

USO DE POLARIZACION CATODICA PARA PREVENIR LA FORMACION DE INCRUSTACIONES EN ENFRIADORES OPERADOS

CON AGUA DE MAR

O. de Rincón, E. Carruyo y F. Mascareño
Facultad de Ingeniería
Universidad del Zulia
Maracaibo - Venezuela

RESUMEN

Se estudió la factibilidad del uso de polarización catódica para prevenir la formación de incrustaciones en intercambiadores de calor operados con agua de mar, por ser este el medio más promisor, dadas las condiciones bajo las cuales cumplen su función estos intercambiadores. A tal efecto se diseñaron dos sistemas de simulación: un intercambiador de doble tubo, con el tubo exterior de resina epoxica y el tubo interior de latón de aluminio; y otro de tubo y carcaza, con el haz de tubos de latón al aluminio y la carcaza de acero al carbono. En ambos casos se aplicó polarización catódica por corriente impresa, polarizando hasta varios potenciales de superficie. Las muestras de incrustaciones en ellos formadas se analizaron por difracción de rayos X y por turbidimetría, llegando a la conclusión de que es posible lograr mediante este método, inhibir completamente el proceso de formación de incrustaciones de sulfatos o en su defecto, que éstas estén formadas únicamente por depósitos de carbonato de calcio.

ABSTRACT

In order to study the cathodic polarization to prevent the scale deposition in heat exchangers. Which use sea water as the cooling fluid, two simulation systems were designed: one of them was a double tube heat exchanger, with the outer tube made of epoxy resin and the inner one in aluminum brass; and the other one was a shell and tubes heat exchanger with aluminum brass as the metal in the tubes and the shell was made of steel. In both cases cathodic polarization was applied using impressed current, the surface was polarized to several potentials. The scale on the surfaces were analyzed by X ray diffraction and turbidimetry. It was concluded that this method can completely inhibit the sulfate scale deposition or otherwise, that this scale can be formed just by calcium carbonate deposits.

INTRODUCCION

En los intercambiadores de calor operados con

agua de mar, como es el caso de los utilizados en la refinería "CARDON" de Maravén, S.A. se producen incrustaciones formadas por las sales disueltas en el agua. Estas incrustaciones están principalmente compuestas por sulfatos y carbonatos de calcio que forman una costra en el interior de los tubos, disminuyendo la eficiencia de los intercambiadores y en ocasiones obstruyendo completamente los tubos. De estas incrustaciones, las que más grave problema causan son las de sulfatos, pues forman un depósito difícil de remover por medios mecánicos y prácticamente insolubles en los agentes químicos utilizados para la limpieza de los tubos.

Las incrustaciones son depósitos sólidos adheridos a las superficies metálicas que cristalizan de la solución directamente sobre la superficie de transferencia de calor (1).

Los depósitos de sulfato de calcio son altamente cristalinos, muy densos, duros y se forman en sucesivas capas estratificadas. Las formas cristalinas más comunes del sulfato de calcio son: el yeso o sulfato de calcio dihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), el hemihidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$) y el anhídrido (CaSO_4).

Un análisis de las curvas de solubilidad de estas especies, muestra que el anhídrido es la forma termodinámicamente más estable por encima de los 40°C . Hasta temperaturas cerca de 100°C , la forma más probable que precipite es el dihidrato. Por sobre esta temperatura el hemihidrato se hace menos soluble que el yeso y por lo tanto es la forma más probable que precipite, este puede deshidratarse y formar depósitos en la forma anhídrido, que también puede formar depósitos directamente a temperaturas superiores a los 121°C o a bajas temperaturas si se trabaja en sistemas agitados.

