álabes y otros componentes.

Las principales fuentes de entrada de impurezas al circuito son:

- Rotura de tubos del condensador (entrada de agua de refrigeración y/o aire).
- Contaminación desde el sistema de purificación de condensado (polishing) o contaminación de la cadena de desmineralización del agua de aporte.

Los contaminantes se pueden clasificar en orgánicos e inorgánicos. Como regla general, los compuestos orgánicos son térmicamente menos estables que los inorgánicos y a las temperaturas de operación, se descomponen formando moléculas de pequeño tamaño, normalmente ácidos carboxílicos y dióxido de carbono. No se ha determinado todavía si estos compuestos tienen impacto corrosivo significativo, por si mismos o como catalizadores de otros procesos, que tienen lugar en el ciclo agua-vapor. En cualquier caso, su detección es sencilla ya que los ácidos carboxílicos, tienen un efecto muy pronunciado sobre la medida de la conductividad catiónica.

Las acciones perjudiciales más importantes para la operación de una Central, debidas a las impurezas, son: las incrustaciones, la corrosión, la fragilidad caustica, los arrastres y las de espumas.

Las *Incrustaciones* se deben fundamentalmente a las sales de calcio y magnesio que por calentamiento se concentran y precipitan de forma adherente, formando depósitos duros y térmicamente aislantes. Estos compuestos, ocasionalmente, se cementan con sílice, incluso en determinadas condiciones se pueden constituir mezclas de silicatos complejos y óxidos de hierro y cobre.

Los efectos directamente ocasionados son: la reducción del coeficiente de transmisión de calor y de la sección libre de paso del fluido, y la rotura de tubos de agua por sobrecalentamiento.

La solución preventiva consiste en eliminar o minimizar, el contenido de estas sales en el agua de alimentación, mediante tratamientos adecuados.

La *Corrosión* está ocasionada principalmente por el oxígeno disuelto en el agua, por el dióxido de carbono libre o por ácidos inorgánicos.

La consecuencia es siempre una disolución del metal (en caldera, economizador, tuberías,

etc.) y, por tanto, pérdida de espesor y resistencia mecánica del material, además de formación de depósitos que pueden acumularse en determinados puntos produciendo efectos perjudiciales.

La solución preventiva consiste en eliminar los ácidos inorgánicos, totalmente, durante los procesos de tratamiento del agua de aporte, y reducir los gases libres al mínimo, en especial el oxígeno y el dióxido de carbono disueltos. En cualquier caso, estos gases se eliminan en el desgasificador y en el sistema de vacío del condensador, quedando pequeñas cantidades, para cuya eliminación es necesario un acondicionamiento químico en distintas etapas del ciclo.

La *fragilidad caustica* se produce en puntos donde el metal trabaja a altas tensiones y además existe una concentración elevada de hidróxidos alcalinos, lo que generalmente ocasiona una rotura intercrystalina del metal. Se evita con un acondicionamiento adecuado del agua de alimentación de caldera.

Los *arrastrés y formación de espuma* se deben químicamente a la presencia de excesivas cantidades de sólidos disueltos o en suspensión, a una alta alcalinidad y a la presencia de aceite y materia orgánica. También pueden ser producidos por una alta velocidad de vaporización.

Las consecuencias son, deposición de sustancias en las superficies internas de sobrecalentador, que luego producen sobrecalentamientos erráticos, y depósitos en los álabes de la turbina, todo ello con la consiguiente pérdida de rendimiento de la Central.

Se evita manejando adecuadamente la purga, utilizando separadores mecánicos en el calderín, manteniendo su nivel bajo, no sobrepasando la tasa de vaporización máxima o en caso extremo, mediante adición de agentes antiespumantes orgánicos, pero teniendo siempre en cuenta su posterior descomposición.

En las *tablas I y II* se detallan las impurezas más comunes, sus vías de entrada al circuito y su efecto.

### 3. TRANSPORTE DE LAS IMPUREZAS HACIA LAS TURBINAS DE VAPOR. SU COMPONENTES

El transporte de las impurezas hacia la turbina tiene lugar mediante dos mecanismos:

- Arrastre mecánico por el vapor, desde el calderín, de las gotas de agua que contienen impurezas disueltas.

- Por circulación con el vapor de las propias impurezas en forma gaseosa.

El *arrastre mecánico* se debe a la presencia de gotas de agua en el vapor de salida del calderín. Se la denomina arrastre de humedad (moisture carryover)

La *circulación de las impurezas vaporizadas* depende de la volatilidad de cada impureza en particular. Ésta se determina mediante el factor de distribución agua-vapor,  $k$ , que es el cociente entre la concentración de impurezas disueltas en el vapor y la concentración de impurezas en el líquido:

$$k = C_V/C_W$$

Como ejemplos de coeficientes de reparto de las impurezas más comunes, se pueden citar: Los valores para los cloruros y los sulfatos de calcio y sodio son muy bajos, encontrándose en el intervalo de  $10^{-5}$  a  $10^{-7}$ , para presiones en torno a las 76 bar. Para la sílice es bastante más alto, igual a  $2 \cdot 10^{-3}$ , aumentando con la presión, de tal modo que a 180 bar el valor de este coeficiente es de  $10^{-1}$ .

Al utilizar los diagramas de coeficientes de reparto debe tenerse en cuenta que los cloruros y los sulfatos están presentes principalmente como sales de amonio, de mayor volatilidad, que pasarán al vapor más fácilmente.

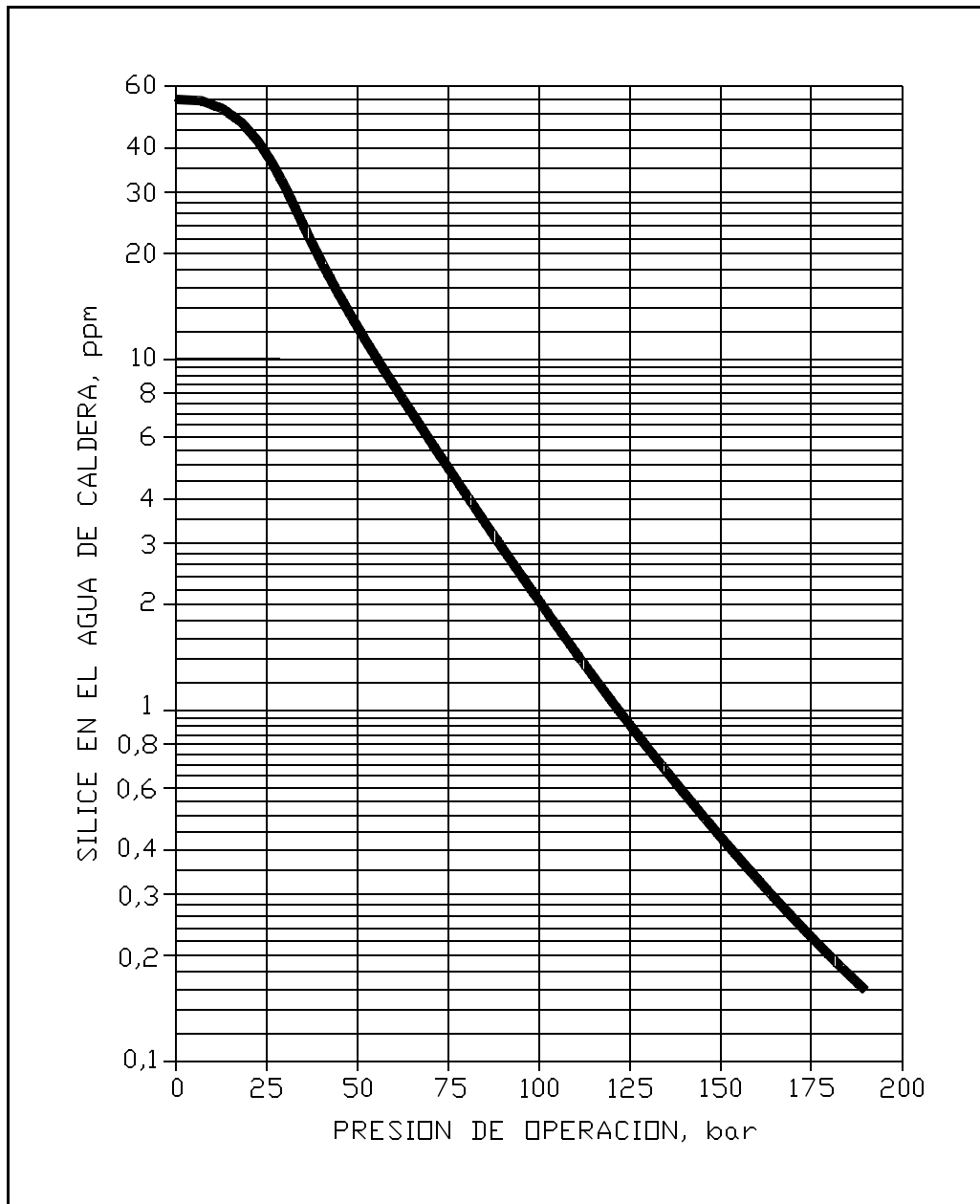


Figura 1: Límite de la presión de trabajo en función de la concentración de sílice en el agua de la caldera

A mayor presión de operación, la volatilidad de la sílice implica que puede ser transportada con el vapor y depositarse sobre los álabes de la turbina, a medida que se reduce la presión con la expansión. Las especificaciones para la sílice deben ser más estrictas a mayor

presión de operación. En la *figura 1* se muestra un diagrama de limitación de la presión de operación según la concentración de sílice en la caldera, al objeto de evitar arrastres de sílice con el vapor, que den lugar a incrustaciones en la turbina.

#### 4. CORROSIÓN. ASPECTOS GENERALES

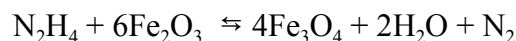
Con diferencia, el fenómeno degradante predominante que afecta a la operación durante la vida útil de la planta, es la corrosión del circuito agua/vapor, por lo tanto, es necesario conocer los principales básicos de corrosión que pueden presentarse en los materiales del circuito, los factores que influyen en su velocidad y las acciones preventivas y/o correctivas que minimicen su efecto.

La corrosión del hierro que es la más importante desde el punto de vista de las centrales térmicas se puede producir de las siguientes formas:

En presencia de agua y sin oxígeno:  $2\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{FeOH} + \text{H}_2$ . El FeOH, es soluble en el agua por lo que la corrosión cesará cuando el agua se satura de FeOH.

Si además de agua hay oxígeno:  $4\text{FeOH} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{Fe}(\text{OH})_2$ , El Fe(OH)<sub>2</sub> no es soluble por lo que precipita, el agua no se satura, y mientras haya oxígeno, la corrosión sigue progresando.

Con el agua en fase vapor puede tener lugar la reacción:  $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$ . Esta reacción es bastante rápida entre 300 y 400 °C y es muy rápida a 600 °C. Pero el Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (magnetita) se deposita sobre la superficie formando una capa protectora. En las calderas de centrales térmicas se forma, previamente al funcionamiento, esta capa mediante un tratamiento que se llama “formación de magnetita” que consiste en que, después de un lavado ácido, los tubos quedan recubiertos de una capa de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y antes de poner en funcionamiento la caldera, se llena con una solución de hidracina y se calienta a una temperatura entre 200 °C y 300 °C teniendo lugar la reacción:



De esta manera la superficie interna de los tubos queda cubierta de la magnetita protectora. Durante la operación de la unidad debe ponerse especial cuidado en que no aparezcan condiciones en el circuito que puedan producir ataque y destrucción de la capa de magnetita.

A continuación se describen brevemente los tipos de corrosión más comunes que pueden encontrarse en los circuitos de una Central Térmica.

##### 4.1. CORROSIÓN

Corrosión es la reacción química o electroquímica entre el metal y el medio que provoca su degradación y la pérdida de sus propiedades. El ataque químico comienza en la superficie y se propaga hacia el interior. Distintas zonas de la superficie metálica actúan respectivamente de ánodo y de cátodo. Los iones metálicos, por difusión a través de la matriz metálica, se oxidan en la zona anódica, y los electrones, difundidos de igual modo, reaccionan con el O<sub>2</sub> disuelto en la zona catódica.

##### 4.2. CORROSIÓN GALVÁNICA

Se habla de corrosión galvánico cuando el fenómeno de corrosión se acelera por la puesta en contacto de metales de diferentes características. El metal menos “noble” (con potencial electroquímico más bajo) se corroe más rápidamente que si estuviera solo.

### 4.3. CORROSIÓN GENERALIZADA

Ante un fenómeno de corrosión generalizada, toda la superficie del metal se corroe uniformemente. Este tipo de corrosión es el más común, pero puede predecirse su velocidad y la pérdida de peso del material con el tiempo, por lo que puede combatirse su efecto con un sobre-espesor del material o predecir el cambio de las partes afectadas antes de que sobrevenga el fallo.

