XXXVII.- QUÍMICA DEL AGUA

pfernandezdiez.es

Introducción	*1271*
Tratamiento del agua de aporte bruta	*1274*
Ablandamiento en ciclo de Na, o ablandamiento por zeolitas sódicas	*1275*
Ablandamiento por zeolita con caliza caliente	*1276*
Desmineralización, evaporación, permutación iónica, ósmosis, electrodiálisis, ultrafiltración	*1277*
Limpieza y procesos pre-operación	*1279*
Agua para prueba hidrostática	*1279*
Hervido alcalino, limpieza química y soplado de tuberías con vapor	*1280*
Tratamiento del agua de calderas con calderín	*1281*
Límites de la calidad del agua	*1281*
Tratamiento del agua de caldera	*1283*
Tratamiento con hidróxido, convencional y coordinado con fosfato	*1283*
Tratamiento de fosfato en equilibrio, volátil, con quelatos y con polímeros	*1286*
Arrastres desde calderín y pureza del vapor	*1287*
Medida de la calidad y pureza del vapor	*1288*
Obtención de las muestras de vapor	*1288*
Métodos trazador de Na, de conductividad, del calorímetro de laminación y gravimétricos	*1288*
Tratamiento del agua de calderas de proceso directo	*1290*
Tratamiento de pulido del condensado	*1292*
Control de la corrosión y productos químicos	*1293*
Sistemas de inyección química, purgas	*1293*
Control y tratamiento con oxígeno, y control del pH	*1295*
Transporte de productos químicos por el vapor	*1296*
Tapizado (ocultación del fosfato)	*1297*
Limpieza química de unidades de combustible fósil	*1299*
Frecuencia de la limpieza	*1299*
Termopares cordales	*1300*
Procedimientos y métodos generales de la limpieza química	*1302*
Limpieza por circulacióny por inundación	*1303*
Disolventes	*1305*
Depósitos e incrustaciones; inhibidores	*1305*
Determinación de las características del disolvente (concentración, temperatura y tiempo de limpieza)	*1306*
Limpieza del equipo de transferencia de calor (equipo, disoluciones y procedimientos de limpieza)	*1308*
Limpieza de sobrecalentadores, recalentadores y tuberías	*1309*
Residuos de limpiezas químicas de calderas, métodos y opciones	*1311*
Corrosión en calderas de combustible fósil e industriales	*1312*
Corrosión uniforme, ataque crateriforme, ataque galvánico, daños por hidrógeno	*1313*
Fisuración por tenso-corrosión, ataque cáustico, ataque ácido	*1314*
Corrosiones por fatiga, intergranular, inducida microbiana; Erosión-corrosión (cavitación)	*1317*
Resumen de los mecanismos de corrosión	*1319*
Toma de muestras y técnicas de medida	*1320*
Técnicas para el análisis del agua de caldera (muestras manuales, absorción atómica, cromatografía de iones)	*1321*
Monitorización y adquisición de datos en línea	*1323*
Tratamiento de aguas residuales	*1323*
Referencias	*1325*

XXXVII.1.- INTRODUCCIÓN

Los objetivos principales de una moderna tecnología del agua, en lo relativo a los componentes de generadores de vapor, se concretan en $\begin{cases} \text{- } \textit{Conservar la integridad de todos los componentes} \\ \text{- } \textit{Mantener las características operativas de la unidad} \end{cases}$

Unos adecuados tratamientos del agua no bastan para alcanzar estos objetivos, ya que tan solo la falta u omisión de uno de ellos podría hacer imposible el logro de los mismos.

Un tratamiento y control químico del agua aptos para un proceso determinado, pueden reportar una serie de beneficios, como:

- Una mínima deposición de impurezas y productos de corrosión en el lado del agua; si los depósitos crecieran de forma incontrolada, se apreciaría un notable incremento en la temperatura del metal de los tubos, al tiempo que las altas concentraciones de impurezas en el agua de la caldera debidas a la acumulación de estos depósitos podrían provocar una corrosión acelerada; en las calderas de proceso directo (un paso) estos depósitos podrían originar caídas de presión inaceptables.

- Unas velocidades de corrosión limitadas, de forma que los diversos componentes del generador de vapor alcancen sus vidas esperadas, sin fallos o daños prematuros.

- Hay que prevenir que un excesivo arrastre de impurezas por el vapor pueda producir daños en sobrecalentadores, turbinas de vapor y otros equipos de proceso que lo utilicen aguas abajo del generador de vapor.

Los diseños mecánicos que evitan fisuras, grietas y zonas de tensiones elevadas, reducen la probabilidad de ataque por corrosión acelerada; la coordinación entre la selección del material y un tratamiento adecuado del agua, minimizan los problemas operativos y disminuyen fallos de los componentes.

En lo que sigue, y para una mejor comprensión, se hará uso de una serie de conceptos para términos relacionados con el agua, como:

Condensado.- Es el vapor que se ha condensado, pasando de la fase gaseosa a la líquida, para regresar en este estado al generador de vapor

Aporte.- Es el agua bruta, debidamente tratada, que se añade al circuito para sustituir las pérdidas de vapor y agua, con el fin de atender las necesidades de un proceso, purgas, vaporizaciones y evaporaciones, tomas de muestras, desaireos, etc.

Alimentación.- Es el flujo total de líquido suministrado al generador de vapor, suma del condensado y del aportado

Arrastre.- Es el transporte de impurezas y agua en el seno del vapor saturado que sale del calderín de vapor

Lodos.- Son los sólidos contenidos en el agua de caldera que se depositan en colectores, calderines y superficies termointercambiadoras de diversas partes de la caldera

Purgas.- Es el flujo de agua que se sangra del $\begin{cases} \text{- } \textit{calderín del generador de vapor} \\ \text{- } \textit{sistema de suministro de vapor} \end{cases}$, para controlar la concentración total de sólidos en el agua de caldera; la purga puede ser continua o intermitente

Pulido de condensado.- Se refiere a un tratamiento del flujo de retorno de condensado, para reducir la concentración de contaminantes solubles e insolubles

Concentraciones de productos químicos y de contaminantes.- En el agua de caldera normalmente son muy bajas, y se midan en partes por millón (ppm)

La tecnología de técnicas del agua ha experimentado un continuo desarrollo y una evolución constante, desde finales del siglo XIX hasta la actualidad, según se han ido incrementando la demanda, la temperatura y la presión del vapor.

A principios del siglo XX se presentaban en las calderas importantes incrustaciones y lodos, que condujeron a fallos y explosiones, al carecer de un tratamiento adecuado del agua; para su tratamiento se utilizó inicialmente una inyección de sosa que se sustituyó por fosfatos sódicos hacia 1930, que compensa mejor los componentes ácidos y alcalinos.

La aparición de calderas supercríticas de paso único, impuso el desarrollo de un tratamiento conocido como *todo volátil* (AVT), que evita los aditivos químicos sólidos, de forma que los posibles aditivos volátiles salen de la caldera con el vapor; el (AVT) se combina con los sistemas de pulido de condensado, para mantener en todo momento la calidad del agua del ciclo. Estos desarrollos han conducido a la técnica actual del tratamiento del agua, que junto a la:

- Evolución del tratamiento de oxígeno controlado, que reduce el transporte y deposición de los diversos productos de la corrosión

- Limpieza química de calderas que permite la evacuación de los depósitos de sales o incrustaciones en áreas inaccesibles a la limpieza mecánica

han sido asumidos totalmente por los operadores de calderas y especialistas en química del agua, que son los responsables finales de evitar los problemas de corrosión y deposición.

La corrosión e incrustaciones en los sistemas de caldera, tienen orígenes muy diversos, como:

- *Productos de corrosión de los*
  - *componentes de precaldera*
  - *propios materiales de la caldera*
- *Fugas contaminantes del agua de circulación del condensador*
- *Impurezas del agua de aporte*
- *Óxidos preexistentes en nuevos componentes montados*

La tecnología del agua trata los temas precedentes, mediante:

a) El tratamiento del agua
- *bruta de aporte*
- *interna de calderas*
  - *con calderín*
  - *de proceso directo (un paso)*

b) La limpieza y procesos pre-operación

c) La purificación o pulido del condensado

d) El control de la corrosión y productos químicos

e) La limpieza química

XXXVII.2.- TRATAMIENTO DEL AGUA DE APORTE BRUTA

Todas las aguas naturales contienen diversas cantidades de materias disueltas y en suspensión, por lo que es muy rara la existencia de agua pura; el tipo y cantidad de las impurezas varía según el origen del agua, lago, río, pozo, lluvia, etc y la ubicación de su fuente de suministro.

El *agua de lluvia* tiene en disolución gases atmosféricos como el oxígeno, nitrógeno y dióxido de carbono; conforme pasa través del suelo, el agua disuelve y toma minerales, siendo todos ellos perjudiciales para la operación de caldera.

Las *aguas superficiales* contienen materia orgánica que hay que eliminar antes de que se utilice como agua de caldera.

Los *sólidos suspendidos* en cualquier tipo de agua bruta no están disueltos en la solución acuosa y se pueden separar por filtración, como los fangos, limos, arcillas y algunos óxidos metálicos.

Los *sólidos disueltos* como la sílice (SiO_2), Fe, Ca, Mg y Na, no se pueden separar por filtración.

Los componentes metálicos se pueden presentar como:

- Bicarbonatos, carbonatos, sulfatos y cloruros; en las soluciones, sus iones cargados negativamente son los aniones

- *En el Na y NH_3 los iones cargados positivamente son los cationes*

La *incrustación* tiene lugar cuando los componentes de Ca o Mg presentes en el agua (dureza del agua) precipitan y se adhieren a las diversas superficies internas de los termointercambiadores de la caldera, disminuyendo su capacidad de transferencia térmica y provocando el recalentamiento del metal de los tubos, seguido de fallos y daños para el equipo; estos componentes de la dureza se hacen menos solubles conforme se incrementa la temperatura, con lo que se consolida su separación de la solución.

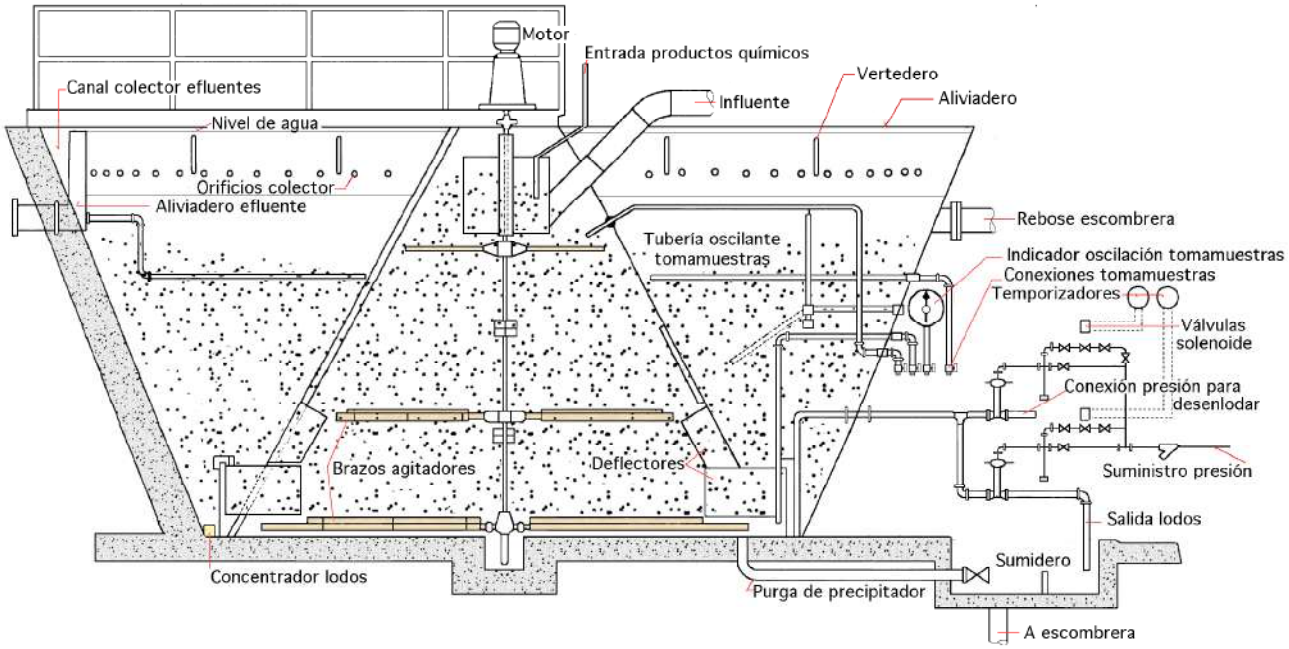


Fig XXXVII.1.- Ablandador de lodos por contacto

El tratamiento del agua resulta necesario cuando el nivel de impurezas en el agua de alimentación no es tolerable para el sistema de caldera.

La selección del equipo de tratamiento del agua bruta debe tener en cuenta la:

- *Composición del agua* $\begin{cases} \text{- bruta} \\ \text{- de caldera} \end{cases}$
- *Cantidad de agua de aporte requerida*
- *Presión de operación del generador de vapor*

El primer paso en el procesamiento del agua comprende la $\begin{cases} \text{- coagulación} \\ \text{- filtración} \end{cases}$ de todos los materiales que se encuentren en suspensión.

En *aguas estancadas* en reposo, la sedimentación natural decanta los sólidos en suspensión relativamente grandes; el tiempo de sedimentación depende de:

- El peso específico, perfil y tamaño de las partículas suspendidas

- Las corrientes internas existentes en el recinto de sedimentación

La ***coagulación*** es un proceso mediante el cual los materiales finamente divididos se combinan con productos químicos como sulfatos de Al y Fe, para formar grandes partículas capaces de una rápida *sedimentación*; un tratamiento preliminar requiere una cloración del agua bruta, para destruir los organismos vivos que estuviesen en el líquido.

Después de la coagulación y sedimentación, el agua pasa a una etapa de filtración; para eliminar las trazas de microorganismos y el excedente de Cl se precisan filtros de C activado.

Tras separar las materias en suspensión, las sustancias incrustadas que quedan requieren un tratamiento complementario para su completa eliminación, utilizándose para ello algunos como:

El ***ablandamiento en ciclo de Na,*** o *ablandamiento por zeolitas sódicas,* utiliza un material tipo resina (designado por R) que puede intercambiar el Na por los materiales constituyentes de la dureza Ca y Mg; el proceso se realiza hasta que los iones Na de la resina se agoten o hasta que ya no queden iones Ca y Mg que puedan ser absorbidos por la resina.

Una reacción para el agotamiento de una zeolita de Na (permutita) es:

$$2\,R\,Na + Ca^{++} + CO_3 \rightarrow R_2Ca + 2\,Na^{+} + CO_3$$

en la que el CO_3 es el ión carbonato; la reacción se desplaza en el sentido que favorecen los condicionantes químicos.

La regeneración de la resina, zeolita o permutita, se efectúa mediante el paso de una solución de sal NaCl de alta concentración, a través del lecho de la resina, lo que incrementa la concentración de Na en la parte derecha de la reacción, produciéndose entonces una saturación en Na que provoca el desplazamiento de la reacción hacia la izquierda, circunstancia que se identifica como *efecto de la acción de masa*.

En el ***ablandamiento por zeolita con caliza caliente***, Fig XXXVII.2, la caliza hidratada reacciona con la alcalinidad bicarbonatada del agua bruta, en la que el precipitado, carbonato cálcico (CO_3Ca), se separa por filtración.

Para reducir la sílice se puede:

- Utilizar el Mg natural del agua, para precipitarla

- Añadir hidróxido de magnesio, $Mg(OH)_2$, como absorbente natural de la sílice

reacciones que tienen lugar en un tanque ubicado aguas arriba del ablandador con zeolitas de Na; el efluente de ese tanque se filtra e introduce en el ablandador.

Siempre existe alguna fuga de dureza residual desde el ablandador, que se elimina al terminar el tratamiento con zeolitas.

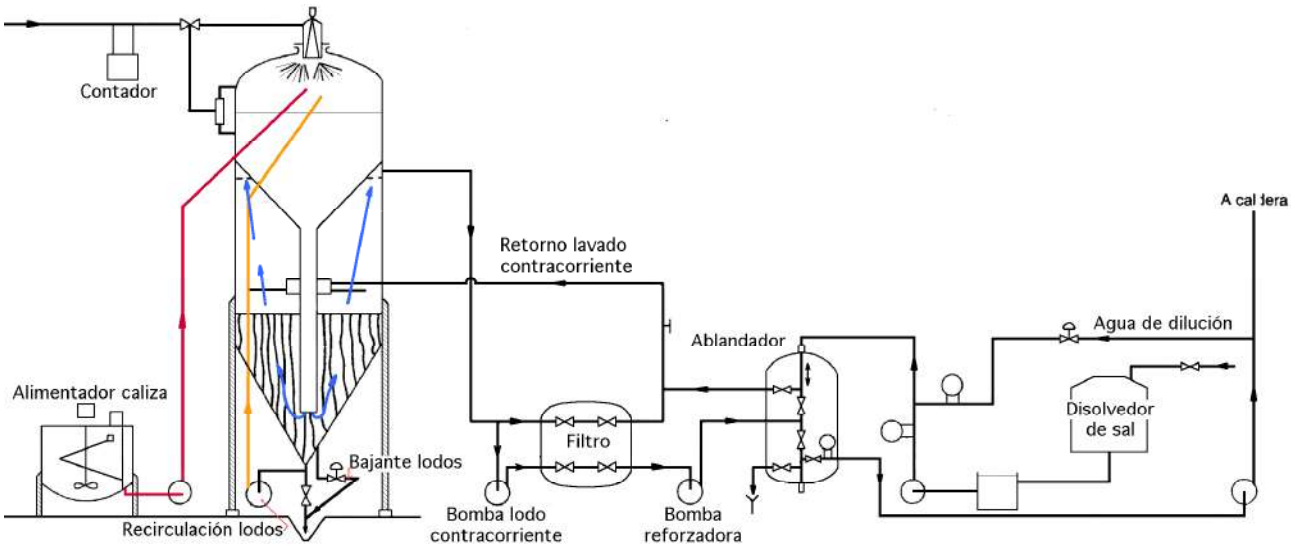


Fig XXXVII.2.- Diagrama de flujo del proceso de ablandamiento por zeolitas con caliza caliente

El ***ablandamiento en flujo dividido por zeolita con caliza caliente***, requiere de un segundo tanque que contiene una resina de hidrógeno en forma de zeolita o permutita de hidrógeno, en el que los iones Ca y Mg se permutan por iones hidrógeno; este tanque opera en paralelo con el tanque anterior que alberga la resina sódica.

El efluente del segundo tanque es ácido y tiene un menor contenido de sólidos.

El flujo de agua global a ablandar se distribuye entre los dos tanques, $\begin{cases} uno\ con\ resina\ de\ Na \\ otro\ con\ resina\ de\ H_2 \end{cases}$ con el fin de obtener un efluente que tenga la alcalinidad deseada, así como lograr que los carbonatos pasen a CO_2, que se ventea en el correspondiente descarbonatador.

Cuando la permutita del ciclo de hidrógeno se agota se procede a su regeneración mediante un ácido, H_2SO_4 o HCl.

DESMINERALIZACIÓN.- Para presiones en calderín de vapor superiores a 1.000 psi (68 bar), conviene que el agua de aporte se $\begin{cases} Someta\ a\ una\ desmineralización \\ Obtenga\ por\ destilación\ del\ fluido\ producido\ en\ evaporadores \end{cases}$

El agua de aporte (tratada) se aproxima mucho a la químicamente pura (teórica), y se obtiene por alguno de los procesos que se presentan a continuación:

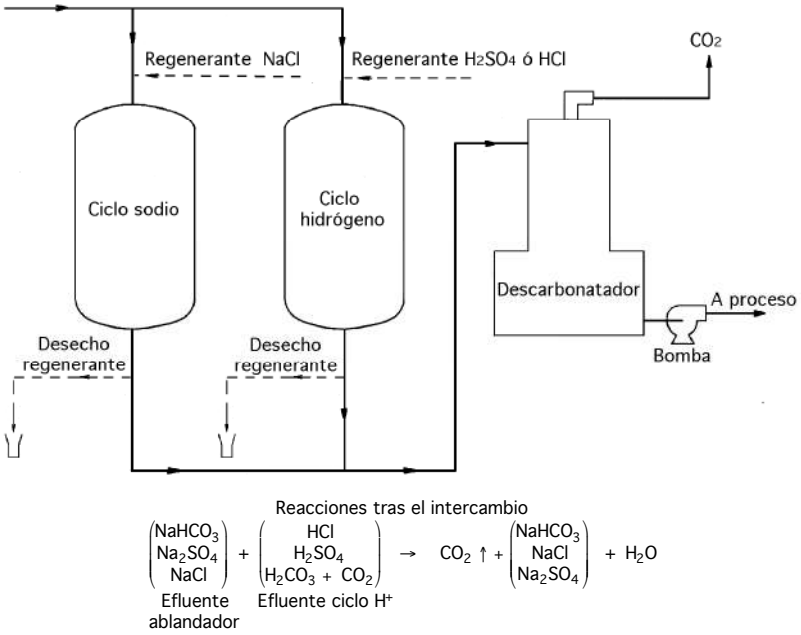


Fig XXXVII.3.- Ablandamiento en flujo dividido por zeolita con caliza caliente

Evaporación.- Un evaporador es un intercambiador de calor de superficie, (carcasa y tubos), seguido de un condensador. Los tubos, por cuyo interior circula vapor, están sumergidos en el agua de aporte contenida en la carcasa; el vapor que circula por los tubos calienta este agua de aporte, provoca su evaporación y se obtiene así un vapor en el evaporador que posteriormente se condensa, obteniéndose así el agua purificada que se pretende.

