

Solución de los problemas de corrosión de un ciclo agua-vapor de alta presión de una industria química pesada

Caso de éxito con tecnología Adicontrol

D. Gutiérrez, N. Ramos, P. Infante, C. Sanabria, M. C. Royo, N. Adroer y J. Aumatell
ADIQUÍMICA

Tomando como base las recomendaciones que las organizaciones EPRI (Electric Power Research Institute) y IAPWS (International Association for the Properties of Water and Steam) realizan para los ciclos de agua-vapor de alta presión, la compañía Adiquimia presenta su tecnología Adicontrol, que permiten conseguir una protección anticorrosiva efectiva de las superficies metálicas de todo el ciclo agua-vapor de alta presión.

PALABRAS CLAVE: Corrosión; Ciclo agua-vapor de alta presión; Intercambiadores de calor; Adicontrol.

Based on the recommendations that the organizations EPRI (Electric Power Research Institute) and IAPWS (International Association for the Properties of Water and Steam) make for high pressure water-steam cycles, the company Adiquimia presents its Adicontrol technology, which allows achieve effective anti-corrosion protection of the metal surfaces of the entire high-pressure water-steam cycle.

KEYWORDS: Corrosion; High pressure water-steam cycle; Heat exchangers; Adicontrol.

INTRODUCCIÓN

CICLO DE AGUA-VAPOR DE ALTA PRESIÓN

El ciclo de agua-vapor de alta presión es un proceso industrial que presenta, como mínimo, uno de los dos siguientes objetivos:

- Transferir energía calorífica a una unidad productiva determinada.
- Transformar la energía calorífica contenida en el vapor generado en energía cinética que, a su vez, será transformada en energía eléctrica mediante un alternador acoplado a la turbina de vapor del sistema.

PROBLEMÁTICAS ASOCIADAS A LA QUÍMICA DEL AGUA EN CICLOS DE AGUA-VAPOR

La calidad físico-química del agua de

un ciclo de agua-vapor de alta presión es determinante en la correcta operación de este tipo de sistemas, especialmente los que tienen como objetivo la generación de energía eléctrica a partir de la conversión de la energía cinética/mecánica contenida en el vapor sobrecalentado generado. A tal efecto, organizaciones a nivel internacional, tales como EPRI (Electric Power Research Institute) o IAPWS (International Association for the Properties of Water and Steam) y otras, han desarrollado guías "de buenas prácticas" que recogen el conocimiento empírico obtenido en ciclos de agua-vapor reales, y lo plasman en forma de recomendaciones y límites a mantener de determinados parámetros físico-químicos del agua/vapor.

Estas recomendaciones tienen como objetivo la normalización de la química del agua en este tipo de sistemas para protegerlos frente a procesos de corrosión química o acelerada por flujo (FAC), y evitar el transporte de compuestos químicos con el vapor para evitar su deposición en otras partes del sistema, principalmente en turbina, que podría causar daños en la misma, además de pérdidas importantes de rendimiento.

Un ciclo de agua-vapor presenta problemáticas comunes a las habituales de cualquier sistema en el que el agua entre en contacto con superficies metálicas de distinta composición. Ahora bien, exacerbadas por las condiciones extremas de operación en cuanto a presión y temperatura. Adicionalmente, la inclusión de elementos críticos en el proceso, tales como turbinas, sobrecalentados y condensados, hacen de un ciclo de agua-vapor un sistema especialmente sensible a la calidad del agua, tanto en estado líquido como vapor.

Dados los actuales procesos de pre-tratamiento del agua en instalaciones de generación de vapor, los principales problemas de corrosión en las superficies de transferencia de calor son debidos a la deposición de óxidos metálicos (hierro principalmente) en las mismas [1].

» Los principales problemas de corrosión en las superficies de transferencia de calor son debidos a la deposición de óxidos metálicos

Una de las primeras consecuencias de la formación de dichos depósitos, además del desarrollo de problemas de corrosión, es que actúan como aislantes y causan el sobrecalentamiento de las superficies de transferencia de calor. Por ejemplo, para el caso de la hematita (Fe_2O_3) y la magnetita (Fe_3O_4), el coeficiente de transferencia de calor puede llegar a ser hasta 80 veces inferior al del acero al carbono. Es importante asegurar el tratamiento del agua de la caldera, ya que de ello depende que la velocidad de deposición y aglomeración de las partículas de hierro en las superficies de transferencia de calor disminuya.