### 4.4. PICADURAS (PITTING)

Este tipo de corrosión se caracteriza por darse de forma severa y localizada en zonas de pequeña extensión. Está generalmente asociado a la rotura de películas pasivadoras y se acelera ante la presencia de contaminantes, principalmente  $\text{Cl}^-$ . El valor de pH en el entorno de la picadura disminuye considerablemente, acelerándose de forma importante el proceso de corrosión.

### 4.5. CORROSIÓN POR AIREACIÓN DIFERENCIAL

Este tipo de corrosión se produce generalmente ante la presencia de depósitos que originan la aparición de zonas próximas con distinto aporte de  $\text{O}_2$ , facilitando, la actuación de las distintas zonas de la superficie metálica, como ánodo la zona menos aireada, y como cátodo la zona más aireada.

La corrosión en intersticios es, a su vez, un caso particular de corrosión por aireación diferencial, provocada cuando se unen metales quedando un resquicio entre ellos, en recodos de estructuras, etc., en general, cuando se producen zonas de estancamiento empobrecidas en  $\text{O}_2$ , lo que favorece que las zonas adyacentes actúen de cátodo.

Estos tipos de corrosión se ven agravados ante la presencia de  $\text{Cl}^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$

### 4.6. CORROSIÓN INTERGRANULAR

Se presenta produciendo grietas que progresan a lo largo de los bordes de grano de la estructura cristalina, por diferentes motivos:

- Los átomos metálicos en los bordes de grano están menos ordenados y tienen una densidad de empaquetamiento menor, con lo que tienden a hacer de ánodo frente al grano en sí.
- Las segregaciones o impurezas en las aleaciones se suelen depositar en los bordes de grano.
- En los bordes de grano se produce enriquecimiento o empobrecimiento de los elementos aleados.

### 4.7. CORROSIÓN SELECTIVA

Se da fundamentalmente en aleaciones en las que los metales tienen potenciales de equilibrio muy diferentes, corroyéndose el aleado menos “noble” (con potencial electroquímico más bajo) de forma selectiva. Este es el caso del descincado de los latones ( $\text{Cu} + \text{Zn}$ ).

### 4.8. EROSIÓN-CORROSIÓN

Consiste en el deterioro producido por la acción abrasiva de líquidos en movimiento de tipo laminar o choques de masas de agua en régimen turbulento, sobre las superficies metálicas. Este proceso se ve acelerado por la presencia de partículas o sólidos en suspensión. El aspecto físico que presenta son estrías, surcos u ondulaciones superficiales en la dirección del flujo.



También se produce con vapor húmedo, actuando como erosionantes las gotas de agua.

#### 4.9. CORROSIÓN BAJO TENSIÓN

Es el deterioro que sufren los materiales sometidos a tensiones estáticas de tracción estando en un medio agresivo. Normalmente, el deterioro consiste en el desarrollo de grietas hasta fractura. Las tres características que han de combinarse para que se dé este tipo de corrosión son:

- Existencia de tensiones estáticas.
- Existencia de medio agresivo específico.
- Existencia de material susceptible a la corrosión en dicho medio.

La tensión estática puede ser: externa (un punto que soporta una carga excesiva como soldaduras, remaches, resquicios donde se acumulan productos de corrosión que ejercen presión),

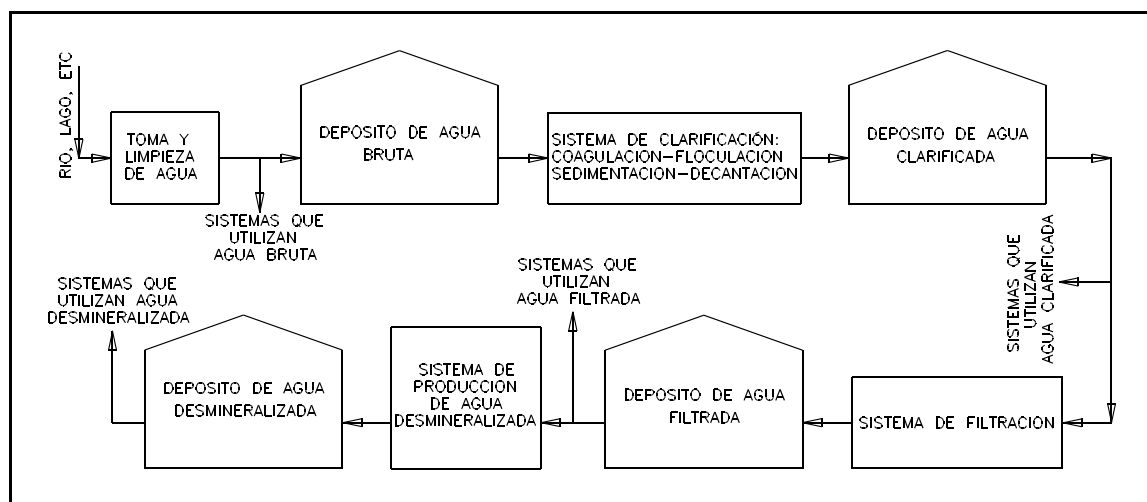


Figura 2: Serie de tratamientos y utilidades del agua más comunes en una central térmica

interna o residual (debidas a factores metalúrgicos durante su templado o trabajo en frío).

El desarrollo de grietas no se da en metales puros, sólo en aleaciones y únicamente en medios agresivos específicos, viéndose agravada al aumentar la temperatura siguiendo la ecuación de Arrhenius (doble corrosión por cada  $\Delta T$  de  $10^\circ\text{C}$ )

Las grietas que se desarrollan hasta fractura se propagan perpendicularmente a la fuerza de tracción y pueden ser transgranulares o intergranulares.

#### 4.10. CORROSIÓN FATIGA

Es el aumento de la pérdida de resistencia del material a la fatiga, al encontrarse en un medio corrosivo. Se desarrollan grietas hasta fractura cuando el material está sometido a tensiones cíclicas. No requiere de un medio corrosivo específico.

#### 4.11. AGRIETAMIENTO POR HIDRÓGENO

Se debe a la interacción del  $\text{H}_2$  con los materiales a alta temperatura. El hidrógeno penetra por difusión en la red cristalina, desarrollándose grietas hasta fractura. El  $\text{H}_2$  proviene generalmente de los procesos de corrosión por descomposición del agua en la reacción redox.

## 5. TRATAMIENTO Y PURIFICACIÓN DEL AGUA DE APORTE

Las centrales térmicas son grandes consumidores de agua, por lo que ésta debe de ser obtenida de aportes que sean capaces de suministrar grandes cantidades. Por tanto suele ser extraída directamente de ríos, del mar, de lagos y en algunas ocasiones, de suministros a grandes ciudades. Como se verá más adelante, cualquiera que sea la fuente de donde se tome, es necesario una serie de tratamientos, que dependerán de la calidad del agua tomada, para obtener la que se necesita en los múltiples usos de la instalación. En la *figura 2* se muestra la serie de tratamientos y utilidades del agua, que resultan más comunes en una central térmica. En la propia toma se somete el agua a un tratamiento que se puede llamar de limpieza, en el que se la hace pasar por una serie de rejillas y mallas donde se eliminan sólidos en suspensión de tamaños superiores a algunos milímetros, como plásticos, maderas, hojas de árbol, papeles, etc. El depósito de agua bruta, puede ser una balsa que al mismo tiempo sirva para sedimentar las partículas relativamente grandes más pesadas que el agua, como la arena, y también para eliminar por flotación partículas relativamente grandes más ligeras que el agua, como los residuos vegetales.

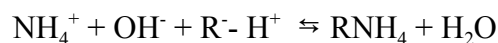
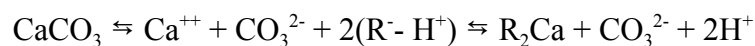
### 5.1. PRETRATAMIENTO

Antes de describir los procesos de tratamiento del agua es necesario establecer algunos parámetros que se utilizan para su caracterización:

*Dureza:* Es el conjunto de sales disueltas de Ca y Mg, expresadas en ppm.

*Alcalinidad:* Es la cantidad de iones  $\text{OH}^-$  con respecto al estado neutro ( $\text{pH} = 7$ ;  $[\text{OH}^-] = 10^{-7}$ ). Las sustancias que contribuyen a la alcalinidad son principalmente  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ;  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ;  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . La alcalinidad se puede medir por el índice de sodio ( $i = \text{Na}(\text{OH}) + \text{Na}_2\text{CO}_3/4.5 + \text{Na}_2\text{SO}_4/4.5 + \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) expresando las concentraciones de los compuestos que intervienen en *mg/l*. También se puede medir la alcalinidad por el índice de alcalinidad, que son los centímetros cúbicos de disolución decinormal necesarios para neutralizarla.

*Salinidad:* Es la cantidad total de sustancias disueltas. Una forma de definir la salinidad es mediante la conductividad eléctrica (*μmho/cm*). La conductividad específica tiene en cuenta el número total de iones disueltos, por ejemplo la debida al  $\text{CaCO}_3$  tendría en cuenta la disociación en iones:  $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{Ca}^{++} + \text{CO}_3^{2-}$  y la debida al amoníaco:  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ . Mientras que la conductividad catiónica, se determina después de hacer pasar el agua por resinas de intercambio de cationes, que implicaría la siguiente transformación iónica.



después de la cual quedan en la disolución los iones debidos a sales metálicas pero desaparecen los iones debidos a la descomposición de productos tales como  $\text{NH}_3$  o  $\text{N}_2\text{H}_4$ , que aparecen en el agua de centrales térmicas cuando se sobredosifica alguno de estos compuestos. Los cuales se utilizan en el acondicionamiento del agua del ciclo. Al hacer la conductividad catiónica y compararla con la específica se puede determinar si un aumento es debido a contaminación por sales o a sobredosificación. Si se produce un aumento de la conductividad específica y no aumenta la catiónica, será debido a una sobredosificación.

Los procesos de pretratamiento están indicados especialmente para aguas con contenidos de materia en suspensión, materia orgánica, excesiva dureza temporal (bicarbonatos), sílice coloidal, color y turbiedad.

Estas impurezas son perjudiciales para las calderas y también para las posibles unidades de intercambio iónico, ya que ensucian las resinas cambiadoras o pueden afectarlas, incluso a

veces, de forma irreversible.

El objetivo fundamental que se persigue es por tanto:

- Eliminación de bicarbonatos (dureza temporal) que puede ahorrar resina aniónica fuerte o un desgasificador en el equipo de desmineralización.
- Eliminación de materia en suspensión.
- Eliminación de materia orgánica, que permite buen funcionamiento de los intercambiadores iónicos.
- Eliminación de sílice coloidal. Ésta es la única forma práctica donde se puede hacer y es necesario para calderas de presión elevada, ya que no se retiene en las cadenas de desmineralización.

Todos los procedimientos englobados genéricamente como pretratamientos son principalmente:

- Una clarificación, que incluye una coagulación-floculación y una sedimentación-decantación.
- Un ablandamiento o descarbonatación.
- Una esterilización.
- Una filtración.

Antes de describir cada uno de los procedimientos sólo resta añadir que, ninguna planta de intercambio iónico puede funcionar correctamente de forma continuada, si el agua no le llega clara, incolora y libre de hierro, manganeso, materia orgánica y cloro libre.

### 5.1.1. CLARIFICACIÓN

El procedimiento de clarificación persigue la eliminación de la turbiedad del agua, con una adecuada coagulación-floculación, eliminando los sólidos en suspensión y las partículas coloidales. Después, generalmente por gravedad, se sedimentan o decantan los flóculos formados y se eliminan como lodos o fangos mediante purga.

La **Coagulación** consiste en una aglomeración de partículas, demasiado pequeñas para sedimentar por gravedad, en agregados mayores, de tal forma que aumenta su velocidad de sedimentación, la cual es proporcional, no sólo a la densidad de las partículas, sino también al tamaño. Para el caso de partículas con menor densidad que el agua, lo que se utiliza es una flotación.

Las partículas de los coloides, además de tener un tamaño demasiado pequeño, tienen carga eléctrica, que hace que se repelan entre sí, haciendo imposible la coagulación natural sin reactivos. La coagulación se consigue desestabilizando las partículas coloidales, que puede conseguirse especialmente por medio de la neutralización de sus cargas, generalmente electronegativas, con reactivos químicos y agitación. Estos reactivos se denominan coagulantes. Los más frecuentemente utilizados son *sales de aluminio y de hierro, como el cloruro férrico, el sulfato de aluminio, el sulfato ferroso, el policloruro de aluminio y el sulfato férrico*. Por razones económicas se suelen emplear el sulfato de aluminio o el cloruro férrico. La sal metálica actúa sobre los coloides del agua por medio del catión, que neutraliza a las cargas negativas antes de precipitar.