Como resultado de investigaciones anteriores (2-9), se puede afirmar que el proceso de formación de incrustaciones tiene lugar en dos etapas: una etapa inicial de nucleación, que conlleva al recubrimiento de la superficie metálica de una fina capa de cristales primarios; y una segunda etapa de crecimiento de los cristales hasta cubrir completamente la superficie y formar capas sucesivas y estratificadas. La primera, guarda gran relación con el grado de supersaturación de la solución y la existencia de lugares favorables para la nucleación sobre la superficie. En cuanto a la segunda, se ha encontrado que la energía libre solo favorece el

crecimiento de los cristales cuando estos tienen un tamaño mayor o igual a un cierto tamaño crítico. Generalmente es admitido que la formación de incrustaciones involucra una nucleación heterogénea en las superficies que transfieren calor. En forma general el papel de la superficie en la nucleación heterogénea es disminuir la energía de activación formando los grupos de tamaño crítico.

Existen varios factores que afectan la formación de incrustaciones: tales como temperatura de la superficie, velocidad de flujo, efecto del ión común en exceso, potencial de superficie y aire disuelto.

A. Rincón y E. Quintero (6) tienen una buena revisión de los mismos. Ahora bien, el potencial de superficie que es la variable estudiada, es un factor muy importante en la formación de incrustaciones, ya que el número de núcleos y su localización dependen de la existencia de lugares energéticamente adecuados para la adsorción de los mismos. Igualmente se conoce que la energía libre standard de adsorción es una función del potencial eléctrico de la superficie calentada; por lo que la cantidad de incrustaciones y la densidad de núcleos por unidad de área disminuyen al polarizar catódicamente la superficie (2, 3, 5, 7, 10).

Balashova (10), trabajando sobre electrodos de platino platinizado, demostró que la adsorción de muchos cationes y aniones sobre la superficie es una función del potencial eléctrico en el rango de 0 a 1.2 vol. vs SHE. Marcus (3) mostró que polarizando estadísticamente electrodos de platino, tanto la cantidad de incrustaciones depositadas como el número de depósitos por unidad de área son reducidas, indicando que el proceso de nucleación puede ser retardado mediante un control del potencial de superficie.

Recht (7) trabajando con aleaciones de cobre-níquel 90-10 encontró que en las superficies oxidadas es mayor la velocidad de nucleación debido a la facilidad para que esto ocurra sobre dichas superficies y, que el tiempo de inducción se ve reducido considerablemente. Esto lleva a esperar que previniendo la oxidación de las superficies mediante un control del potencial de superficie se lograría cierto control sobre la formación de incrustaciones.

Nancollas y Klima (5), trabajando con superficies de LATON ADMIRALTY en una torre de enfriamiento a escala piloto, utilizando como fluido refrigerante una solución supersaturada de CaSO_4 en agua tridestilada y protegiendo la superficie catódicamente (manteniendo el potencial de superficie a niveles ligeramente menos negativo que el potencial de evolución de hidrógeno) observaron la ausencia de incrustaciones durante sus experimentos. Esto sugiere que los cambios en la superficie cobre-cinc durante la corrosión son esenciales en las primeras etapas del proceso de formación de incrustaciones.

Los trabajos preliminares se han realizado utilizando agua saturada con CaSO_4 y a condiciones que no reproducen las condiciones reales de opera-

ción a escala industrial, en este trabajo se operó con agua de mar y a condiciones que reproducen las condiciones críticas de operación en la refinería CARDON DE MARAVEN, S.A.

PARTE EXPERIMENTAL

Con el fin de estudiar el control de la formación de incrustaciones, se procedió al diseño y montaje de dos equipos de simulación que utilizan como fluido refrigerante agua de mar, tomada del canal de entrada a la refinería CARDON (ver Tabla No. 1). A estos equipos se les controla el potencial de superficie mediante el uso de polarización catódica.