Permutación iónica.- Es un proceso similar al de ablandamiento por zeolitas. Los cationes presentes en la solución se sustituyen por iones hidrógeno en un proceso idéntico al de permutitas de hidrógeno en el sistema de ablandamiento. Por otro lado, los aniones *(bicarbonatos, carbonatos, sulfatos y cloruros)* que están en solución se sustituyen por iones hidróxido, mediante el contacto con resinas aniónicas, regeneradas en forma de hidróxidos.

Las resinas aniónicas y catiónicas se pueden $\begin{cases} \text{- } \textit{colocar en tanques separados, ó} \\ \text{- } \textit{mezclar en un mismo recipiente} \end{cases}$

Para el tratamiento del agua de aporte se pueden utilizar dos tanques diferentes, colocados en serie y dispuestos conforme a la secuencia, *catión* $\rightarrow$ *anión*.

- La resina aniónica se regenera con una solución de hidróxido de sodio

- La resina catiónica se regenera con ácido clorhídrico ó sulfúrico

Otra disposición es la conocida como *desmineralizador de lecho mixto*, que se utiliza también para mejorar la calidad del agua efluente, con respecto a la que se obtiene en un sistema estandarizado de *dos lechos separados*.

El lecho mixto se utiliza predominantemente para:

- El pulido del condensado, dentro del ciclo (agua + vapor) utilizado para alimentar la caldera

- Pulir el agua de aporte destinada a calderas que operan por encima de 2000 psi (137,9 bar), y para todas las calderas de proceso directo (un paso).

En un desmineralizador de lecho mixto, los intercambios de cationes y de aniones se producen, teóricamente, de forma simultánea.

En la práctica, se puede realizar la regeneración de un lecho mixto, porque los dos tipos de resinas que incorpora se pueden separar con facilidad por vía hidráulica, ya que la resina catiónica pesa el doble que la resina aniónica.

El proceso de regeneración de las resinas del lecho mixto se puede hacer dentro del recipiente que las contiene, o bien éstas se pueden evacuar a sendos tanques exteriores, para su regeneración por vía hidráulica. El efluente de la desmineralización tiene un pH = 7.

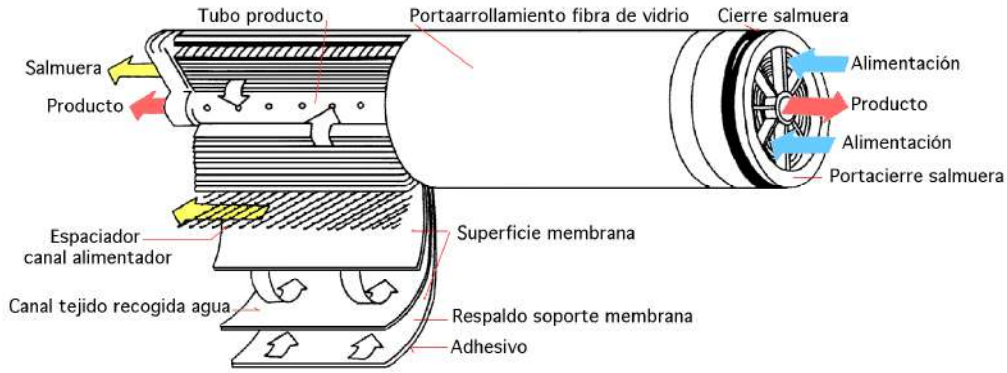


Fig XXXVII.4.- Unidad de devanado espiral para ósmosis inversa

Ósmosis.- Es un proceso en el que el solvente fluye desde una solución de baja concentración, a través de una membrana semipermeable, hacia otra de elevada concentración en sales. Este flujo osmótico normal se puede invertir (ósmosis inversa), mediante la aplicación de una presión hidrostática, en la solución de mayor concentración, para producir un agua de alta pureza.

Electrodiálisis.- Es un proceso de membrana, en el que una carga eléctrica extrae los iones de impurezas, a través de membranas permeables, para crear flujos de agua de alta pureza y flujos de desecho de baja pureza.

Ultrafiltración.- Es otro proceso que fuerza el paso del agua a través de un filtro membrana, mediante un gradiente de presión, dejando atrás en un flujo concentrado de desechos las partículas mayores.

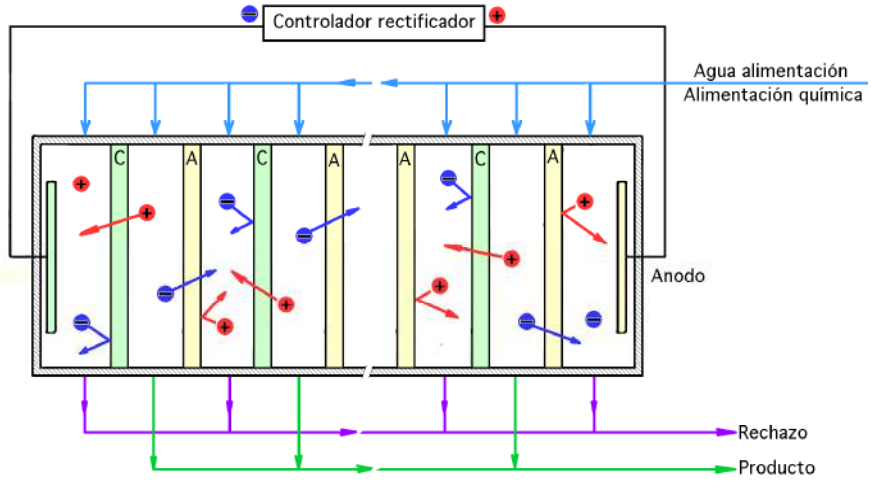


Fig XXXVII.5.- Esquema de grupo de electrodiálisis para purificación del agua

XXXVII.3.- LIMPIEZA Y PROCESOS PRE-OPERACIÓN

Todos los sistemas de caldera, y en particular todos los del generador de vapor, se someten a un hervido alcalino, que consiste en la circulación en caliente de una mezcla alcalina, con purgas frecuentes y con un drenaje final de toda la unidad, como proceso de limpieza química pre-operación.

Para la operación inicial no es necesaria la limpieza química de los $\begin{cases} \text{- } sobrecalentadores \\ \text{- } recalentadores \end{cases}$, pero sí se deben someter a un soplado con vapor, que consiste en una serie de flujos de vapor periódicos de alta velocidad, capaces de expulsar del sistema los diversos tipos de desechos; esta química es muy efectiva ya que reduce el número de *soplados* con vapor, que son imprescindibles para asegurar superficies perfectamente limpias.

Agua para prueba hidrostática.- Una vez montadas todas las partes a presión del generador de vapor, se efectúa una prueba hidrostática cuya presión de ensayo es 1,5 la presión de diseño, que se debe mantener el tiempo suficiente para detectar posibles fugas en cualquier unidad nueva.

Para evitar el $\begin{cases} \text{- } ensuciamiento \\ \text{- } corrosión \end{cases}$, las pruebas hidrostáticas se deben realizar siempre con agua desmineralizada y desgasificada, definida por una conductancia específica inferior a 1 mS /cm, que debe incorporar también:

- *Un producto eliminador de oxígeno (p.e., hidracina = N_2H_4)*
- *Suficiente NH_3 para un pH = 10 (≈10 mg/dm^3, como NH_3).*

La temperatura juega un papel importante en la realización de la prueba hidrostática y tiene que cumplir con los siguientes requisitos:

- Las temperaturas del metal y del agua deben superar la del punto de rocío del aire ambiente, para evitar, en las partes a presión que se están ensayando, condensaciones, que interfieren en la detección de fugas

- La temperatura no debe superar los 120°F (49°C) para que cualquier inspección no represente riesgo alguno para el personal

- El agua y todas las partes metálicas ensayadas deben superar los 70°F (21°C), para evitar se produzcan fracturas por fragilidad

Si la unidad se vacía (drena), el agua evacuada se debe remplazar por nitrógeno presurizado, para impedir la entrada de aire.

Hervido alcalino.- Todas las calderas nuevas se deben someter a un enjuagado mediante chorros de agua, como primer paso para su primera puesta en servicio (PES). También tienen que pasar por un hervido alcalino, (para eliminar todos los residuos de desechos, aceites, grasas y pinturas), que se efectúa utilizando una mezcla de fosfato trisódico (PO_4Na_3) y fosfato disódico (PO_4HNa_2), con una pequeña cantidad añadida de un agente superficial, que actúa como humectante; no es recomendable utilizar sosa cáustica (NaOH) ni carbonato sódico (Na_2CO_3), ya que en el caso de que se empleasen habría que adoptar precauciones especiales para proteger los diversos componentes del generador de vapor.

Limpieza química.- Tras el tratamiento alcalino pueden quedar todavía productos corrosivos dentro de los sistemas de agua del ciclo y de la caldera, constituidos principalmente por óxidos de hierro y cascarilla de laminación, por lo que se recomienda posponer la limpieza química hasta que la unidad haya alcanzado la *operación a plena carga*, para así desplazar los óxidos y la cascarilla desprendidos en el sistema de agua del ciclo hacia la caldera.

Una excepción a la situación anterior se aplica a las unidades que incluyen un sistema de pulido de condensado, con capacidad a *plena carga* de la unidad igual al 100% del flujo nominal de agua condensada del ciclo, circunstancia por la que estas unidades se someten a una limpieza química *inmediatamente después del hervido pre-operacional*.

Para la limpieza química pre-operacional se utilizan diversos disolventes como:

- Ácido clorhídrico al 5%, inhibido con fluoruro amónico al 0,25%

- Ácidos $\begin{cases} \text{- hidroxiacético al 2\% y} \\ \text{- fórmico al 1\%} \end{cases}$ *, con* $\begin{cases} \text{- fluoruro amónico al 0,25\% y} \\ \text{- un inhibidor de corrosión} \end{cases}$

- Sales amónicas inhibidas con ácido etilenodiaminotetracético (EDTA)

Soplado de tuberías con vapor.- El proceso de soplado de tuberías con vapor, depende del diseño particular de la planta. Los métodos de soplado necesitan de *tuberías eventuales* para canalizar la salida del vapor a la atmósfera, las cuales disponen de unos anclajes adecuados para poder resistir las reacciones ocasionadas durante los procesos de soplado con vapor. El color del vapor descargado a la atmósfera es un indicativo de los desechos que se están desalojando del sistema por las citadas tuberías.

Para realizar el soplado de tuberías con vapor, hay que tener en cuenta las precauciones de cualquier puesta en servicio normal de la unidad (PES), sin olvidar que ésta se debe llenar con agua desmineralizada, y que debe existir la suficiente capacidad de $\begin{cases} almacenamiento \\ bombeo \end{cases}$ de agua condensada, para reponer las pérdidas de agua del sistema que se registran durante cada período de soplado con vapor. Resulta mucho más efectivo un gran número de soplados de corta duración, que un pequeño número con mayor duración.

XXXVII.4.- TRATAMIENTO DEL AGUA DE CALDERAS CON CALDERÍN

LÍMITES DE LA CALIDAD DEL AGUA.- El tratamiento interno del agua de caldera se utiliza para prevenir la formación de deposiciones provocadas por los constituyentes de la dureza y para controlar el pH con el fin de impedir la corrosión derivada de un pH inadecuado.

La cantidad permisible de contaminantes y productos químicos que puede entrar y permanecer en la caldera, decrece a medida que aumenta la presión operativa del generador de vapor; la química del agua influye en el transporte de sólidos contaminantes hacia los sobrecalentadores y turbina.

Los sólidos se arrastran por el vapor mediante alguno de estos procedimientos de arrastre:

- Mecánico por el vapor de gotitas de agua, limitadas a un 0,025% en peso

- Coloidal de constituyentes, como el de la sílice presente en el vapor

La correlación de la Fig XXXVII.6 depende en gran parte de la química del agua de la caldera.

La Fig XXXVII.7 indica la reducción del contenido de sílice en agua de caldera, que se debe respetar al aumentar la presión de operación; con esta reducción se limita el arrastre de sílice a menos de 20 ppb, que normalmente pasa a lo largo del sobrecalentador sin que se deposite; ésta correlación es válida para un agua de caldera con pH = 9,5.

Para el agua de alimentación, B&W recomienda los límites que se indican en la Tabla XXXVII.1; el máximo de sólidos totales en el agua de caldera, para calderas con calderín, se representa en la Fig XXXVII.8.

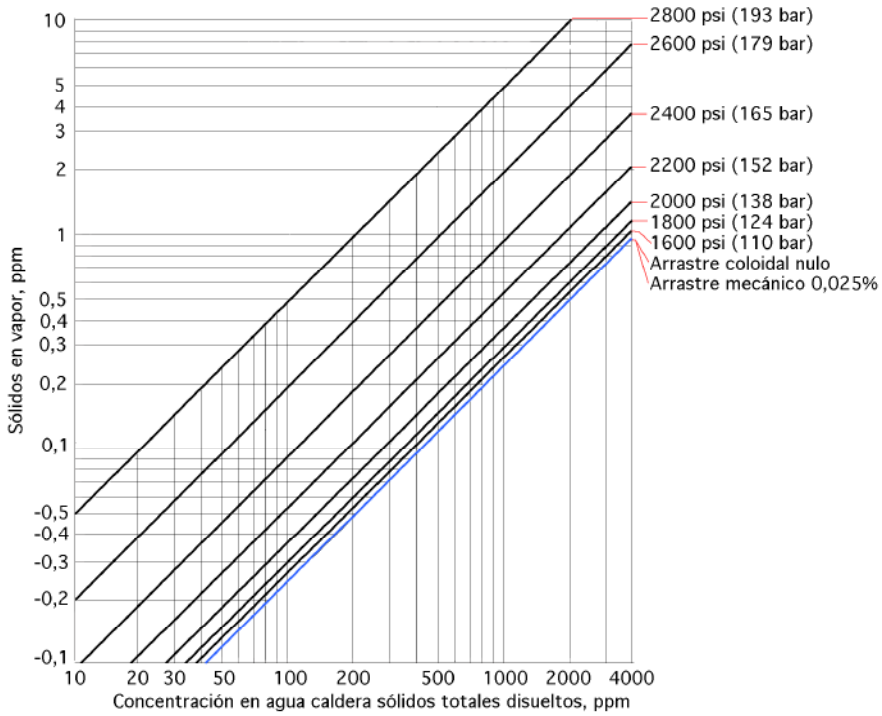


Fig XXXVII.6.- Correlación representativa de los sólidos { *- disueltos en el agua de caldera* / *- promediados en el vapor* *para diversas presiones operativas*

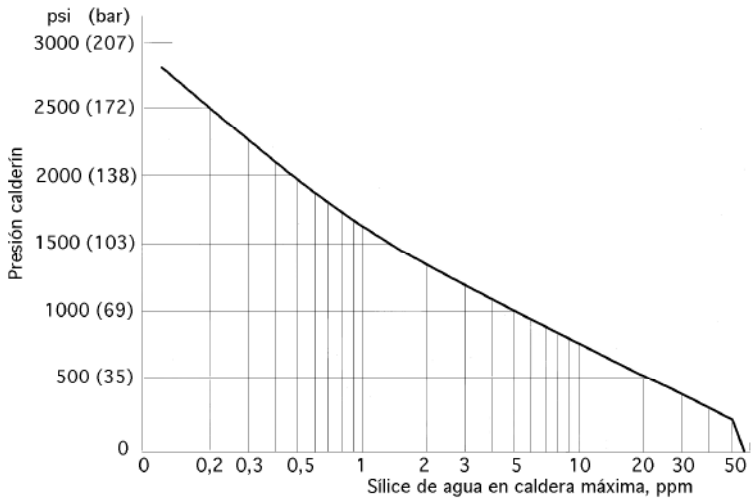


Fig XXXVII.7.- Concentraciones máximas de sílice recomendadas en agua de caldera con calderín y pH = 9,5

Tabla XXXVII.1.- Límites recomendados en agua de alimentación de caldera

Presión en calderín (psi)	*Sólidos totales ppm*	*Hierro ppm*	*Cobre ppm*	*Oxígeno ppm*	*pH*	*Dureza total Ppm ($CaCO_3$)*	*Carbono orgánico*
< 600	-	*0,1*	*0,05*	*0,007*	*9,5*	*0*	*0*
600÷1000	-	*0,05*	*0,03*	*0,007*	*9,5*	*0*	*0*
1000÷2000	*0,15*	*0,01*	*0,005*	*0,007*	*9,5*	*0*	*0*
> 2000	*0,05*	*0,01*	*0,002*	*0,007*	*9,5 **	*0*	*0*

(*) 8,8 a 9,2 con termointercambiadores de aleaciones de cobre en el calentamiento de agua del ciclo

(*) 9,2 a 9,5 con termointercambiadores de acero en el calentamiento de agua del ciclo

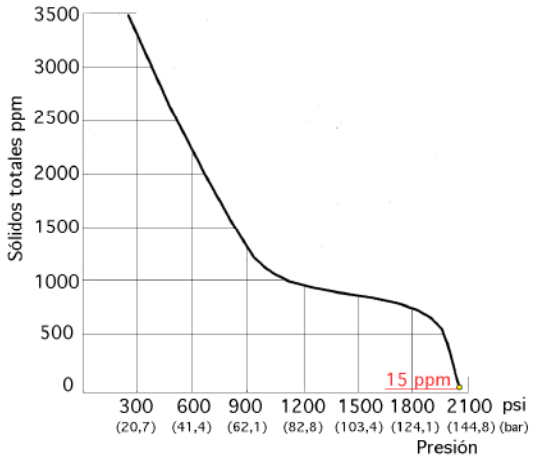


Fig XXXVII.8.- Límites máximos de sólidos totales en agua de caldera con calderín para evitar arrastres de vapor

Una dureza del agua de alimentación del orden de 0,1 ppm permite distanciar las limpiezas químicas entre 3 y 5 años.

Un límite orgánico de 0 ppm significa que el contenido de carbono orgánico total (COT) está tan próximo a cero como sea posible; los analizadores de (COT) comerciales detectan contenidos por encima de 40 ppb.

La contaminación orgánica del agua de alimentación puede provocar inestabilidades en:

- *El nivel del calderín*
- *Arrastres por el vapor*
- *Fallos en tubos del sobrecalentador*
- *Problemas en la turbina*

El grado en que se presentan estas dificultades depende de la $\begin{cases} \text{- } composición \\ \text{- } concentración \end{cases}$ del contaminante orgánico.

TRATAMIENTO DEL AGUA DE CALDERA.- Los métodos de tratamiento interno utilizados en las calderas de circulación natural dotadas con calderín son $\begin{cases} \text{- } Hidróxido \\ \text{- } Fosfato \\ \text{- } Todo\ volátil \\ \text{- } Quelatos \\ \text{- } Polímeros \end{cases}$

El método de tratamiento viene impuesto por $\begin{cases} \text{- } Productos\ de\ la\ corrosión \\ \text{- } Fugas\ del\ circuito\ de\ condensación \\ \text{- } Diferentes\ sustancias\ que\ se\ manipulan\ en\ los\ procesos \end{cases}$

A) Tratamiento con hidróxido.- Se utiliza en calderas industriales de baja presión; con este método se mantienen en el agua de caldera algunas ppm de NaOH, para mantener el pH del agua de caldera entre 10 y 11,5. Como el NaOH es muy soluble a las temperaturas de operación de estas calderas, la acumulación de hidróxido durante la operación normal en las superficies internas tubulares no constituye problema alguno, pudiéndose controlar fácilmente entre los lími-

tes especificados. En este método, la alcalinidad presente facilita una limitada capacidad de neutralización de los ácidos minerales, formados a partir de sales como los cloruros de Na y Mg, y sulfatos que entran en el circuito por fugas en el condensador del ciclo.

El NaOH es muy corrosivo cuando se concentra bajo depósitos adheridos del lado del agua; lo normal es que éste NaOH concentrado reaccione con la capa protectora de magnetita que cubre la superficie interna tubular, provocando un severo ataque localizado, identificado como ataque cáustico, mecanismo que ha sido la causa de miles de fallos tubulares en calderas, aunque dichos fallos ocurrieron con elevados contenidos de NaOH en el agua de caldera, más altos que los que se mantienen normalmente.

B1)- Tratamiento convencional con fosfato.- Consiste en añadir al agua de caldera, la misma cantidad de fosfato que de sosa; es bastante corriente en calderas industriales que operan a presiones inferiores a 1.000 psi (69 bar).

El objetivo de añadir fosfato es precipitar diversos constituyentes de la dureza, de forma que:

- El Ca reacciona con el fosfato, para determinados valores del pH, con el fin de obtener una precipitación de fosfato cálcico, en forma de apatita cálcica hidratada, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, compuesto que se adhiere mucho menos a la superficie tubular de la caldera, que el fosfato trisódico $Ca_3(PO_4)_2$, que precipita con un pH < 10,2

- El Mg reacciona con la sosa cáustica para formar hidróxido de magnesio o brucita $Mg(OH)_2$, que se forma con preferencia al fosfato de magnesio para un pH > 10,5, siendo mucho menos adherente

Las concentraciones recomendadas de fosfato para diferentes presiones de funcionamiento de la caldera, se presentan en la Fig XXXVII.9, observándose que a mayores presiones de operación hay que mantener menos fosfato residual, para evitar se produzca un excesivo recubrimiento de fosfato en las superficies tubulares.