Hoy día es frecuente utilizar polímeros de aluminio como coagulantes, con un tiempo de coagulación muy breve (menos de un segundo). La utilización óptima exige que la neutralización de los coloides, que es el principal objetivo, sea total antes de que una parte del coagulante empiece a precipitar. Por ello es importante una buena agitación para conseguir una distribución

rápida y homogénea del reactivo, y su contacto con las partículas en suspensión. A veces se utilizan para ello agitadores de tipo hélice o de palas, colocados en una cámara de mezcla especial.

La **Floculación** es el fenómeno por el cual las partículas descargadas eléctricamente, al ponerse en contacto unas con otras, dan lugar a flóculos de tamaño tal que pueden ser retenidos en una fase posterior del tratamiento. Los productos que pueden favorecer la formación de los flóculos se les llama floculantes.

Los floculantes se pueden clasificar por su naturaleza (mineral u orgánica), por su origen (sintético o natural) o por el signo de su carga eléctrica (aniónicos, catiónicos o no iónicos). El primer floculante que se empleó fue la "*sílice activada*" y en la actualidad sigue siendo el que da mejores resultados, especialmente *si se utiliza con sulfato de alúmina*. Los floculantes aumentan la velocidad de decantación.

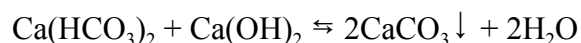
Entre los floculantes minerales se utilizan también algunas arcillas (*bentonitas*), *carbón activo en polvo*, etc. A veces estos productos se emplean para cargar un agua con pocos sólidos en suspensión, como iniciadores de la floculación. Entre los floculantes orgánicos suelen emplearse *alginatos*, *almidones*, *derivados de celulosas*, etc.

La elección de coagulantes y floculantes, aún conocidas las características del agua a tratar, es muy difícil a priori, ya que no hay ninguna regla fija para ello. Lo mejor es efectuar ensayos en el laboratorio.

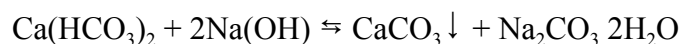
La **Sedimentación** es el proceso por el que los flóculos formados, cada vez más voluminosos, en los que se van acumulando las impurezas que el agua contiene en suspensión, caen por gravedad al fondo del equipo de sedimentación o decantación, separándose así el sólido del líquido.

Al mismo tiempo y en el mismo equipo donde se realiza el proceso de clarificación, se puede hacer el proceso de **Descarbonatación o Ablandamiento** que consiste en la eliminación de la "*Dureza temporal*" del agua, constituida por las sales solubles de calcio y magnesio. Para eliminar la dureza alcalina cálcica o magnésica, se adiciona al agua cal o menos frecuentemente, hidróxido sódico.

Tratamiento con cal:

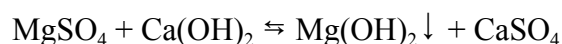


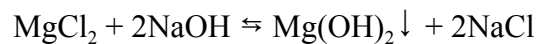
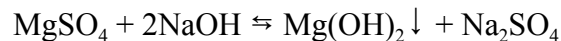
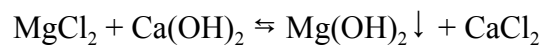
Tratamiento con hidróxido:



El calcio precipita como  $\text{CaCO}_3$  y el magnesio como hidróxido gelatinoso. Cuando se utiliza cal hay una disminución de los sólidos solubles, pero si se emplea  $\text{NaOH}$ , se produce  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y no hay disminución del contenido de sólidos, salvo que el  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , reaccione con la dureza no alcalina.

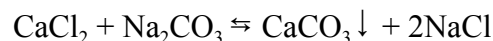
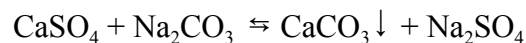
La dureza magnésica no alcalina, se elimina también mediante la adición de cal o hidróxido sódico:





Los sólidos solubles no disminuyen mediante este tratamiento y cuando se utiliza cal se forma una cantidad equivalente de dureza cálcica no alcalina, que debe eliminarse mediante la adición de carbonato sódico.

La dureza cálcica no alcalina, se elimina por tratamiento con carbonato sódico:



Los sólidos solubles presentes en el agua, no disminuyen por este tratamiento. Cuando se utiliza NaOH para eliminar la dureza alcalina, el carbonato sódico formado, puede ser suficiente para la precipitación de la dureza cálcica no alcalina.

La **Decantación** permite la sedimentación de las partículas existentes en el agua. Su objetivo es, por tanto, la clarificación.

Generalmente, todas las operaciones descritas, coagulación, floculación, ablandamiento, sedimentación, decantación, se efectúan en un mismo aparato, llamado indistintamente, decantador, clarificador, floculador. Estos equipos se clasifican según que la decantación sea estática o acelerada. Llevan integradas las cámaras de coagulación y floculación y, además, proporcionan una recirculación de fangos que mejora la calidad del agua y disminuye el consumo de reactivos. En la *figura 3* se puede ver un esquema de un equipo de clarificación.

En los equipos de **Decantación estática**, la operación se puede efectuar de forma intermitente o continua. En la industria se emplean únicamente la forma continua. La velocidad ascensional del agua debe ser inferior a la velocidad de caída de las partículas. Para aparatos pequeños se les da mucha inclinación al fondo, unos 45° a 60°. Para decantadores de gran capacidad se reduce al mínimo esa pendiente del fondo y se recogen los fangos por un sistema de rasquetas, en una pequeña fosa de donde se extraen mediante purga.

En los equipos de **Decantación acelerada**, se aumenta la concentración de flóculos o se disminuye la de fangos (flóculos ya decantados). Es la técnica más frecuente en la actualidad. Este efecto se puede conseguir aumentando la temperatura, empleando exceso de reactivos, o efectuando la mezcla y la reacción en presencia de sólidos que actúan como núcleos de precipitación. Algunas de estas soluciones no son buenas económicamente, salvo en casos particulares.

En los aparatos modernos, a temperatura ambiente, lo más general es aplicar una turbulencia, relativamente elevada, durante un corto periodo de tiempo para conseguir una buena floculación mediante un sistema mecánico de recirculación de fangos. De esta manera se pone en contacto el agua cruda que llega con un manto de fangos ya formado. En una etapa posterior, con agitación muy suave se consigue el crecimiento de los flóculos que decantan. Hay una cámara inferior que concentra los fangos decantados, por medio de rasquetas o sin ellas, y permite la evacuación automática de los mismos.

La introducción de placas (floculador de lamelas) o tubos inclinados en el lecho de fangos, que se mantiene en suspensión, produce una decantación acelerada. La combinación del efecto laminar y del efecto de contacto de un lecho de fangos, permite alcanzar velocidades 2 a 3 veces mayores que en la decantación tradicional de sólo contacto de fangos.

La **Filtración** consiste en el paso de una mezcla sólido-líquido a través de un medio poroso (filtro) que retiene los sólidos de tamaño mayor que la luz de malla equivalente, y deja pasar los líquidos. Su función es eliminar los sólidos en suspensión y turbiedad residual.

Hay gran variedad de filtros, así como de materiales filtrantes. En las Centrales Térmicas, después de una coagulación y decantación adecuadas, se emplean generalmente filtros sobre lecho filtrante, casi siempre de arena, si se trata del agua de aporte a caldera. En este caso, la calidad del agua que llega a los filtros es prácticamente constante, y en realidad, es un tratamiento de acabado para retener los pequeños flóculos que no han llegado a decantar. La filtración es generalmente de arriba a abajo. Pueden utilizarse lechos de capa única (homogénea o heterogénea) o multicapa.

Cuando un filtro ha retenido una determinada cantidad de materia suspendida, pierde

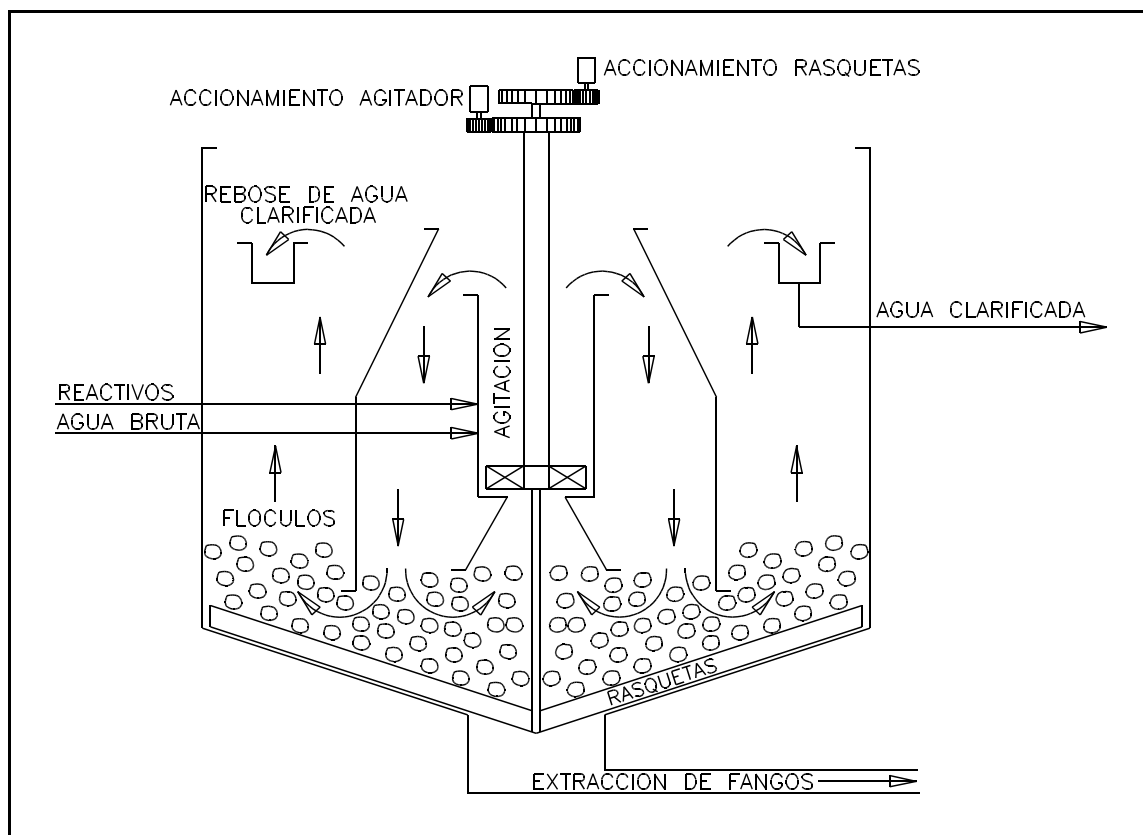


Figura 3: Esquema de funcionamiento de un floculador

eficacia y llega a colmatarse. Para devolverle la capacidad de filtración, se realiza la operación de lavado, consistente en pasar un determinado caudal de agua (o agua y aire) a contracorriente. Esta operación es muy importante y el filtro debe quedar completamente limpio, ya que de ser insuficiente puede llegar al atascamiento permanente de algunas zonas dejando un paso reducido, lo que conduce a un aumento de la pérdida de carga y una filtración local más rápida y por tanto menos eficiente.

Durante los procesos de tratamiento, generalmente es necesaria una **Esterilización** del agua. Esto es debido al contenido más o menos importante de materias orgánicas, nocivas para

las resinas de intercambio iónico, que se utilizarán posteriormente en la desmineralización. Estas materias orgánicas también pueden dar lugar a la formación de lodos.

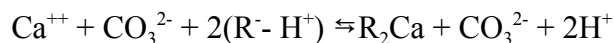
Para la eliminación de la materia orgánica, el cloro es el reactivo más utilizado. Posee un poder oxidante muy elevado, que favorece la destrucción de la materia orgánica. Es muy eficaz aún en concentraciones muy pequeñas. También suele emplearse hipoclorito sódico.

El cloro residual procedente del proceso de esterilización es perjudicial para las resinas de intercambio iónico, por ello debe eliminarse o reducir su concentración a valores tolerables para las mismas. Para eliminar este cloro residual suele emplearse frecuentemente filtros de carbón activo en cabeza de las cadenas de desmineralización, calculando su volumen en función del caudal horario de agua.

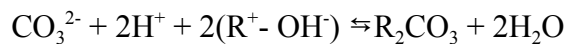
## 5.2. DESMINERALIZACIÓN

Tras el pretratamiento, el agua contiene aún restos de dureza y de otras sales disueltas, especialmente de sodio. Cuando se precisa agua de alta calidad, es necesario eliminar esas sales residuales, para ello se acude a la *desmineralización total* por intercambio iónico.