TABLA 1

ANÁLISIS DEL AGUA DE MAR TOMADA DEL CANAL DE ENTRADA DEL AGUA DE ENFRÍAMIENTO A LA REFINERÍA CARDON

Concentración	ppm	meq/lt
Na^+	11803.0	513.2
Ca^{++}	489.3	24.4
Mg^{++}	1448.7	119.6
Cl^-	21000.0	592.2
$\text{CO}_3^{=}$	0.0	0.0
HCO_3^-	164.7	2.7
$\text{SO}_4^{=}$	2971.4	61.9
pH	7.7	

El equipo de simulación I lo constituyó un intercambiador de doble tubo con el tubo exterior de resina epoxica y el tubo interior de latón al aluminio ASTM B-111, tipo B (Fig. 1). El equipo de simu-

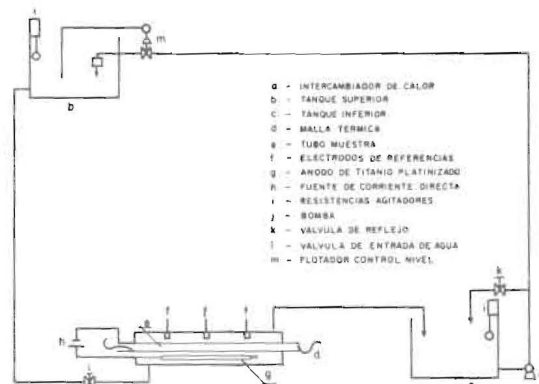


Figura N° 1 - ESQUEMA DEL EQUIPO DE SIMULACION I

lación II es un intercambiador de tubo y carcaza con la carcaza de acero al carbón y los tubos del

mismo latón al aluminio igual al utilizado por A. Rincón y E. Quintero (6), el cual reproduce las condiciones críticas de operación de los intercambiadores de calor de la Refinería.

Los equipos están constituidos de la siguiente manera :

- Sistema de almacenamiento constituido por dos tanques con capacidad para 250 lts cada uno.

- Sistema de transporte formado por tubería y accesorios de PVC (cloruro de polivinilo).

- Sistema de bombeo al igual que los dos sistemas anteriores común a ambos simuladores y constituido por una bomba de 3/4 Hp de potencia.

- Sistema de calentamiento formado por los dos intercambiadores y en los que en el primero se usó como calentador una malla térmica en el interior del tubo muestra y en el segundo un quemador de gas que calentaba la carcasa.

- Sistema de enfriamiento. En el equipo de simulación II, se utilizó un serpentín en el tanque inferior para minimizar las pérdidas por evaporación.

- Sistema de control del potencial de superficie : este sistema consistió en un sistema de protección por corriente impresa donde la fuente de poder la constituye una batería, el ánodo un electrodo de

titanio platinizado, los electrodos de trabajo fueron los tubos de latón al aluminio y los electrodos de referencia fueron de cinc de alta pureza en el equipo de simulación I y de Ag/AgCl en el equipo de simulación II (ver Figs. 2 y 3). El potencial fue ajustado mediante el uso de resistencias variables y medido con un electrómetro Keithley.

