Monitorización del transporte de hierro en el ciclo de vapor mediante muestras discretas y métodos en continuo

Resumen

La monitorización cuantitativa en continuo del transporte de productos producidos tras la corrosión del hierro continúa siendo un desafío técnico. Las mediciones de hierro total requieren la digestión de partículas y coloides de óxido de hierro, que constituyen la mayoría de estos productos. La monitorización de partículas es un proceso rápido y sencillo, pero no es cuantitativo.

Este estudio combina un análisis de hierro total modificado con un nefelómetro láser para crear un sistema de monitorización cuantitativa en continuo. Este sistema es aplicable a caudales constantes, donde los productos de la corrosión son uniformes. La calibración es específica de las características individuales del producto de la corrosión que se halle presente en el punto de instalación del nefelómetro en cuestión.

Introducción

La corrosión de componentes ferrosos en el ciclo de vapor supone un grave riesgo, tanto financiero como de seguridad, ya que puede provocar accidentes mortales, costes de reparación altos y prolongar el tiempo de inactividad de los equipos.⁽¹⁾ Por ello, el control de la corrosión del hierro es prioritario en los generadores de energía. La monitorización del hierro total se ha realizado siempre mediante la obtención de muestras discretas y el largo y costoso análisis posterior en laboratorio.⁽²⁾ Puesto que la corrosión del hierro se produce principalmente en forma de partículas o coloides, la monitorización en continuo utilizando nefelómetros y analizadores de partículas ha sustituido a las técnicas tradicionales.^(3,4) Este tipo de instrumentos proporciona datos en tiempo real, pero no mide el nivel de hierro directamente, y no ofrece valores cuantitativos de concentración de hierro.

La combinación de un sencillo análisis colorimétrico de hierro total en laboratorio y la utilización de un analizador nefelométrico sensible puede ser la solución para realizar una monitorización cuantitativa de la corrosión, asequible y en tiempo real. Cuando el sistema está calibrado correctamente, las unidades de un nefelómetro pueden relacionarse directamente con valores de concentración de hierro total. La concentración de hierro del agua utilizada en el proceso es un indicador directo de la corrosión del hierro.

Antecedentes

Las aguas empleadas en procesos de generación de energía tienen una gran pureza, por ello, puede asumirse que prácticamente toda la materia no soluble presente en la corriente de un proceso metalúrgico ferroso se debe a la corrosión del acero en forma de partículas o coloides de óxido de hierro. La corrosión de los componentes de acero durante la generación de energía suele encontrarse generalmente en forma de óxidos e hidróxidos de hierro, principalmente óxido de hierro (II,III) (magnetita), α - óxido de hierro (III) (hematita) o hierro disuelto.⁽¹⁾ Cada una de estas variedades produce una respuesta nefelométrica diferente a la luz visible. La magnetita negra tiene una mayor absorción y refleja menos luz que la hematita roja. El hierro disuelto no produce ninguna respuesta nefelométrica.

Los productos de la corrosión pueden tener tamaños diferentes, desde diámetros inferiores a una micra hasta 10 μ m, con un diámetro medio de 1 μ m.⁽⁵⁾ Este rango de diámetros dificulta también la monitorización de partículas, ya que los nefelómetros responden de forma diferente ante partículas de diferentes tamaños.

Las variables asociadas con los productos de la corrosión del hierro (tipo, color y tamaño de partículas) hacen imposible la creación de una calibración nefelométrica universal para la cuantificación de los productos de la corrosión. Una calibración nefelométrica adecuada para una muestra en una ubicación específica y con características de corrosión particulares no será exacta para una muestra en otra ubicación y características de corrosión diferentes.

Por ejemplo, 5 μ g/L de hierro presente en forma de hematita de 1 μ m puede producir una respuesta nefelométrica de 70 mNTU. Una concentración de 10 μ g/L de hierro presente en forma de magnetita de 3 μ m puede producir la misma respuesta nefelométrica de 70 mNTU. Un nefelómetro calibrado para partículas de hematita de 1 μ m, pero instalado



en una ubicación donde la corrosión estaba presente en forma de partículas de magnetita de 3 µm ofrecería valores de concentración de hierro un 50 % más bajos a 70 mNTU. El desajuste mostrado en este ejemplo puede incrementarse de forma significativa si el hierro presente en cada ubicación fuera una mezcla de tipos con tamaños de partículas diferentes, algo habitual en las aplicaciones reales.