Este proceso, en esencia, consiste en sustituir en una disolución uno o varios de sus iones por otros que forman parte del agente cambiador. La disolución cede sus iones a éste y el ión cambiador cede los suyos, en cantidad equivalente a la disolución. Tomemos como ejemplo el  $\text{CaCO}_3$  disuelto en el agua. Hagamos pasar el agua por un intercambiador de cationes ( $\text{R}^- - \text{H}^+$ ):

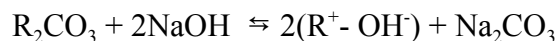
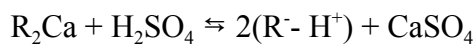


En él quedarán retenidos los iones  $\text{Ca}^{++}$ . A la salida del cambiador de cationes se pasa el agua a un cambiador de aniones ( $\text{R}^+ - \text{OH}^-$ ):



En este segundo cambiador quedan retenidos los aniones, quedando el agua totalmente desmineralizada.

Los intercambiadores de iones se agotan y necesitan ser regenerados, los de cationes se regeneran con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y los de aniones con  $\text{NaOH}$ ;



Una vez regenerados los intercambiadores de iones se lavan con agua quedan de nuevo en disposición de ser utilizados para la desmineralización.

**Resinas.** Inicialmente se empleaban zeolitas naturales o artificiales para el ablandamiento del agua. Posteriormente, se han conseguido productos artificiales, llamados genéricamente "**resinas**". que aventajan en mucho a las sustancias naturales, además de soportar medios muy variados.

Los intercambiadores iónicos pueden clasificarse en catiónicos o aniónicos y éstos, a su vez, en fuertemente o débilmente ácidos los primeros; y en fuertemente o débilmente básicos los segundos.

El intercambio de iones es un proceso estequiométrico y reversible gobernado por la selectividad iónica del intercambiador. Para los procesos corrientes, la secuencia selectiva de la mayoría de los cationes es:

Ba > Pb > Sr > Ca > Ni > Cd > Cu > Co > Zn > Mg > Ag > Cs > Rb > K > NH<sub>4</sub>  
> Na > Li > H

Y para los aniones:

SO<sub>4</sub> > oxalato > I > NO<sub>3</sub> > CrO<sub>4</sub> > Br > SCN > HCOO > CH<sub>3</sub>COO > F > OH

Lo que quiere decir que las resinas absorben con preferencia los de mayor selectividad, quedando al final H<sup>+</sup> y OH<sup>-</sup>.

El ciclo de operación comprende cuatro fases:

- Producción o fase de intercambio. El agua a tratar atraviesa el lecho de resina de arriba abajo.
- Esponjamiento y/o lavado en contracorriente. Pone las resinas en suspensión mediante paso de aire o agua a través del lecho en sentido contrario al de la fase anterior.
- Regeneración. Se hace pasar arriba abajo el reactivo regenerante convenientemente diluido.
- Lavado o enjuague. Elimina los restos del regenerante.

Cuando el intercambiador ha agotado por completo el ión móvil, puede regenerarse mediante el paso de una solución de una sal de dicho ión, o mediante el paso de un ácido o una base si el ión móvil es H<sup>+</sup> u OH<sup>-</sup>, devolviendo la resina a su estado original por desplazamiento de los iones retenidos en la fase de intercambio. Para ello, es preciso invertir la selectividad del intercambiador mediante el paso de soluciones de relativa concentración del ión móvil (ej. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 4 %).

Durante la regeneración debe prestarse especial atención porque puede implicar sucesos de contaminación del circuito. Por dimensionamiento y economía de planta, esta regeneración se realiza como máximo cada 2-3 días para los lechos fuertes y una vez al mes para los lechos mixtos.

La estabilidad química y térmica de las resinas es limitada. Se deterioran por degradación de la matriz, la mayoría de las resinas comerciales, en todos los disolventes orgánicos corrientes, excepto en presencia de agentes oxidantes o reductores fuertes. También se estropean a temperaturas ligeramente superiores a 100 °C. Los intercambiadores de aniones de base fuerte empiezan a deteriorarse alrededor de los 60 °C, y por degradación mecánica (rotura de granos).

### 5.2.1. PLANTA DE DESMINERALIZACIÓN

Para proyectar una planta desmineralizadora se debe tener presente, por un lado, la calidad del agua bruta y la pureza del agua tratada que se necesita para la central y, por otro, procurar que el consumo de reactivos regenerantes y coste de la instalación sean los más bajos posibles.

Teniendo en cuenta estos factores, pueden combinarse diversos esquemas de desmineralización. En las Centrales Térmicas suele disponerse una cadena de desmineralización primaria compuesta por un cambiador de cationes en forma H<sup>+</sup> (regenerado con ácido), seguido de un cambiador de aniones en forma OH<sup>-</sup> (regenerado con sosa). El cambiador de aniones puede estar constituido por una resina de débil basicidad o por una resina básica fuerte que retiene, además, el ácido carbónico y la sílice, dependiendo de la mineralización del agua cruda.



A continuación se dispone además un lecho mixto que permite la obtención de un agua de alta pureza. En un lecho mixto, las resinas catión y anión se mezclan íntimamente por agitación con aire comprimido y el conjunto se comporta como una infinidad de cambiadores de cationes y aniones en serie. Para efectuar la regeneración se separan hidráulicamente las dos resinas al tener diferente densidad. La resina aniónica más ligera se coloca en la parte superior y la catiónica más pesada en la parte inferior. Después de su separación se regeneran con sosa cáustica y un ácido fuerte respectivamente

Entre el cambiador canónico y el aniónico, puede disponerse un desgasificador para eliminar, fundamentalmente,  $\text{CO}_2$  y evitar la fuga de carbonato y ácido carbónico al lecho mixto.

En la *figura 4* se representa el esquema de una instalación de desmineralización, incluyendo los circuitos de regeneración de resinas.

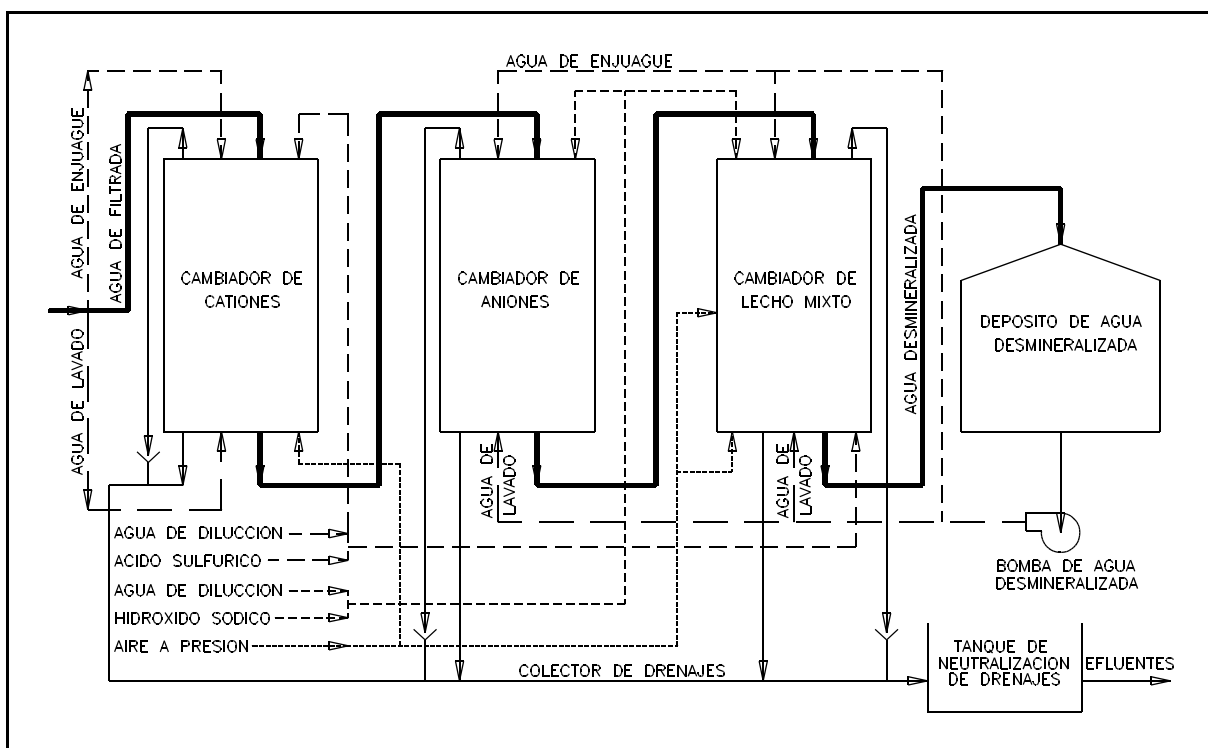


Figura 4: Esquema de una instalación de desmineralización mediante resinas de intercambio iónico

## 5.2.2. CONTROL DE LA INSTALACIÓN DE DESMINERALIZACIÓN

Estos controles comportan esencialmente las medidas siguientes:

- Conductividad
- Concentración de sílice
- Eventualmente dureza
- Concentración de sodio
- pH

Para interpretar correctamente la medida de la conductividad y deducir de este valor la “fuga iónica”, hay que señalar que en una instalación, si está bien calculada, el agua

desmineralizada tiene una conductividad teórica de  $0.055 \mu\text{mohs/cm}$ , aceptándose calidades de agua que no superen  $0.1 \mu\text{mohs/cm}$ .

### **5.3. OTROS TRATAMIENTOS**

#### **5.3.1. ELIMINACIÓN DEL ÁCIDO CARBÓNICO**

Se hace normalmente a temperatura ambiente, por simple desplazamiento del ácido carbónico disuelto, por un exceso de aire, siguiendo la ley de Henry. Si las sales de carbonatos son de cierta consideración, es imprescindible la desgasificación, pues supone un ahorro económico importante al reducir considerablemente los volúmenes de resinas aniónicas fuertes, su frecuencia de agotamiento y, por tanto, el consumo de sosa. El desgasificador suele intercalarse detrás de las resinas catiónicas.

#### **5.3.2. CONTAMINACIÓN DE LOS CAMBIADORES DE IONES**

La presencia de microorganismos en el agua, es causa de anomalías en los intercambiadores de iones. Estas anomalías son de dos tipos:

- Colmatado del lecho por desarrollo de colonias bacterianas.
- Envenenamiento de la resina por recubrimiento de los granos por microorganismos (especialmente en los cambiadores de aniones).

Los remedios en estos casos son, o bien preventivos mediante cloración continua o discontinua del agua bruta, o curativos por desinfección de la resina.

#### **5.3.3. ENSUCIAMIENTO POR HIERRO**

El hierro puede llegar a las resinas catiónicas con el agua o con el regenerante quedando sobre ellas. Precipita en forma de hidróxido si el pH se eleva al agotarse la resina y se elimina al regenerar con ácido. El ensuciamiento por hierro es típico de las resinas aniónicas. Suele ser debido a fuga del catión o a presencia de hierro en la sosa regenerante.

Se advierte este problema por un aumento gradual del tiempo de enjuague para conseguir una conductividad baja. Causa pérdidas de capacidad y ciclos variables. Para eliminarlo es necesario lavar por digestión el lecho con ácido clorhídrico  $\leq$  al 10 %.

### **5.4. OSMOSIS INVERSA**

La ósmosis inversa se basa en la inversión del proceso de ósmosis, según el cual, en función de su presión osmótica, dos disoluciones puestas en contacto a través de una membrana semipermeable tienden a igualar sus concentraciones, por paso de disolvente de la solución más diluida a la más concentrada. Por tanto, la aplicación de una presión, en la disolución más concentrada, superior a su presión osmótica, hace que el disolvente pase a través de la membrana en sentido contrario, concentrando aún más dicha disolución.

El caudal másico de agua a través de la membrana es proporcional a la diferencia entre la presión aplicada y la presión osmótica.

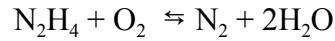
Estas membranas semipermeables dejan pasar el agua reteniendo del orden del 90 al 99 % de sales minerales disueltas, del 95 al 99 % de materia orgánica y el 100 % de las materias coloidales más finas.

El esquema de aplicación más sencillo, consiste en poner en serie una bomba de alta presión y un módulo en el que se reúnen las membranas, el agua atraviesa entonces la membrana

bajo el efecto de la presión, quedando un efluente concentrado a evacuar.