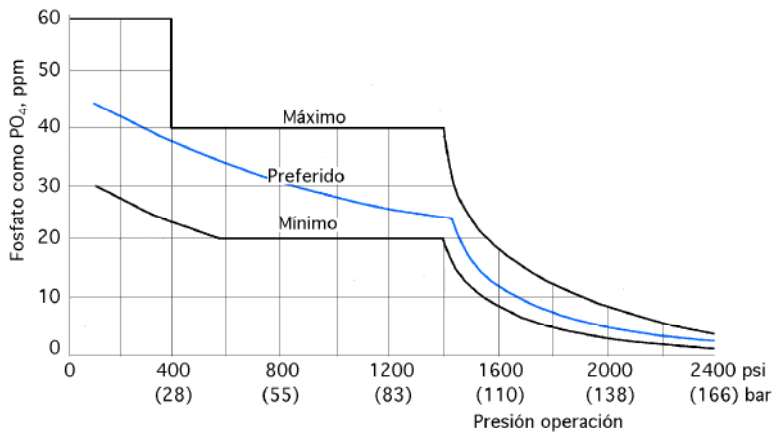


Fig XXXVII.9.- Concentraciones recomendadas de fosfato en agua de caldera para distintas presiones operativas

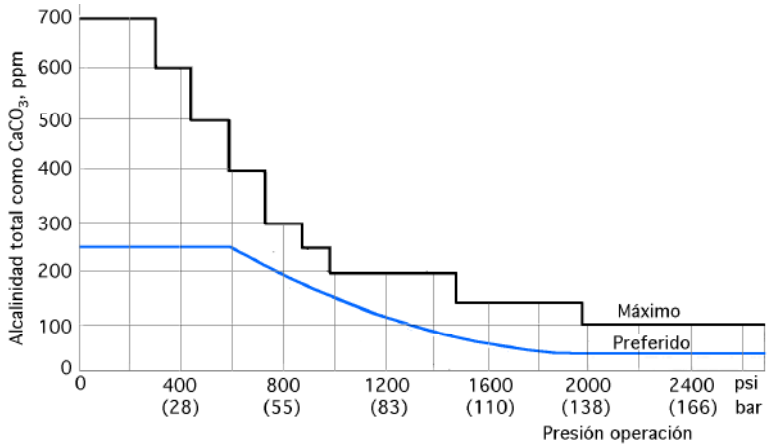


Fig XXXVII.10.- Alcalinidad recomendada en agua de caldera en función de la presión de operación de la unidad

B2) Tratamiento coordinado con fosfato.- Es un tratamiento para el control del pH, y se ha diseñado para facilitar una alcalinidad al agua de caldera por medio de mezclas de fosfatos trisódico y disódico, a fin de minimizar el hidróxido sódico libre y su efecto corrosivo, cuando se concentra en depósitos o en grietas.

Los parámetros de control que intervienen mantienen una relación $\frac{Na}{PO_4} \leq \frac{3}{1}$

La Fig XXXVII.11 muestra una correlación entre la concentración de fosfato y el pH resultante, cuando se disuelve fosfato trisódico en el agua.

El precipitado de una solución concentrada de fosfato trisódico (Na_3PO_4) a altas temperaturas, tiene una relación $\frac{Sodio}{Fosfato} = \frac{Na}{PO_4} < 3$; el líquido que está por encima es rico en (NaOH) hidróxido sódico que puede destruir la película protectora de magnetita y deteriorar las superficies de caldera.

Para asegurar que no haya sosa cáustica libre para presiones superiores a 1000 psi (69 bar) se recomienda una concentración de fosfato en el agua de caldera, con una relación molar $\frac{Na}{PO_4} = 2,6$, que es el tratamiento adecuado con fosfato. La alcalinidad libre del hidróxido, es menos crítica en calderas que operan por debajo de 1000 psi (69 bar).

Las áreas coloreadas de la Fig XXXVII.11 indican los valores recomendados de PO_4 y el pH correspondiente, para presiones de operación de caldera hasta 2000 psi (138 bar).

Para conseguir las relaciones molares adecuadas entre el Na y el fosfato, hay que afinar mucho en el cálculo de los pesos requeridos; en general, los fosfatos se presentan en dos formas diferentes $\begin{cases} a)\ Na_3PO_4\ 12\ H_2O \\ b)\ NaHPO_4\ 7\ H_2O \end{cases}$; una mezcla del 65% del (a) y un 35% del (b) corresponde a una rela-

ción molar $\frac{Na}{PO_4} = 2{,}6$.

Si el pH es bajo, se aumenta la relación del fosfato trisódico respecto al disódico.

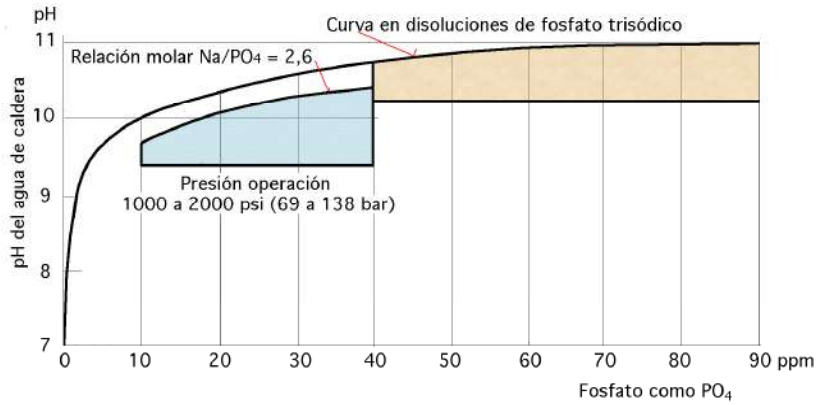


Fig XXXVII.11.- Contenido recomendado de fosfato en agua de caldera con calderín, cuando se usa el tratamiento coordinado con fosfato, para menos de 2000 psi

Si para evitar una excesiva alcalinidad en el agua de caldera hay que añadir fosfato disódico, se puede generar una gran cantidad de constituyentes alcalinos, que se deben direccionar.

Para presiones en el calderín de 2.000 ÷2.835 psi (138 ÷196 bar), el agua de caldera debe contener idealmente entre 2 ÷7 ppm de fosfato, con un pH entre 9 ÷10 para que pueda actuar contra las eventuales fugas en el condensador y hacer frente a otras anomalías.

La cantidad de fosfato que se puede mantener en su concentración, para una variación máxima de 5 ppm, es diferente para las distintas unidades, incluso aunque éstas tuviesen la misma presión de operación; en general a presiones altas corresponden menores cantidades de fosfato que se pueden mantener en el agua de caldera. La operación con unos límites de fosfato inferiores a 2 ppm es propia del tratamiento con *fosfato en equilibrio*.

B3) Tratamiento de fosfato en equilibrio.- Para presiones de operación superiores a 2.500 psig (172 bar), la concentración total de fosfatos de Na que se puede mantener en el agua de caldera, se limita a muy pocas ppm, ligeramente por encima de 0,5 ppm; una de las causas que provocan esta limitación es la *solubilidad retraída* de los fosfatos de Na, ya que los límites de su solubilidad decrecen al aumentar la temperatura de saturación.

Los $\begin{cases} \text{- } productos\ químicos\ solubles \\ \text{- } fosfatos\ de\ Na \end{cases}$, se concentran posteriormente en el agua de caldera, aumentando la probabilidad de que se excedan los límites de solubilidad, efecto que se puede acentuar con la presencia de depósitos de tipo poroso.

La cantidad de fosfato que puede permanecer en el agua de caldera está limitada también por la adsorción del fosfato, y su consiguiente reacción sobre la magnetita y otros constituyentes de los depósitos porosos del lado del agua. Este fenómeno ha constituido un motivo de preocupación durante mucho tiempo en la industria, y en la actualidad continúan las investigaciones para intentar comprenderle, y descubrir su influencia en la formación de depósitos y la corrosión de la propia caldera.

El tratamiento con fosfato en equilibrio implica:

- La determinación del nivel de fosfato que es estable en el sistema a la máxima presión de operación, no provocando el recubrimiento de superficies

- El mantenimiento del fosfato de modo que no exceda del nivel de concentración

La purga de caldera, para controlar la concentración de aditivos químicos en el agua de caldera, sólo se debe usar en casos de emergencia, y nunca como si fuese un dispositivo de regulación.

C) Tratamiento volátil.- Se usa en aquellas unidades que operan con un sistema de pulido de condensado, insertado como parte integrante del ciclo de agua; se utiliza en unidades que operan a una presión en el calderín de la caldera superior a 2.000 psi (138 bar); en este método no se añaden productos químicos sólidos al agua de la caldera, ni al agua del ciclo, con lo que se eliminan los arrastres de sólidos (incluso en estado coloidal) transportados por el vapor, y se evitan los depósitos en la turbina.

El pH del ciclo se mantiene entre 9÷9,5 por medio de una amina volátil, como el amoníaco; la hidracina o cualquier otro producto similar se añaden como depuradores de oxígeno.

Cuando se emplea el tratamiento todo volátil, el agua del ciclo no puede contener dureza alguna, ni puede estar contaminada a consecuencia de fugas en el condensador.

D) Tratamiento con quelatos.- Este método de tratamiento del agua se ha generalizado entre las calderas industriales, y es bastante común entre los operadores de este tipo de unidades. Los quelatos son agentes orgánicos que reaccionan con los iones divalentes, como el Ca, Mg, Fe, residuales en el agua del ciclo, formando complejos solubles que se eliminan por medio de una purga continua.

Los quelatos se usan en unidades que operan a presiones de menos de 1.000 psi (69 bar).

Cuando se emplea este tratamiento hay que tomar ciertas precauciones, por cuanto:

- Los agentes no atrapan los iones férricos

- Hay que evitar la presencia de O_2 en el agua del ciclo y de caldera

- Se debe tener buena desaireación durante la operación

- Hay que proteger la caldera del O_2 si está fuera de servicio

Es difícil controlar la alimentación de quelatos en el agua de caldera, ya que un exceso ataca las superficies limpias de la misma; se recomienda que la dosificación de quelatos se base en cantidades de dureza conocida del agua del ciclo, con el objetivo de mantener quelatos residuales del orden de 1 ppm. En caso de que se acumule suciedad, la dosificación de quelatos se debe incrementar hasta 2 ppm, y si la caldera estuviese limpia se debe disminuir la dosificación primitiva.

Para proteger la caldera contra los desequilibrios provocados por fugas en un termointercambiador o por un exceso de agua de aporte, hay que mantener en el agua de caldera un fosfato residual.

E) Tratamiento con polímeros.- Los polímeros sintéticos (polielectrolitos) se han utilizado como agentes dispersantes, y también para poder controlar la dureza y la deposición del óxido de hierro; su única limitación es sólo consecuencia de su estabilidad térmica; no suelen utilizarse para presiones de operación superiores a 1.200 psi (83 bar).

ARRASTRES DESDE CALDERÍN Y PUREZA DEL VAPOR.- La tendencia actual de las plantas termoeléctricas en conseguir presiones y temperaturas más elevadas, implica una exigente demanda en los equipos de separación agua-vapor.

El arrastre es consecuencia de la $\begin{cases} \text{- } \textit{separación mecánica} \\ \text{- } \textit{vaporización} \end{cases}$ de las sales del agua de caldera.

El ***arrastre mecánico*** es el transporte por el vapor separado de pequeñas gotas de agua de caldera, que contienen sólidos de igual concentración que el agua de la caldera, siendo la cantidad de impurezas presentes en el vapor debidas al arrastre mecánico, la concentración global de impurezas en el agua de caldera multiplicada por el contenido en humedad del vapor.

El espumado del agua de caldera da lugar a un gran arrastre mecánico; las causas del espumado son la $\begin{cases} \text{- } \textit{presencia de sólidos en exceso} \\ \text{- } \textit{alta alcalinidad} \\ \text{- } \textit{presencia de materia orgánica (como aceite)} \end{cases}$

La Fig XXXVII.8 indica la concentración máxima de sólidos totales recomendada, que previene un arrastre excesivo para las diversas presiones de operación; se aconseja operar lo más separado posible de la curva límite correspondiente.

La alta alcalinidad del agua de caldera incrementa el arrastre de materia suspendida, efec-

to que se puede corregir de varias formas; por ejemplo, si se está dosificando al agua de caldera con fosfato trisódico (Na_3PO_4), un fosfato menos alcalino como el disódico (Na_2HPO_4) reduce la alcalinidad.

El agua utilizada en un atemperador atomizador debe ser de la más alta calidad.

Los sólidos arrastrados por el agua entran en el vapor y se pueden depositar lo mismo en el sobrecalentador que en la turbina. El arrastre de sílice volátil (coloidal) es un problema para presiones superiores a 1.000 psi (69 bar), Fig XXXVII.7.

La prevención del ***arrastre gaseoso*** es mucho más difícil que la del arrastre mecánico; el único método efectivo es reducir el contenido de sólidos en el agua de caldera.

Medida de la calidad y pureza del vapor.- Los métodos más usados para comprobar la calidad y pureza del vapor en una planta generadora de vapor, son los descritos en el Código ASME 19-11, para ensayo de Agua y Vapor en Ciclos Energéticos:

- *Trazador de Na, electrodo selectivo de iones o fotometría de llama*
- *Conductividad eléctrica, para sólidos disueltos*
- *Calorímetro de laminación para determinar la calidad del vapor*
- *Gravimétrico, para sólidos totales*

El calorímetro de laminación determina directamente la calidad del vapor, mientras que los otros métodos determinan el contenido de sólidos en el vapor.

La mayor parte del contenido de sólidos en el vapor de una caldera de baja presión, proviene del arrastre de gotitas del agua de caldera.

La calidad *"x"* del vapor y el contenido en sólidos están relacionados por la expresión:

$$x = 100 - \frac{100\ Sólidos}{Sólidos\ agua\ caldera}$$

siendo: *Sólidos = ppm equivalentes en peso, para agua o para vapor*

Obtención de las muestras de vapor.- Tanto la forma de obtener las muestras de vapor, como los procedimientos de operación de la caldera durante el ensayo, son iguales en todos los métodos de ensayo. El diseño de la tobera de toma de muestras debe cumplir las recomendaciones del Código ASME, PTC 19-11. La tobera se debe ubicar aguas abajo de un tramo recto de tubería, de longitud mínima igual a 10 diámetros. En calderas que tengan múltiples tubos de alimentación al sobrecalentador, se colocan las toberas de modo que cubran todo el ancho del calderín de vapor, con un espaciado inferior a 5 ft (1,5 m).

Cuando en calderas de baja presión se utiliza un calorímetro, la conexión entre la tobera de toma de muestras y el calorímetro debe ser corta y bien aislada para minimizar las pérdidas por radiación.

Cuando la pureza del vapor se ensaya $\begin{cases} \text{- } \textit{mediante conductividad, ó} \\ \text{- } \textit{por técnicas trazadoras de Na} \end{cases}$, la conexión entre la tobera de toma de muestras y el condensador se prefiere de acero inoxidable, con un diámetro interior no superior a $\frac{1}{4}$" (6,35 mm).

Si se dispone de conexiones múltiples, todas se pueden alimentar de una misma línea conectada al condensador, pero se deben operar individualmente por medio de sus correspondientes válvulas.

Método trazador de Na.- Permite la medida de impurezas de sólidos disueltos en el vapor, hasta valores del orden de 0,001 ppm.

El agua de todas las calderas que hayan recibido tratamiento, tienen siempre Na presente.

La relación entre los sólidos disueltos en el vapor condensado y en el agua de caldera, es proporcional a la relación entre el contenidos de Na en el vapor condensado y el agua de caldera; en consecuencia, si se determina por un lado los contenidos de Na en el vapor y en el agua de caldera, y por otro los sólidos totales disueltos en el agua de caldera, se puede calcular fácilmente el contenido de sólidos en el vapor y el arrastre (%) de humedad.

Para determinar el contenido de Na en vapor condensado y agua de caldera, se utiliza un monitor selectivo para iones de Na; el electrodo para los iones de Na no resulta afectado en su precisión, por las interferencias de color, turbidez, materias coloidales, oxidantes o reductoras.

Para determinar el contenido de Na también se puede utilizar un fotómetro continuo de llama; la muestra de vapor condensado se aspira por medio de un pequeño tubo hacia una llama de oxígeno-hidrógeno. La alta temperatura de la llama, 3.000÷3.500ºF (1.649÷1.927ºC), vaporiza el agua y excita los átomos de Na, que emiten una luz amarilla característica, que es una medida del Na presente en la muestra.

Método de conductividad.- La medida de la conductividad eléctrica se puede utilizar para determinar la pureza del vapor, en aquellas unidades que tengan una significativa concentración de sólidos en el agua de la caldera, y de sólidos totales en el vapor que sean superiores a 0,5 ppm.

Los sólidos disueltos se encuentran completamente ionizados en una solución diluida, por lo que conducen la electricidad en proporción a los sólidos totales disueltos. El contenido de sólidos en el vapor, expresado en (ppm) es aproximadamente igual a la conductividad eléctrica de la muestra medida en microSiemens por centímetro (ºS/cm), multiplicada por el factor 0,55.

En condiciones ideales, la muestra condensada tiene que estar libre de gases disueltos, en especial de NH_3 y CO_2 que tienen especial influencia en la conductividad.

Método del calorímetro de laminación.- Determina la cantidad de humedad en el vapor saturado húmedo, mediante la laminación de una muestra continua de vapor, desde su presión inicial hasta la presión atmosférica.

La determinación del contenido de impurezas en vapor se realiza mediante el análisis sobre la muestra de vapor condensado, de $\begin{cases} \textit{- la concentración de una o más impurezas, como el Na} \\ \textit{- una propiedad física, como la conductividad} \end{cases}$

En algunos casos, particularmente para pequeñas calderas industriales o comerciales, es suficiente medir el contenido de humedad de la muestra de vapor, para comprobar si hay excesiva agua de caldera en el vapor, siendo el calorímetro de laminación muy útil para este fin.

El calorímetro de laminación se considera parte de una práctica muy obsoleta, pero en determinados supuestos tiene una aceptación muy justificada; da buenos resultados para vapor que tenga cantidades de humedad que se encuentren en los campos siguientes:

- Hasta 4,3% a 100 psi (6,9 bar)

- Hasta 5,6% a 200 psi (14 bar)

- Hasta 7% a 400 psi (24 bar)

- Para presiones superiores a 600 psi (41 bar) se utilizan otros procedimientos de medida

En la obtención de lecturas del calorímetro, la temperatura del vapor expandido y sobrecalentado se hace mediante un termómetro insertado en un pozo; debido a errores que proceden de la radiación, la temperatura observada es inferior a la teórica y, por tanto, se debe corregir adecuadamente.

Método de análisis gravimétrico.- Consiste en la evaporación de una cantidad conocida de vapor condensado hasta que la muestra quede seca; a continuación se procede a determinar el peso del residuo. Tiene el inconveniente de requerir una cantidad relativamente grande de agua que se debe proveer durante un prolongado período de tiempo.

XXXVII.5.- TRATAMIENTO DEL AGUA DE CALDERAS DE PROCESO DIRECTO

Para que la operación de una unidad que trabaja en un ciclo de turbina de vapor con caldera de proceso directo (un paso) se pueda completar satisfactoriamente, los sólidos totales en el agua de alimentación deben ser inferiores a 0,05 ppm; en la Tabla XXXVII.2 se indican los límites recomendados para contaminantes en el agua de alimentación.

En el caso de calderas de proceso directo de presión universal (UP), los productos químicos para el tratamiento del agua deben ser volátiles; cualquier ciclo que incorpore este tipo de generador de vapor debe contar con un sistema de pulido de condensado; en la Fig XXXVII.12 se presenta un esquema de un sistema de tratamiento de pulido de condensado, con lechos de gran espesor; estos sistemas trabajan como filtros de materias en suspensión y separan las partículas ionizadas.

Tabla XXXVII.2.- Límites máximos recomendados en agua de alimentación para calderas de presión universal (UP)

Sólidos ppm	*Sílice ppm*	*Hierro ppm*	*Cobre ppm*	*Oxígeno ppm*	*Dureza ppm*	*Materia orgánica ppm*	*pH a 77°F (25°C)*	*Conductividad catiónica*
0,05	*0,02*	*0,01*	*0,002*	*0,007*	*0*	*0*	*9,5*	

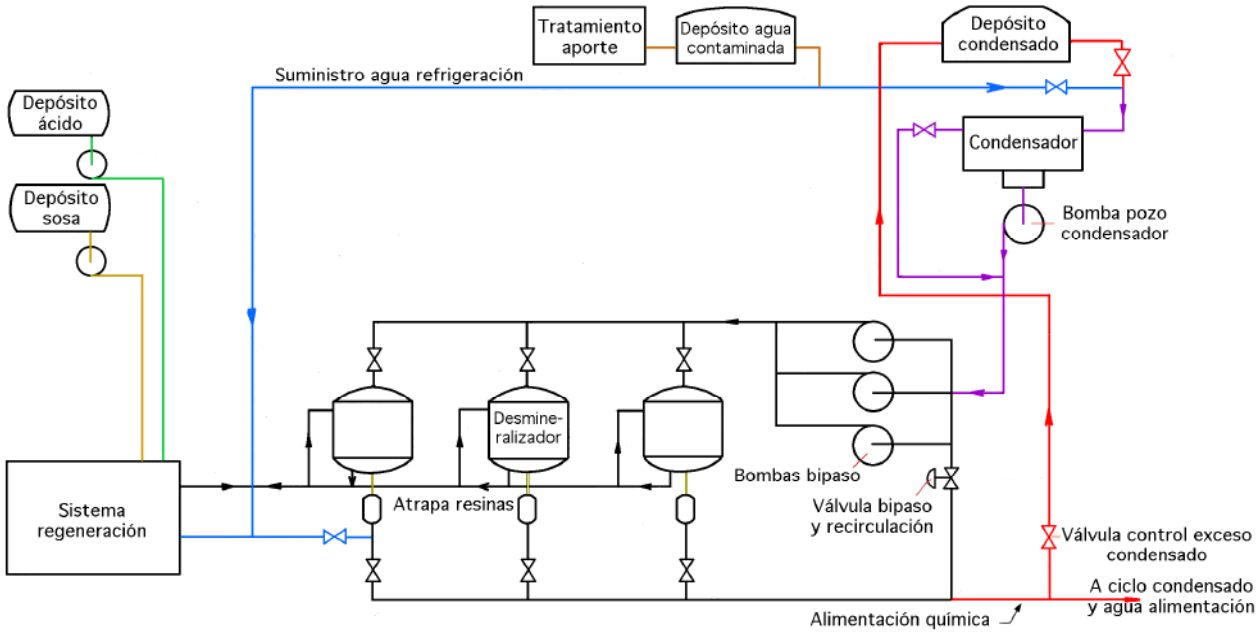


Fig XXXVII.12.- Esquema de pulido de condensado con tratamiento de agua de aporte de alta calidad

Para el control del pH se añade amoníaco que se inyecta aguas abajo del sistema de pulido de condensado; la Fig XXXVII.13 indica la cantidad de amoníaco requerida para alcanzar un cierto pH en el sistema.