Los principales factores a tener en cuenta para un óptimo funcionamiento del ciclo de agua-vapor pueden resumirse en los siguientes puntos:

- **Entrada de contaminantes con el agua de reposición al ciclo.** Determinadas especies químicas, presentes en el agua del generador como sólidos disueltos o coloidales, pueden pasar al vapor mediante procesos de vaporación selectiva, ocasionando problemas de corrosión, exfoliación y/o deposición, disminuyendo su rendimiento nominal [2-4]. La sílice es uno de los contaminantes que causa más problemas en los ciclos agua-vapor, porque forma incrustaciones muy adherentes en el interior de las calderas y turbinas, su potencial de arrastre aumenta al aumentar la presión de vapor, y puede entrar muy fácilmente en un sistema de vapor. El sodio es otro contaminante que provoca problemas en las calderas, porque es la causa principal de muchos de los procesos de corrosión. Por lo tanto, es importante realizar un control del agua en los ciclos agua-vapor. La calidad del

agua a la salida del pre-tratamiento puede evaluarse en función de la conductividad específica de la misma. La conductividad catiónica representa uno de los índices de mayor relevancia en la operación de un ciclo de agua-vapor, y se suele monitorizar con medidores en continuo en los diferentes puntos del ciclo agua-vapor.

- **El pH del agua del ciclo.** Se recomiendan valores de pH en todos los puntos según recomendaciones de fabricante y el tipo de tratamiento químico. Valores adecuados de pH permiten operar en condiciones óptimas desde el punto de vista de la minimización de los fenómenos de corrosión en las superficies metálicas.

- **Niveles de oxígeno disuelto en el agua del ciclo.** Se puede considerar que el motor de la corrosión es el oxígeno, y por esta razón se dedican grandes esfuerzos para impedir su presencia en el agua de las calderas. Hay que eliminar el oxígeno disuelto mediante la desgasificación térmica del agua de alimentación, y completar esta acción con la adición de reductores que destruyan las trazas de oxígeno todavía presentes en la solución. Por lo que, si bien los equipos desgasificadores presentes en el ciclo son los responsables de la eliminación de la mayor parte del oxígeno disuelto residual en agua, es necesario proceder a un afino en esta eliminación para alcanzar los valores recomendados en las normativas y guías correspondientes. De todos modos, es interesante recordar que las capas protectoras son producto de la oxidación del metal, a un valor inferior al máximo. Si la oxidación progresa, ya no hay formación de estas capas protectoras y la corrosión avanza impulsada por el medio oxidante.

CASO DE ESTUDIO DE UN EPISODIO DE CORROSIÓN BAJO DEPOSITO EN LOS INTERCAMBIADORES DE CALOR DE UNA PLANTA DE LA INDUSTRIA QUÍMICA PESADA

DESCRIPCIÓN DE LA PLANTA

El presente estudio describe la solución adoptada por Adiquimica para solucionar un episodio de corrosión bajo depósito en los intercambiadores de calor de una planta de la industria química. La Figura 1 muestra el diagrama de flujo del ciclo agua-vapor de la planta. A continuación, se detallan los elementos característicos de la planta:

- Sistema de pre-tratamiento del agua, u operaciones unitarias de acondicionamiento del agua de reposición al ciclo para compensar las pérdidas del sistema (purgas aplicadas al sistema, vapor no condensado o condensado no recuperado).

- Desgasificador, o sistema de eliminación de gases disueltos por contacto del agua de alimentación con vapor de baja presión. El parámetro característico de un desgasificador es su rendimiento de eliminación del oxígeno disuelto contenido en el agua, principal responsable de la oxidación de las líneas metálicas de circulación de agua.

- Caldera, o vaporizador de agua por transferencia de calor procedente de la combustión del combustible utilizado en la planta. Según la clasificación establecida por el organismo internacional EPRI (Electric Power Research Institute) [5, 6], se considera que la caldera opera a presiones de generación de vapor altas porque opera por encima de los 40 bar (600 psi aproximadamente), y, por lo tanto, sujetas a las recomendaciones fijadas por dicho organismo.

- Condensador, entre el vapor de salida de los tubos del intercambiador de calor y el agua de refrigeración del sistema (a su vez refrigerada por un dispositivo de enfriamiento evaporativo). Este elemento, operando en vacío, tiene por objetivo la condensación del vapor para un máximo reaprovechamiento de los recursos de la planta.