## 6. TRATAMIENTOS DEL CICLO AGUA-VAPOR

Cuando hay oxígeno en el circuito, el tratamiento que mas se suele utilizar es la inyección de hidracina ( $N_2H_4$ ):



El tratamiento con hidracina tiene otras utilidades en el circuito agua-vapor, por ejemplo, si se aditiva en exceso sobre la necesaria para eliminar el oxígeno, se descompone en amoníaco:

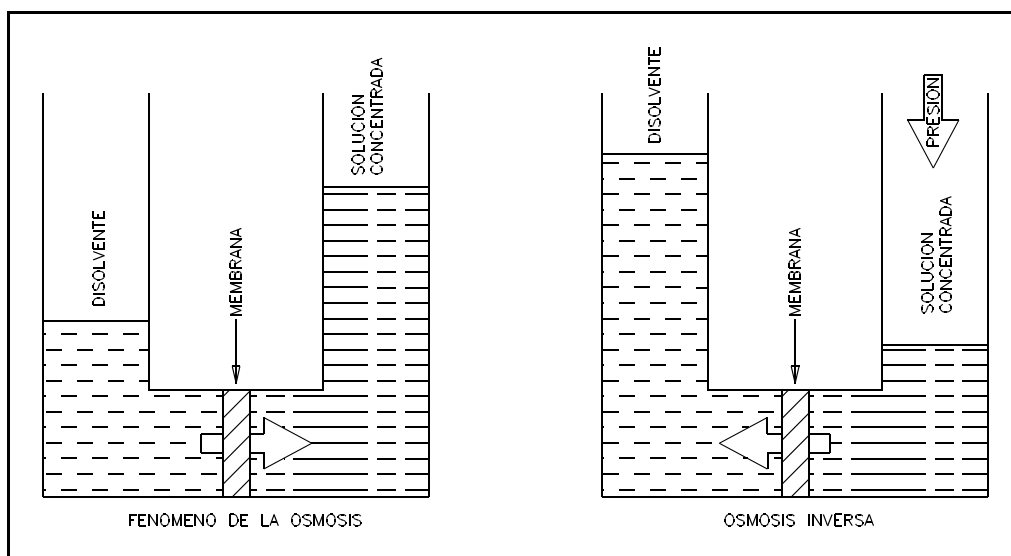
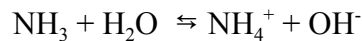
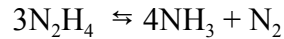


Figura 5: Purificación de agua mediante ósmosis inversa

Y puede servir para regular el pH del circuito. Además cuando llega a la fase vapor se descompone:



El amoníaco es arrastrado por el vapor y llega al condensador, donde servirá para aumentar el pH.

Anteriormente se vio la utilidad de la hidracina en la formación de magnetita.

Para minimizar los procesos de corrosión y el transporte de los productos formados, es preciso elegir el tratamiento químico óptimo en cada caso. En unidades con calderín se optimizará el tratamiento químico actuando sobre el agua de caldera y el agua de alimentación. En las unidades de paso único se optimiza actuando únicamente sobre el agua de alimentación.

Los tratamientos que se aplican al agua de caldera en las unidades con calderín son:

- Tratamiento con fosfatos.
- Tratamiento con compuestos volátiles.

Mientras que los tratamientos que se aplican al agua de alimentación son:

- Acondicionamiento mediante productos químicos.
- Desgasificación física.
- Purificación continua del condensado.

En la actualidad, los dos tratamientos que realmente se emplean para el tratamiento del agua de caldera, son el Tratamiento con Fosfatos y el Tratamiento con Compuestos Volátiles, por lo que serán éstos los únicos que se describan detalladamente a continuación.

Los objetivos prioritarios de todo tratamiento químico tienen como finalidad:

- Eliminar el oxígeno con el fin de evitar la formación de capas de óxidos en las superficies de transferencia de calor.
- Controlar el pH en función de los materiales presentes, como medida contra la corrosión.
- Prevenir arrastres al vapor por concentración de sales disueltas y formación de espuma.

La consecución de estos fines son fundamentales para la operación durante la vida útil de la unidad, y un tratamiento incorrecto o inadecuado puede conducir a fallos en los tubos y, por tanto, a paradas que ocasionan grandes pérdidas económicas.

Algunos hechos básicos a tener en consideración son:

- a)* Las velocidades de corrosión de los materiales que tienen como base el hierro se reducen a medida que el valor del pH aumenta.
- b)* En agua absolutamente pura, la velocidad de corrosión del acero puede reducirse añadiendo una pequeña cantidad de oxígeno en forma gaseosa o en forma de peróxido de hidrógeno. No se olvide que si el agua no es absolutamente pura, la presencia de oxígeno promoverá altas velocidades de corrosión.
- c)* El cobre y sus aleaciones se corroen en presencia de oxígeno y amoniaco por formación de complejos organometálicos amoniacaes.
- d)* La corrosión sufrida por el cobre y sus aleaciones es mínima cuando el valor del pH está entre 8 y 9.

Por otra parte, en el tratamiento de aguas de alimentación y condensado se realiza además Desgasificación del Agua de Alimentación y Purificación del Condensado.

## **6.1. TRATAMIENTO CON FOSFATOS**

El propósito inicial del empleo de tratamientos con fosfatos era evitar la formación, en las superficies de transferencia de calor, de incrustaciones "duras" (carbonatos de Ca y Mg), debidas a la dureza residual del agua. Los fosfatos proporcionan un buen amortiguamiento a las mismas, mediante la formación de lodos no adherentes.

Posteriormente, con el empleo de un agua de alimentación de mayor pureza, estos tratamientos se han empleado para evitar y minimizar la corrosión de los circuitos, ya que la característica principal de este tipo de tratamiento es la propiedad de los fosfatos de actuar como tampón del pH, eliminando los pequeños desequilibraos químicos provocados por fugas de agua en el condensador o por descomposición de especies químicas.

Este tratamiento, actualmente en desuso, se basa por tanto en la dosificación de fosfatos de sodio, hidracina (como supresor de oxígeno) y, si es necesario, alguna amina (ej.  $\text{NH}_3$ ) para el control del pH.

Se han sucedido tres formas de control para este tipo de tratamiento denominadas secuencialmente en el tiempo, *Control de Precisión*, *Control Coordinado* y *Control Congruente*, diferenciados en la concentración residual de fosfato a mantener y en la relación molar  $\text{Na}/\text{PO}_4^{3+}$ .

A medida que las presiones de trabajo fueron aumentando, la formación de NaOH en el agua de la caldera fue motivo de corrosión al principio con el control de precisión y luego también con el control coordinado. Por tanto, con las presiones que se utilizan actualmente, solo se emplea el **Control Congruente** basado en operar a una relación molar  $\text{Na}/\text{PO}_4^{3+}$  menor de 2.6. El objetivo es minimizar la formación localizada de hidróxido sódico libre, que ocurre bajo determinadas condiciones en las disoluciones de fosfato, evitando así el ataque caústico. Los límites más adecuados de fosfato residual a mantener, son entre 2 y 4 ppm para un pH mínimo de 8.5 (ver figura 6).

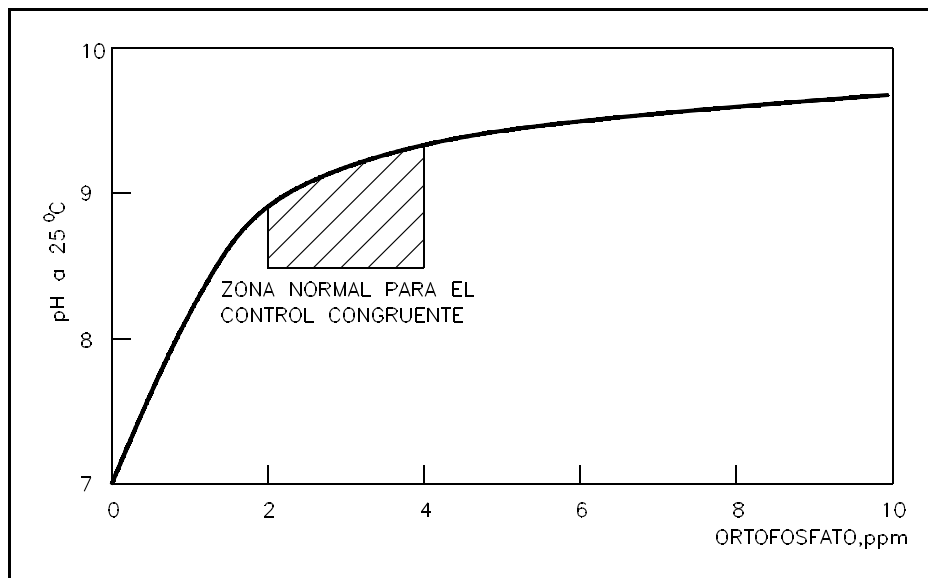
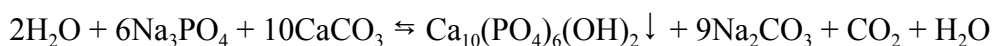


Figura 6: Curva para el control congruente

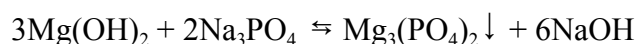
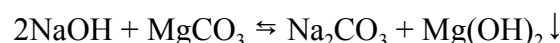
Las condiciones químicas del agua se mantienen dentro de esta zona de relación molar y concentración, por medio de dosis apropiadas de  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  y  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$

El mecanismo mediante el cual se eliminan en el calderín las sales de calcio y magnesio es el siguiente:



El  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  no es adherente y se elimina por la purga del calderín.

El NaOH que se forma, reacciona con las sales de Mg



Los precipitados de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  y  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  no es adherente y se puede eliminar por la purga del calderín.

## 6.2. SECUESTRO/RETORNO DE FOSFATOS. FORMACIÓN DE DEPÓSITOS

El principal inconveniente de los tratamientos basados en el empleo de fosfatos es el secuestro/retorno de los mismos y la formación de depósitos asociada. El fenómeno del secuestro se atribuye a la precipitación de sales de sulfato y fosfato de calcio y magnesio, debido a su solubilidad inversa con la temperatura.

El mecanismo del secuestro de  $\text{PO}_4^{3-}$  consiste en reacciones entre la magnetita de la capa protectora que cubre la superficie de los aceros al carbono y de baja aleación, y los fosfatos añadidos, quedando los productos formados depositados en zonas de bajo flujo. De este modo se rompe la capa protectora del acero, quedando el material base expuesto al ataque, debido a las condiciones desfavorables de pH y concentración de sustancias agresivas, que se dan en los depósitos formados como consecuencia de dicho secuestro. En el secuestro intervienen de manera combinada la relación molar  $\text{Na}/\text{PO}_4$  y la concentración de  $\text{NaOH}$  libre presente.

El proceso de secuestro se autoinhibe, deteniéndose a las pocas horas de operación a plena carga cuando el fosfato precipitado aísla el agua de las superficies de intercambio de calor. Cuando la carga de la caldera baja, la disminución de temperatura provoca la redisolución de los fosfatos secuestrados, debido a la relación inversamente proporcional de su solubilidad con la temperatura, con la consiguiente reducción en el pH de la caldera. Este fenómeno se conoce como secuestro-retorno.

## 6.3. TRATAMIENTO CON COMPUESTOS VOLÁTILES

Este tratamiento se basa en la dosificación exclusiva de aminas, tales como  $\text{NH}_3$ , para aumentar el pH y de hidracina  $\text{N}_2\text{H}_4$  como eliminador de  $\text{O}_2$ . Para la aplicación de este tratamiento se recomienda disponer de sistema de purificación del condensado (polishing), dada su baja capacidad de amortiguamiento ante la entrada de impurezas.

Dado que por regla general, los calentadores de agua de alimentación y el condensador suelen estar contruidos por aleaciones a base de  $\text{Cu}$ , la concentración de  $\text{NH}_3$  empleada para elevar el pH debe procurar mantenerse dentro de unos límites bajos (0.4-0.8 ppm) con objeto de impedir la corrosión amoniacal de las mismas, sobre todo ante la eventual presencia oxígeno. El amoniaco pasa también a la fase vapor manteniendo a éste a un pH similar al agua de alimentación. El pH debe mantenerse entre 8.8 y 9.2 (cuando hay presencia de  $\text{Cu}$ ) y mayor de 9.2 cuando no hay  $\text{Cu}$ .

La utilización de la hidracina como eliminador de oxígeno, favorece además el mantenimiento y formación de la capa continua y adherente de magnetita en todo el circuito agua-vapor. Frente a otros eliminadores de  $\text{O}_2$ , la hidracina tiene la ventaja de no producir sales ni productos corrosivos.

La velocidad de reacción entre la hidracina y el oxígeno depende de la temperatura del agua. A temperaturas inferiores a  $80\text{ }^\circ\text{C}$  la velocidad de reacción es mínima, sin embargo basta la presencia de la hidracina para inhibir la acción corrosiva del oxígeno. Al mismo tiempo, debido a su coeficiente de reparto, existe siempre una parte de hidracina que pasa a la fase vapor protegiendo esta zona del circuito. La hidracina contenida en el vapor se condensa antes que éste y aplicando la dosis adecuada, queda también protegida la zona de condensado contra eventuales corrosiones.