Para la limpieza del oxígeno se utiliza la hidracina, o cualquier otro sustitutivo volátil adecuado; la hidracina se alimenta { *- a la salida del sistema de pulido* / *- en la succión de las bombas de agua de alimentación de la caldera*

La captación del hierro en los componentes de precaldera se minimiza con sólo mantener un pH en el margen 9,3 ÷9,5 del agua del ciclo.

Antes de la puesta en servicio de una unidad, el agua debe circular a través del sistema de

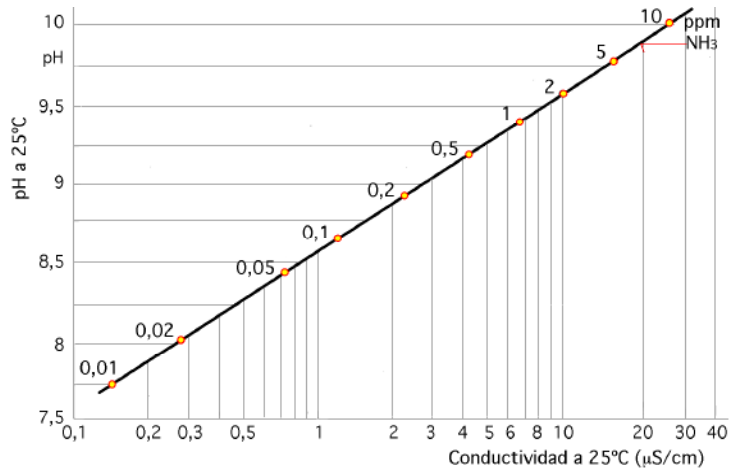


Fig XXXVII.13.- Correlación teórica conductividad-pH, para disoluciones de amoníaco

pulido de condensado, para reducir al mínimo posible $\begin{cases} \text{- } los\ materiales\ disueltos \\ \text{- } las\ partículas\ en\ suspensión \end{cases}$

- La conductividad catiónica del agua del ciclo se debe reducir a 1 mS/cm*, antes de encender los fuegos de la unidad*

- La temperatura de los humos a la salida del paso de convección no debe exceder de 550°F (288°C), y los niveles de hierro a la salida del economizador no deben ser inferiores a 0,01 ppm

Algunas calderas de proceso directo utilizan el *tratamiento con oxígeno* (OT) como alternativa para la depuración del oxígeno, que permite eliminar las últimas trazas de éste en el agua de alimentación; sólo se utiliza cuando:

- No hay cobre en los componentes de precaldera, aguas abajo del sistema de pulido de condensado

- El agua de alimentación es de pureza máxima, p.e. con una conductividad catiónica máxima de 0,15 mS/cm *a 77°F (25°C)*

El tratamiento con oxígeno consiste en añadir al condensado una baja concentración de oxígeno (0,05÷0,15 ppm), que permite que el acero al C forme una capa protectora de óxido, que reduce la extracción de Fe como consecuencia de los procesos *erosivos y corrosivos* del acero; su principal ventaja es una drástica reducción de la frecuencia de las limpiezas químicas en la caldera.

Por lo expuesto, el pH del agua de alimentación o agua del ciclo se puede reducir a 8 ÷8,5.

Cuando el tratamiento con oxígeno se combina con una operación de la unidad caracterizada por un menor pH en el agua del ciclo, la frecuencia de las regeneraciones en el sistema de pulido de condensado se reducen.

XXXVII.6.- TRATAMIENTO DE PULIDO DEL CONDENSADO

En la mayoría de los casos, el condensado no requiere ningún tratamiento antes de su reutilización en el ciclo.

- El agua de aporte se añade directamente al condensado

- El agua de {*- condensado* / *- aporte*} *constituyen el agua del ciclo, que pasa a ser el agua de alimentación de la caldera*

A veces, cuando el vapor se utiliza en procesos industriales, el condensado de este vapor se contamina con {*- Productos de la corrosión* / *- Fugas del circuito de condensación* / *- Diferentes sustancias que se manipulan en los procesos*}

La presencia de gases ácidos en el vapor implica que el condensado sea también ácido, con la consiguiente corrosión de las superficies metálicas en contacto con el fluido. En estos supuestos, la velocidad de corrosión se reduce añadiendo productos químicos (aminas neutralizantes), que producen gases alcalinos o que forman una barrera protectora en el sistema de condensado.

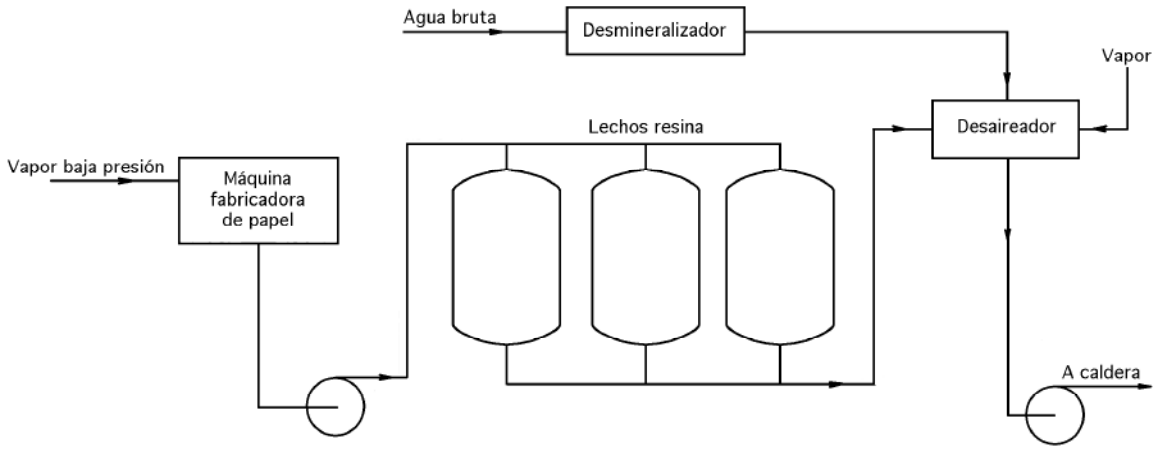


Fig XXXVII.14.- Sistema de pulido de condensado

La Fig XXXVII.14 muestra un sistema de purificación o pulido de condensado, que se utiliza en el ciclo de caldera de una industria papelera.

Los lechos de resinas {*- eliminan las impurezas disueltas mediante una permutación de iones* / *- actúan como filtros para eliminar los sólidos en suspensión*}

Cuando en el sistema de agua del ciclo existen cantidades de {*- óxidos magnéticos* / *- sustancias magnéticas*}, significativas, para eliminar los sólidos en suspensión se utilizan filtros electromagnéticos (EMF); la Fig XXXVII.15 muestra un filtro electromagnético (EMF) que se compone de un recipiente a presión, una bobina, unas esferas y una unidad de control y regulación de energía.

Las ventajas de un (EMF) son:
- *Una baja caída de presión a través del filtro*
- *Mínima cantidad de agua de enjuagado*
- *Corto período del proceso de lavado en contracorriente, (minutos)*
- *Ausencia de necesidad de productos químicos*

El sistema de desmineralización que se instala en un ciclo de agua-vapor para purificar el condensado es un *sistema de pulido o purificación del condensado*, y es indispensable para mantener la pureza del agua necesaria para una operación satisfactoria de generadores de vapor de proceso directo, o calderas de presión universal (UP).

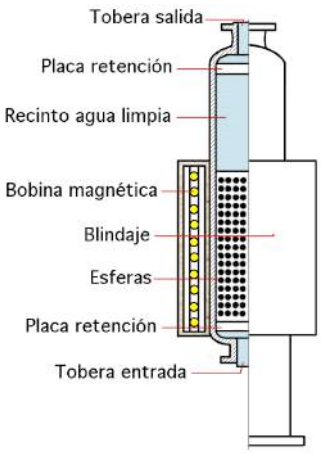


Fig XXXVII.15.- Filtro electromagnético

Las calderas con calderín que trabajan a presiones elevadas a más de 2.000 psi (138 bar), operan satisfactoriamente sin sistema de pulido de condensado, aunque se reconocen los beneficios de su utilización en plantas de alta presión, como:

- *Menor tiempo de puesta en servicio de la unidad*
- *Protección contra fugas en el condensador de la planta*
- *Mayores intervalos entre limpiezas o decapados ácidos consecutivos*

Los desmineralizadores con *lecho de gran espesor* operan con caudales volumétricos entre $40 \div 60$ GPM/ft^2 = ($27 \div 41$ dm^3/m^{2}s), con la superficie referida a la sección recta del lecho.

- Estos desmineralizadores tienen una elevada capacidad para eliminar sólidos ionizados, que pueden aparecer como consecuencia de pequeñas fugas en el condensador del ciclo, al tiempo que funcionan como excelentes filtros, aunque no se han diseñado para este fin

- En los lechos de gran espesor citados se utilizan normalmente resinas catiónicas en forma de hidrógeno, o también resinas aniónicas tipo morfolínica

Los desmineralizadores tubulares de cartucho (sistemas de resina en polvo) utilizan pequeñas cantidades de resina desechable, capaces de cambiar pequeñas partículas ionizadas. Una vez agotadas las resinas no existe regeneración posible, de modo que estos sistemas son menos efectivos frente a posibles fugas en condensadores.

XXXVII.7.- CONTROL DE LA CORROSIÓN Y PRODUCTOS QUÍMICOS

Para la optimización del medio ambiente químico, en los ciclos termodinámicos se utilizan dos métodos:

- En uno, las impurezas presentes en el agua se reducen al mínimo mediante una adecuada purificación del agua de aporte, por
- *el pulido del condensado*
- *la desgasificación*
- *la purga*

- *En el otro, se añaden al ciclo productos químicos, que alteran* { - *el pH* / - *el potencial químico* / - *la concentración de oxígeno*

Sistemas de inyección química.- Los productos químicos que se añaden al condensado se pueden inyectar { - *aguas abajo del sistema de pulido de condensado* / - *en la descarga de las bombas de condensado, si no existe sistema de pulido*

También se pueden añadir directamente productos químicos a la caldera, cuando el generador de vapor tiene calderín de vapor, y casi nunca se añaden productos químicos al vapor.

Los dispositivos que configuran el sistema de inyección de productos químicos acuosos, como { - *el tanque de solución concentrada* / - *el equipo de bombeo* / - *las tuberías de interconexión* , hay que construirlos con materiales resistentes a la corrosión.

En general en los sistemas de inyección de productos químicos acuosos se utiliza:

- *El acero inoxidable para los componentes de alta presión*
- *Plásticos para los componentes de baja presión*

Las toberas de inyección deben ser de acero inoxidable y tienen que impedir la concentración de productos químicos que se inyectan en la superficie de la tubería en cuestión, por lo que se deben diseñar con un resalte hacia el interior del flujo de fluido del proceso.

El control del pH se cumplimenta mediante una señal de realimentación, que se facilita por un monitor de conductividad específica.

La hidracina, el amoníaco líquido y otras aminas son un peligro para la salud, aunque este riesgo se minimiza con un adecuado equipamiento; estos productos tienen tensiones de vapor relativamente bajas, por lo que producen vapores a temperatura ambiente que pueden explotar; para minimizar la exposición a estos riesgos, existen sistemas herméticos que aseguran su manipulación.

Los sistemas de inyección (reguladores y válvulas de control) de productos químicos gaseosos se deben construir con acero inoxidable, sobre todo en los equipos para inyectar oxígeno.

Los sistemas de inyección de líquidos y gases deben impedir que el fluido del proceso pueda penetrar en los sistemas de alimentación química, y se deben retirar de servicio si fallan el flujo de fluido del proceso o la alimentación química. Las hojas de datos de seguridad de materiales se deben mantener a la vista en todos los sistemas de inyección.

Purgas.- Una purga es la eliminación de una pequeña fracción del agua que circula en calderas con calderín, que queman combustibles fósiles.

Los objetivos principales que tiene un sistema de purga, son:

- El control de los sólidos disueltos en el agua que circula por la caldera, regulando el arrastre de sólidos por el vapor y el ataque corrosivo de las unidades

- La reducción de la concentración de los productos sólidos de la corrosión (óxidos metálicos), siendo su eficacia muy limitada

Si la cantidad del arrastre de sólidos por el vapor es pequeña, se puede establecer una relación entre las concentraciones del producto en la purga C_{purga} y en el agua de alimentación C_{aa}, siendo "*b*" la fracción del flujo de vapor que se evacúa como purga:

$$C_{purga} = \frac{C_{aa}}{b}$$

Si por ejemplo la purga que se utiliza es de un 0,1%, el factor de concentración máxima es:

$$\frac{C_{purga}}{C_{aa}} = \frac{1}{b} = \frac{1}{0,1/100} = 1000$$

Para recuperar el agua de purga se puede:

- Realimentar al condensador, para que procese su purificación como pulido del condensado

- Disponer de un desmineralizador independiente para las purgas

procesos que establecen una elevada pérdida de calor, que se minimiza con un termopermutador regenerativo.

La realimentación de la purga al condensador no es conveniente, porque los contaminantes de la purga se diluyen en el condensado, reduciéndose la eficiencia de la purificación en el sistema de pulido del condensado por esta dilución.

En los generadores de vapor de proceso directo (paso único), al no existir una clara separación entre las fases de agua y vapor, la purga no es posible, (salvo a bajas cargas en algunas situaciones), por lo que estas calderas requieren un agua de alimentación de muy alta calidad.

Control y tratamiento con O_2.- Los ciclos que operan con valores muy reducidos de los parámetros químicos, limitan el oxígeno disuelto a concentraciones máximas de 7 ppb.

El *tratamiento con oxígeno (OT) o tratamiento combinado de agua (CWT)* se utiliza en algunos ciclos de caldera de proceso directo y combustible fósil, siempre que la pureza del agua sea suficientemente alta < 0,15 mS/cm a 77ºF (25ºC); no permite fugas de aire hacia el interior del ciclo ya que con el aire penetran en el agua otros elementos atmosféricos indeseables como el CO_2.

El ambiente de oxidación se controla a concentraciones relativamente bajas, entre 50 ÷150 ppb de O_2, mediante inyección de oxígeno molecular; en la operación, la entrada de O_2 en el ciclo se produce con agua de aporte no desaireada, por fugas en las zonas que se encuentran bajo vacío. La fuga total de aire hacia el interior del ciclo no debe superar 1 ft^3N/minuto (1,62 m^3N/h) por cada 100 MW de potencia de la unidad, medida en los eyectores de extracción de aire del condensador.

Para eliminar las últimas trazas de O_2, aguas abajo del pulido de condensado, se utilizan desaireadores mecánicos y depuradores químicos de oxígeno como la hidracina y a baja presión el sulfito de Na; otros depuradores de O_2 menos universales son el ácido eritórbico, dietilhidrolamina, hidroquinona y carbohidracida.

Si se utiliza el tratamiento con O_2 (OT) no se usan los depuradores de O_2 anteriores.

Control del pH.- Para su control, las calderas de combustible fósil con calderín utilizan uno de los dos procedimientos siguientes:

- *Mezcla de fosfato disódico (Na_2HPO_4) y trisódico (Na_3PO_4)*

- *Amina neutralizante, como hidróxido amónico, ciclohexilamina o morfolina*

Con la excepción del hidróxido amónico, las aminas no se utilizan en las unidades con calderín que operan a presiones elevadas, ya que se descomponen a alta temperatura.

Para el control del pH en ciclos con calderas de proceso directo (UP), sean de combustible fósil o nuclear, solo se utilizan aminas de neutralización, pero si estas calderas funcionan a alta presión y temperatura quemando combustibles fósiles, sólo se utiliza el hidróxido amónico.

Los tratamientos con fosfatos no son aptos en las unidades de proceso directo (UP)

Transporte de productos químicos por el vapor.- La Fig XXXVII.16 muestra la relación de la distribución de diversos productos químicos, entre el vapor y el agua; la solubilidad en el vapor, de los productos químicos relativamente no volátiles, decrece con la temperatura y la presión.

La Fig XXXVII.17 representa la relación de distribución, para el hidróxido sódico (NaOH), en vapor sobrecalentado. Normalmente la solubilidad en el vapor de productos químicos volátiles como el CO_2 y el NH_3, disminuye siempre cuando se produce un aumento de la temperatura.

Los productos químicos no volátiles disueltos en el vapor $\begin{cases} \textit{en el interior del generador de vapor} \\ \textit{a la salida del generador de vapor} \end{cases}$ se pueden hacer insolubles y precipitar conforme disminuye la densidad del vapor, tal como ocurre cuando se expansiona en la turbina.

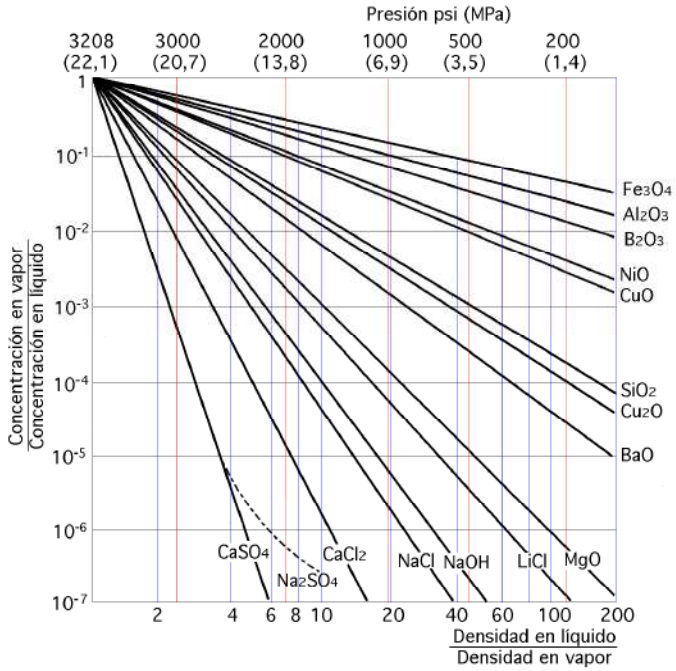


Fig XXXVII.16.- Coeficientes de arrastre de impurezas contaminantes (sales y óxidos metálicos) en agua de caldera

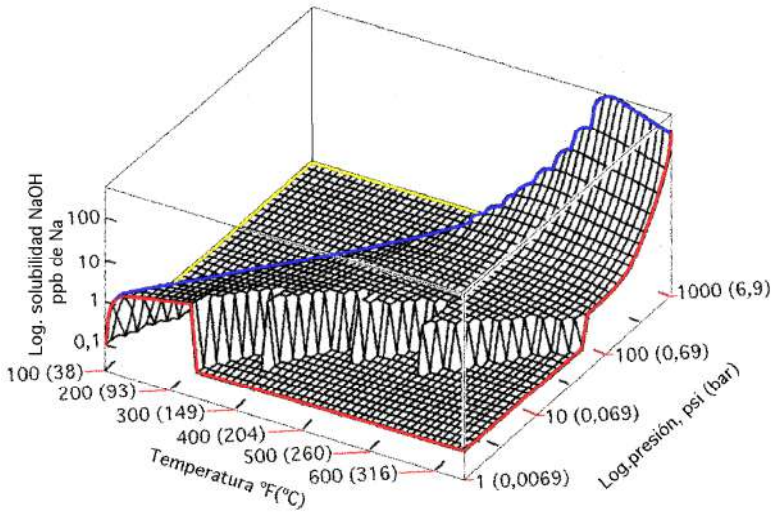


Fig XXXVII.17.- Solubilidad del hidróxido sódico en vapor sobrecalentado

- En las turbinas de AP se han encontrado depósitos que contienen cobre y sílice

- En las turbinas de BP se han encontrado { *- hidróxido sódico (NaOH)* / *- cloruro sódico (ClNa)*

Los productos químicos que son aditivos volátiles como { *- el hidróxido amónico* / *- la hidracina* ayudan a minimizar la deposición o incrustación de las sales de Na en las turbinas de BP.

Las velocidades de expansión con las que trabaja el vapor en la turbina pueden limitar las incrustaciones, incluso más de lo que indican los datos de equilibrio del producto químico que sea.

XXXVII.8.- TAPIZADO (OCULTACIÓN DEL FOSFATO)

El *tapizado* consiste en la acumulación de productos químicos en el sistema durante la operación normal en régimen estacionario, sobre: $\begin{cases} \text{- } \textit{Las superficies mojadas por el agua o el vapor} \\ \text{- } \textit{Las fisuras} \\ \text{- } \textit{Bajo depósitos e incrustaciones} \end{cases}$

En el pasado, el tapizado en unidades a BP consistía en la deposición del fosfato del agua en $\begin{cases} \text{- } \textit{calderas con calderín} \\ \text{- } \textit{generadores de vapor con recirculación} \end{cases}$, se manifestaba como una reducción del fosfato dosificado, y de ahí el que se hablara de un problema de ocultación del fosfato.

El tapizado es propio de operaciones en régimen estacionario, que:

- Se puede alterar o hacer desaparecer, en parte, cuando se presentan regímenes transitorios

- Puede provocar la reaparición de productos químicos en sistemas que no utilizan tratamiento con fosfato, como los sistemas de agua de alimentación de alta pureza dotados con tratamiento todo volátil

El tapizado puede aparecer durante los períodos de $\begin{cases} \text{- } \textit{reducción de la carga} \\ \text{- } \textit{retirada de servicio} \end{cases}$, siendo la concentración de contaminantes notablemente más alta que en regímenes permanentes, por lo que durante estos períodos se pueden encontrar contaminantes que eran imposibles de detectar durante la operación en régimen estacionario.