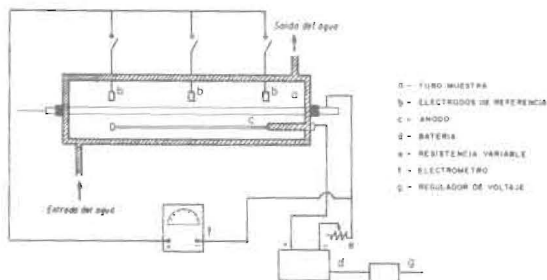


Figura. Nº 2 - SISTEMA DE PROTECCION CATODICA EN EL EQUIPO DE SIMULACION I

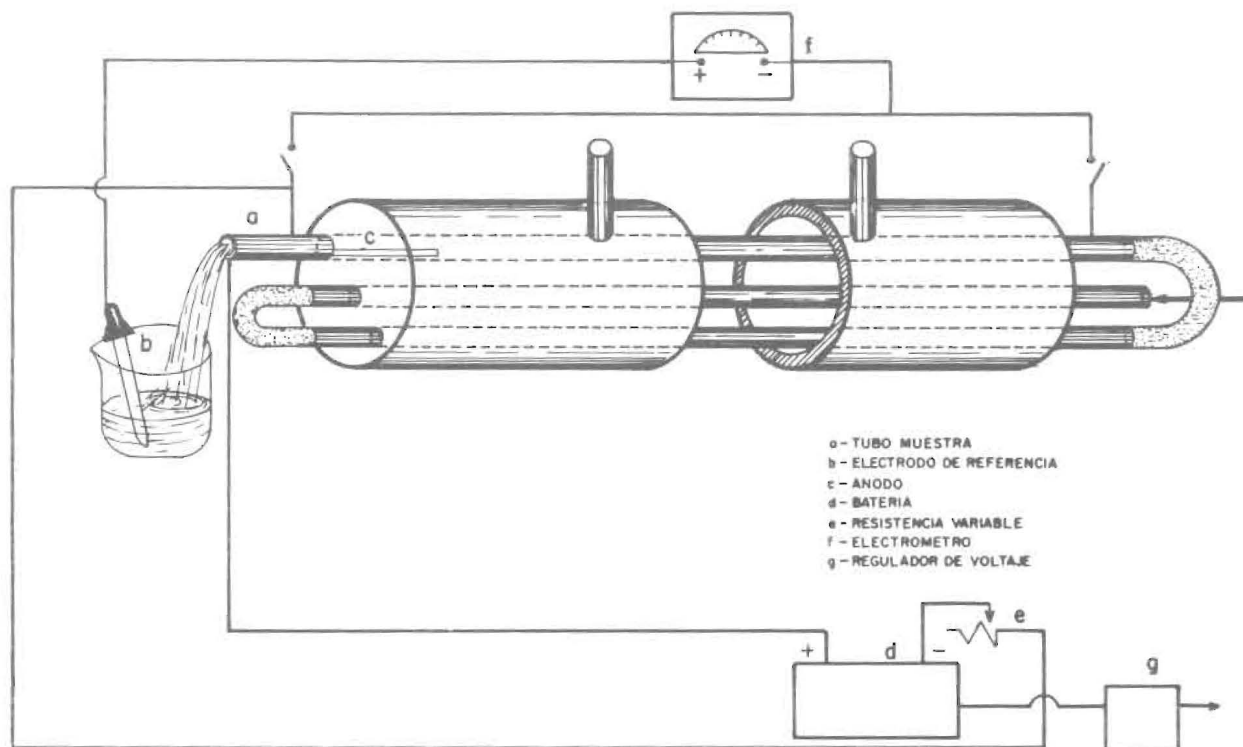


Figura Nº 3- SISTEMA DE PROTECCION CATODICA EN EL EQUIPO DE SIMULACION II

Los potenciales de polarización catódica en todos los ensayos están por debajo (más positivo) del potencial al cual se desprende hidrógeno en esa superficie a las condiciones de trabajo. Esto se hace debido a que si se trabaja al potencial de desprendimiento de hidrógeno, las burbujas formadas actuarían como aislante térmico produciendo puntos de alta temperatura y concentración, los cuales serían puntos preferenciales para la formación de incrustaciones.

La Tabla No.2 muestra las condiciones de los

diferentes ensayos realizados en los equipos de simulación I y II. Realizándose dos ensayos en el equipo de simulación I y cuatro en el II.

Una vez corridas las pruebas, los equipos se desmontaron y se procedió a seccionar longitudinalmente los tubos para observar su interior y tomar muestras de los depósitos existentes para su análisis por difracción de rayos X y por turbidimetría, solo se analizó el tubo del tercer paso pues era el único que estaba polarizado y en el cual las condiciones eran más propicias para la formación de incrustaciones.