A temperaturas superiores a los  $270\text{ }^\circ\text{C}$ , la hidracina se descompone en amoniaco, contribuyendo a su vez a la alcalinización del circuito de vapor y condensado.

La dosificación continua de hidracina puede hacerse en cualquier lugar del sistema agua-vapor, aunque se recomienda se realice una inyección en zonas de baja temperatura (condensador

o a la descarga de las bombas de condensado) para dar tiempo a su reacción con el oxígeno antes de que se produzca su descomposición térmica. La finalidad es siempre la misma, mantener una concentración de hidracina del orden de 3 veces la concentración de oxígeno en el condensado, lo que supone una concentración de hidracina del orden de 20 a 30 ppb.

Para acelerar la eliminación del oxígeno y a bajas temperaturas (conservación en paradas largas) se suele emplear hidracina catalizada, comercialmente denominada *Levoxín*.

#### 6.4. DESGASIFICACIÓN DEL AGUA DE ALIMENTACIÓN

El objetivo de la desgasificación del agua de alimentación es la eliminación de O<sub>2</sub> y otros incondensables, principalmente CO<sub>2</sub>.

La desgasificación se basa en la Ley de Henry, según la cual para cada temperatura, la cantidad de gases disueltos en un líquido es proporcional, para cada uno de estos gases, a su presión parcial en la atmósfera existente encima del líquido. También se tiene en cuenta que la solubilidad de los gases en el agua es función decreciente de la temperatura.

Teóricamente es suficiente para eliminar un gas de la disolución anular la presión parcial del mismo en la atmósfera que rodea al líquido. Llevando el agua a condiciones de saturación, los gases disueltos, que tienen presión de saturación muy inferior a la del agua, pasan automáticamente a la atmósfera de saturación. Se deja un escape continuo a la atmósfera, mediante el cual se evacúan los gases incondensables que han pasado a la atmósfera de saturación. Si el desgasificador funciona a una presión superior a la atmosférica la eliminación se realiza de forma natural. Si el desgasificador funciona en vacío, es necesario un eyector para enviar los gases a la atmósfera.

Para mantener las condiciones de desgasificación basta introducir en el recinto en el que tiene lugar el proceso, una cierta cantidad de vapor que compense la pérdida de calor producida por la vaporización del vapor que es necesario evacuar para arrastrar los gases.

Para conseguir una buena desgasificación debe lograrse la temperatura óptima y estable del agua en el momento de su entrada al desgasificador, y un contacto íntimo y prolongado entre el agua y el vapor.

#### 6.5. PURIFICACIÓN DE CONDENSADO

El agua condensada procedente del condensador principal, generalmente es muy pura y puede transportar únicamente indicios de hierro, cobre, níquel y tal vez algo de sílice, bien en solución o sobre todo en suspensión. Sin embargo, en caso de rotura o picaduras de tubos del condensador, el agua condensada puede contener cantidades importantes de sales en estado iónico, función de la salinidad del agua de circulación.

También puede contener oxígeno disuelto si hay entrada de aire en el circuito en la zona de vacío, o incluso pequeñas cantidades de otros gases incondensables.

En las centrales térmicas de alta presión, con gran producción de vapor, ha sido necesario disminuir el porcentaje de purga continua, debido a la considerable pérdida de agua y energía, que suponía un correcto porcentaje de purga para mantener el nivel de sólidos en caldera por debajo del valor límite.

Una caldera que trabaje en régimen continuo, en el equilibrio debe cumplirse la relación aproximada:

$$Q_1 \times C_1 = q \times C_2$$

donde:

C<sub>1</sub> = Concentración salina del agua de aporte.

- $Q_1$  = Cantidad de agua de aporte.  
 $q$  = Caudal de purga.  
 $C_2$  = Concentración salina en la caldera.

La concentración de las sales del agua de aporte se multiplica en la caldera por la relación entre el caudal de aporte y el caudal de purga. Si el caudal de vapor es,  $T$ , y se considera que no arrastra sales, debe tenerse en cuenta que:  $Q_1 = (T + q)$ , y el factor de concentración se expresa entonces por:

$$C_2/C_1 = (T + q)/q$$

Como la relación  $C_2/C_1$ , no puede ser mucho mayor que uno, el método de purificación del agua de caldera con la sola utilización de la purga, requiere que el valor de “ $q$ ” sea del orden del valor de  $T$ , lo cual es inadmisibles. En la práctica, el porcentaje admisible de purga viene limitado por consideraciones económicas de explotación y de inversión.

En las calderas de paso único, que no llevan calderín, y por tanto no tienen posibilidad de extracción de las impurezas, éstas se depositarían en las superficies de vaporización o serían arrastradas por el vapor. Por esta razón es absolutamente necesario purificar el condensado.

El tratamiento de purificación del condensado debe resolver los siguientes problemas:

- Eliminación de los productos de corrosión del circuito turbina-condensador.
- Eliminación de la mineralización debida a entradas de agua bruta por las fugas en los condensadores.

Las soluciones propuestas son varias:

- Filtración del agua de condensado a través de productos finamente divididos (fibras o granos). Se utilizan en capas de varios milímetros de espesor, a través de filtros de precapa. Se utilizan prácticamente fibras de celulosa, resinas sintéticas no polares en polvo y, diatomeas.
- Desmineralización del condensado en un lecho mixto catión-anión. Con este dispositivo el objeto es fijar los cationes hierro, cobre, níquel y sílice y eliminar las sales aportadas al condensado por entrada de agua bruta al condensador. Cuando el ciclo se acondiciona con productos volátiles (amoníaco, hidracina, morfolina, etc.) el ión móvil es el ión  $NH_4$ , de tal forma que, ante presencia de impurezas, su liberación en el intercambio provoca un aumento del pH. Para controlarlo se suele disponer de un lecho catiónico fuerte, que en caso necesario se pondrá en servicio para su retención.
- Filtración y desmineralización unidas. En un mismo aparato se utilizan sobre los filtros de precapa resinas mezcladas de polvo muy fino (10 a 50 micras). Esta solución cumple las exigencias de eliminación de materia en suspensión y sales iónicas por fugas de agua bruta. La inversión inicial es pequeña, pero el gasto de explotación mucho más fuerte por el tipo de resinas en polvo.
- Filtración a través de filtros magnéticos. Se puede trabajar a gran caudal y son de fácil limpieza. Eliminan algunos óxidos metálicos contenidos en las aguas condensadas, pero no todos, sino sólo los de propiedades magnéticas. Permiten trabajar a más temperatura.

Actualmente, teniendo en cuenta las necesidades reales y los resultados de los métodos



indicados más arriba, parece que los sistemas mixtos (filtros de precapa-lechos mezclados, o intercambiadores de cationes-lechos mezclados) aunque costosos, consiguen un tratamiento eficaz en todos los casos, en cuanto a filtración y eliminación de iones por fuga de agua bruta en el condensador.

## **7. TRATAMIENTO QUÍMICO DE LOS CIRCUITOS DE REFRIGERACIÓN**

### **7.1. CIRCUITOS ABIERTOS**

En este tipo de circuito, el agua de refrigeración procede generalmente del mar o de ríos caudalosos. En ellos, todo acondicionamiento con productos químicos resulta antieconómico, dado su gran volumen y el pequeño tiempo de permanencia para el producto. Puede efectuarse una ligera corrección del pH, o la adición de un estabilizador, para evitar las incrustaciones, o de cloro o hipoclorito por choques, para impedir el desarrollo de algas y bacterias.

Es frecuente, no obstante, la necesidad de efectuar limpiezas controladas de estos circuitos en paradas.

Los problemas que pueden presentarse en los circuitos de refrigeración abiertos, son distintos según se refrigere con agua de mar o agua dulce.

#### **7.1.1. AGUA DE MAR**

Los principales problemas que se encuentran cuando se refrigera con agua de mar son:

- a) Corrosión.
- b) Ensuciamiento con obstrucción parcial o total.

#### **7.1.2. CORROSIÓN EN CIRCUITOS ABIERTOS DE AGUA DE MAR**

La corrosión puede conducir a graves deterioros del equipo y a contaminaciones en el circuito agua-vapor. Los diferentes tipos de corrosión que aparecen en los condensadores refrigerados por agua de mar, se deben fundamentalmente a la fuerte salinidad del agua y, en especial, al alto contenido de cloruros. Un ataque importante es debido a la velocidad excesiva del agua de refrigeración (ataque por cavitación). Esta corrosión aumenta con la presencia de oxígeno disuelto. Si el agua está exenta de aire, se podría aumentar esta velocidad hasta  $7\text{ m/s}$ , con cavitación casi nula (la velocidad normal es de  $1.5$  a  $2\text{ m/s}$ ). En esta forma de ataque influye la elevada concentración de cloruros y la disminución del pH, dándose un efecto combinado de cavitación-corrosión.

#### **7.1.3. ENSUCIAMIENTO DE LOS CIRCUITOS DE REFRIGERACIÓN CON AGUA DE MAR**

Una de las causas más importantes de las roturas y picaduras de tubos se deben a la presencia de cuerpos extraños arrastrados por el agua de circulación, que pueden dar lugar a choques o turbulencias que llegan a perforar los tubos.

El ensuciamiento con obstrucción total o parcial de los tubos, se debe bien a sustancias inorgánicas u orgánicas muertas y/o a la presencia en el agua de la fauna y/o flora características de la zona (moluscos como el mejillón, algas, etc.)

Un problema provocado por el ensuciamiento es la disminución de caudal por reducción de sección y, lógicamente, la pérdida de vacío en el condensador, y la consiguiente pérdida de rendimiento de la central.

También es frecuente la corrosión causada por bacterias anaerobias en las cajas de agua,

que proliferan bajo un depósito de lodo, con formación de sulfuros.

#### **7.1.4. PREVENCIÓN DEL ENSUCIAMIENTO Y CORROSIÓN EN LOS CIRCUITOS ABIERTOS DE AGUA DE MAR**

De un modo general, los sistemas utilizados se pueden encuadrar en tres grupos:

a) Métodos químicos.

- Pinturas y recubrimientos.
- Aditivos: cloración, sulfato de cobre.

b) Métodos físicos.

- Mecánicos: Rejas, filtros giratorios. Sistema de limpieza continua "Taprogge". Sistema de venteo o bomba de vacío.
- Térmicos: termo-choque.
- Eléctricos: Impulsos eléctricos.

c) Métodos biológicos.

Aunque estos sistemas están más extendidos en la refrigeración marina, también se emplean, algunos de ellos, en las centrales refrigeradas por agua dulce.

#### **7.1.5. AGUA DULCE**

En las centrales refrigeradas con agua dulce los problemas son mucho menores, tanto los de corrosión, propiamente dichos, como los producidos por la presencia de materias en suspensión de naturaleza orgánica o inorgánica.

Sin embargo, el ensuciamiento de condensadores es también frecuente en las centrales de este tipo, siendo mayor en verano y dependiendo de la naturaleza de las aguas.

#### **7.1.6. CIRCUITOS SEMIABIERTOS CON RECIRCULACIÓN**

En los circuitos con recirculación, generalmente de agua dulce, parte del agua de circulación se pierde por vaporización, como consecuencia, el agua se va concentrando en sales disueltas y sólidos en suspensión, hasta el punto que algunas de estas sales, especialmente las cálcicas y magnésicas pueden alcanzar su límite de solubilidad, depositándose, por tanto, a lo largo del circuito y provocando incrustaciones.

Además de este problema de incrustaciones, pueden presentarse también problemas de corrosión y crecimientos orgánicos.

El carácter más o menos incrustante de un agua natural está controlado por el comportamiento del carbonato cálcico, por ser entre las sales la de menor solubilidad y disminuir ésta rápidamente con la temperatura. No obstante, la ausencia total de estas sales (aguas blandas) incrementan los problemas de corrosión.

Las incrustaciones fuertes tienen efectos muy perjudiciales, como son disminuciones de la transmisión de calor y de las secciones reales de paso de los tubos, provocando corrosiones y roturas de los mismos.

#### **7.1.7. PREVENCIÓN DE LA INCRUSTACIÓN Y CORROSIÓN EN CIRCUITOS CON RECIRCULACIÓN**

El carácter incrustante o corrosivo de un agua depende de su valor de pH real. Entonces, y según este valor, debe adaptarse el tratamiento más adecuado para cada circuito en particular.

Si el valor de pH es alto, el tratamiento lógico será el rebajarlo hasta conseguir un agua equilibrada o ligeramente corrosiva, añadiendo entonces un inhibidor de la corrosión. Si por el contrario, el valor de pH es bajo, se debe añadir sosa o cualquier otro reactivo alcalino, y se puede añadir también un agente anti-incrustante.

Además del pH, existe un equilibrio del agua para cada temperatura, pero tratándose de circuitos de refrigeración, el agua tendrá que ser estable dentro de toda una gama de temperaturas, lo que no es posible normalmente.