La cuantificación de hierro total mediante nefelometría debe realizarse mediante una calibración específica para esa ubicación. Esta garantiza que la respuesta nefelométrica está relacionada directamente con las características de corrosión específicas de la instalación. Estas características son muy estables siempre que la composición química del agua no cambie.⁽⁵⁾ Este entorno uniforme permite la calibración exacta de la turbidez causada por los productos de la corrosión que se han originado mediante mecanismos de corrosión inducidos por el caudal constante, como la corrosión acelerada por el caudal (FAC, por sus siglas en inglés).

Aunque esta técnica de calibración puede ser útil para controlar de forma cuantitativa el transporte de productos de la corrosión en régimen estacionario, no ofrecerá una valoración exacta cuando se produzca un transporte transitorio, característico durante las operaciones de puesta en marcha, apagado o funcionamiento por ciclos. Durante estas operaciones, se han observado tramos transitorios con concentraciones muy altas de productos de corrosión.⁽⁶⁾ Como en estos tramos se han producido mecanismos de corrosión diferentes de aquellos en régimen estacionario, las características del producto de la corrosión (tipo, color y tamaño) del tramo no coincidirán con los tramos utilizados para la calibración. Por tanto, aunque el nefelómetro calibrado producirá valores cuantitativos de concentración de hierro durante uno de estos eventos transitorios, estos solo pueden tomarse como referencia estimada de la concentración real. Muchas publicaciones estudian las técnicas para cuantificar estos eventos.⁽⁷⁾

La calibración de una ubicación específica requiere la determinación de hierro total in situ. Las modificaciones del análisis de hierro ferroso tradicional Ferrozine de Hach® han permitido la utilización de esta técnica para la aplicación.⁽⁸⁾ Este procedimiento es más rápido, más sencillo y menos caro que otras técnicas utilizadas para cuantificar concentraciones bajas de óxidos de hierro. La digestión recupera todos los tipos de hierro relevantes: disueltos, magnetita y hematita. El rango cuantitativo del procedimiento modificado incluye las concentraciones correspondientes para la monitorización del transporte de productos de la corrosión del hierro, de 0,7 a 100 µg/L.⁽¹⁾

El estudio actual combina el analizador nefelométrico en continuo con el análisis de hierro total modificado para crear una calibración sencilla, cuantitativa y específica de la ubicación. Las muestras discretas obtenidas del nefelómetro se analizan con el procedimiento de análisis de hierro total en laboratorio, y con los valores nefelométricos de cada muestra relacionados directamente con la concentración de hierro total medida. Esta calibración permite la monitorización exacta, cuantitativa y en tiempo real de la corrosión.

Métodos y materiales

Se generaron curvas de calibración para diferentes óxidos disponibles en el mercado. Se prepararon suspensiones de estos óxidos añadiendo el óxido en polvo a un volumen medido de 0,01M de HCl. La suspensión se agitó constantemente y con intensidad mediante un agitador de hélice IKA. La suspensión también se sometió a ultrasonidos de forma constante en un baño ultrasónico Branson. Esta combinación de agitación intensa y ultrasonidos produjo una suspensión uniforme que permitió someter la muestra a periodos de análisis prolongados, Figura 1. Las partículas de magnetita y hematita <5 µm se adquirieron en Sigma-Aldrich. El nanopolvo de magnetita y de hematita se adquirió en Alfa Aesar.

Las suspensiones de óxido se bombearon en el caudal de entrada de un nefelómetro FT660 de Hach. Se empleó agua filtrada y desionizada a 200 mL/min⁽¹⁾ como caudal de simulación. Los valores de turbidez se registraron con un controlador SC200 de Hach. Las muestras discretas se obtuvieron de la salida del FT660.