» El presente estudio describe la solución adoptada por Adiquimica para solucionar un episodio de corrosión bajo depósito en los intercambiadores de calor de una planta de la industria química pesada

FIGURA 1. Diagrama de flujo de los elementos principales del ciclo agua-vapor del caso de estudio

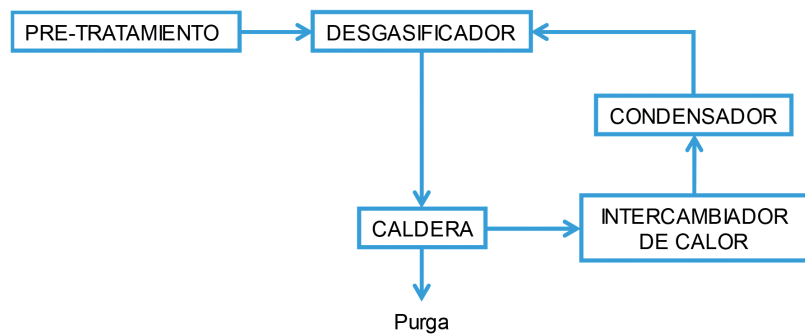


FIGURA 2. Tubos de la instalación afectados por corrosión bajo depósito



FIGURA 3. Tubos del intercambiador de calor bloqueados debido a alta acumulación de depósitos



PROBLEMÁTICA DE CORROSIÓN BAJO DEPÓSITO ANTES DE LA INTERVENCIÓN DE ADIQUIMICA

Antes de la intervención de Adiquimica, en uno de los intercambiadores de la instalación se detectó taponamiento y deformación de los tubos que lo componían.

En el ciclo agua-vapor se produjeron las siguientes problemáticas que obligaron a realizar paros de producción adicionales a los programados con sus costes asociados, tanto en materiales a sustituir como en cese temporal de actividad productiva:

- Corrosión bajo depósito en los tubos del intercambiador de calor. Los tubos afectados experimentaron una pérdida de espesor por la corrosión que causó una fuga. La Figura 2 muestran los tubos afectados por los fenómenos de corrosión.

- Alta acumulación de depósitos en el colector de entrada y en los tubos del intercambiador. Los depósitos pro-

venían de la corrosión de las superficies metálicas del ciclo agua-vapor. En la Figura 3 se muestran los tubos del intercambiador bloqueados.

La causa de la corrosión bajo depósito era el tratamiento inadecuado y la falta de control de los parámetros críticos del ciclo agua-vapor antes de la intervención de Adiquimica. El pH de la caldera y de los condensados estaba entre 5 y 6 unidades de pH. La Figura 4 muestra los valores de pH antes de la intervención de Adiquimica. El pH promedio era de pH=5.74 en la caldera y de pH=5.81 en los condensados.

Con el objetivo de operar en condiciones óptimas desde el punto de vista de la minimización de los fenómenos de corrosión de las superficies metálicas, se recomiendan valores de pH alrededor de 9.2 unidades en todos los puntos del ciclo de agua vapor. Por lo tanto, los bajos valores de pH en los que se encontraba el ciclo agua-vapor promovieron fenómenos de corrosión

de las superficies metálicas. Como consecuencia de la elevada corrosión que experimentaba la instalación, se detectaban altos niveles de hierro en caldera y condensados. En la Figura 5 se muestran los valores de hierro antes de la intervención de Adiquimica. La concentración promedio de hierro era de 5.000 ppb en caldera y 1.000 ppb en condensado.

ACCIONES DE MEJORA PARA EL CONTROL DEL CICLO AGUA VAPOR

SOLUCIÓN DE ADIQUIMICA

Con el objetivo de mantener el rendimiento máximo del ciclo agua-vapor y evitar los fenómenos de corrosión del ciclo y la acumulación de depósitos en el intercambiador, Adiquimica implementó las siguientes acciones de mejora:

- Tratamiento químico optimizado.
- Implementación de la tecnología Adicontrol para el ciclo agua-vapor.