No sólo debe considerarse la temperatura de entrada y salida del condensador, sino también, la de la película de agua al nivel de la pared en contacto con el flujo más caliente que ha de refrigerarse.

Para solventar este inconveniente, actualmente se recurre a tratar los circuitos de refrigeración con productos adecuados inhibidores de la incrustación o de la corrosión.

Entre los inhibidores de la incrustación, los más empleados son los polifosfatos y fosfonatos (derivados orgánicos del fósforo). Suelen complementarse con productos dispersantes que mantienen en suspensión las partículas con tendencia a depositarse.

Para evitar la corrosión también se emplean inhibidores. Es muy frecuente el empleo de inhibidores compuestos, produciéndose entonces una sinergia, siendo su acción muy superior a la suma de sus acciones individuales y, por ello se abarata el tratamiento. Para circuitos semiabiertos es frecuente el empleo de los siguientes: cromatos-fosfatos, fosfatos-cinc, cromatos-cinc, organatos-cinc, etc. La dosis a emplear depende de las características del circuito.

A fin de mantener limpios estos circuitos, es frecuente el empleo de productos como: biocidas, dispersantes, etc.

Los biocidas actúan contra los desarrollos de algas, hongos, bacterias, etc. Normalmente son productos de cloro o sus derivados, amonios cuaternarios y derivados órgano-sulfurados. Es conveniente suministrar estos productos por choque, para evitar el hábito, e incluso, a veces conviene cambiar de producto para no acostumar a las especies a vivir con ellos. Hay que tener presente la incidencia en el medio ambiente de estos productos ya que son muy estables y no se eliminan fácilmente. Ante la duda es preferible utilizar tratamientos sistemáticos a base de cloro, como en los circuitos abiertos.

### **7.1.8. PURGAS DE DESCONCENTRACIÓN DE CIRCUITOS CON RECIRCULACIÓN**

En estos circuitos, parte del agua se pierde por evaporación en la torre de enfriamiento. El calor absorbido por el agua en el condensador se evacua en la torre por evaporación y, en menor proporción, por el calentamiento del aire que atraviesa la torre, siendo este aire necesario para asegurar la evaporación y para el arrastre del vapor.

El agua evaporada es prácticamente pura y, por tanto, el agua del circuito se concentra en sales, por lo que es necesario purgar para limitar esta concentración. El caudal de purga depende de factores diversos, pero sobre todo de:

- Caudal de agua de que se dispone.
- De la dureza carbonatada del agua de aporte.
- Del modo de acondicionamiento adoptado.

### **7.2. CIRCUITOS CERRADOS**

Además de refrigerar el condensador, es necesario emplear el agua para refrigerar la mayoría de los equipos (bombas, compresores, refrigerantes de hidrógeno, motores, precalentadores, ventiladores, refrigerantes de aceites, etc.) cuyo buen funcionamiento y control

es imprescindible para una marcha correcta del equipo y evitar múltiples averías.

La refrigeración con agua de estos equipos se suele hacer con un circuito independiente. Este puede ser abierto, semiabierto o cerrado. La tendencia actual es procurar, siempre que sea posible, refrigerar mediante circuito cerrado.

En estos circuitos, el consumo de agua es muy pequeño y, por eso, es mucho más rentable el empleo de agua desmineralizada para reponer. El agua suele tener propiedades corrosivas y el tratamiento se orienta precisamente a evitar los efectos de estas características corrosivas del agua y a pasivar las superficies metálicas de los componentes del circuito. El tratamiento se reduce a dosificar un inhibidor de corrosión y un bactericida, si fuera necesario, de forma periódica.

Como tratamientos posibles, se pueden utilizar distintos productos, tales como cromatos, nitratos o fosfatos y sosa para elevar el pH, etc. Debe tenerse especial cuidado en la elección del producto a utilizar, para que el vertido debe ser permitido. Por esta razón, actualmente están abandonados los cromatos. Si hay actividad bacteriana tampoco son recomendables los nitritos, al ser oxidados a nitratos pierden su eficacia. Actualmente suelen emplearse como inhibidores de corrosión productos formulados a base de molibdatos, con inclusión de inhibidores específicos para cobre y sus aleaciones, además de agentes de poder dispersante.

### **7.3. CONTROLES DE LOS CIRCUITOS DE REFRIGERACIÓN**

Los sistemas acondicionados requieren unos controles mínimos periódicos, consistentes generalmente en comprobar una vez por semana el pH (ligeramente variable según el producto empleado), la conductividad específica en  $\mu\text{mhos/cm}$ , y la concentración del inhibidor (según el nivel requerido). Como análisis complementarios pueden determinarse los sólidos en suspensión e incluso hierro y cobre.

Una vez al mes conviene hacer un conteo de bacterias totales, procurando mantener el circuito en menos de 100.000 bacterias/ml de agua.

Para el control de la corrosión lo deseable es instalar plaquetas de acero y de aleación admiralty, que se retiran aproximadamente cada mes, para analizar y comprobar su evolución. El circuito es aceptable si el ataque es inferior a 0.5 *mpy* (milésimas por año), sea el material acero o admiralty.

También pueden hacerse controles de ensuciamiento mediante lecturas periódicas de temperatura del lado agua y del lado proceso.

## **8. CONTROL QUÍMICO DE LA CENTRAL**

Como ya hemos visto, preservar los materiales constituyentes de la Central, requiere mantener unas determinadas condiciones químicas en los circuitos, que minimicen, en la medida de lo posible, los procesos de corrosión. Por tanto, es necesario establecer un programa de control químico y un conjunto de especificaciones que garanticen la integridad de los materiales a largo plazo.

Los criterios a seguir en el establecimiento, tanto de un programa de control químico como de las especificaciones, son los siguientes:

- Los valores límite definidos para cada nivel de acción han de ser coherentes con el comportamiento frente a la corrosión de los materiales constituyentes de la planta y deben permitir detectar con prontitud los puntos de entrada de contaminantes, proporcionando recomendaciones para la toma de acciones correctivas.

- Dichos valores deben ser detectables mediante los métodos analíticos y equipos habituales.
- Las especificaciones no dependerán del tipo de agua empleada para refrigerar el condensador.
- Deben establecerse en función del estado o modo de operación de la planta (arranque, operación a potencia, parada, conservación ... ), teniendo en cuenta las diferentes condiciones de presión y temperatura en cada caso.

Es decir, las especificaciones químicas deben garantizar el control químico permitiendo, al mismo tiempo, flexibilidad operación.

No es razonable pensar que al sobrepasar un determinado valor para un parámetro químico, se lleve la planta a parada. En la mayoría de los casos esta parada estaría totalmente injustificada.

Para evitar esta situación, se han definido tres niveles de actuación diferentes, correspondientes a una desviación progresiva mayor del valor normal de operación. Estos niveles de actuación son coherentes con la fiabilidad del sistema a largo plazo.

El objetivo del *Nivel 1* es identificar y corregir rápidamente las causas que han provocado que se sobrepase un valor normal de operación, sin reducir el nivel de potencia de la planta. Las actuaciones deben devolver los parámetros a sus valores normales de operación durante la semana siguiente al descubrimiento de la desviación. Si no, proseguir al Nivel de Acción 2.

El objetivo del *Nivel 2* es minimizar la corrosión mediante la operación a potencia reducida, al mismo tiempo que se toman las acciones correctivas pertinentes. La reducción de potencia reduce el sobrecalentamiento en los tubos y el flujo de calor en las zonas de mayor concentración de productos químicos agresivos.

El objetivo del *Nivel 3* se basa en que si se excedieran los valores del nivel de acción 3 se produciría una rápida corrosión si se continuara la operación. En este caso se debe parar la planta con el fin de eliminar la entrada de impurezas, así como la concentración de impurezas ya presentes.

## 8.1. PARÁMETROS DE CONTROL Y DIAGNÓSTICO

Los parámetros que requieren seguimiento dentro del programa de control químico, se pueden diferenciar entre parámetros de control y parámetros de diagnóstico, siendo los puntos de muestreo y control habituales, el condensado, agua de alimentación, caldera y vapor principal. Los parámetros sometidos a seguimiento son:

### pH

El rango de pH en condensado y agua de alimentación depende de los materiales del sistema así, en presencia de aleaciones base Cu, el valor más adecuado está comprendido entre 8.8 y 9.2, siendo superior a 9.2 si toda la metalurgia del sistema es base hierro.

### Conductividad catiónica

Se emplea como indicador de los aniones totales disueltos. Su valor debe corresponderse con la concentración total de aniones obtenida por otros métodos analíticos, debiendo hacer comparaciones periódicas entre la conductividad catiónica y los aniones presentes.

**Oxígeno disuelto**

La formación y transporte de productos de corrosión se minimiza con el control del oxígeno y el pH. La eliminación de bajos niveles de oxígeno se consigue con la adición de un exceso de hidracina.

**Cloruros**

Los cloruros son especialmente agresivos con los materiales féreos, provocan picaduras y contribuyen al agrietamiento por corrosión bajo tensión.

**Sulfatos**

Los sulfatos promueven el ataque intergranular y favorecen la presencia de picaduras y el crecimiento de capas de magnetita no protectora.

**Carbono orgánico total (TOC)**

Los iones orgánicos pueden tener un origen diverso. Pueden estar presentes como moléculas de gran tamaño que a las temperaturas y presiones de operación se rompen para formar ácidos orgánicos de cadena corta, tales como fórmico y acético.

**Sílice**

La sílice presenta problemas por su volatilidad y posterior deposición en las superficies de turbina.

**Hierro-Cobre**

Los productos de corrosión pueden depositarse en la superficie de los tubos reduciendo la transferencia de calor y contribuyendo a su deterioro, por ello, es necesario minimizar el transporte de productos de corrosión en el agua de alimentación y favorecer la remoción de los potenciales depósitos formados.

**Hidracina**

La hidracina reacciona con el oxígeno formando, entre otros, amoníaco que contribuye al control del pH. En las condiciones del sistema de agua de alimentación, se asume que las reacciones oxígeno/hidracina se producen en la superficie de la capa de óxido formada. La velocidad de reacción aumenta con el pH, el exceso de hidracina y la temperatura, y depende de la naturaleza superficial del óxido.

En las *Tablas III, IV y V*, se suministra un ejemplo de **Programa de Control Químico**, con *parámetros de control y diagnóstico*, frecuencias de muestreo, valores normales de operación (con la planta estabilizada) y valores límite, debiendo tener en cuenta que dependerá de la presión y temperatura de operación de cada unidad, del nivel de carga en que se encuentre, de los materiales constituyentes del circuito y del tratamiento químico específico aplicado.

**8.2. EVALUACIÓN DE LOS DATOS**

Los datos analíticos deben evaluarse para identificar con rapidez condiciones adversas de operación. Estas condiciones deben comunicarse al personal de operación de la central junto con las recomendaciones para su corrección. El reconocimiento de las tendencias adversas en su desarrollo inicial, proporciona la oportunidad de tomar acciones correctivas bien planificadas en

el plazo de tiempo más breve posible y, de esta manera, evitar una reducción de potencia o la parada de la unidad.

Esta evaluación de los datos debe realizarse de forma rutinaria guardando registro de los datos químicos, tanto si los valores son normales como si se alcanzan o superan los límites correspondientes a los niveles de acción, creando resúmenes y tablas esquemáticas que faciliten el seguimiento de las tendencias y la rápida identificación de cualquier cambio en la química del sistema.

### **8.3. INTERPRETACIÓN Y VALORACIÓN DE LOS DATOS**

La comparación directa de los datos analíticos con los valores de las especificaciones o los valores de niveles de acción, nos da sólo una idea parcial de la totalidad de los hechos. Es esencial que se comprendan las interrelaciones entre los diferentes análisis realizados y que éstos sean coherentes.

A modo de ejemplo, los apartados siguientes describen brevemente las interrelaciones y el significado que tiene la exigencia de coherencia entre las interrelaciones de los diferentes análisis.

#### ***Relación entre el pH, la conductividad y la concentración***

En ausencia de cualquier tipo de impureza existe una relación definida entre la concentración de amoníaco utilizada, el pH de la disolución y la conductividad, existiendo una zona dentro de la cual una de las medidas es incorrecta. En ese caso, o bien una o ambas medidas se deben repetir o si son datos tomados de la instrumentación en línea, los analizadores deben recalibrarse.

#### ***Balance Cation/Anión***

En los casos en los que haya desviación entre los valores de operación, es esencial hacer un balance de los aniones y los cationes de la muestra. Un balance estequiométrico de las impurezas minimiza la probabilidad de que se formen localmente medios altamente ácidos o básicos.