Las muestras discretas se analizaron en un espectofotómetro DR3900 de Hach utilizando el método 10263 de Hach⁽⁹⁾ y el reactivo Ferrozine de Hach. Las mediciones se realizaron en una cubeta de flujo a 562 nm. La disolución reductora de óxidos de hierro se logró con el reactivo Ferrozine y calor, 150 °C durante 30 min. Las curvas de calibración específicas de la ubicación se generaron con el mismo equipo en una central de carbón de funcionamiento basado en la carga. Un nefelómetro FT660 con un controlador SC200 se instaló en la línea de retorno del condensado. Las muestras se obtuvieron cuando los valores de turbidez se habían mantenido constantes durante al menos 30 minutos.

La turbidez estaba directamente relacionada con las concentraciones de hierro medidas, ya que se promedió el valor de mNTU de los 10 minutos anteriores al tiempo de muestra. Se activó la función "Bubble Reject" (Rechazo de burbujas). El promedio de la señal se estableció en 6 segundos, con un rango de registro de datos de 30 segundos.



Figure 1 – Suspensión de partículas de hematita





Figura 2: Curvas de calibración con partículas de óxido <5 µm



Resultados y discusión

Los gráficos de turbidez frente a concentración de hierro se crearon con partículas de hematita <5 µm, partículas de magnetita <5 µm y nanopartículas de magnetita (de 50 a 100 nm). Las diferentes respuestas nefelométricas a las características de cada óxido son evidentes en las pendientes de las líneas de tendencias asociadas. La Figura 2 muestra la diferencia de respuesta debido a los colores de la magnetita y de la hematita. La pendiente de la curva de la hematita roja es aproximadamente 3 veces más pronunciada que la de la magnetita negra. Como resultado, el FT660 será más sensible a la hematita.

La Figura 3 muestra la curva de respuesta del nefelómetro FT660 para la nanomagnetita. Esta curva muestra que el nefelómetro es adecuado para la monitorización en esta aplicación. Las concentraciones muy bajas de partículas negras deben ser las más difíciles de detectar para un nefelómetro. Pero la curva de respuesta para estas partículas es linear y diferente de la turbidez de referencia incluso en el rango µg/L⁽¹⁾ de un solo dígito.

Estos gráficos también muestran la excelente linealidad de las calibraciones nefelométricas. Es una característica de la tecnología, muy útil para crear curvas de calibración. Toda la curva de calibración puede generarse con dos puntos de datos. Con una ordenada en el origen conocida, es posible generar una curva de calibración a partir de un único punto de datos. Este tipo de calibración de un único punto es habitual en aplicaciones de agua potable.

Se forzó la aplicación de un punto cero empírico procedente del agua sin contaminantes. Incluso el agua que está completamente libre de partículas generará un valor de turbidez que no será cero. El análisis en nuestras instalaciones del nefelómetro FT660 ha determinado que el valor cero empírico es 7 mNTU para este nefelómetro. La calibración de un único punto es necesaria para esta aplicación. Puesto que la calibración depende de los productos de corrosión específicos cada vez que se instala el FT660, no es posible crear un modelo de calibración único. Los únicos datos válidos para la calibración son los puntos encontrados durante el funcionamiento con régimen estacionario. Puesto que la turbidez que presenta el régimen estacionario no varía de forma significativa, no existen datos adecuados que permitan realizar una calibración de varios puntos.



El valor de ordenada en el origen empírico para 7 mNTU se utilizó para generar varias curvas de calibración lineal específicas para una instalación con una única medición de concentración de hierro. Estas curvas ilustran las características de corrosión específicas presentes en la corriente del proceso (retorno del condensado). Se crearon cuatro curvas a partir de las muestras discretas obtenidas en un periodo de 24 horas. Los valores de turbidez en régimen estacionario se mantuvieron entre 22 y 32 mNTU durante este periodo. Los datos de un único punto y las curvas se muestran en la Tabla 1.

Cuando se crean calibraciones en un único punto, existe la posibilidad de que un punto de datos no representativo sesque toda la curva. Las similitudes en las pendientes de las curvas que se observan en la Figura 4 demuestran que el riesgo es mínimo en esta aplicación. Aunque es necesario emplear técnicas adecuadas para el muestreo y el análisis a fin de lograr estos resultados, los datos indican que este enfoque es razonable en un rango limitado. En todos los rangos de valores de turbidez medidos durante este estudio, todas las curvas coincidieron dentro de una concentración absoluta de hierro de 0,4 μ g/L⁽¹⁾. En todas las curvas que presentaban una turbidez de 60 mNTU, los valores de hierro calibrados se encontraban dentro de una concentración de 1,0 μ g/L⁽¹⁾. Con esta turbidez, la curva "2,6" presentaba una concentración de 7,8 μ g/L⁽¹⁾ de hierro y la curva "2,4" presentaba una concentración de 6,8 µg/L⁽¹⁾ de hierro. Cada una de las pendientes muestra una coincidencia >90 % con respecto a la pendiente media.