TABLA No. 2. CONDICIONES DE TRABAJO EN LAS PRUEBAS REALIZADAS EN LOS EQUIPOS DE SIMULACION I* Y II**

VARIABLES	ENSAYO No. 1	ENSAYO No. 2	ENSAYO No. 3	ENSAYO No. 4	ENSAYO No. 5	ENSAYO No. 6
Temperatura de entrada del agua	63.5 ± 2	63.1 ± 1.74	31.64 ± 3.72	31.65 ± 0.91	31.96 ± 0.31	31.93 ± 0.48
Temperatura de salida del agua	63.5 ± 2	62.5 ± 2.57	68.24 ± 7.17	65.25 ± 9.1	73.52 ± 4.24	70.25 ± 5.01
Caudal (mlts/seg)	26.1 ± 1.4	26.6 ± 0.9	18.16 ± 1.99	17.71 ± 2.5	18.43 ± 1.30	18.05 ± 1.26
Potencial a la entrada (mV)	--	140.95 ± 29.03		689.18 ± 99.89	812.63 ± 66.63	626.48 ± 54.74
Potencia a la salida (mV)	--	140.95 ± 29.03		687.38 ± 91.4	812.58 ± 65.51	621.64 ± 54.74
Duración de la prueba (hrs)	108	108	60	60	60	60

* Los ensayos 1 y 2 se realizaron en el equipo de Simulación I con cinc puro como electrodo de referencia.

** Los ensayos 3 - 6 se realizaron en el equipo de Simulación II con Ag/ClAg como electrodo de referencia.

RESULTADOS Y DISCUSION DE RESULTADOS

Equipo de simulación I :

Ensayo No. 1 : en esta prueba se observó que el proceso de formación de incrustaciones comienza con la aparición de pequeños núcleos en el extremo aguas abajo que luego van creciendo, hasta formar una capa que avanza en sentido contrario al flujo, la cantidad de muestra obtenida fue muy poca, siendo posible su análisis únicamente por turbidimetría detectándose la presencia de SO_4^{2-} en una proporción del 2.375% p/p (ver tabla No. 3).

Ensayo No. 2 : en esta prueba se obtuvo suficiente muestra para analizar por difracción de rayos X, demostrando este análisis que la misma estaba constituida solamente por carbonatos; el análisis por turbidimetría no detectó tampoco la presencia de sulfatos (ver tabla No. 3).

La presencia de sulfatos en la primera prueba y la

ausencia en la segunda al polarizar la superficie del tubo dió fuerza a la hipótesis de poder inhibir la formación de incrustaciones de $CaSO_4$ al polarizar catódicamente la superficie. Posterior a esta prueba daños irreparables en el equipo hicieron imposible el seguir trabajando en él, teniendo que pasar a trabajar en el equipo de simulación II.

Equipo de simulación II :

Con el fin de identificar claramente cada muestra, se dividió el tubo del tercer paso del simulador II, en cuatro secciones, como lo muestra la Fig. 4. A su vez las secciones I_2 y S_2 fueron subdivididas en cinco zonas como lo muestra la misma figura.

MUESTRA	% T	A	% SO ₄
M-1	95	0.022	2.37
M-2	100	0.000	0.00
M-3-S ₂ -I ₂	32	0.495	50.86
M-4-S ₁ I ₁	64	0.194	20.00
M-4-S ₂ I ₂ -1,2,5	98	0.009	1.25
M-4-S ₂ I ₂ -3	95	0.022	2.37
M-5-S ₁ I ₁	75	0.125	12.75
M-5-S ₂ I ₂ -1,2,5	99	0.014	0.50
M-5-S ₂ I ₂ -3	98	0.009	1.25
M-6-S ₁ I ₁	36	0.444	45.25
M-6-S ₂ I ₂ -1,2,5	97	0.003	1.37
M-6-S ₂ I ₂ -3	82	0.084	8.25

TABLA 3. RESULTADOS DE LOS ANALISIS POR TURBIDIMETRIA.

Para la identificación de las muestras, estas fueron rotuladas con cuatro indicadores en el siguiente orden :

- Letra M las identifica como muestra.
- Segundo indicador señala el número del ensayo, siendo 1-2 para el equipo de simulación I y 3-6 para el equipo de simulación II.
- Tercer indicador la sección a la cual corresponde.
- Cuarto indicador la zona donde se captó.

