

Tratamientos externos e internos del agua para calderas

Influencia en el coste del vapor producido

J. C. González Bauza, J. A. Peña y P. Susial
Dpto. de Ingeniería de Procesos.
E.T.S.I.I. de Las Palmas de Gran Canaria

1. Introducción

La libertad de deposición de sustancias y la corrosión de las partes metálicas son aspectos que han de tenerse presentes al diseñar los sistemas de vapor, ya que ellos influyen muy significativamente y son consecuencia de la circulación del agua y de la velocidad de transferencia de calor. Las impurezas contaminantes del agua, el tipo de caldera, la presión de operación y las superficies sujetas a transferencia de calor son, en último término, los responsables de la deposición de sustancias y de la corrosión de los materiales. Así, por ejemplo, al aumentar la presión, las superficies metálicas aumentan su temperatura y consiguientemente aumenta la corrosión y la deposición de sustancias.

Las deposiciones de diferentes sustancias se podrán presentar por todo el sistema de generación y utilización del vapor. Las tuberías de los generadores de vapor, en las que se llevará a efecto una elevada transferencia de calor, son generalmente los lugares de mayor deposición de contaminantes, que indistintamente deberán provenir tanto del agua bruta alimentada como del condensado que es recirculado al interior del generador.

Los contaminantes usuales del agua alimentada son normalmente trazas y/o cantidades mayores de sustancias inorgánicas, tales como calcio, magnesio y sílice, las cuales en la mayor parte deben ser eliminadas en el sistema de pretrata-

miento. Los contaminantes que regresan en el condensado son usualmente hierro y cobre, procedentes de la corrosión de las tuberías, y en menor cantidad sustancias orgánicas cuyo origen es debido al contacto del vapor en las unidades del proceso.

Cualquier parte metálica del sistema de generación, así como aquellas por las que el vapor circule, podrán estar sujetas a la corrosión. Fundamentalmente, ello será debido a la presencia de oxígeno disuelto; no obstante, también influirán las sustancias ácidas y alcalinas. Otros tipos de corrosión pueden ser debidos a los depósitos que se presenten en las superficies sujetas al intercambio de calor. Los compuestos ácidos o básicos pueden quedar atrapados en las superficies y depositarse sustancias químicas típicas tales como fosfatos y sosa, las cuales pueden estar presentes en el agua y son los causantes del ataque que produce el ácido fosfórico y la deposición de cal.

Para neutralizar o reducir al máximo los problemas anteriormente citados, se hace necesario utilizar agua de la máxima calidad. El agua de alimentación a calderas es, de una parte, agua que normalmente habrá tenido un pretratamiento y, de otra, el retorno de vapor condensado. La mayoría de los contaminantes habrán sido retirados del agua de alimentación por adecuados pretratamientos. En función de ellos, podemos citar dos tipos de agua alimentada: el agua blanda y el agua desmineralizada. El agua que ha tenido un pretratamiento tal que ha posibilitado la virtual elimi-

Se indican los contaminantes habituales del agua de alimentación a las calderas, así como algunos típicos problemas que plantean, y se describen diferentes técnicas con las que se pueden corregir. Se citan diferentes parámetros de control y los rangos y procedimientos con los que se debe trabajar a fin de disminuir los costes energéticos, abordando en este sentido las posibles reducciones de los mismos al considerar casos específicos como son las purgas y las incrustaciones.

nación de sus contaminantes es denominada por agua desmineralizada. Cuando se emplea agua desmineralizada como agua de alimentación a las calderas, la primera fuente de contaminantes será el hierro y cobre que retornan en el condensado. El agua blanda resulta como consecuencia de la sustitución del calcio y magnesio por sodio durante el proceso de pretratamiento, de tal modo que, si el agua blanda es utilizada como agua de alimentación a calderas, deberá tenerse presente que en ella existirán pequeñas cantidades de contaminantes, más el hierro y cobre que regresan en el condensado.

2. Impurezas usuales

El agua pura no existe en la naturaleza ya que se encuentra contaminada por diferentes sustancias presentes en el medio ambiente; de hecho, algunas de las propiedades y particularidades atribuidas al agua son en realidad función de sus contaminantes. Es por lo que términos a ella asociados, como dura, ácida o básica, clara o turbia, se deben a las características resultantes de la suspensión y/o disolución de los diferentes contaminantes, algunos de los cuales han sido esquematizados en la Tabla I.