Aunque la coincidencia está presente en toda la curva, no es recomendable considerar como exactos los valores >5 μ g/L⁽¹⁾ por encima de la concentración del punto de calibración. Si se observa que el valor de referencia para turbidez en régimen estacionario es superior al utilizado para generar la curva de calibración original, deberá crearse otra curva. Un cambio de este tipo en el valor de referencia puede indicar un cambio en el entorno de corrosión, y cualquier cambio en las características del producto de corrosión hará necesario realizar una nueva calibración.

Tabla 1: Datos específicos de la instalación

Turbidez media (mNTU)	Hierro medio (µg/L)	Pendiente	Ordenada en el origen
24,6	2,6	6,77	7,0
24,3	2,3	7,52	7,0
29,1	3,0	7,37	7,0
25,6	2,4	7,75	7,0



Figura 4: Curvas de calibración específicas de la instalación



Conclusión

La presencia de corrosión del hierro en forma de partículas de óxidos facilita la monitorización del transporte de productos de corrosión en continuo. El control mediante nefelometría es extremadamente rápido y genera datos en tiempo real sin el retraso que generan los analizadores con ciclos de medición.

Es posible controlar de forma cuantitativa óxidos de hierro en partículas o coloides a concentraciones muy bajas gracias a la nefelometría. En una ubicación específica, la realización de una calibración de la turbidez con concentración de hierro total producirá datos exactos de concentración de hierro total para el régimen de funcionamiento estacionario. Es posible emplear el procedimiento Ferrozine modificado para realizar esta sencilla calibración de un solo punto. La combinación del empleo de un nefelómetro y del análisis en laboratorio con Ferrozine constituye un método eficaz para el control del transporte de productos de la corrosión del hierro.

Referencias

- 1. Dooley, R. B., PowerPlant Chemistry 2008, 10(2), 68.
- 2. Sampson, D., Corrosion Product Transport Monitoring, 3rd ACC Users Group Conference, 2011 (San Francisco, CA, U.S.A.). ACC Users Group, Marietta, GA, U.S.A.
- 3. Bryant, R. L., PowerPlant Chemistry 2008, 10(2), 102.
- 4. Nota de aplicación: Monitoring Iron Transport in Power Generation, 2013. Hach Company, Loveland, CO, U.S.A., LIT2011.
- 5. Technical Guidance Document: Corrosion Product Sampling and Analysis for Fossil and Combined Cycle Plants, 2013. International Association for the Properties of Water and Steam. Disponible en http://www.iapws.org.
- Sawicki, J. A., Brett, M. E., Tapping, R. L., Corrosion- Product Transport Oxidation State and Remedial Measures, 3rd International Steam Generator and Heat Exchanger Conference, 1998 (Toronto, Canada), Canadian Nuclear Society, Toronto, ON, Canada
- 7. Kuruc, K., Johnson, L., Proc., Electric Utility Chemistry Workshop 2015, 2015 (Champaign, IL, U.S.A.). University of Illinois, Urbana- Champaign, IL, U.S.A.
- 8. Kuruc, K., Johnson, L., PowerPlant Chemistry 2015, 17(2), 86.
- 9. Iron, Total, FerroZine Rapid Liquid Method 10263, 2015. Hach Company, Loveland, CO, U.S.A., DOC316.53.01492.

El autor

Luke Johnson (B.A., Chemistry, Colorado State University, M.S., Chemical Engineering, North Carolina State University, ambas en EE. UU.) tiene más de 14 años de experiencia en las industrias química y farmacéutica.

Este artículo se publicó originalmente en la revista "PowerPlant Chemistry" (2015). Los nombres oficiales de los productos de Hach en este artículo se ajustan a los criterios establecidos en octubre de 2015.