En el caso de no aparecer el tercer y cuarto indicador, la muestra corresponde a un promedio del tubo, en el caso de no aparecer el cuarto indicador la muestra es un promedio de la sección.

Una vez identificadas las muestras se puede analizar mejor los resultados en el equipo de simulación II.

Ensayo No. 3. El análisis por difracción de rayos X de las muestras M-3-S₂ y M-3-I₂ señalan que estas muestras están constituidas por sulfato de calcio anhidro y dihidratado, el análisis por turbidimetría registró un porcentaje de 50.86% de sulfato de dichas muestras.

Los resultados de las tres siguientes pruebas se analizarán por zona para poder comparar los resultados obtenidos a los diferentes potenciales a que se mantuvo la superficie de los tubos muestra (ver Fig. 5).

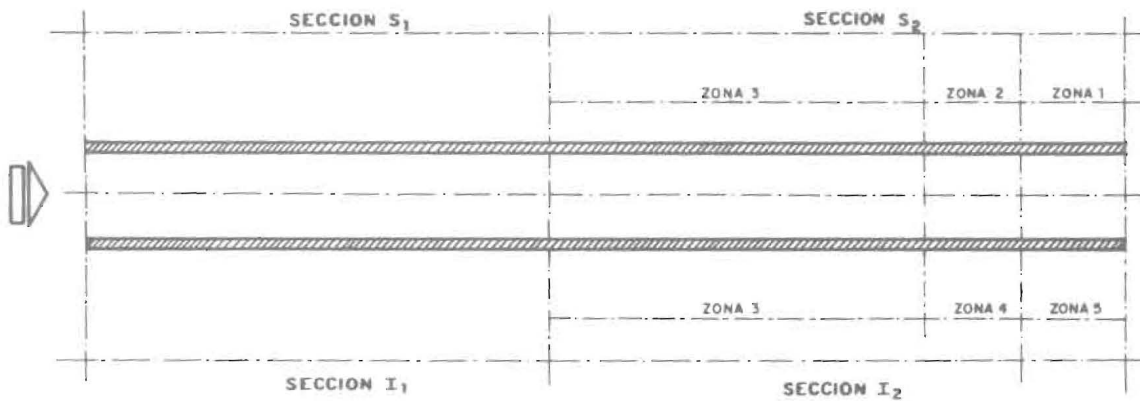


Figura Nº 4 - ESQUEMA REPRESENTATIVO DE LAS SECCIONES Y ZONAS DEL TUBO DEL TERCER PASO DEL EQUIPO DE SIMULACION II

presencia del ánodo.

Zona 5 :

Todas las muestras de esta zona, M-4-I₂-5, M-5-I₂-5 y M-6-I₂-5 están constituidas en su totalidad por CaCO₃ anhidro. Esto tiene su explicación en el hecho de ser la zona inmediatamente debajo del ánodo y en consecuencia donde existe una mayor influencia de la corriente de protección (potenciales más negativos) y por ende un mayor incremento de pH. Al igual que en las otras zonas la proporción de carbonato aumenta de acuerdo al incremento del potencial de superficie promedio.

La presencia de diferentes formas cristalinas tanto de carbonato como de sulfato de calcio, se debe tanto a la temperatura de sobresaturación como a la estabilidad de cada una de ellas. En el caso de sulfato de calcio, el dihidrato (yeso) es la forma más probable para precipitar hasta una temperatura de 100^o C, pero el anhidro es la forma termodinámicamente estable por encima de los 40^o C, además, el yeso en ocasiones se deshidrata, produciendo anhidro a una temperatura de 121^o C. Por eso en las pruebas 3 y 4 se observa una mayor cantidad de sulfato anhidro, debido a que el depósito ofrece una resistencia térmica al flujo de calor, sobrecalentando las capas más internas y haciendo posible que se alcance la temperatura de deshidratación. Esto concuerda con la presencia de sulfato de calcio dihidratado en la prueba 2, ya que ésta fue realizada a la menor temperatura.