Esta información resulta útil para:

- Determinar si los depósitos son alcalinos, neutros o ácidos, basándose en la relación $\dfrac{\textit{cationes}}{\textit{aniones}}$

- Saber si los contaminantes corrosivos se están depositando $\begin{cases} \text{- } \textit{en fisuras, ó} \\ \text{- } \textit{bajo incrustaciones existentes} \end{cases}$

- Localizar y corregir problemas diversos de purificación de agua o de fugas en condensador

Entradas de fragmentos de resinas.- Las resinas permutadoras de iones se utilizan en los sistemas de $\begin{cases} \text{- } \textit{pulido de condensado} \\ \text{- } \textit{desmineralización del agua de aporte} \end{cases}$ y en la purificación de purgas diversas, como las de caldera, separadores de humedad y calentadores de agua del ciclo.

La mayoría de los recipientes a presión que contienen resinas permutadoras de iones disponen de un sistema de desagüe inferior dotado de filtros, aguas abajo, para impedir que las fugas de estas resinas lleguen a entrar en el agua del ciclo, ya que se descomponen si llegan a zonas del ciclo de alta temperatura, dando lugar a la formación de productos peligrosos.

Los sistemas de desagüe inferiores y los filtros indicados no están diseñados para retener fragmentos de resinas que se pueden producir por rotura de las mismas en el lecho del permutador de iones; la entrada de resinas o fragmentos en el agua del ciclo se minimiza con:

- El control de los regímenes transitorios de flujos

- La reducción del tamaño de malla de los filtros

- El aumento gradual del flujo, al conectar un recipiente contenedor de resinas

- El reciclado al condensador del efluente del pulido de condensado durante unos minutos, al comenzar la operación de un recipiente que se acaba de conectar

Control de orgánicos.- La contaminación por productos orgánicos se puede encontrar en la mayoría de las impurezas que se hallan en el ciclo. Los productos orgánicos pueden proceder de:

- *Herbicidas o pesticidas presentes en el agua de aporte*
- *Partículas que acompañan el agua de aporte*
- *Aceites lubricantes y fluidos hidráulicos*
- *Disolventes y pinturas*
- *Plásticos y resinas cambiadoras de iones*

También se pueden originar productos orgánicos por la lenta descomposición oxidante de las resinas permutadoras de iones utilizadas en los equipos de desmineralización del agua de aporte y del pulido de condensado.

Los productos orgánicos son moléculas cuya base es el C, que pueden:

- Contribuir a la formación de ácido fórmico, acético y sulfónico

- Favorecer la aparición de CO_2 en el ciclo, como consecuencia de las descomposiciones propiciadas por las altas temperaturas

Todos los ácidos y el CO_2, pueden provocar una disminución indeseable del valor del pH, especialmente en zonas de baja presión de la turbina, en las que los aditivos no son muy eficientes.

Las moléculas orgánicas llegan a contener notables cantidades de cloruros, fluoruros y sulfuros, que se pueden liberar por descomposición a altas temperaturas y altas presiones.

La mayoría de los productos orgánicos del agua de aporte se pueden eliminar mediante el proceso secuencial siguiente:

- *Depuración previa con ósmosis inversa*
- *Filtración en lechos de carbono activado*
- *Desmineralización completa*

Algunos productos orgánicos se eliminan del agua de aporte mediante el paso de ésta por los desmineralizadores del sistema de tratamiento del agua de aporte.

Los productos de la corrosión presentes en el agua del ciclo son los mayores contribuyentes a la aparición de incrustaciones en la unidad, que emigran preferentemente hacia las superficies termointercambiadoras que operan con flujos máximos de termotransferencia .

XXXVII.9.- LIMPIEZA QUÍMICA DE UNIDADES DE COMBUSTIBLE FÓSIL

Frecuencia de la limpieza.- Las superficies internas del lado de agua pertenecientes a componentes de caldera (tubos, colectores, calderines) acumulan una serie de depósitos, incluso aunque se sigan escrupulosamente las especificaciones correspondientes a las prácticas normales de los tratamientos de agua; éstos depósitos se clasifican en dos grupos:

- *Escamas duras (incrustaciones)*
- *Deposiciones blandas porosas*

Las muestras de tubos que contengan depósitos del lado del agua, se toman en las zonas:

- *Del hogar en las que se tiene el más alto aporte de calor*
- *Que hayan presentado problemas de cualquier índole por depósitos*

Para eliminar los depósitos del lado del agua en un tubo, se elige la sección del mismo que se supone tenga la mayor cantidad de material depositado; se corta el tubo y se procede a eliminar los depósitos de las partes fría y caliente de la sección tubular, anotando la superficie total que se limpia; el peso de material seco retirado de la superficie que se ha limpiado, se anota como peso referido a la unidad de área, medido en *gramos de depósito por pie cuadrado* (g/ft^2), o en miligramos por centímetro cuadrado (mg/cm^2).

Los procedimientos normalizados, para quitar los depósitos o incrustaciones, por métodos mecánicos o químicos, están en la norma ASTM, D-3483.

Las directrices de cuándo se debe proceder a la limpieza química de una caldera, se presentan en la Tabla XXXVII.3, en las que los pesos de los depósitos se basan en el método de *limpieza mecánica* con rasqueta que extrae los depósitos de origen externo y también las escamas densas de óxido interno.

Tabla XXXVII.3.- Directrices para la limpieza química

Presión operación de la unidad psi (bar)	*< 1000 (69)*	*1000÷2000 (69÷138)* *Incluye calderas recuperadoras y las que queman basuras*	*>2000 (138)*
Peso incrustación lado del agua g/ft^2	*20÷40*	*12÷20*	*10÷12*

Los cantidades de deposición deducidas con la limpieza mecánica son inferiores a las que se obtienen con otro método de limpieza química, como el decapado ácido.

Debido a la naturaleza corrosiva del combustible y subproductos de la combustión, en procesos recuperadores de la industria papelera, y en calderas que queman basuras, los tubos del hogar están sometidos a severísimas condiciones de corrosión, del lado de humos, que se agravan con una modesta elevación de la temperatura del metal tubular; en estos casos, la corrosión ex-

terna del metal tubular puede provocar el fallo de los tubos, con incrustaciones en el lado del agua inferiores a la cifra de referencia.

En las calderas recuperadoras de la industria papelera, un motivo de grave preocupación por lo que a seguridad se refiere, es la posibilidad de una fuga de agua en la parte inferior del hogar, que provocaría una explosión; en consecuencia, para estos casos particulares de calderas muy comprometidas, resulta recomendable una mejor conservación de las condiciones del lado del agua para cualquier gama de presiones de la operación.

Termopares cordales.- Pueden servir como herramienta para un diagnóstico efectivo en la evaluación de los depósitos en una caldera en funcionamiento; si se disponen adecuadamente, Fig XXXVII.18, se puede:

- Detectar un incremento de la temperatura del metal tubular provocado por depósitos internos

- Alertar al operador con anticipación sobre la posibilidad de fallos de tubos

Los tubos de la pared del hogar adyacentes a la zona de combustión, son componentes críticos de la caldera; en esta zona, los aportes de calor son máximos y las temperaturas externas de los tubos son las mayores.

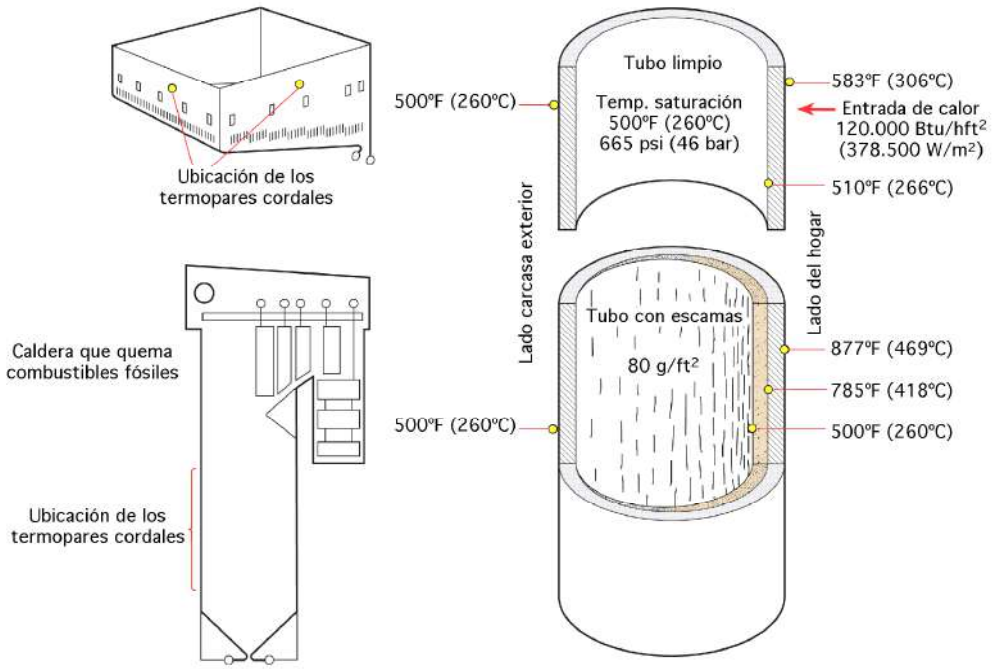


Fig XXXVII.18.- Localización de termopares cordales en calderas para combustible fósil

La deposición o incrustación interna en los tubos se detecta mediante un conjunto de termopares cordales, dispuestos en puntos clave del hogar; estos termopares comparan la temperatura exterior del metal tubular expuesto al proceso de combustión, con la temperatura del fluido interior (vapor saturado).

La superficie del tubo sobre la que crecen los depósitos queda aislada respecto el fluido interior que la debería refrigerar, con lo que se produce una elevación de la temperatura del metal tubular aislado.

Como punto de partida se consideran unos tubos limpios dotados de termopares cordales, que forman parte de una caldera libre de incrustaciones; a continuación se determinan las diferencias de temperatura correspondientes a tres cargas de la caldera; con los datos obtenidos se construye una curva básica que caracteriza los termopares cordales considerados.

En el supuesto de unidades con *características de vapor bajas* (presión y temperatura reducidas), para la carga máxima de la caldera con tubos perfectamente limpios, el termopar cordal correspondiente a la superficie marca una temperatura comprendida en un intervalo del orden de 25 ÷40ºF (14÷22ºC) por encima de la correspondiente temperatura de saturación.

Cuando se trata de unidades con *características de vapor elevadas*, el intervalo de temperaturas para el termopar cordal de superficie, pasa a ser de 80÷100ºF, (44÷56ºC).

En la Fig XXXVII.19 se representan los valores de la temperatura diferencial, dada por una pareja de termopares cordales, el *superficial* (que mide la temperatura exterior del metal) y el *profundo* que mide la temperatura de saturación, para unidades de bajas y altas características de vapor.

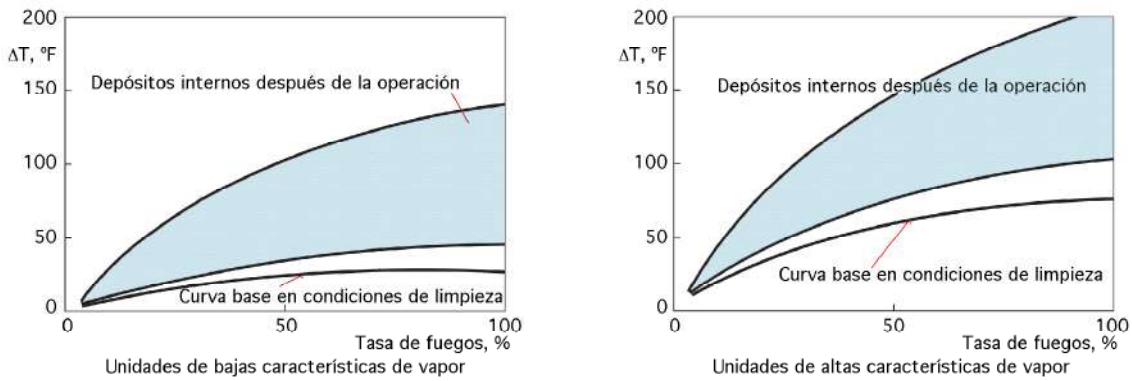


Fig XXXVII.19.- Temperatura diferencial de termopares cordales de superficie y en profundidad

La variación de temperaturas para un tubo limpio dotado de termopares cordales, depende de:

- *La ubicación del tubo en el hogar*
- *El espesor del tubo*
- *La presión del fluido interior*
- *La profundidad a la que el termopar cordal está de la superficie*

La formación de una incrustación interna se detecta por el incremento de la temperatura diferencial entre los dos termopares cordales, respecto a la que corresponde a la curva base que caracteriza a los termopares en condiciones de limpieza.

Cuando la temperatura diferencial alcanza el valor de 100ºF (56ºC) en condiciones de plena carga de la caldera, se debe considerar la posibilidad de una limpieza química (decapado ácido).

La lectura de las medidas de los termopares cordales se debe hacer semanalmente, usando el mismo equipo e idéntico procedimiento empleados para establecer la curva base de caracterización. Cuando se opera en condiciones que no se ajustan a las especificaciones de diseño, y se presume una rápida formación de incrustaciones, hay que aumentar la frecuencia de las lecturas y comprobaciones con los termopares cordales.

Procedimientos y métodos generales.- El proceso de la limpieza química completa comprende cuatro etapas bien diferenciadas:

a) Las superficies internas de los termointercambiadores se lavan con una solución que contiene un inhibidor, que disuelve y desintegra los depósitos

b) Mediante agua limpia se enjuagan $\begin{cases} \text{- los depósitos desprendidos} \\ \text{- la solución que haya quedado adherida a las superficies} \\ \text{- las sales solubles de hierro} \end{cases}$ *y se evacúan los gases corrosivos o explosivos que se hayan formado*

c) A continuación se trata de conseguir la neutralización y formación de una superficie pasivada, que forma una película protectora muy delgada sobre las superficies férreas limpias

d) Mediante un enjuagado final con agua limpia, se procura la retirada y eliminación de cualquier depósito residual que se haya desprendido de las diversas superficies de la unidad

Los dos métodos de limpieza química generalmente aceptados, son el:

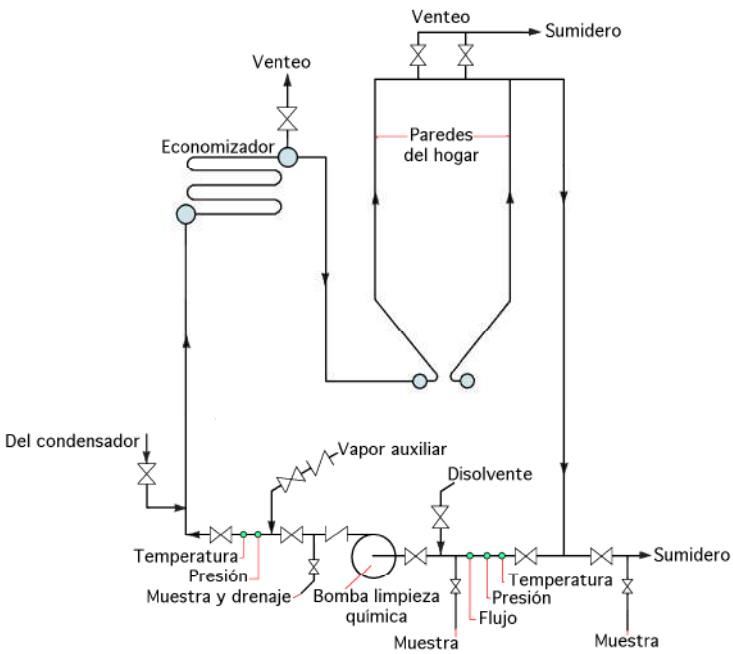


Fig XXXVII.20.- Disposición de conexiones para la limpieza química por circulación del disolvente para calderas de paso único

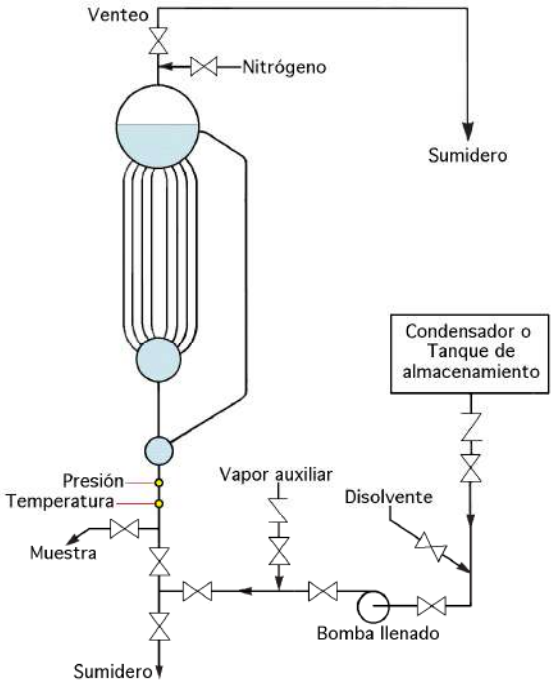


Fig XXXVII.21.- Disposición simplificada de conexiones para la limpieza química por inundación para calderas con calderín

- Caracterizado por la circulación continua del disolvente (decapador) por toda la unidad, cuyo esquema muestra la Fig XXXVII.20

- De inundación o llenado completo de la unidad con disolvente, y su posterior vaciado y enjuagado, cuyo esquema muestra la Fig XXXVII.21 en calderas con calderín

XXXVII.10.- LIMPIEZA POR CIRCULACIÓN

En el método de limpieza por circulación, Fig XXXVII.20, después de proceder al llenado de la unidad, se hace circular la solución disolvente caliente por la misma hasta completar la limpieza; durante esta fase se toman muestras en el retorno de la solución disolvente, cuyo análisis permitirá determinar $\begin{cases} \text{- la concentración de ácido} \\ \text{- el contenido de hierro} \end{cases}$, que indican el fin de la limpieza cuando lleguen a un equilibrio, es decir, cuando no se produzcan reacciones entre ambos, Fig XXXVII.22.

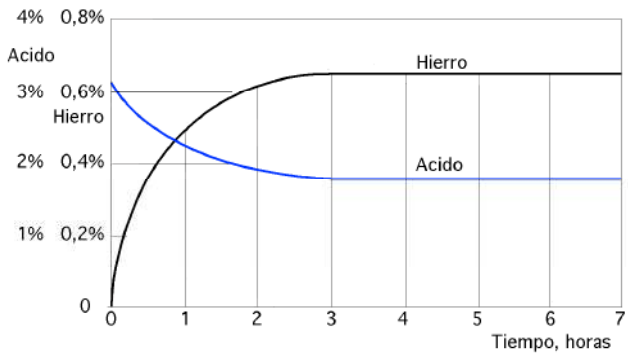


Fig XXXVII.22.- Condiciones de la disolución en la limpieza química por circulación

En el método de limpieza por circulación, al contrario que el de por inundación que se verá a continuación, se puede utilizar un disolvente de baja concentración, que se drena en cuanto se completan las reacciones, presentando menos probabilidades de dañar una superficie ya limpia, que el método por inundación. El método de limpieza por circulación está especialmente indicado para el tratamiento de calderas de presión universal (UP), sobrecalentadores y economizadores, ya que asegura la circulación de la solución con disolvente por todos los componentes de la unidad antes de llegar al retorno, corriéndose así el riesgo de dar por terminada la limpieza antes de tiempo.

XXXVII.11.- LIMPIEZA POR INUNDACIÓN

Este método de limpieza implica el llenado de la unidad con la solución de disolvente caliente, y a continuación se deja la unidad en *maceración* durante un determinado período de tiempo, que depende de las condiciones de las incrustaciones presentes, Fig XXXVII.23.

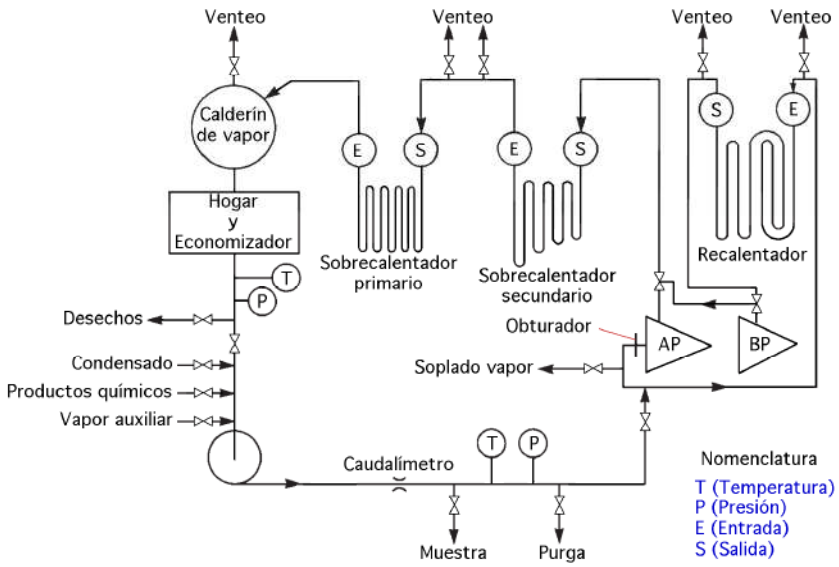


Fig XXXVII.23.- Circuito de limpieza de sobrecalentadores / recalentador para calderas con calderín

Para tener la completa seguridad de la eliminación de las incrustaciones, la concentración de ácido (decapante) en el disolvente debe ser algo mayor que la requerida por las condiciones reales de las incrustaciones; ésto es debido a que:

- Los controles efectuados durante el período de maceración no son concluyentes, como sucedía en el método de limpieza por circulación

- Las muestras de purgas obtenidas en ubicaciones puntuales no se pueden considerar representativas de las condiciones que existen en todas las partes de la unidad

El método de limpieza por inundación se prefiere en aquellas unidades en las que no sea

posible garantizar una perfecta distribución del líquido de limpieza en todas las partes de las mismas mediante un sistema de circulación, a no ser que se empleen muchas conexiones de entrada de la solución del producto químico; también se prefiere cuando en una unidad no se puede asegurar un determinado régimen de circulación en todos sus circuitos, salvo que se utilice una bomba de circulación de tamaño descomunal. Estas situaciones se presentan en grandes unidades generadoras de vapor con circulación natural, dotadas de sistemas de refrigeración complejos para las paredes del hogar.