El examen visual del agua no da, para la mayoría de las situaciones, ninguna información concerniente a las impurezas que contiene, por lo que para valorar la adecuación del agua al uso deseado resulta imprescindible la cuantificación físico-química de sus contaminantes.

En el agua pueden existir gases disueltos, los cuales normalmente estarán en pequeñas cantidades y tendrán un origen atmosférico. De entre los que se encontrarán en mayor cantidad, y que afectarán de manera más importante a la corrosión metálica, debemos citar al oxígeno y al dióxido de carbono, por lo que éstos deberán ser controlados, en el contexto del agua de alimentación a las calderas.

La concentración en el agua de los gases disueltos de origen atmosférico es función de la presión par-

cial de los mismos, por lo que su solubilidad, al considerar la ley de Henry, indica que sólo deberíamos encontrar en disolución unos pocos miligramos por litro (alrededor de 10 ppm o menos). Sin embargo, y en la práctica, esta cantidad puede ser mucho mayor debido al proceso de respiración de las plantas existentes en el agua natural y a los procesos de descomposición bacteriana. Como resultado de ello, la cantidad de dióxido de carbono puede llegar a ser de varios cientos de ppm y, consecuentemente, el ácido carbónico generado permitirá que el agua disuelva grandes cantidades de diferentes minerales insolubles, originando un aumento de su contaminación.

Además de los gases disueltos, la contaminación del agua de origen atmosférico puede verificarse por la disolución de partículas de polvo. Sin embargo, ésta no será la causa principal de la presencia de impurezas disueltas. El agua se contamina de sales y minerales, materia sólida disuelta, en general, por el proceso de extracción sólido-líquido que realiza sobre la tierra. La concentración de tales impurezas es variable y depende del lugar por el que el agua discurre y se almacena, por lo que existirá diferente contaminación al analizar agua de ríos, lagunas y pantanos, por ejemplo, y será también diferente en función de la ubicación geográfica de los anteriores, así como de la forma en que aparece: no será igual el agua de origen superficial, que el agua que se filtra y percola a través del terreno.

Es por lo anterior que la cantidad de materia inorgánica disuelta puede ser muy grande y variable, si bien la cantidad de los componentes individuales será función, en general, no sólo del origen geológico, sino también de la presencia o ausencia de otros minerales y sustancias disueltas. Así, el carbonato cálcico presente como óxido de calcio puede hacerse altamente soluble como bicarbonato por la existencia de dióxido de carbono. La importancia que el dióxido de carbono juega en la anterior reacción es evidente, pues en agua pura la solubilidad del carbonato es sólo de

alrededor de 30 ppm, mientras muchas aguas naturales pueden llegar a contener bicarbonato cálcico en cantidad equivalente a varios cientos de ppm de carbonato.

La materia orgánica que pudiera existir en el agua superficial tiene su origen en los procesos de descomposición de las plantas. Los complejos productos orgánicos que se generan son clasificados habitualmente como ácidos fúlvico y húmico. Las sustancias generadas son responsables de la coloración oscura, si bien la ausencia de coloración no necesariamente indica ausencia de materia orgánica disuelta. La existencia de materia orgánica disuelta en el agua puede impedir o hacer inadecuado el proceso que se hubiera diseñado para reducir sales y minerales. Para obviar este inconveniente, primero habrá de ser realizado un tratamiento específico, cuya finalidad sea la eliminación de la materia orgánica disuelta, máxime si la finalidad del agua tratada es alimentar, por ejemplo, calderas de vapor.

Por otro lado, la mayoría de las aguas superficiales contienen cantidades variables de materia en suspensión, generalmente expresada en ppm cuando la concentración es grande, y como turbidez cuando la concentración es baja. Este tipo de contaminación debe ser completamente eliminada del agua bruta de alimentación por su tendencia a producir barros o lodos, ya que éstos además de generar incrustaciones, corrosión y ensuciamiento de las líneas de vapor, también provocan obturaciones en circuitos auxiliares de descarga. En general, la eliminación de una parte de las sustancias suspendidas en el agua no es problemática ni conlleva un significativo coste adicional, aunque lógicamente ello será función de las características físico-químicas de las mismas.