### **8.4. MUESTREO**

Es imprescindible garantizar la fiabilidad de la toma de muestras, con el objetivo de obtener de todo el circuito una muestra representativa de la totalidad, que no pierda ninguna de las características que se desean conocer para, a partir del análisis de la misma, poder extrapolar a las condiciones reales de la instalación.

Los criterios generales para garantizar un buen muestreo son los siguientes:

- a)** Tanto el material como los aparatos utilizados deben ser de una naturaleza tal que no falseen la muestra y deben estar totalmente limpios.
- b)** Para que la muestra tomada sea representativa del circuito es necesario una purga previa, ya que la muestra siempre debe tomarse en las mismas condiciones en las que se encuentra en el circuito, aunque para determinados análisis específicos, la muestra puede necesitar un conservante desde el mismo momento en que se toma.
- c)** Todas las muestras deben estar perfectamente identificadas y deben ser analizadas lo antes posible.
- d)** Cuando se toma la muestra de un circuito su caudal debe ser constante y no excesivo a fin de no provocar arrastres de óxidos adheridos a las paredes de los conductos.

### **8.5. SELECCIÓN DE LOS PUNTOS DE TOMA DE MUESTRAS**

Para poder realizar extrapolaciones de los resultados de laboratorio a las condiciones reales de la planta no sólo es necesario realizar el muestreo (manual o automático), sino además el punto exacto donde se realiza éste debe reunir una serie de características generales.

La selección de los puntos exactos de muestreo se realiza teniendo en cuenta las siguientes recomendaciones generales:

- a)** Evitar en lo posible el muestreo de líquidos estáticos, ya que estas muestras no son representativas. Incluso en el caso de muestreos de depósitos de gran volumen es recomendable la toma de muestras mediante recirculación del fluido en el propio tanque.
- b)** Muestrear a la descarga de bombas suele ser el punto más idóneo, ya que se consigue una buena homogeneización al asegurarse turbulencia y presión.
- c)** La distancia entre el punto de extracción del circuito y la válvula de muestreo debe ser lo más corta posible para evitar la deposición de materia en suspensión.
- d)** En el caso de que la muestra en origen esté a presión y temperatura altas es necesario, antes de proceder a su toma, reducir éstas a condiciones normales, para lo cual será necesaria la instalación previa de intercambiadores de calor y manorreductores u orificios calibrados, para reducir la presión. Estos acondicionadores de muestra deben estar situados más cerca de la válvula de muestreo que del punto de extracción para evitar que las nuevas condiciones provoquen variaciones en la composición de la muestra.
- e)** Para realizar el control de la dosificación de cualquier aditivo al circuito, conviene que la distancia entre el punto de inyección y el punto de muestreo no sea excesivamente corta para asegurar la total homogeneización de ambos fluidos.



**Tabla I:** Impurezas inorgánicas más comunes, sus vías de entrada al circuito y su efecto

<b>Impurezas inorgánicas</b>	<b>Vía de Entrada</b>	<b>Efecto</b>
Sulfato y carbonato de calcio y magnesio	Fugas del agua de refrigeración del condensador o baja calidad agua de aporte.	Forman incrustaciones en intercambiadores y tubos de caldera.
Cloruro de sodio y magnesio	Fugas del agua de refrigeración del condensador, en particular agua marina.	Corrosión severa, corrosión bajo tensión, picaduras.
Fosfatos	Compuestos de protección frente a la corrosión temporal. Como ablandador de $\text{Ca}^{++}$ y $\text{Mg}^{++}$	Sin efectos si la exposición es corta, dependiendo de la relación molar. Adelgazamiento de tubos.
Oxígeno	Desgasificación inadecuada del agua de aporte. Entrada de aire a través de los diafragmas de aislamiento de tanques de almacenamiento. Entrada a través de las zonas a vacío del circuito.	Aumenta el riesgo de corrosión.
Ácidos y bases libres	Compuestos químicos de regeneración de resinas.	Corrosión severa, ataque intergranular y corrosión bajo tensión.
Iones $\text{Na}^+$ ó $\text{SO}_4^-$	Fugas de las resinas del sistema de purificación del condensado o del sistema de desmineralización del agua de aporte	Aumento de la corrosión, corrosión bajo tensión.
Sílice	Agua de aporte. La sílice coloidal o en disolución puede bypassar las resinas. Discos de molienda y abrasivos utilizados en operaciones de mantenimiento. Aislamiento térmico basado en asbestos (aluminosilicatos de Ca y Mg) en zonas de vacío.	La alta volatilidad en calderas de alta presión conlleva una deposición sobre los álabes de las turbinas. Vibraciones en turbinas y pérdida de rendimiento.
Fluoruros	Procedente de los "flux" de las soldaduras, normalmente en forma de $\text{CaF}_2$ .	Promueve la corrosión bajo tensión por haluros.
Productos de erosión y corrosión	Deterioro de los materiales de los circuitos, en forma de óxidos metálicos de Fe, Cr, Ni, Zn, Sn y Al.	Corrosión por transporte y deposición en otros puntos del circuito.
Inhibidores temporales de la corrosión	Fugas de componentes principales. Dosificación errónea.	Provocan perturbaciones químicas importantes. El efecto depende de los compuestos específicos y las variaciones de pH que conllevan.

**Tabla II: Impurezas orgánicas más comunes, sus vías de entrada al circuito y su efecto**

<i>Impurezas orgánicas</i>	<i>Vía de entrada</i>	<i>Efecto</i>
Ácidos orgánicos de cadena larga	Agua de aporte. Estos ácidos no se eliminan por las resinas de tratamiento del agua y se descomponen en el circuito en ácidos de cadena corta muy volátiles.	Posible aumento de la corrosión de la turbina. Enmascaran la medida de conductividad catiónica. Formación de CO <sub>2</sub> , ácidos fórmico, acético, etc.
Finos de las resinas de intercambio iónico.	Liberación de los lechos de purificación de condensado. Ácidos producto de la descomposición térmica de resinas canónicas.	Aumento de velocidades de corrosión. Corrosión por erosión.
Aceites.	Fugas de lubricación de la turbina. Contaminantes del agua cruda.	Ensuciamiento de las superficies de transferencia de calor.
Polímeros orgánicos	Fugas de sellos orgánicos y de materiales de empaquetadura por desgaste de internos de válvulas.	Descomposición en ácidos orgánicos. El efecto depende del material en particular. Ensuciamiento.

**Tabla III: Programa de control químico de una central térmica**

<i>Parámetros control</i>	<i>Frecuencia muestreo</i>	<i>Valor normal</i>	<i>Niveles de acción</i>		
			<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
<b>CONDENSADO</b>					
	Diaria	$\leq 0.3 \mu\text{mho/cm}$	> 0.3	> 0.5	> 1.0
	Diaria	10 ppb	>10	> 30	
<b>ALIMENTACIÓN</b>					
pH	Diaria	$8.8 < \text{pH} < 9.2$	$< 8.8 ; > 9.2$		
Oxígeno disuelto	Diaria	$\leq 5 \text{ ppb}$	< 5		
Hidracina	Diaria	$\geq 3(\text{O}_2) \text{ cond.}$ $\geq 10 \text{ ppb}$	$< 3(\text{O}_2) \text{ cond.}$ < 10		
Hierro	Semanal	$\leq 10 \text{ ppb}$	> 10		
Cobre	Semanal	$\leq 3 \text{ ppb}$	> 3		
<b>CALDERA</b>					
pH	Diaria	$8.5 < \text{pH} < 9.5$	$< 8.5 ; > 9.5$		
Cloruros	Diaria	$\leq 20 \text{ ppb}$	> 20	> 100	
Sulfatos	Semanal	$\leq 100 \text{ ppb}$	>100	> 500	
Sílice	Diaria	$\leq 300 \text{ ppb}$			
<b>VAPOR PRINCIPAL</b>					
Cloruros	Semanal	$\leq 5 \text{ ppb}$	> 5	> 10	> 20
Sulfatos	Semanal	$\leq 5 \text{ ppb}$	> 5	> 10	> 20
Sílice	Diaria	$\leq 10 \text{ ppb}$	> 10	> 40	> 80

**Tabla IV: Programa de control químico de una central térmica**

<i>Parámetros de diagnóstico</i>	<i>Frecuencia de muestreo</i>	<i>Valor normal</i>	<i>Niveles de acción</i>		
			<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
<b>CONDENSADO</b>					
Carbono orgánico total (TOC)	Semanal	< 200 ppb			
pH	Diaria	8.8 < pH < 9.2			
Conductividad específica	Diaria	1 - 5 µmhos/cm			
Amoniaco	Diaria	150-600 ppb			
<b>ALIMENTACIÓN</b>					
Conductividad específica	Diaria	1 - 5 µmhos/cm			
Amoniaco	Diaria	150-600 ppb			
<b>CALDERA</b>					
Sólidos en suspensión	Semanal	< 1000 ppb			
Amoniaco	Diaria	> 60 ppb			
<b>VAPOR PRINCIPAL</b>					
pH	Diaria	8.8 < pH < 9.2			
Conductividad específica	Diaria	1 - 5 µmhos/cm			
Amoniaco	Diaria	150-600 ppb			

**Tabla V: Programa de control químico de una central térmica**

<b>Parámetro fuera de rango</b>	<b>Posibles causas</b>	<b>Acción correctora</b>
pH	Dosificación errónea de amoníaco o hidracina	Analizar $\text{NH}_3$ y $\text{N}_2\text{H}_4$ y ajustar dosificación si es necesario.
	Rotura de tubos condensador	Confirmar rotura de tubos con la conductividad catiónica y análisis de iones en el condensado. Reponer.
	Mala calidad del agua de aporte	Si el pH es superior al que corresponde a la concentración de $\text{NH}_3$ , analizar Na en el circuito y agua de aporte. Si es inferior analizar aniones y TOC
	Entrada de regenerantes	Confirmar con análisis de Na y/o $\text{SO}_4$ . Chequear planta de tratamiento, circuitos, estado de válvulas, etc
	Contaminación por ácidos	Analizar TOC en el circuito de agua desmineralizada. Detectar fuente de entrada.
Oxígeno disuelto	Entrada de aire	Ajustar la dosificación de hidracina. Iniciar procedimiento de localización de entradas de aire y reparar. Chequear la pérdida de vacío del condensador.
	Alto contenido de oxígeno en el agua de aporte	Ajustar la dosificación de hidracina. Analizar el agua desmineralizada de aporte. Comprobar la correcta dosificación de la planta de agua desmineralizada.
Conductividad catiónica (condensado)	Fuga en los tubos del condensador	Confirmar la rotura de tubos por análisis. Reparar.
	Entrada de aire	Confirmar con el análisis de $\text{O}_2$ disuelto. Chequear la pérdida de vacío del condensador. Identificar y aislar las entradas de aire
	Baja calidad del agua de aporte o ingreso de reactivos químicos de la planta de agua desmineralizada	Analizar pH, conductividad específica, Na, TOC y aniones del condensado y agua desmineralizada de los tanques de almacenamiento. Drenar y alimentar o vaciar y volver a llenarlos si es necesario. Chequear planta de agua desmineralizada
	Contaminación por reactivos dosificación, lubricantes, etc.	Analizar pH, aniones, Si $\text{O}_2$ y TOC en circuito. Determinar contaminación y procedencia.
Hidracina	Alta concentración de $\text{O}_2$	Dosificar $\text{N}_2\text{H}_4$ hasta los valores correctos.
	Dosificación incorrecta	Chequear la bomba de dosificación. Analizar la concentración de $\text{N}_2\text{H}_4$ en el tanque y comprobar que es correcta. Chequear el reactivo de dosificación.

**Tabla V (continuación): Programa de control químico de una central térmica**

<b>Parámetro fuera de rango</b>	<b>Posibles causas</b>	<b>Acción correctora</b>
Fe y Cu total	pH fuera de rango.	Analizar pH, NH <sub>3</sub> , N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> y conductividad específica ajustando las dosificaciones.
	Alto contenido de oxígeno	Ajustar la dosificación de N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> . Iniciar procedimiento de localización de entradas de aire y reparar. Chequear la disminución de vacío del condensador. Analizar el agua desmineralizada de aporte. Comprobar la correcta desgasificación de la planta de agua desmineralizada.
Cloruros, sulfatos, sílice (Caldera y V. principal)	Tubos rotos en el condensador	Confirmar la rotura con el análisis de iones y conductividad catiónica, reparar. Drenar el pozo del condensador y alimentar con agua de calidad.
	Baja calidad del agua de aporte	Chequear los tanques de agua desmineralizada y la planta de tratamiento.
	Contaminación por las dosificaciones químicas	Analizar el agua de alimentación. Si es la causa, analizar los tanques de dosificación. Investigar cualquier fuente interna de dosificación
	Regeneración del sistema de purificación de condensado	Poner fuera de servicio el sistema y lavar hasta restablecer los parámetros en sus valores.