Las ventajas principales del método de inundación, con respecto al de circulación, radican en la:

- Simplicidad de las conexiones de las tuberías

- Seguridad de que todas las partes de la unidad se alcanzan con disolvente de una adecuada concentración

- Menor supervisión química durante la limpieza

XXXVII.12.- DISOLVENTES

Para eliminar las incrustaciones en las calderas, existen muchos compuestos químicos, ácidos y alcalinos.

En calderas de circulación natural, cuando se emplea el método de inundación, el disolvente de limpieza más práctico es el ácido clorhídrico; también se emplean quelatos y otros ácidos.

Los disolventes basados en quelatos presentan gran versatilidad, ya que se pueden emplear en ambos métodos de limpieza, circulación o inundación.

El disolvente más seguro en calderas de presión universal, cuando se usa el método de limpieza de circulación, es una mezcla de ácidos orgánicos, como la del hidroxiacético y fórmico que se descomponen en gases no incrustantes, si el enjuagado final fuese $\begin{cases} \text{- } incompleto \\ \text{- } insuficiente \end{cases}$

Para determinadas incrustaciones, el disolvente puede requerir aditivos especiales como el bifluoruro amónico, para potenciar la penetración en las mismas.

Las partes de acero aleado, especialmente las que son de alto contenido en Cr, no se deben limpiar con disolventes ácidos.

Antes de la limpieza química de una unidad se recomienda tomar como muestra un trozo de tubo representativo de la misma, para determinar $\begin{cases} \text{- } el\ disolvente\ adecuado \\ \text{- } la\ concentración\ adecuada\ del\ mismo \end{cases}$ y someterla a un ensayo de limpieza en el laboratorio.

Depósitos e incrustaciones.- Los depósitos de cascarilla que se forman en el interior de las superficies termointercambiadoras de una caldera, proceden del agua contenida en ésta; los constituyentes de estas incrustaciones pertenecen a uno o a varios de los grupos siguientes: óxidos de hierro, cobre, carbonatos, fosfatos, sulfatos de calcio y magnesio, sílice y silicatos, etc., pudiendo contener también diversas cantidades de aceites.

Los procedimientos de prelimpieza comprenden:

- El análisis de los depósitos

- Los ensayos requeridos para definir la concentración adecuada del disolvente

- El tiempo de contacto y su temperatura

El análisis de los depósitos incluye:

- La determinación de la magnitud de la deposición en g/ft^2, (mg/cm^2)

- Un análisis espectrográfico para determinar los elementos individuales

- La difracción por rayos X, para identificar los principales componentes cristalinos

Si el análisis de los depósitos indica presencia de Cu que procede de los equipos que se encuentran aguas arriba de la caldera, se suele emplear uno de los métodos siguientes:

- Añadir directamente al disolvente ácido un agente que sea capaz de formar iones complejos de Cu

- Realizar una etapa independiente de limpieza utilizando un disolvente del Cu y un disolvente ácido

- Se emplean un $\begin{cases} \text{- disolvente basado en quelatos, a alta temperatura, para eliminar el Fe} \\ \text{- agente oxidante a temperatura reducida para eliminar el Cu} \end{cases}$

La decisión de utilizar uno u otro método depende de la estimación de la cantidad de incrustación de Cu presente en el depósito; cuando los depósitos o incrustaciones se disuelven y desintegran, el aceite se elimina simultáneamente, suponiendo que esté presente en pequeñas cantidades.

Para cantidades mayores de aceites contaminantes, se añade al disolvente un agente humectante para potenciar la penetración en los depósitos.

Si el depósito o la incrustación estuviesen constituidos predominantemente por aceite o grasa, antes de efectuar la limpieza ácida habría que realizar un hervido alcalino.

Inhibidores.- Las reacciones del ácido clorhídrico con las incrustaciones o depósitos se resumen en las siguientes ecuaciones:

$$Fe_3O_4 + 8\,HCl = 2\,FeCl_3 + FeCl_2 + 4\,H_2O$$

$$CaCO_3 + 2\,HCl = CaCl_2 + CO_2 + H_2O$$

El HCl reacciona al mismo tiempo configurando finas capas sobre el metal de la caldera, conforme a la reacción

$$Fe + 2\,HCl = FeCl_2 + H_2$$

a no ser que se arbitren medios inhibidores, de los muchos que comercialmente están disponibles, para ralentizar la reacción, sin afectar al ataque de los depósitos; hay que tener en cuenta que no todos los inhibidores resultan igualmente efectivos contra todos los ácidos.

La efectividad del ataque de los ácidos a las incrustaciones de caldera y al acero, se incrementa rápidamente con la temperatura.

El efecto inhibidor se puede llegar a descomponer si alcanza cierta temperatura

DETERMINACIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS DEL DISOLVENTE

Muestras de depósitos o incrustaciones.- El tipo de muestra de una incrustación es un tubo de pequeña sección con los correspondientes depósitos adheridos, que resulte representativa del peor estado de la unidad.

La selección del tipo de disolvente se hace a partir del análisis del material de la incrustación, y una vez seleccionado se determinan la concentración del mismo, su temperatura y la duración del tiempo requerido para el proceso de limpieza.

Concentración del disolvente.- Debe ser proporcional a la cantidad de incrustación depositada en las superficies a limpiar; a título de orientación se pueden hacer las siguientes consideraciones:

a) Calderas de proceso directo (método de circulación)

Fase pre-operacional, mezcla inhibida de ácidos:
Hidroxiacético (2%) + Fórmico (1%) + Bifluoruro amónico (0,25%)
Fase operacional, mezcla inhibida
Hidroxiacético (3%) + Fórmico (1%) + Bifluoruro amónico (0,5%)

b) Calderas de circulación natural (método de inundación)

Fase pre-operacional
Clorhídrico (5% inhibido) + Bifluoruro amónico (0,25%)

Fase operacional
Clorhídrico (5 a 7,5%) + Bifluoruro amónico (según análisis depósitos)

Temperatura del disolvente.- Debe ser lo más alta posible, sin que se reduzca drásticamente la efectividad del inhibidor.

- Cuando se utiliza ácido clorhídrico, los inhibidores comerciales pierden su efectividad por encima de los 170°F, (77°C), ya que la velocidad de corrosión aumenta rápidamente, por lo que la temperatura del disolvente, tal como se alimenta, se fija en 160÷170°F, (71÷77°C).

- Cuando se utiliza el método de circulación, con una mezcla de acético y fórmico, para obtener una limpieza adecuada hay que llegar a una temperatura de 200°F, (93°C) .

- Cuando se utilizan quelatos, las temperaturas son más altas, del orden de 275°F, (135°C); para obtener la temperatura de calentamiento que precisan los productos químicos basados en quelatos, mientras se introducen en la caldera, ésta se somete a una serie de calentamientos y enfriamientos alternativos, entre límites bien especificados.

Para calentar el ácido, conforme se inyecta en la unidad, se utiliza vapor procedente de una fuente auxiliar.

Cuando se emplea el método de circulación, se usa vapor para calentar el agua circulante a 200ºF, (93ºC), antes de inyectar la solución ácida.

El calor se transfiere por contacto directo (mezcla) o a través de la pared.

Cuando se emplea un disolvente ácido, la temperatura de un disolvente nunca se debe elevar con el encendido de los fuegos de la unidad.

Tiempo de limpieza.- Cuando se emplea el método de circulación, la terminación del proceso se define analizando las muestras tomadas en el retorno del disolvente, para determinar el contenido de hierro y la concentración de ácido, Fig XXXVII.24; resulta conveniente mantener la circulación de ácido unas 4 horas.

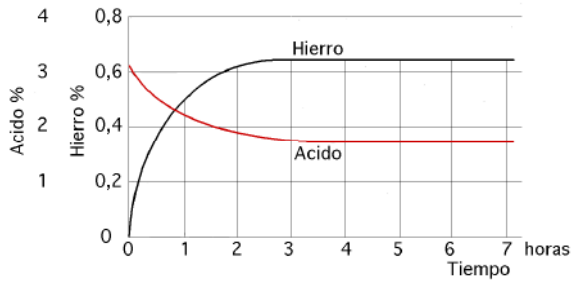


Fig XXXVII.24.- Condiciones de la disolución en limpieza química por circulación

Cuando se usa el proceso de inundación, el tiempo que debe durar la limpieza se determina previamente. Una guía indicativa del tiempo que se debe retener el disolvente dentro de la unidad, en las primeras limpiezas químicas, con la concentración de ácido citada, es:

- Limpieza pre-operacional, mínimo 4 horas

- Espesor moderado (blando), con requisito de turbinado anual, mínimo 4 horas

- Capas delgadas (duras), mínimo 4 horas

- Depósitos por desviaciones severas en tratamiento de agua, máximo 8 horas

XXXVII.13.- LIMPIEZA DEL EQUIPO DE TRANSFERENCIA DE CALOR

Cualquier parte de la caldera que no requiera limpieza se debe aislar del resto de la unidad. Para aislar el circuito de ácido se cierran determinadas válvulas, que además hay que comprobar cuidadosamente contra fugas.

Cuando la disposición de la planta lo permita, algunas partes de la unidad (como el sobrecalentador) se pueden aislar llenándolas con agua desmineralizada; en una unidad de proceso directo el llenado del sobrecalentador se hace con agua desmineralizada que se presuriza con una bomba o con nitrógeno, siendo la presión de presurización superior a la altura manométrica de la bomba usada para la limpieza química.

- Las válvulas empleadas en la operación de limpieza química son de acero; las que sean de bronce o latón se deben sustituir por otras de acero

- Las conexiones de instrumentos (manómetros, medidores) de la planta en explotación, se deben cerrar o desmontar de la unidad

- Las demás partes de la unidad no protegidas por $\begin{cases} \text{- taponamiento} \\ \text{- inundación con agua} \end{cases}$ *, serán alcanzadas por el disolvente inhibido*

Hay que dotar a todo el sistema de los venteos necesarios, con descarga a lugares seguros en los que no se puedan producir acumulación de vapores, ya que los vahos ácidos procedentes de la disolución de la limpieza, no retienen el inhibidor.

Equipo de limpieza.- Si se usa el método de circulación continua, el equipo de limpieza se conectará como se indica en la Fig XXXVII.22, y si se emplea el procedimiento de inundación como se indica en la Fig XXXVII.23.

La circulación continua requiere una conexión de entrada para garantizar la distribución, y una conexión de retorno desde la unidad a la aspiración de la bomba de limpieza química.

La limpieza por inundación no requiere ninguna línea de retorno.

La impulsión de la *bomba de producto químico* se conecta a una entrada de la unidad que esté a la menor cota posible. Por seguridad es conveniente disponer de otra bomba semejante en paralelo.

La *bomba de llenado* debe tener la capacidad suficiente para poder llenar el volumen del recinto en 2 horas a una presión de 100 psi (6,9 bar).

Las *bombas de llenado* o de circulación no se deben equipar con conexiones que tengan partes de bronce o de latón, y deben tener la capacidad precisa para conseguir las velocidades recomendadas y especificadas para la limpieza. En unidades modernas con calderas de proceso directo (PU), la bomba de circulación tiene una capacidad de 227 dm^3/s y presión de impulsión 300 psi (20,7 bar).

Como equipos adicionales son necesarios una *bomba de disolvente*, un tanque cerrado para mezcla, y los termopares, manómetros y caudalímetros correspondientes.

Hay que disponer de un suministro de agua limpia, y de vapor para calentar el disolvente, y prever las conexiones precisas para añadir el disolvente inhibido, en el lado de succión de la bomba de llenado o de la bomba de circulación.

Disoluciones y procedimientos de limpieza.- El tipo de disolución se define teniendo en cuenta la composición de los depósitos que comprende la incrustación; para determinar la cantidad requerida de disolución, se calcula el volumen del recinto a limpiar, añadiendo un 10% para compensar posibles pérdidas; a continuación se adquiere la cantidad del producto ácido comercial, y el inhibidor, para su utilización conjunta con el ácido en la limpieza.

No es aconsejable adquirir una mezcla preparada de ácido+inhibidor, aunque sea de un suministrador de productos químicos.

La limpieza química de un generador de vapor consta de una serie de etapas, como:

- *Aislamiento del sistema que se va a limpiar*
- *Ensayo hidrostático de la unidad*
- *Detección de fugas en cada etapa del proceso*
- *Enjuagados en contracorriente del sobrecalentador y en equicorriente del economizador*
- *Calentamiento del sistema y control de temperaturas*
- *Inyección/circulación (si se usa) del disolvente*
- *Purga o evacuación del disolvente residual*
- *Neutralización del disolvente residual*
- *Pasivación de las superficies ya limpias*
- *Enjuagado e inspección de superficies limpias*
- *Conservación de la unidad*

Cada limpieza química se debe considerar como única y singular, y en todo caso el proceso tiene que ser supervisado por personal con un criterio de alto nivel técnico.

El diseño del proceso de limpieza y las consideraciones estructurales más importantes deben incluir:
- *La reducción de posibles fugas*
- *El control de la temperatura*
- *El mantenimiento de la flexibilidad operacional y la garantía de una seguridad personal*

Limpieza de sobrecalentadores, recalentadores y tuberías.- En el pasado no se realizaba ningún tipo de limpieza de sobrecalentadores y recalentadores, porque no se consideraba necesario o era muy cara; con la utilización de vapor a alta temperatura y el desarrollo de la tecnología de la limpieza química, la limpieza de sobrecalentadores y recalentadores ha ganado muchos adeptos.

Para limpiar superficies con severas exfoliaciones de óxido a alta temperatura, es necesario obtener una muestra de tubo que sea representativa de las peores condiciones presentes en la unidad.

La oxidación progresa aproximadamente a la misma velocidad en el lado exterior que en el interior de los tubos, y la exfoliación sigue una tónica parecida.

La muestra del tubo se debe ensayar en una instalación capaz de producir una tasa de flujo similar a la de la limpieza real, lo que facilita el desarrollo de una mezcla aproximada del disolvente que se debe emplear en la limpieza.

Para determinar el tamaño de la bomba de circulación y los flujos requeridos, es preciso contactar con el fabricante del generador de vapor.

Las Fig XXXVII.25 y 26 muestran esquemas de los circuitos para la limpieza química de sobrecalentadores y recalentadores, en una caldera con calderín y en una caldera de proceso directo (PU), respectivamente.

En el caso de una caldera con calderín, si la caldera se limpia a la vez que el sobrecalentador y recalentador, es necesario perforar los tubos bajantes para alcanzar las velocidades deseadas en las paredes de agua.

En los sistemas que tienen superficies no drenables dispuestas verticalmente, antes de proceder a su limpieza se debe hacer un soplado de las mismas con vapor, con el fin de purgar todo el aire y se puedan llenar por completo; los sistemas drenables se benefician de este soplado con vapor.

Para limpiar el sobrecalentador, el recalentador y las tuberías, existen dos mezclas de disolventes:
- *la de acético y fórmico con bifluoruro amónico*
- *la que se basa en el etileno-diamina-tetracético (EDTA)*

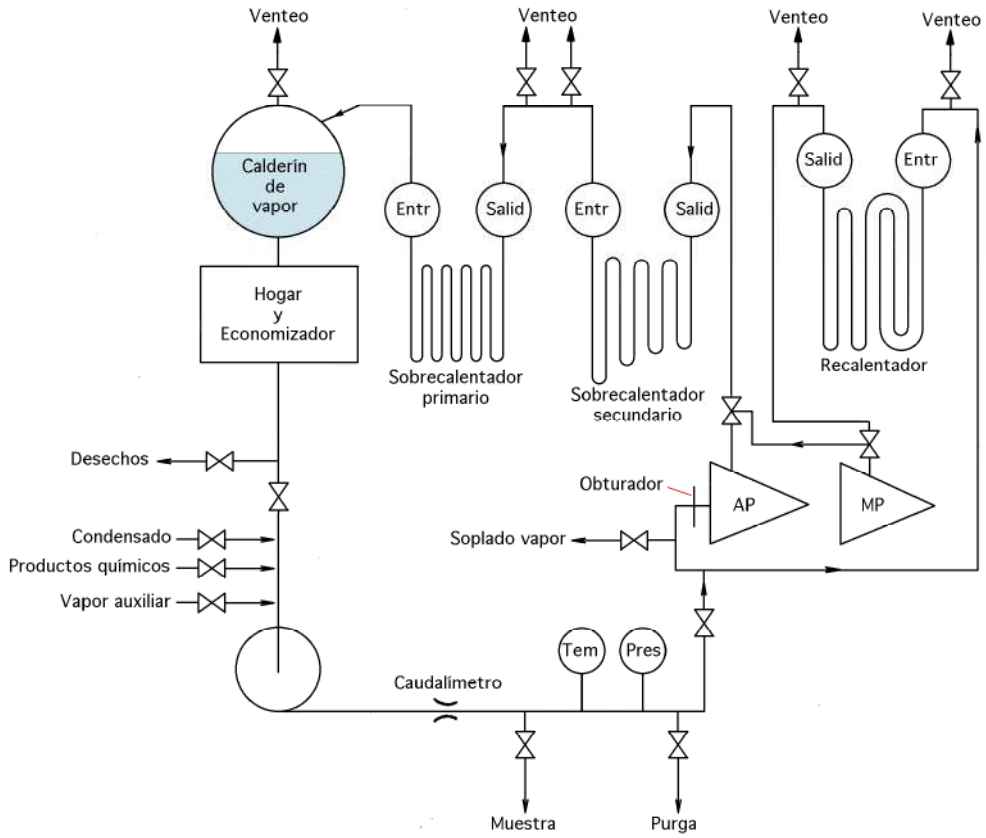


Fig XXXVII.25.- Circuito de limpieza de sobrecalentadores / recalentador, para calderas con calderín

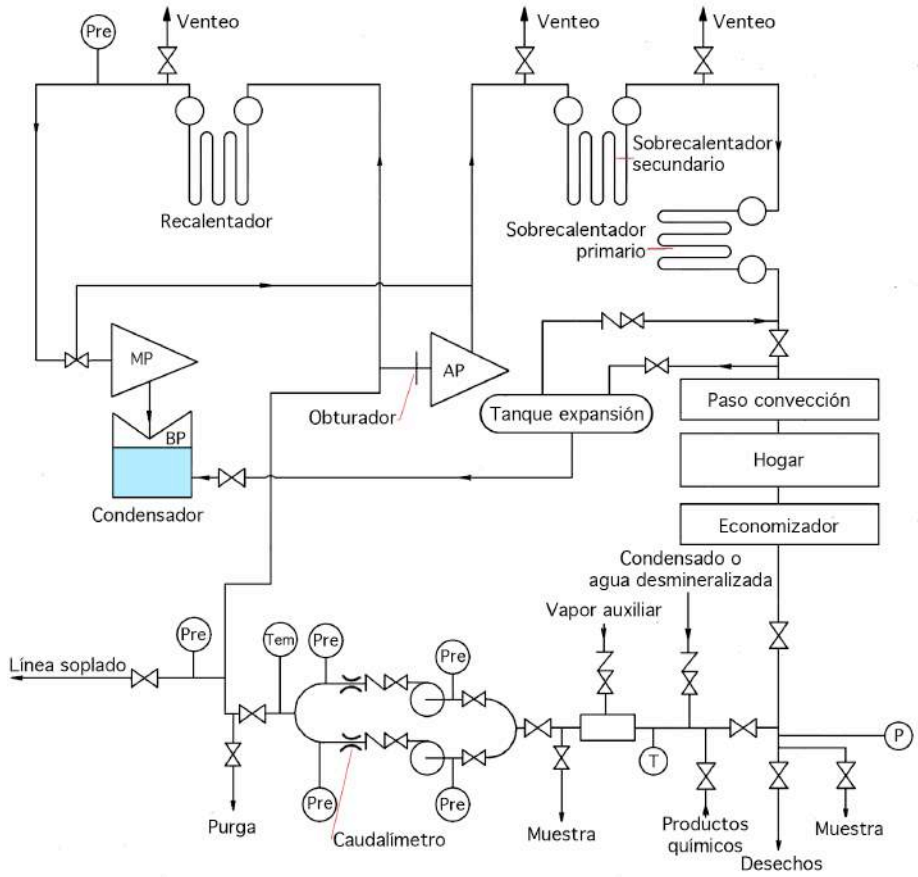


Fig XXXVII.26.- Circuito de limpieza de sobrecalentadores / recalentador, para calderas de un paso / PU)

Utilización de disolventes.- Una limpieza química de caldera no se puede dar por finalizada hasta que no se hayan evacuado los flujos de agua residual generados en el proceso.

La selección de los métodos de manipulación y utilización depende de que las disposiciones legales hayan clasificado los residuos como *peligrosos* o *no peligrosos*.

Los residuos de la limpieza química de calderas (BCCW) son diversos, tanto en volumen como en frecuencia de generación, y tienen normas de descarga que difieren de las normas que regulan otros flujos residuales efluentes de las plantas energéticas de combustible fósil; la mayoría de estos residuos están clasificados como peligrosos, por casi todas las legislaciones. Según las normas que dicta en USA el National Pollutant Discharge Elimination System (NPDES), todos los residuos (BCCW) tienen la misma consideración que los efluentes de los sistemas de limpieza química de metales, siendo los principales parámetros a considerar el Hierro, Cobre, Cromo y pH.

Residuos de limpiezas químicas de calderas, métodos y opciones.- A continuación se relacionan algunas prácticas habituales para la manipulación de los residuos de la limpieza química de calderas (BCCW).