3. Tratamientos externos

Se incluyen dentro de este tipo de tratamientos todos aquellos que convencionalmente pueden ser aplicados al agua bruta de alimen-

Tabla I. Parámetros y contaminantes habituales

Parámetro	Representación	Problema típico que plantea	Tratamientos correctores
Turbidez	NTU	Deposiciones en las líneas de agua, equipos y calderas	Coagulación, sedimentación, filtración
Color	Unidades de color	Puede generar espumación en las calderas. Obstaculiza los métodos de precipitación	Coagulación, filtración, cloración, adsorción
pH	[H ⁺]	Disolución y precipitación de metales	Neutralización con ácidos y bases
Conductividad	mS	Resultado de los sólidos ionizables, la conductividad alta puede aumentar las características corrosivas del agua	Todo proceso que reduzca los sólidos disueltos. Procesos de cal-sosa, Desmineralización
Sólidos disueltos	TDS	Altas concentraciones de materia total disuelta determinada por evaporación, interfieren en los procesos de tratamiento y generan espumas en las calderas	Procesos de cal, intercambio iónico, ósmosis inversa, electrodesionización, destilación
Sólidos suspendidos	TSS	La materia no disuelta suspendida determina gravimétricamente, tapona las líneas de circulación de los fluidos, y produce depósitos e incrustaciones en líneas y equipos de vapor	Filtración, coagulación, sedimentación
Dureza	Ca y Mg expresados como CaCO ₃	Principales causantes de las incrustaciones en los equipos de intercambio de calor generan cuajadas con los jabones y posteriormente barros y lodos	Ablandamiento cal-sosa, ósmosis inversa, intercambio iónico, tratamientos internos, agentes activos a las superficies
Alcalinidad	CO ₃ ⁻² , HCO ₃ ⁻ , OH ⁻ expresados como CaCO ₃	Formación de espumas y transporte de sólidos en el vapor. Promueven la fragilidad del acero de las calderas. Generación de CO ₂ por los carbonatos y bicarbonatos, potencial fuente de la corrosión	Procesos de cal-sosa, acidificación, intercambio iónico, ósmosis inversa, electrodesionización, destilación
Dióxido de carbono	CO ₂	Corrosión en las líneas de agua y particularmente las de vapor y condensados	Desgasificación, neutralización con bases y con aminas
Oxígeno	O ₂	Corrosión en las líneas de agua, equipos de intercambio de calor, calderas y circuitos de retorno de condensados	Desgasificación, sulfito sódico, inhibidores de la corrosión
Grasas	Expresado como grasa o materia extraída al cloroformo	Costras, lodos y espumas en las calderas. Dificulta la transferencia de calor	Separadores de grasas, coagulación, filtración
Sulfatos	SO ₄ ⁻²	Añade sólidos al agua. Combinado con el calcio forma las incrustaciones de sulfato cálcico	Procesos de desmineralización, destilación
Cloruros	Cl ⁻	Añade sólidos al agua y aumenta las características corrosivas del agua	Procesos de desmineralización, destilación
Nitratos	NO ₃ ⁻	Añade sólidos al agua, es útil para controlar la fragilidad metálica de las calderas	Procesos de desmineralización, destilación
Sílice	SiO ₂	Genera incrustaciones de las calderas y circuitos de calor	Adsorción, intercambio iónico, destilación
Hierro	Fe ⁺² y Fe ⁺³	Puede generar color y es fuente de precipitados y lodos en las líneas de agua y de vapor	Coagulación, filtración, intercambio iónico, agentes activos a las superficiales

tación de las calderas. La finalidad de los mismos será reducir las impurezas que originen incrustaciones en los equipos e instalaciones. Los métodos de tratamiento externo pueden implicar una o varias actuaciones individuales, combinadas o secuenciales, seleccionándose en cualquier caso la alternativa que resulte más económica. Por lo tanto, tendrá que realizarse un análisis económico que al menos contabilizará la concentración máxima de sustancias disueltas que pueden ser admitidas como aceptables para el agua de alimentación a la instalación, las pérdidas de calor debidas a las purgas, la recuperación y retorno de condensados, la disminución de la eficiencia energética debida a las incrustaciones, el tipo de caldera, las paradas por mantenimiento y la sustitución de materiales por corrosión.

