Informe de aplicación

Energía: n.º 5



pH calculado mediante mediciones de conductividad catiónica en centrales de energía

Introducción

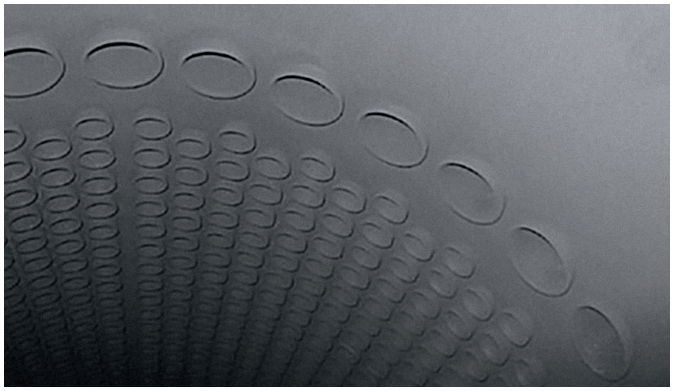
La medición de pH en el agua pura presente en las centrales de energía supone un reto para los electrodos de pH convencionales. Por otra parte, la medición de pH calculado con una configuración de conductividad dual proporciona un valor altamente fiable y puede presentar una mayor exactitud que un electrodo de pH convencional.

En este informe se describen los retos que plantean las mediciones de pH, cómo funciona el pH calculado, así como las ventajas del pH calculado y las mediciones de conductividad catiónica. Por último, se presenta una solución.

Química del agua y pH

De acuerdo con las recomendaciones de organizaciones como VGB (asociación de técnicos europeos para la generación de energía y calor) y EPRI (instituto de investigación de la energía eléctrica de Estados Unidos), el **control de corrosión** se evalúa mediante la concentración de oxígeno junto con el análisis del pH y la pureza del sistema de aguas. El alto grado de pureza del agua hace posible que la concentración de oxígeno aumente y el pH disminuya, mejorando así la protección de las tuberías de acero.

Cuando no se puede conseguir un alto grado de pureza, es necesario recurrir al aumento del pH con concentraciones bajas de oxígeno como medida de protección. **Por ello, el pH es el parámetro principal para mantener el agua de la planta en un régimen específico: AVT, OT, etc.**



Capa estable de magnetita en el interior de una caldera (Fe_3O_4 con aspecto mate negro o gris)

Un reto en la medición de pH

A pesar de que la tecnología de pH está bastante extendida, la medición en agua pura supone un reto para los electrodos de pH convencionales:

- El potencial entre los electrodos se ve afectado por las propiedades del agua de alta pureza, que desestabilizan y dificultan la medición de pH.
- El escaso contenido iónico del agua de alta pureza reduce la sensibilidad del vidrio de pH, además de acelerar el desgaste del electrodo de medición, por lo que aumenta la frecuencia de las sustituciones.
- La unión de referencia desarrolla potenciales eléctricos interferentes.
- En las superficies del sensor se generan cargas estáticas interferentes y la medición se hace altamente sensible al ruido.

Además, las muestras discretas para pH no proporcionan datos en tiempo real y no son exactas.

Por todas estas razones, la solución de pH calculado se ha convertido en una de las opciones más demandadas.

HACH LANGE

UNITED FOR WATER QUALITY

¿Cómo funciona el pH calculado?

1. Se mide la conductividad antes de pasar por la resina catiónica. En el proceso se utiliza principalmente amoníaco y NaCl.
   Cond1 = cond NH_3 + cond NaCl
2. Los cationes se intercambian con iones H^+ de la resina. La resina, que posee una mayor afinidad para los cationes, libera los iones H^+ a la vez que atrae los cationes. Los iones H^+ liberados forman ácidos con los aniones restantes en el agua.
3. Se mide la conductividad después de pasar por la resina, donde el determinante es el HCl.
   Cond2 = cond HCl
4. Mediante cálculo, se elimina la aportación de NaCl en Cond1, quedando por conocer la conductividad del NH_3.
5. La relación entre la solución de amoníaco puro (NH_3) y su conductividad es ampliamente conocida. La fórmula final muestra una relación directa entre el logaritmo de Cond1, Cond2 y el pH de una solución de amoníaco equivalente:
   pH = log [Cond1 – (Cond2 / 3)]+ 8,6