Reducción de la fuente $\begin{cases} \text{- Optimización de la frecuencia de limpieza} \\ \text{- Reducir el volumen de las disoluciones de limpieza} \\ \text{- Mejorar la química del agua} \end{cases}$

Soluciones alternativas: Cambiar el disolvente de limpieza

Evacuación $\begin{cases} \text{- Evaporación} \\ \text{- Incineración} \\ \text{- Co-humectación} \\ \text{- Vertido seguro} \end{cases}$

Tratamiento $\begin{cases} \text{- Neutralización} \\ \text{- Físico del residuo} \\ \text{- Químico del residuo} \end{cases}$

Reciclado y reutilización $\begin{cases} \text{- Reciclado para recuperación de metales} \\ \text{- Reutilización de acido en aplicaciones alternativas} \end{cases}$

Una forma de evacuación es mezclar los (BCCW) con otros efluentes residuales de la planta, en un estanque de cenizas, siendo la opción más barata y de más fácil evacuación.

- Los residuos ácidos se neutralizan con la ceniza alcalina

- Los metales se precipitan como $\begin{cases} \text{- óxidos} \\ \text{- hidróxidos} \end{cases}$ *metálicos insolubles, o bien se absorben por las partículas de cenizas.*

Otra práctica de evacuación consiste en la incineración de los residuos de la limpieza, de base orgánica, inyectándolos en la cámara de combustión de una caldera industrial, cuyas emi-

siones se deben vigilar cuidadosamente, para garantizar el cumplimiento de las normas legales vigentes sobre emisiones.

Las grandes cantidades de (BCCW) se evacúan hacia un *vertido seguro* $\begin{cases} \text{- } terraplén\text{-}vertedero \\ \text{- } balsa\text{-}piscina \end{cases}$; la evaporación puede reducir el volumen de los residuos a tratar, y por tanto los costes de la evacuación global desde vertedero o balsa.

Los residuos de limpiezas con HCl se deben tratar mediante la precipitación con caliza o con sosa cáustica.

Los métodos de tratamiento con $\begin{cases} \text{- } permanganato \\ \text{- } luz\ ultravioleta \\ \text{- } peróxido\ de\ hidrógeno \end{cases}$, *oxidación húmeda*, han tenido éxitos muy limitados.

La $\begin{cases} \text{- } eliminación\ de\ los\ iones\ metálicos \\ \text{- } neutralización\ de\ los\ residuos\ de\ la\ limpieza\ química \end{cases}$ son temas de atención creciente por todos los sectores.

XXXVII.14.- CORROSIÓN EN CALDERAS DE COMBUSTIBLE FÓSIL E INDUSTRIALES

Tanto en los sistemas de agua, como en los sistemas de vapor, la corrosión adopta muchas formas. Los tratamientos del agua de un ciclo térmico se diseñan específicamente para prevenir la corrosión de todos los equipos componentes de la unidad generadora de vapor, y las calderas en particular. La mayor parte de los metales cuando se exponen al agua forman una película de óxido o de hidróxido, a causa de la corrosión.

En la casi totalidad de las condiciones operativas de un generador de vapor se propicia la formación de una capa de óxido, que actúa como una delgada capa de protección del metal base, contra posibles corrosiones posteriores; ésta capa se debe formar y mantener en perfecto estado, para evitar la mayoría de los tipos de corrosión ordinaria.

Corrosión uniforme.- En cualquier tipo de caldera, la forma más común de corrosión es el ataque crateriforme, que reduce el espesor del metal base, convirtiendo parte de éste en óxido; ésta capa de óxido puede ser protectora o no protectora.

Cuando se trata de una *capa protectora*, como la magnetita (Fe_2O_3), la velocidad de corrosión decrece con el tiempo y alcanza una velocidad constante. En esta situación, las pérdidas de metal asociadas a las películas de óxido son siempre uniformes y se configuran a una velocidad predecible, por lo que se puede incluir en el diseño un espesor adicional como tolerancia de corrosión.

En las incrustaciones *no protectoras*, la velocidad de corrosión es significativamente más alta, y lineal con el tiempo.

Ataque crateriforme.- El ataque crateriforme, o picado, tiene lugar cuando la película protectora de óxido se rompe localmente, en todo su espesor, creándose un cráter de corrosión activa (ánodo) para la reacción de corrosión, iniciándose una corrosión muy rápida; el óxido o el metal inmediatamente adyacente al cráter constituye un polo de reducción (cátodo) para la reacción de corrosión, pero no sufre corrosión alguna.

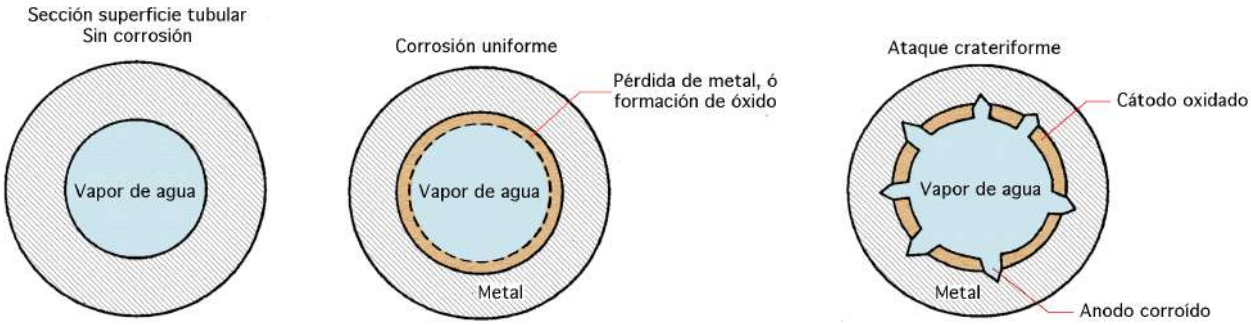


Fig XXXVII.27.- Diferencias entre la corrosión uniforme y el ataque crateriforme

En este tipo de corrosión se originan numerosos cráteres sobre la superficie expuesta del material, que caracterizan el picado; la distribución, tamaño y número de cráteres varían en función de las características locales del agua, y de las correspondientes especificaciones del material base.

Ataque galvánico.- Cuando dos metales diferentes se colocan en contacto y se exponen a determinados fluidos, (corrosivos en particular), se configura una pila galvánica que crea una diferencia de potencial entre los dos metales en contacto, circulando una corriente eléctrica a través de los mismos que provoca la corrosión acelerada de uno de ellos y la protección del otro. Este tipo de ataque no es habitual en los sistemas de caldera.

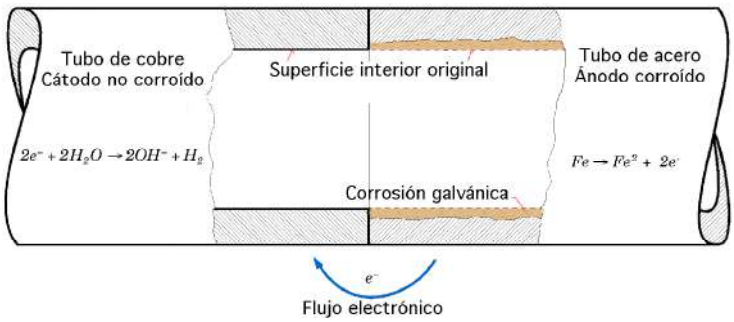


Fig XXXVII.28.- Corrosión galvánica entre dos metales distintos

El grado de aceleración que se alcanza en la corrosión depende de algunos factores, siendo

los más relevantes { - *la tensión o diferencia de potencial* / - *el área superficial de cada metal* / - *la conductividad del medio corrosivo* }

Daños por hidrógeno.- Cuando la corrosión tiene lugar en un medio acuoso, el hidrógeno formado como subproducto se puede difundir en el metal del tubo.

En los aceros al carbono, el hidrógeno puede reaccionar con el C para formar metano, reacción que provoca una descarburación localizada del metal, consecuencia del consumo del C constituyente del acero; esta descarburación hace que el acero se debilite estructuralmente.

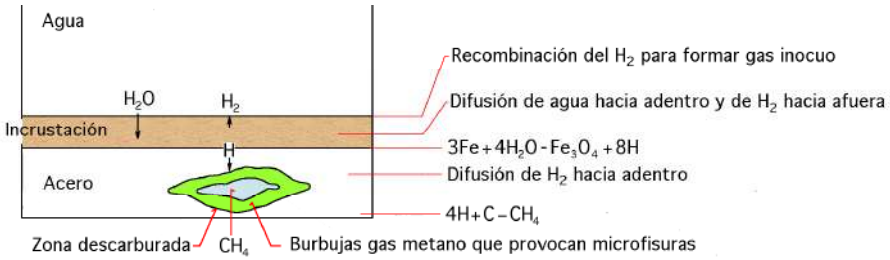


Fig XXXVII.29.- Corrosión del acero por ataque de hidrógeno

En general, el gas metano generado se aloja en los planos de exfoliación y en las discontinuidades internas del material; cuando la presión del gas consigue que éste se libere, se forman pequeñas fisuras que se pueden comunicar entre sí, llegando a provocar el fallo del tubo.

El daño por hidrógeno es más probable que ocurra cuando existe una elevada corrosión; los fallos suelen estar asociados a grandes incrustaciones sobre la superficie tubular que se soplan al exterior en el momento del fallo.

Los fallos tubulares se suelen describir como *huecos de ventana*, ya que es frecuente que, durante el fallo, se sople una pequeña sección de la superficie tubular afectada.

El ataque por hidrógeno se puede prevenir evitando la incrustación en el lado del agua, y con un exhaustivo control del agua de la planta.

Fisuración por tenso-corrosión.- La fisuración por tensocorrosión (SCC) tiene lugar por debajo del límite elástico aparente del material, y se produce por influencias *medioambientales*.

Este tipo de fisuración se produce combinando { - *materiales* / - *medio ambiente* / - *niveles de tensión* } en condiciones muy específicas, en función del tiempo; unas veces progresa de forma muy rápida y otras puede permanecer en el material muchos años, sin ocasionar problemas, antes de que se amplíe la fisura y se produzca el fallo.

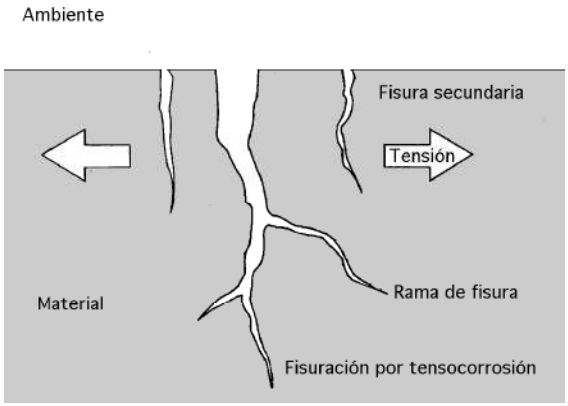


Fig XXXVII.30.- Proceso de fisuración por tensocorrosión

Las fisuras pueden ser de tipo $\begin{cases} \text{- } intergranular \\ \text{- } transgranular \end{cases}$, y se presentan en disposiciones ramificadas; lo más habitual es que exista un numeroso conjunto de pequeñas fisuras secundarias en los alrededores del área de la fisura principal; estos tipos de fisuras se han registrado principalmente en aceros austeníticos inoxidables.

Ataque cáustico.- A veces se identifica como *ranurado* o *acanalado*, y se presenta en tubos del generador de vapor que reciben un flujo de calor *moderado/alto*, bajo dos condiciones distintas en:

- *Tubos verticales con incrustación en sus superficies*
- *Tubos inclinados que reciben flujo de calor por su mitad superior*

En los *tubos verticales* existen gradientes de temperatura a través de:

- *La película laminar del fluido en vaporización*
- *El espesor de la incrustación existente sobre la superficie termointercambiadora*

La combinación de la $\begin{cases} \text{- } película \\ \text{- } incrustación \end{cases}$ aumenta la temperatura del agua adyacente al tubo, lo

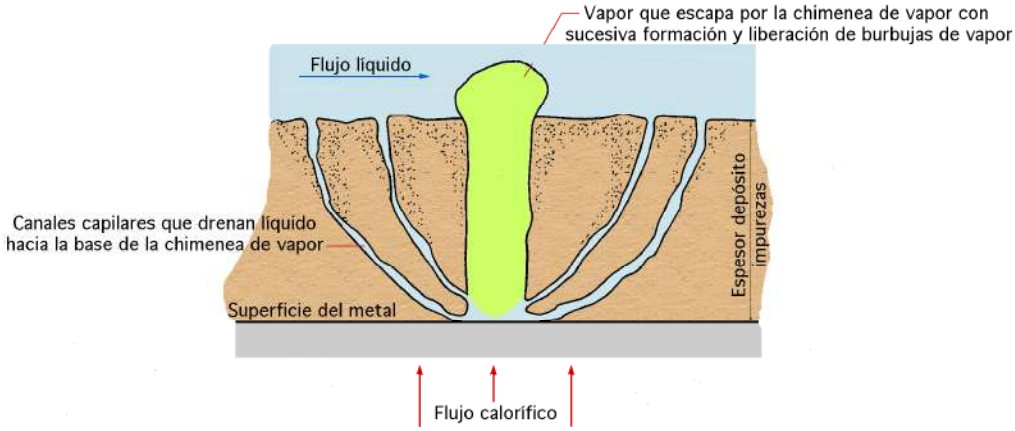


Fig XXXVII.31.- Proceso de vaporización mechada

que provoca una vaporización mayor sobre la superficie tubular dentro de la incrustación, conocida como *vaporización mechada* y produce sales disueltas, como el hidróxido sódico (NaOH), que se concentran en el interior de la incrustación depositada, Fig XXXVII.31; en áreas locales en las que se producen corrosiones aceleradas se forman soluciones con alto pH.

En generadores de vapor con *tubos inclinados*, la acumulación de sales se ubica en las superficies más próximas a la generatriz superior de cada tubo, se encuentre éste incrustado o no, lo que da lugar a la formación de una película de vapor que baña la superficie superior del tubo, en el sentido del flujo; el gradiente de temperaturas a través de esta película de vapor, provoca que la parte alta de la superficie tubular produzca una alta concentración de sales solubles en el agua de caldera. Como los tubos citados no están sometidos, en general, a un elevado flujo de calor, el gradiente de temperaturas no eleva lo suficiente la temperatura del metal tubular y, por lo tanto, no se presenta un recalentamiento tubular.

Se pueden formar áreas locales con presencia de soluciones de alto pH, y se puede provocar la corrosión acelerada por la continuada disolución y desaparición de la magnetita; esta corrosión se presenta bajo el aspecto de una ancha ranura libre de depósitos casi siempre centrada en la coronación o generatriz superior del tubo.

El área afectada por la corrosión, en algunos casos, se extiende hasta unos 10 ft (3 m) a lo largo del tubo, o incluso más, en tanto en cuanto se mantengan las condiciones físicas básicas que producen el fenómeno.

Ataque ácido.- Puede ocurrir de forma similar al ataque cáustico; en el ataque ácido, las impurezas de la masa de agua se pueden concentrar en las superficies termointercambiadoras, dentro de las incrustaciones depositadas.

Ciertos tratamientos del agua, así como impurezas de los mismos, permiten que se desarrolle bajo las incrustaciones una solución de pH reducido, durante el proceso de vaporización, zona de rápida corrosión, tal como se indica en la Fig XXXVII.32.

Cuando las presiones de caldera son superiores a 2.600 psig (179 bar), dentro de los depósitos de magnetita formada en las superficies sometidas a altos flujos de calor, se presenta la zona citada anteriormente, de concentración del fosfato de sodio; en estas condiciones, en la zona en que haya suficiente concentración de fosfato en el agua de caldera, (dentro de la película de vaporización en superficies incrustadas), como para alcanzar concentraciones de fosfato 0,2 molares, la magnetita absorbe cantidades sustanciales de fosfato de sodio, en relación molar 2/1 (Na/P), o algo menor.

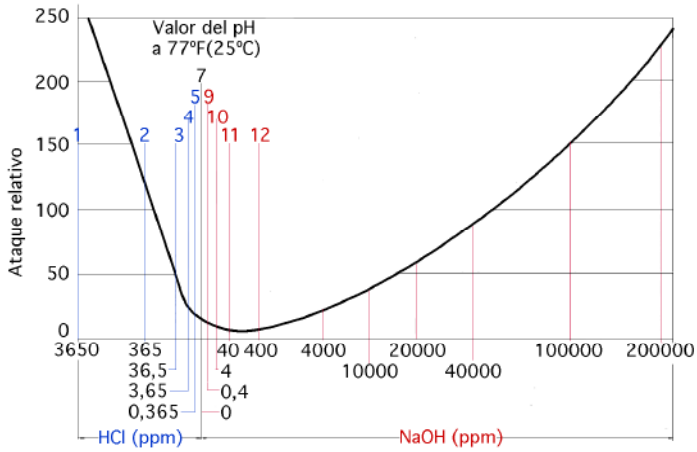


Fig XXXVII.32.- Ataque de corrosión relativa-concentración de sosa (NaOH) ó ácido (HCl)

En incrustaciones con pequeñas dosis de fosfatos, a temperaturas suficientemente altas, se pueden producir reacciones dentro de las mismas, que generan:

- *Fosfatos de hierro y sodio, relativamente insolubles*
- *Una rápida corrosión de la superficie del metal base*

Corrosión por fatiga.- Es similar a la fisuración por tensocorrosión, diferenciándose fundamentalmente en que las solicitaciones son, para la $\begin{cases} \textit{corrosión por fatiga, alternativas} \\ \textit{fisuración por tensocorrosión, permanentes} \end{cases}$

En medios no corrosivos, la fatiga se presenta con solicitaciones fluctuantes, muy inferiores al límite elástico aparente del material, por lo que si en este proceso se introduce un componente corrosivo, la aparición de un fallo se acelera.

La corrosión por fatiga es una combinación de $\begin{cases} \textit{la historia de las tensiones aplicadas al material} \\ \textit{las condiciones del medio ambiente} \\ \textit{las especificaciones de los materiales} \end{cases}$

Para que se puedan iniciar las fisuras en la corrosión por fatiga, es necesario una *ciclicidad temporal,* precisándose de un cierto número de ciclos de solicitaciones; también puede ser consecuencia de una *ciclicidad térmica* en un ambiente corrosivo.

Dentro del conjunto de los tubos de la caldera, la corrosión por fatiga es más común en las superficies *mojadas por agua* que tienen alguna *restricción mecánica* en los tubos, como en las partes bajas de los tubos de agua adyacentes a $\begin{cases} \textit{- las cajas de aire} \\ \textit{- las vigas tirante} \\ \textit{- otras fijaciones soldadas al metal tubular} \end{cases}$

Corrosión intergranular.- Es un ataque acelerado que se produce y propaga en los planos de exfoliación del material que, en la mayoría de los casos, no suele ser preocupante.

Sin embargo se puede provocar con $\begin{cases} \textit{- ciertos tratamientos térmicos} \\ \textit{- determinados procesos de soldadura} \end{cases}$; un ejemplo clásico lo

constituye la formación de carburos de cromo en los planos de exfoliación de los aceros inoxidables y de algunas aleaciones de níquel; el cromo que pasa a formar los carburos, ya no está disponible para configurar las capas protectoras de óxido de cromo, y ésto da como resultado un ataque rápido a lo largo de los planos de exfoliación del material, que es la corrosión intergranular.

Corrosión inducida microbiana.- Los diversos organismos que existen en el agua pueden contribuir a la corrosión de los materiales férreos del generador de vapor, fenómeno que se identifica como corrosión inducida microbiana (MIC) . Las bacterias, que reducen los sulfatos, pueden conducir a una sulfuración del material acerado, con el correspondiente aumento de la corrosión; este tipo de ataque se suele dar en superficies expuestas al agua, como en las torres de refrigeración, a temperaturas por debajo de 200ºF (93ºC).