Los resultados de los análisis turbidimétricos aparecen en la tabla No. 3, los cuales son compatibles con los obtenidos del análisis de rayos X.

CONCLUSIONES

El análisis de los resultados de las pruebas en los equipos de simulación I y II permiten realizar las siguientes conclusiones :

-Comparando los resultados obtenidos al polarizar la superficie con los ensayos en blanco, se puede deducir que es posible evitar la formación de incrustaciones de sulfato de calcio al polarizar catódicamente la superficie.

-Al comparar los resultados de las muestras de la zona I, se puede afirmar que a elevadas temperaturas la eficiencia del sistema de polarización catódica disminuye.

-La polarización disminuye en la medida que la zona se halla más alejada del ánodo.

-La cantidad de carbonato aumenta cuanto más se polarice catódicamente la superficie como consecuencia de los incrementos del pH.

-Existe una región en la parte inferior del tubo, inmediata de la zona donde está el ánodo don-

de se alcanza un potencial entre -600 y -800 mV vs. electrodo de Ag/ClAg que unido a un cierto efecto de flujo, inhibe completamente la formación de incrustaciones.

-Solo es posible inhibir completamente la formación de incrustaciones de sulfato en el área adyacente a la zona donde esté colocado el ánodo, y en la zona descrita anteriormente.

-Aún en las zonas más alejadas del ánodo se observa una disminución en la cantidad de SO₄²⁻ depositada al polarizar catódicamente la superficie.

-Los incrementos en la temperatura, cuando se opera a una corriente constante hacen que la polarización alcanzada disminuya.

BIBLIOGRAFIA

- 1) FABUSS B.M.; KOROSI A. y OTROS : "Basic Studies of Scale Control", Boston Office Saline. S.D.
- 2) LU, CHIN H.; FAFUSS B.M. y OTROS : "Basic Studies of Scale Control". U.S.A. United State Department of the Interior. 1969. March.
- 3) MARCUS B.D.; SILVERMAN H.P. and TSUKAMOTO : "Effect of surface potencial on Scale Formation". TRW Systems Sranp, Redondo Beach, Calif. Office of Saline Water, Research and Development Progress Report No. 393. Jou. 1969.70p.OSW contract 14-01-0001-1447.
- 4) MATTEWS R.P. and CALBERG B.L.:"Scale Treatment!" Corrosion Control Proccedings. Oklahoma. The University of Oklahoma. 1978. September.pp. 11-13.
- 5) NANCOLLAS G.H. and KLIMA W.F. : "Scale Formation at Heat metal Surfaces a Model Cooling Tower System". Chem. Department, State University of New York at Bufalo. Bufalo,N.Y. 14214. CORROSION/81 Paper Number 140. April. 1981.
- 6) QUINTERO E.E.; RINCION A. : "Estudio del Mecanismo de Formación de Incrustaciones en enfriadores por el uso de agua de mar". Trabajo Especial de Grado. L.U.Z. Junio 1979. Publicado en los Procceding del IV Congreso Internacional de Corrosión Marina e Incrustaciones realizado en Barcelona-España.
- 7) RECHT H.L. : "A Tracer Study of Prescoling Deposition of Scale Forming Compounds on Controlled Surfaces". United State Department of the Interior, Office of Saline Water. Research and Development Progress Report No. 632 PB 202-502. May. 1971.
- 8) WIECHERS, STURROCK and MARAIS : " Calcium Carbonate Crystalization Kinetics". Water Research 1975. England.

- 9) SAHAVI J. and HASSON D. : "Mechanism of Calcium Sulfate Deposition in Heat-Transfer Surfaces" I. and E.C. Fundamentals, Vol. 9, February 1970, No. 1.
- 10) BALASHOVA N.A. : "Use of Tracer Atoms to Study the Adsorption of Sulfuric Acid of Platinized Platinum". Jour. Acad. Sci., U.S.S.R. Sect. Phys. Chem. 103, 639-642. 1955.

Recibido el 8 de febrero de 1984