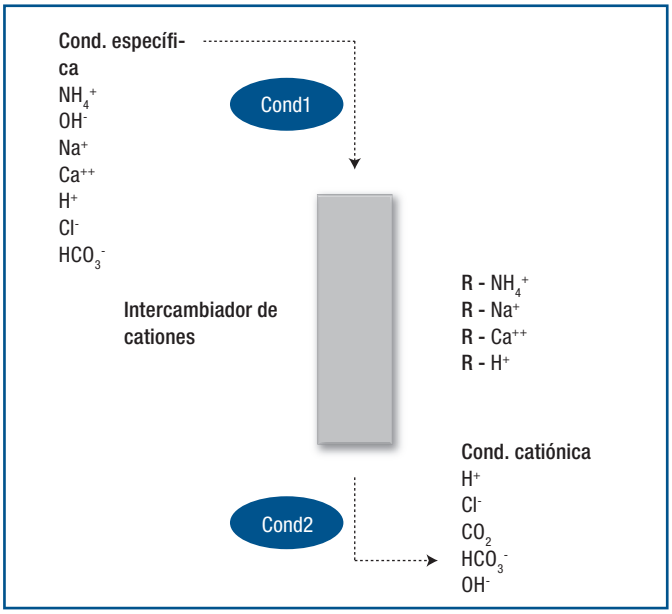
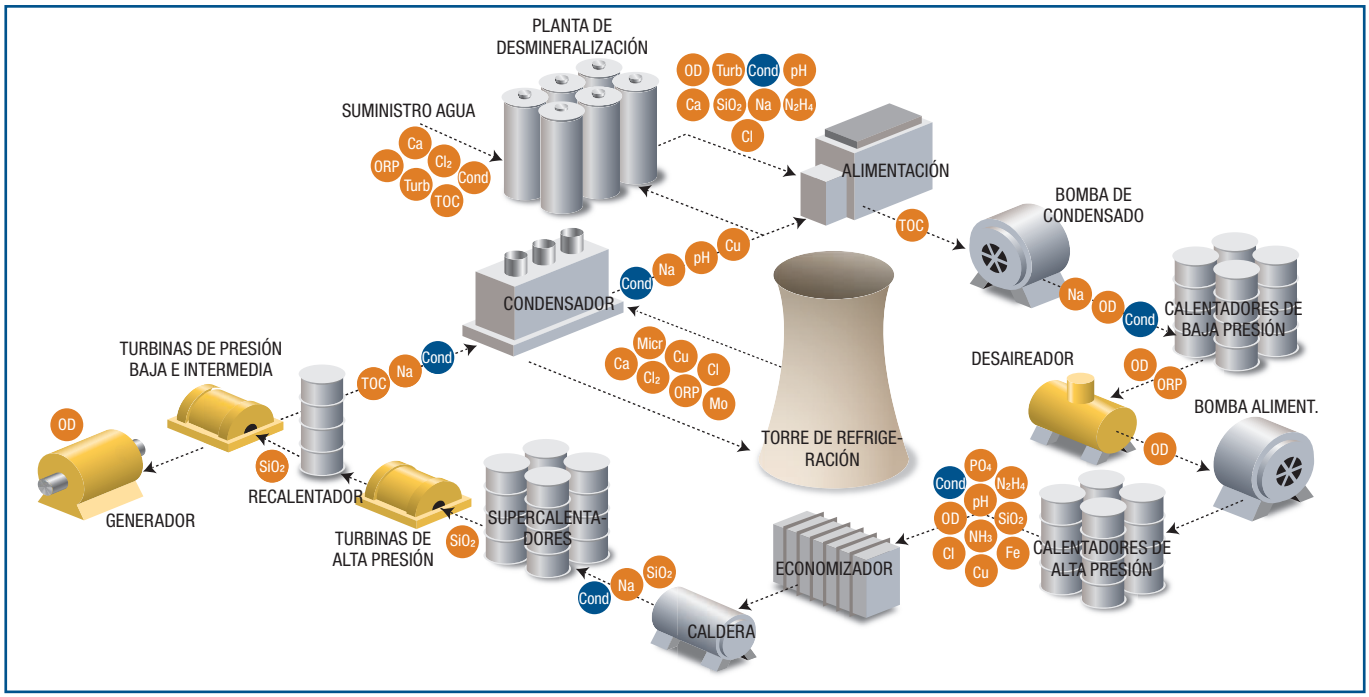


Fig. 1: Iones antes y después de pasar por la resina catiónica

Para obtener un cálculo de pH válido, las muestras deben cumplir las siguientes especificaciones:

- El valor de pH debe estar entre 7,5 y 10,5.
- La concentración de fosfatos debe ser inferior a 0,5 mg/l.
- El acondicionamiento del agua de alimentación a calderas debe tener una base alcalina, de un único reactivo alcalino: amoníaco o hidróxido de sodio.
- Con un valor de pH inferior a 8, la concentración de impurezas debe ser reducida en comparación con el reactivo alcalino.

El analizador de pH calculado POLYMETRON 9523 dispone de una alarma del sistema que se activa cuando el pH calculado se encuentra fuera de los límites válidos (NH_3: 7<pH<10, NaOH: 7<pH<10,7).