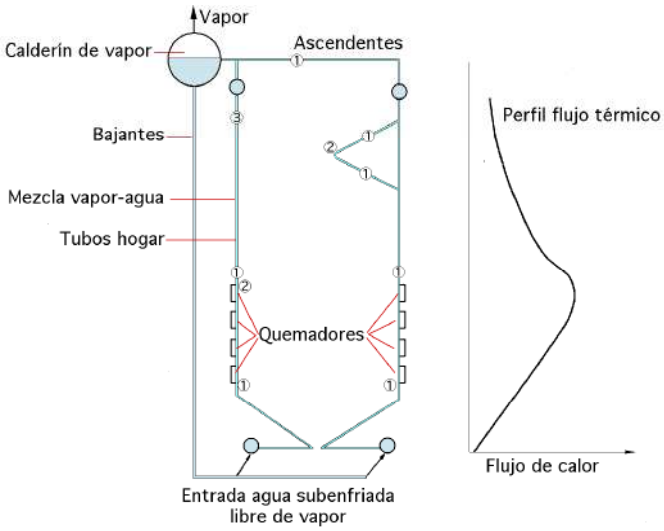
Erosión-corrosión (cavitación).- Cuando se eliminan las capas protectoras mediante un chorreado con agua u otros fluidos y partículas, siempre se incrementa la corrosión; la severidad de una erosión-corrosión viene determinada por una serie de parámetros, de entre los cuales destacamos:

- *El ángulo de impacto*
- *La velocidad y naturaleza de los fluidos o partículas*

La *cavitación* es una forma de corrosión que se presenta en el caso de los fluidos, provocando el desalojo de las capas de óxido protectoras de las superficies metálicas mediante la formación de

Tabla XXXVII.5.- Resumen de corrosiones del lado del agua, en calderas termoeléctricas e industriales

Tipo de corrosión	*Ejemplo en caldera*	*Acción correctiva*
Uniforme	*Oxidación en área de vapor* *Oxidación en área de agua por toda la caldera*	*No se requiere ninguna*
Picaduras	*Picaduras por O_2* *En economizador*	*Menos O_2 en agua de alimentación* *Desairear vapor auxiliar en PES*
	Picaduras por O_2 de tubos no purgables *fuera de servicio*	*Sellar con N_2* *Llenar con agua tratada* *Purgar en caliente*
Daños por hidrógeno	*Soplado por ventanas por rotura de tubos* *de paredes de agua*	*Control químico de caldera para prevenir bajo pH* *Limitar el Cl e incrustaciones*
Tensofisuración	*Acero inoxidable* *Tubos sobrecalentador* *Tubos recalentador*	*Evitar arrastre de agua* *Control hidrostático* *Enjuague tras limpieza*
	Tubos ferríticos del lado del vapor	*Control agua atemperación*
Ataque cáustico	*Acanalado de tubos de paredes de agua* *bajo incrustaciones en superficies sucias*	*Limpieza química de la caldera* *Control químico del agua* *Evitar cortina de vapor* *Bajar tapizado y vigilar N_2*
Corrosión por fatiga	*Fisuración tubos paredes de agua* *cerca de restricciones soldadas*	*Minimizar la ciclicidad* *Minimizar las restricciones* *Menos O disuelto en PERS*
Erosión-corrosión	*Cabezas del economizador* *y entradas tubulares*	*Utilizar materiales resistentes* *Minimizar la velocidad de flujo* *Vigilar tapizado y N_2*

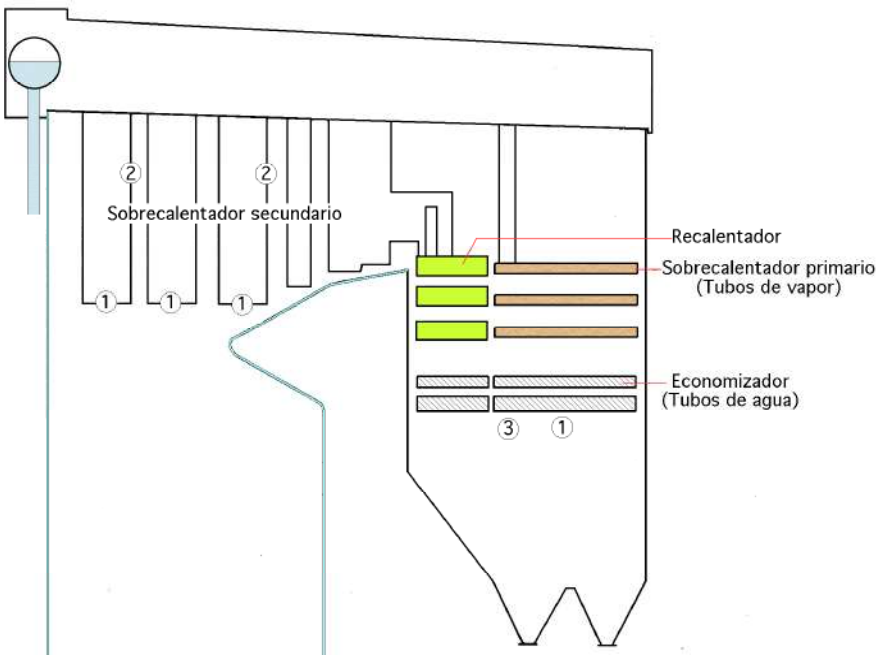


(1).- Ataque por hidrógeno, ataque ácido y ataque cáustico, en { *- regiones de alto flujo calorífico* / *- tubos horizontales, inclinados o con restricciones*

(2).- Corrosión por fatiga en tubos con restricciones, acodados o por soldadura (cajas de aire, techo, etc)

(3).- Picado, que se puede presentar en la interfaz agua-aire durante las paradas, si los tubos no purgan completamente

Fig XXXVII.33.- Localizaciones de diversos tipos de corrosión del lado de agua, en circuitos de agua del hogar de la caldera



(1).- Picado del economizador por entradas de oxígeno, y de tubos no purgables durante las paradas por entrada de aire

(2).- Fisuración por tensocorrosión en tubos { *- de acero inoxidable por agua de mala calidad en pruebas hidrostáticas* / *- inoxidables y ferríticos aguas abajo de atemperadores*

(3).- Erosión-corrosión de colectores de entrada al economizador, y en tubos de entrada al mismo

Fig XXXVII.34.- Localizaciones de diversos tipos de corrosión del lado de agua, en circuitos del paso de convección de la caldera

burbujas de vapor y su implosión correspondiente; también se presenta en los flujos de fluidos, cuando la caída de presión provoca una presión del fluido inferior a su presión de vapor, a la temperatura local.

En los sistemas de agua, la erosión-corrosión tiene la forma de acanaladuras o picaduras profundas, con una misma orientación direccional; se presenta en restricciones y codos de los circuitos tubulares, en los que hay cambios notables de velocidad en el fluido.

Resumen de los mecanismos de corrosión.- La mayoría de los metales reaccionan con el agua y con el vapor, para formar óxidos e hidróxidos; las reacciones entre el acero y el agua pueden continuar hasta que se consuma por completo el metal, según la reacción:

$$Fe + 2\,H_2O \Rightarrow Fe(OH)_2 + H_2$$

Por el contrario, también se puede formar una capa protectora de óxido sobre el metal, lo que conduce a valores de la reacción que se reducen a lo largo del tiempo, tal como ocurre con la magnetita (Fe_3O_4), según la ecuación:

$$3\,Fe + 4\,H_2O \Rightarrow Fe_3O_4 + 4\,H_2$$

La mayoría de las superficies de acero del generador de vapor están cubiertas con una capa protectora de óxido, gracias al control rígido y preciso de la química del agua del ciclo.

Los problemas aparecen cuando la capa de óxido se altera o deteriora por:

- Desviaciones en la química del agua, respecto a las especificaciones

- Concentración de productos químicos en incrustaciones porosas

- Tensiones mecánicas o erosiones

Los diversos mecanismos de corrosión, del lado de agua, se resumen en la Tabla XXXVII.5, y las localizaciones se presentan en las Fig XXXVII.33 y 34.

XXXVII.15.- TOMA DE MUESTRAS Y TÉCNICAS DE MEDIDA

En el control químico de los generadores de vapor, un elemento fundamental lo constituye la toma y el transporte de las muestras de $\begin{cases} \text{- agua de la caldera} \\ \text{- el vapor saturado} \\ \text{- la mezcla agua+vapor} \\ \text{- el vapor sobrecalentado} \end{cases}$, siendo necesario:

- Obtener muestras que sean totalmente representativas

- Prevenir su contaminación por las líneas o por la deposición en las mismas de impurezas contenidas en las muestras

- Almacenar y transportar adecuadamente las muestras antes de su análisis minimizando los cambios en ellas

De la mayoría de los procedimientos se pueden extraer una serie de directrices, como:

- *Líneas de muestras preferiblemente cortas y de acero inoxidable*
- *Muestras por líneas que purguen continuamente, tras soplarlas con vapor*
- *Evitar la dilución de la muestra*
- *Tomar muestras con la unidad en régimen estacionario*
- *Minimizar el intervalo entre toma de muestras y su análisis*
- *Enfriar la muestra (si procede) rápidamente a 100°F (38°C) para no perder contaminantes*
- *Toberas y líneas aptas para tomar muestras isocinéticas*
- *Alta velocidad del agua en las líneas, 6 ft/s (1,8 m/s), para no perder materiales*
- *Puntos de toma de al menos 10 diámetros aguas abajo de la última perturbación*

Los errores que se suelen producir en las tomas de muestras, se resumen como sigue:

- *Deposiciones en la línea de toma de muestras*
- *Corrosión en la línea citada*
- *Entradas de aire*
- *Muestra no representativa*
- *Errores en los puntos de recogida de las muestras*

Las tomas de muestras de incrustaciones de los tubos de caldera se realizan cuando se:

- *Cortan y desmontan secciones tubulares que se retiran para un fin cualquiera*
- *Procesa el corte de un tramo que tiene ventanas (agujeros, desgarros, etc.)*
- *Sustituye una determinada longitud de tubo por cualquier otra circunstancia*

Las muestras tubulares con incrustaciones se emplean para determinar la frecuencia y el procedimiento de limpieza de las superficies y para investigar fallos.

Algunas técnicas avanzadas, como la del sistema FURNIS de B&W, utilizan ultrasonidos para realizar ensayos no destructivos, que pueden determinar la tasa de crecimiento relativo de la incrustación, y su correspondiente espesor.

Técnicas de medida.- Existen determinadas técnicas de medida, con las que se puede proceder al análisis de los
$$\begin{cases} \text{- diversos tipos de aguas} \\ \text{- depósitos o incrustaciones debidas al agua} \\ \text{- productos de la corrosión} \end{cases}$$

Las medidas se pueden hacer $\begin{cases} \text{- manualmente} \\ \text{- con equipos de medida en línea} \end{cases}$, es decir una medida continuada procesada en tiempo real, para
$$\begin{cases} \text{- controlar tratamientos de aguas} \\ \text{- determinar materias contaminantes} \\ \text{- investigar mecanismos de fallo} \\ \text{- ayudar en limpiezas químicas} \end{cases}$$

Existen guías completas de aguas, para unidades que queman combustibles fósiles, que incluyen discusiones sobre las tomas de muestras y las curvas de control del tratamiento de aguas.

TÉCNICAS PARA EL ANÁLISIS DEL AGUA DE CALDERA

Muestras manuales.- Las líneas maestras adecuadas para la medición y las correspondientes técnicas se resumen en la Tabla XXXVII.6; los métodos detallados se pueden obtener de la: { *- American Society for Testing Materials (ASTM), Philadelphia, Pennsylvania* / *- American Society of Mechanical Engineers (ASME), New York*

El tiempo transcurrido entre la toma de la muestra y su análisis debe ser el más corto posible, para minimizar la absorción de gases atmosféricos; puede haber otro tipo de contaminación, ajena al proceso de toma de muestra, que es la procedente de las paredes del recipiente que la contiene.

Las mediciones de la Tabla XXXVII.6 se aplican a los { *- aditivos inyectados en el agua del ciclo* / *- contaminantes del agua de aporte* / *- productos de corrosión*

Dos de las técnicas modernas más utilizadas son la { *- absorción atómica (AA)* / *- cromatografía de iones (IC)*

Tabla XXXVII.6.- Directrices de medición en muestras manuales

MEDICIONES	*TÉCNICAS*	*REFERENCIAS*
PH	*Electrometría*	*ASTM D1193A*
Conductividad	*Celdas de baño o de flujo en c.a.*	*ASTM D1125A/B*
O_2 disuelto	*Colorimetría/titrimetría*	*ASTM D888A/B/C*
Öxidos de Fe en suspensión	*Comparación membranas/gráficos*	*ASME PTC31* *Intercambiador iones*
Hierro	*Fotometría (batofenantrolina)* *Absorción atómica (hogar grafito)*	*ASTM D1068C/D*
Cobre	*Absorción atómica (hogar grafito)*	*ASTM D1688C*
Sodio	*Absorción atómica* *Fotometría de llama*	*ASTM D4191* *ASTM D1428*
Sílice	*Colorimetría* *Absorción atómica*	*ASTM D859* *ASTM D4517*
Fosfato	*Cromatografía de iones* *Fotometría*	*ASTM D4327* *ASTM D515A*
Amoníaco	*Colorimetría (nesslerización)* *Electrodo selectivo de iones*	*ASTM D1425A/B*
Hidracina	*Colorimetría*	*ASTM D1385*
Cloruros	*Colorimetría* *Cromatografía*	*ASTM D512* *ASTM D4327*
Sulfatos	*Turbidimetría* *Cromatografía*	*ASTM D516* *ASTM D4327*
Calcio y magnesio	*Absorción atómica* *Cromatografía*	*ASTM D511* *ASTM D4327*
Cromo	*Fotometría/absorción atómica*	*ASTM D1687*
Flúor	*Electrodo selectivo de iones* *Cromatografía de iones*	*ASTM D1179* *ASTM D4327*
Plomo	*Absorción atómica*	*ASTM D3559D*
Níquel	*Absorción atómica*	*ASTM D1886C*
Zinz	*Absorción atómica*	*ASTM D1691*
Morfolina	*Colorimetría*	*ASTM D1942*
Iones hidróxidos en agua	*Titrimetría*	*ASTM D514*
Carbono orgánico total	*Instrumentales* *(detección oxidación e infrarroja)*	*ASTM D4779*

Tabla XXXVII.7.- Mediciones de monitorización en línea

MEDICIONES	*TËCNICAS*	*REFERENCIAS*
pH	*Electrometría*	*ASTM D5128*
Conductividades	*Medida de la conductividad antes y después del permutador De cationes con H_2 y para agua en ebullición atmosférica después de eliminar el gas ácido*	*ASTM D5419*
Sodio	*Fotometría de llama Electrodo selectivo*	*ASTM D2791*
Carbono orgánico total	*Instrumentos (oxidación y medición de CO_2)*	*ASTM D5173*

- La ***absorción atómica*** es un método adecuado para la medida de las concentraciones de elementos en muestras de soluciones, y consiste en la aspiración de la solución hacia el interior de una llama, en la que los elementos se atomizan. Mientras se procesa la atomización, cada elemento es capaz de absorber luz de una determinada longitud de onda, lo que permite la discriminación de los elementos componentes. Los diversos elementos se ensayan uno a uno, haciendo pasar un haz de luz monocromática a través de la muestra; se mide la absorbencia de la luz por la muestra ensayada, y se compara con la absorbencia de patrones conocidos.

- La ***cromatografía de iones*** mide la cantidad de iones contenidos en una disolución muestra; la técnica consiste en aislar cada ión presente en la muestra, se le hace pasar a través de una columna polarizada, se mide el área máxima generada por cada ión conforme la muestra pasa por un detector de conductancia y se compara el área generada, con la de patrones conocidos.

Los cationes y los aniones no se pueden analizar simultáneamente.

Los umbrales de la detección son menores de 0,02 ppm para cada ión, pudiendo estar este umbral, en muchos casos próximo a 0,001 ppm.

La cromatografía de iones es una técnica *multi-ión*, pudiéndose determinar varios iones en un único análisis, que $\begin{cases} \text{- requiere muestras muy pequeñas (del orden de 20 } cm^3\text{)} \\ \text{- es bastante rápido (unos 30 minutos).} \end{cases}$; esta técnica se utiliza principalmente para la determinación de aniones, cationes como el sodio, y de iones.

También se utiliza en la determinación de ciertos ácidos orgánicos (fórmico, acético, propiónico, bencenosulfónico) que a veces existen en los ciclos.

Monitorización y adquisición de datos en línea.- Este método ofrece muchas ventajas, en comparación con la toma de muestras manual, obteniéndose datos en tiempo real, pudiendo confeccionar tendencias a seguir y facilitar datos históricos; los monitores en línea requieren calibración, mantenimiento y comprobaciones con muestras manuales sintetizadas y normalizadas, para garantizar la fiabilidad del sistema.

Además de lo recogido en la Tabla XXXVII.7, existe una variada instrumentación capaz de monitorizar cloruros, oxígeno disuelto, hidrógeno disuelto, sílice, fosfato, amoníaco e hidracina.

La cromatografía de iones se ha utilizado en un sistema en línea para la medida en tiempo real de aniones, cationes y ácidos orgánicos.

Cualquier incremento del contenido de hidrógeno, en el vapor o en el agua, indica una corrosión acelerada de los componentes de la unidad.

Paralelamente a los análisis por cromatografía de gases sobre muestras manuales, se han empleado instrumentos en línea para análisis en tiempo real basados en
- *conductividad térmica*
- *celdas de combustible*
- *polarografía*

Existen ***otras técnicas de medida*** empleadas en la realización de análisis de aguas e incrustaciones o depósitos; en estos casos, la instrumentación requerida para estos análisis es muy sofisticada y cara, y manejada por operadores de alta especialización y experiencia; el análisis de una simple muestra es de coste elevado. Esta instrumentación no se encuentra en las plantas generadores de vapor, pero sí en laboratorios bien equipados, como los de las grandes compañías fabricantes y constructoras de calderas, y cuya utilización se debe concretar en el diagnóstico y análisis de fallos, más que en las mediciones rutinarias en plantas.

XXXVII.16.- TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES

Plantas industriales.- Los flujos residuales producidos en una instalación industrial, pueden ser muy diferentes de los que se generan en una planta de producción de energía eléctrica en unidades que consuman combustibles fósiles; su complejidad depende del tamaño y de los subproductos de la factoría.

Las plantas industriales pequeñas generan
- *desechos de la regeneración de permutadores iónicos*
- *purgas de caldera y de los sistemas de refrigeración*
- *flujos de aguas residuales procedentes de los procesos*
- *aguas negras (desechos municipales)*

La mayoría de las plantas pequeñas pueden enviar los flujos de aguas residuales directamente al alcantarillado, mientras que las aguas residuales industriales se descargan en un cauce local de desagües, tras su monitorización y tratamiento.

Las plantas industriales grandes producen enormes volúmenes de flujos residuales, y suelen disponer de sus propias instalaciones de tratamiento, que consisten en un proceso de clarificación para eliminar la mayoría de la materia sólida en suspensión, o un tratamiento integrado que comprende la neutralización, filtración, eliminación de aceites y degradación biológica.

Plantas termoeléctricas.- Producen flujos (continuos o intermitentes), de aguas residuales con diversos productos en concentraciones variadas.

Los flujos continuos de aguas residuales provienen de:

- La regeneración de los permutadores iónicos

- La purga continua de caldera

- La purga del sistema de refrigeración

- El efluente del sistema de enfriamiento de los generadores de proceso directo

- El sistema de cloración

- El agua de impulsión del sistema de manipulación de cenizas

Ejemplos de *flujos intermitentes* de aguas residuales son los disolventes utilizados en la limpieza química de calderas y condensadores y el agua de lavado de la caldera del lado de humos.

El tratamiento ordinario de aguas residuales en plantas que tienen unidades quemando carcarbón, consiste en el uso de una balsa configurada con cenizas, para las plantas que tengan un sistema húmedo de manipulación de ceniza; la ceniza mojada se lleva $\begin{cases} \text{- } periódicamente \\ \text{- } continuamente \end{cases}$ hasta la balsa de cenizas, para que decante allí la materia suspendida, antes de descargar el agua limpia.

Los flujos residuales de aguas procedentes de los permutadores iónicos se suelen mezclar en piletas retenedoras y neutralizar antes de descargarlos en la balsa de ceniza. La neutralización puede dar lugar a grandes cantidades de sólidos precipitantes, que se eliminan en la balsa de cenizas; el rebose de la balsa de cenizas tiene pocos sólidos en suspensión, y se puede descargar en un cauce local o comarcal de desagües. Los sólidos depositados en la balsa de cenizas, hay que evacuarlos periódicamente, hacia unas áreas de vertido convenientes.

REFERENCIAS CAP XXXVII.- QUÍMICA DEL AGUA

P. Goldstein, C.L. Burton.- A RESEARCH STUDY ON INTERNAL CORROSSION OF HIGH PRESSURE BOILERS.- Journal of Engineering for Power, April, 1969

Drew Chemical.- DREW PRINCIPLES OF INDUSTRY WATER TREATMENT.- Boonton, N.J., USA 1979

Betz Laboratories.- BETZ HANDBOOK OF INDUSTRIAL WATER CONDITIONING.- Trevose, Pa., USA.1980

W.E. Allmon.- CHEMICAL ANALYSIS FOR FOSSIL FUEL PLANT WATER CHEMISTRY.- Electric Power Research Institute, Palo alto, California, USA 1985

F.N. Kemmer.- THE NAVCO WATER HANDBOOK.- McGraw-Hill, New York, N.Y, USA., 1986

O. Janas; B. Dooley.- INTERNATIONAL WATER TREATMENT PRACTICES ANS EXPERIENCES.- Proceedings of International Water Conference, Pittsburgh, Pennsylvania 1990

J.R. Hall; G.D. Glysson.- MONITORING WATER IN THE 1990s: MEETING NEW CHALLENGES.- STP-1102, American Society for Testing and Materials , Philadelphia, Pennsylvania, USA 1991

R.D. Port , H.M. Herro.- THE NALCO GUIDE TO BOILER FAILURE ANALYSIS.- McGraw-Hill , New York, 1991

B&W.- STEAM : ITS GENERATION AND USE .- 40th Edition, The Babcock & Wilcox Company, Barberton, Ohio, USA 1992

Cohen P.- HEAT AND MASS TRANSFER FOR BOILING IN POROUS DEPOSITS WITH CHIMNEYS.-,AIChE Symposium series (1974), 70 n°138

Macbeth R.V.- BOILING ON SURFACES OVERLAYED WITH A POROUS DEPOSIT: HEAT TRANSFER RATES OBTAINABLE BY CAPILLARY ACTION.- Report UKAEA AEEW - R 711 (1971)

Pan C., Jones B.G., Machiels A.J.- WICK BOILING PERFORMANCE IN POROUS DEPOSITS WITH CHIMNEYS.- ASME/AIChE/ANS National Heat Transfer Conf. Symposium on Multiphase flow and heat transfer (1985-1), Denver (CO)

Pan C., Jones B.G., Machiels, A.J.- CONCENTRATION LEVELS OF SOLUTES IN POROUS DEPOSITS WITH CHIMNEYS UNDER WICK BOILING CONDITIONS.- 3rd Intl. Conf. on Reactor thermal hydraulics (1985-2), n°21.C

Rice J.- QUALITY ASSURANCE FOR CONTINUOUS CYCLE CHEMISTRY MONITORING.- Proceedings of the International Conference on Fossil Plant Cycle Chemistry, Report TR-100195, Electric

Power Research Institute, Palo Alto, California, December, 1991

Thomazet J., Noe M., Lavoine O.- IN-REACTOR CORROSION AND CRUD DEPOSITION DATA ON FRAGEMA FUEL.- ANS topical Meeting on LWR fuel performance (1985), Orlando (FL)

Metals Handbook, Vol. 10.- MATERIALS CHARACTERIZATION.- American Society of Metals, Metals Park, Ohio 1988.

Bechtel Corporation.- WATER-SIDE CORROSION AND BOILER FEEDWATER ISSUES.- U.S. Agency for International Development, Contract n°. E UR-003GC-00-2055-00, 1994

Upperman G.T.- WATER ANALYSIS MANUAL FOR FOSSIL FUEL FIRED BOILER.- Report WCG - 91.1078 -5, Babcock&Wilcox Company, Barberton, Ohio, USA 1991.