FIGURA 4. Evolución del pH en la purga de la caldera y en el condensado antes y después de la intervención de Adiquimica

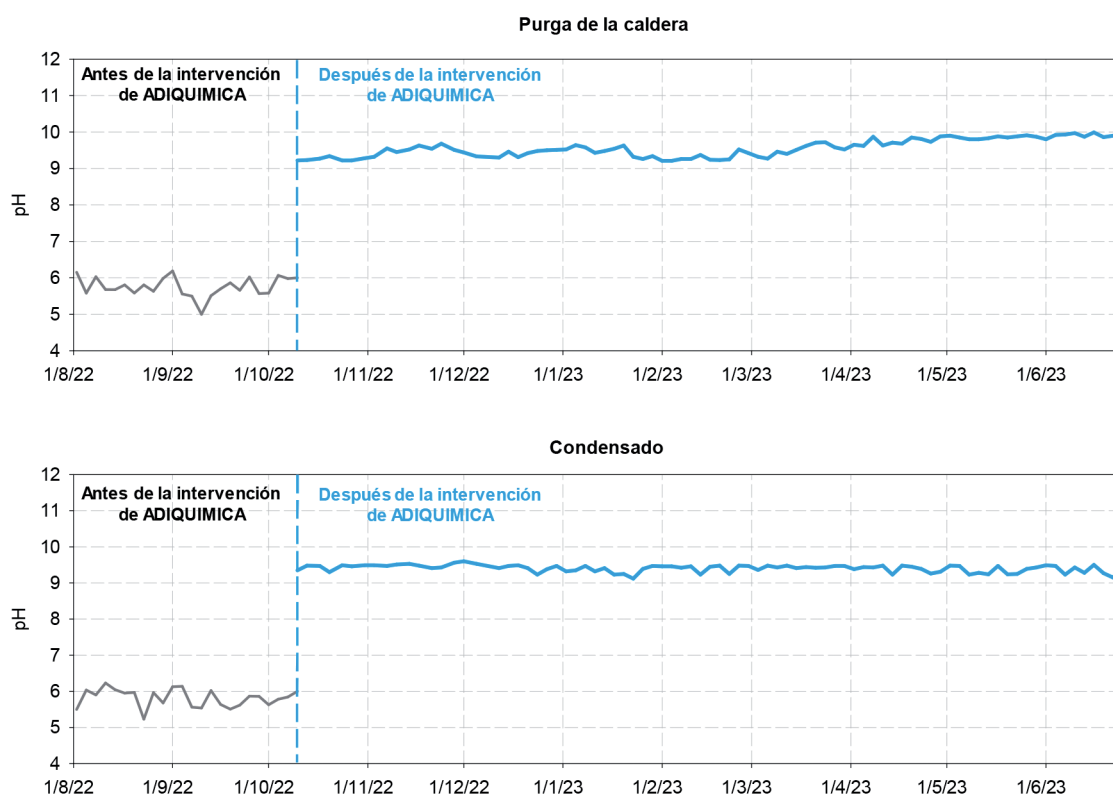
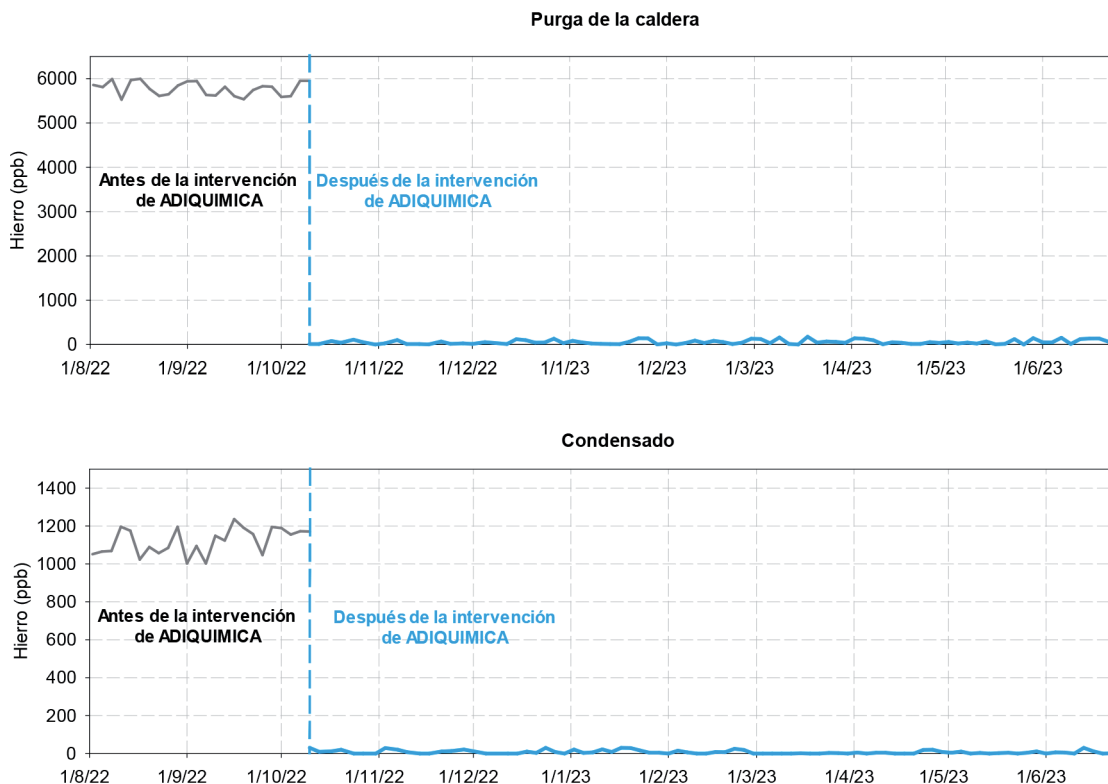