Ubicaciones para el control de pH calculado

Ventajas de las mediciones de pH calculado

- Se proporciona un valor de pH exacto sin las limitaciones habitualmente asociadas a los electrodos de vidrio convencionales, utilizados en aplicaciones de baja conductividad.
- Los sensores de conductividad son muy estables a lo largo del tiempo y no requieren un mantenimiento exhaustivo como sucede con los electrodos de pH.
- Con unas condiciones normales de la química del agua, el algoritmo proporciona resultados fiables a largo plazo.
- Mayor grado de sensibilidad y respuesta lineal. Por ejemplo, un cambio de solo 0,3 pH representa aumentar hasta el doble (100 %) tanto la concentración como la conductividad en los rangos de la química del ciclo. La respuesta lineal de conductividad con una concentración cambiante aporta un grado de sensibilidad de pH mayor que el que se alcanza con la respuesta logarítmica de los electrodos de pH tradicionales.

Conductividad catiónica

La medición de conductividad después de pasar por la resina catiónica (consulte la Fig. 1) proporciona conductividad catiónica (o conductividad ácida), un parámetro adicional importante para el proceso químico de la central de energía.

Cuando se mide la conductividad después de pasar por la resina catiónica, **se mejora la sensibilidad a los contaminantes** de dos formas:

1. Se eliminan el amoníaco y las aminas, que están presentes como atrapadores de oxígeno y ofrecen valores de conductividad muy elevados. Esto permite medir exclusivamente las impurezas de la muestra.
2. La resina catiónica convierte los iones minerales de baja conductividad, tales como Na^+, Ca^{++} y Mg^{++} en una forma ácida con el ion H^+ de alta conductividad. Como la forma ácida presenta una conductividad de tres a seis veces superior a las sales correspondientes, el proceso es mucho más sensible en la medición de impurezas que con la medición de conductividad estándar.

No es posible analizar las muestras discretas, ya que la medición de conductividad recibirá interferencias del CO_2 presente en el aire. Por ello, la columna de intercambio catiónico puede verse como un “amplificador de conductividad” para los minerales y contaminantes ácidos orgánicos (acetatos y formiatos).

Se recomienda utilizar la conductividad catiónica como parámetro principal en la monitorización continua del vapor. También se ha demostrado que constituye el **criterio decisivo que permite iniciar la turbina de vapor** (a valores inferiores a 0,2 µS/cm), especialmente en el caso de plantas con puntas de carga que exigen una rápida puesta en marcha.

Ventajas de las mediciones de conductividad catiónica

Simplicidad y fiabilidad
Las sondas de conductividad son las sondas más sencillas que se utilizan en el análisis de la química del agua. Al no utilizar dispositivos de muestreo complejos ni reactivos, los costes de mantenimiento son mínimos y las mediciones son muy fiables.

Combinación ganadora
La medición de conductividad catiónica ofrece una buena combinación de la detección de contaminantes en trazas con la simplicidad, fiabilidad y bajo coste de los sensores de conductividad.



La solución: analizador de pH calculado POLYMETRON 9523

Analizador en panel todo en uno o versión con transmisor único
La versión en panel es la preferible por su rápida instalación y por ser una solución integral, lista para usar. Asimismo se puede suministrar un transmisor único para integrarlo fácilmente en el panel de muestreo de cualquier central de energía.

Análisis rentable en comparación con los electrodos de pH tradicionales
Con unas condiciones normales de química del agua en las centrales de energía, el analizador de pH calculado proporciona una medición más estable y, a diferencia de los electrodos de pH comunes, no requiere mantenimiento.

Aportación de pH calculado y conductividad catiónica (ácida)
Proporciona conductividad catiónica después de pasar por la resina catiónica. Se trata de una forma eficaz de hacer un seguimiento de baja contaminación en el ciclo de agua y es un parámetro principal para las condiciones de puesta en marcha de las plantas a pleno rendimiento.

Visualización rápida del flujo de muestra y agotamiento de la resina
La cámara de flujo transparente permite realizar una rápida comprobación visual de las condiciones de flujo. Esto también se aplica al cartucho, por lo que es posible visualizar los cambios en el color del indicador conforme se va agotando la resina con el paso del tiempo.



Configuración del sistema

El analizador de pH calculado POLYMETRON 9523 se suministra con un panel completo que contiene todas las piezas necesarias para realizar el análisis: controlador, sondas, cables, celdas de flujo y hardware de instalación. El sistema está configurado conforme a la normativa VGB-S-006-00-2012-09-EN de la asociación VGB.



Funcionamiento perfecto con contratos flexibles de asistencia técnica

Tanto si una planta funciona 24 horas al día, 7 días a la semana, o si se pone en marcha para atender los picos de demanda, el proceso de monitorización de la calidad del agua en los ciclos de vapor y las aguas residuales de su planta presenta retos excepcionales.

El servicio de asistencia técnica de Hach Lange puede ayudarle a superar las dificultades de las tareas de mantenimiento y asistencia, y le garantiza un funcionamiento perfecto con resultados fiables.

HACH LANGE le ofrece contratos flexibles de asistencia técnica para satisfacer sus necesidades y la posibilidad de ampliar la garantía hasta 5 años.

DOC043.61.30215.Aug14

HACH LANGE
UNITED FOR WATER QUALITY