FIGURA 5. Evolución de la concentración de hierro en la purga de la caldera y en el condensado antes y después de la intervención de Adiquimica



TRATAMIENTO QUÍMICO OPTIMIZADO DEL CICLO AGUA-VAPOR

Se implementó un tratamiento basado en reductor de oxígeno, alcalinizante volátil y alcalinizante del agua del generador, con los siguientes objetivos:

- Reducción de oxígeno residual en alimentación, y en las líneas de vapor y condensados.
- Alcalinización de las líneas de alimentación y condensados.

Ambos tratamientos se basan en la utilización de compuestos con contribución salina nula y de carácter volátil, a fin de actuar en todos los puntos del ciclo aun siendo dosificados en la línea de alimentación posterior a la operación de desgasificación.

Los reductores de oxígeno utilizados presentan, además, un efecto pasivante, es decir, permiten transformar las capas superficiales de óxido no protector en magnetita u

óxidos mixtos de hierro de naturaleza protectora. Dada la volatilidad de los reductores utilizados, esta funcionalidad se mantiene en las líneas de alimentación, vapor y condensado ejerciendo una protección completa del circuito.

Los compuestos alcalinizantes utilizados se basan en mezclas de compuestos volátiles neutralizantes con dos funciones diferenciadas:

- Neutralización del CO₂ procedente de la descomposición térmica de las especies carbónicas contenidas en el agua de reposición al ciclo.
- Aumento de pH sin incremento sustancial de la carga salina del agua.

La alcalinización del agua del generador, a la vez que promueven la formación de un tampón a pH alrededor de 9.2 unidades, tiene como objetivo neutralizar las posibles disminuciones de pH ocasionadas por perturbaciones

ocurridas en el ciclo, tales como posibles contaminaciones por compuestos orgánicos de bajo peso molecular, degradación de productos de tratamiento, etc.

TECNOLOGÍA ADICONTROL PARA EL CICLO AGUA-VAPOR

El ciclo agua-vapor es crítico para la eficacia de la producción de la planta. Y, por tanto, un tratamiento óptimo y personalizado del agua del ciclo agua-vapor es importante para mantener la eficiencia de producción de vapor. Adicontrol es una tecnología desarrollada íntegramente por Adiquimica que permite un control integral y fiable de nuestros tratamientos de los ciclos agua-vapor. Aporta la seguridad de saber que las instalaciones están controladas, ahorrando agua, energía y dinero.

Nuestra experiencia en el tratamiento de los ciclos agua-vapor de alta presión, y la constante innovación, nos permiten ofrecer una solución

adaptada para cada instalación, personalizando y utilizando los productos y la tecnología más avanzados. La tecnología Adicontrol se diseñó específicamente para las necesidades de la planta, monitorizando en tiempo real las condiciones del sistema y el rendimiento del ciclo agua-vapor. La tecnología Adicontrol implementa un sistema de control y soporte experto adaptado a la industria 4.0 que repercute en una mejora de la eficacia, la productividad y la rentabilidad del proceso. Mejora el rendimiento del proceso, controla la corrosión, mantiene limpias las superficies y reduce el consumo de agua y energía. Los resultados permiten cumplir con los objetivos de sostenibilidad con una producción continua de vapor y una protección del sistema, reduciendo los costes de operación y las emisiones de CO₂.

Adicontrol está vinculada a un servidor que registra de forma continua todas las variables del proceso. Los datos monitorizados son evaluados mediante análisis de escenarios e inteligencia artificial que permiten la gestión integral de la información y un aprendizaje de patrones de comportamiento de cada instalación. Genera informes relativos a los indicadores clave de proceso (KPIs). Dispone de un sistema de alarmas avanzado en caso de producirse una desviación. Es un servicio activo 24 horas al día, los 365 días del año. Permite la visualización en línea de la

información desde la web con cualquier dispositivo.

Nuestro equipo de técnicos y de expertos gestiona constantemente la información relevante y los aspectos claves de la instalación para realizar un diagnóstico preciso del estado del proceso, realizar recomendaciones para ayudar en la toma de decisiones, optimizar y adaptar el rendimiento de forma dinámica, intervenir antes que se produzca el problema, tomar acciones inmediatas en respuesta a las alarmas y desviaciones, y resolver situaciones complejas.

RESULTADOS DE LAS ACCIONES DE MEJORA

La implantación del tratamiento optimizado y de la tecnología Adicontrol permitieron que el ciclo agua-vapor operase a los valores recomendados de los parámetros críticos de la instalación, establecidos por las guías EPRI [5, 6]. Se eliminaron los problemas de corrosión de las superficies de transferencia de calor. Las Figuras 4 y 5 muestran los valores de pH y hierro en caldera y en condensados, después de aplicar las acciones de mejora propuestas por Adiquímica. El pH aumentó y se estabilizó a valores recomendados superiores a 9.2 unidades. Y los niveles de hierro se redujeron hasta un promedio de 57 ppb y 3.5 ppb en caldera y condensado, respectivamente, indicando que se consiguió una protección anticorrosiva efectiva de las superficies metálicas.

» La implementación de un tratamiento químico optimizado y la tecnología Adicontrol consiguen un control integral del ciclo agua-vapor de alta presión

CONCLUSIONES

La implementación de un tratamiento químico optimizado y la tecnología Adicontrol consiguen un control integral del ciclo agua-vapor de alta presión, permitiendo operar según las recomendaciones de las organizaciones EPRI (Electric Power Research Institute) y IAPWS (International Association for the Properties of Water and Steam), en parámetros relevantes como el pH y conductividad, evitando intervenciones correctoras y minimizando costes de operación.

El tratamiento químico basado en reductor de oxígeno, alcalinizante volátil y alcalinizante del agua del generador, consiguen una protección anticorrosiva efectiva de las superficies metálicas de todo el ciclo agua-vapor de alta presión.

La tecnología Adicontrol monitoriza en tiempo real las condiciones del sistema y el rendimiento del ciclo agua-vapor, mejora el rendimiento del proceso, controla la corrosión, mantiene limpias las superficies, y reduce el consumo de agua y energía. Los resultados permiten cumplir con los objetivos de sostenibilidad con una producción continua de vapor y una protección del sistema, reduciendo los costes de operación y las emisiones de CO₂.

Bibliografía

- [1] A. Ramesh, N. Laycock, P. Shenai, A. Barnes, H. Van Santen, A. Thyagarajan, A. M. Abdullah, and M.P. Ryan. Critical Deposit Loading Thresholds for Under Deposit corrosion in Steam Generators. Science Section, Vol. 78 (2022)
- [2] I.F. Wright, P.F. Tortorelli, and M. Schütze. Oxide Growth and Exfoliation of Alloys Exposed to Steam. EPRI Report No. 1013666 (2007).
- [3] I.G. Wright and R.B. Dooley. A review of the oxidation behavior of structural alloys in steam. International Materials Reviews, 55 (3), 129-167 (2010).
- [4] Daniel, P.L., Durisaille, J.C., Watage of Economizer Inlet Header Tube Stubs. The Babcock & Wilcox Compan, Barberton, OH, U.S.A., 186-4019 (1993).
- [5] Electric Power Research Institute. Cycle Chemistry Guidelines for Combined – Cycle/ Heat recovery Steam Generators (HRGs), Palo Alto, CA:2006. 1010438
- [6] Electric Power Research Institute. Interim Consensus Guidelines on Fossil Plant Cycle Chemistry. Palo Alto, June 1986. CS-4629. 