Generalmente, con la finalidad de eliminar el color y las partículas suspendidas presentes en el agua bruta de alimentación, el primer tratamiento externo que suele diseñarse es la clarificación. El proceso de clarificación es función de la naturaleza y concentración de sustancias a eliminar, y puede realizarse por tratamiento físico y/o químico.

Es habitual que las partículas suspendidas en el agua de alimentación, bien por ser de muy pequeño tamaño o por presentar carga eléctrica negativa, tiendan a permanecer dispersas, por lo que para posibilitar su eliminación mediante la operación básica de sedimentación pudiera requerirse su previa neutralización. Para poder realizar este proceso se suelen utilizar coagulantes y floculantes, de tal modo que, bien por una neutralización química, o bien mediante un proceso físico-químico de adsorción, las partículas pueden ser aglomeradas, de tal modo que, al eliminar su acción eléctrica de repulsión y aumentar su tamaño, se posibilitará más eficazmente su sedimentación.

Normalmente, para realizar la coagulación y floculación se utilizan sales de hierro y de aluminio, así como polielectrólitos, que, por otra parte, también actúan sobre la materia coloidal, de manera que con

estos productos se estará verificando simultáneamente la eliminación de partículas suspendidas y de materia coloidal, y como quiera que esta última es en ocasiones de tipo orgánico y, por ello, causante de la coloración del agua, pudiera ser reducida al menos una parte del color del agua bruta de alimentación a las calderas.

El agua obtenida como sobreflujo o líquido claro de la sedimentación puede tener aún pequeñas y en todo caso variables cantidades de sustancias suspendidas, que se eliminan por filtración. La filtración suele realizarse en filtros de presión y en filtros gravitatorios. Generalmente es suficiente con utilizar los sistemas más simples y económicos, bien en forma individual, bien consecutivamente. Así, los filtros de cartucho, que son económicos, duraderos y fácilmente reemplazables, posibilitan eliminar partículas suspendidas de aproximadamente $5 \mu\text{m}$ y mayores, mientras que los filtros de lecho, normalmente con varias capas de arena y antracita de diferentes tamaños de partículas en función de la porosidad que se desee para el lecho, facultan no sólo la eliminación de los materiales suspendidos, sino además la reducción del color.

Por otra parte, cuando el agua que va ser tratada presenta baja concentración en sólidos suspendidos, en ocasiones es práctico no verificar las etapas de floculación y sedimentación. Al proceder de este modo se deberá tener presente que los ciclos de filtración serán inevitablemente más cortos cuando sea utilizado el modo discontinuo de filtración.

La dureza del agua, debida a la presencia de iones calcio y magnesio en el agua bruta, puede reducirse por adición de sustancias que originen su precipitación, resultando sales insolubles de calcio y magnesio. Normalmente se utilizan hidróxido cálcico (cal) y carbonato sódico (soda), ya que ambas aumentan el pH del agua y suministran al agua los iones hidróxido y carbonato necesarios para la precipitación de los carbonatos de calcio y de magnesio así como el hidróxido magnésico, proceso ve-

rificado mediante la habitualmente denominada carbonatación-descarbonatación.

Cuando únicamente ha de ser reducida la dureza debida a las sustancias alcalinas, la precipitación puede realizarse utilizando únicamente cal (proceso de ablandamiento por cal), mientras que cuando se ha de disminuir la dureza debida a las sustancias no alcalinas, entonces la precipitación puede verificarse por adición exclusiva de soda o bien combinando cal y soda (procedimiento de ablandamiento cal-soda), ya que la adición exclusiva de soda no reduce la concentración de la totalidad de las sustancias disueltas. En todo caso, cualquiera de estos tratamientos dejará una dureza residual en el agua tratada, que será función de las solubilidades de los carbonatos de calcio y de magnesio y del hidróxido magnésico.

Durante el tratamiento de ablandamiento por cal se verifica la precipitación de hidróxido magnésico, y éste realiza la reducción de sílice del agua bruta debido a su capacidad de adsorción, ya que el citado precipitado posee la particular característica de trabajar como floculante. El grado de sílice eliminada por adsorción es función de la concentración de hidróxido magnésico, de la concentración de sílice y de la temperatura, siendo mayor en agua caliente que en agua fría.

Los procedimientos de ablandamiento por cal y soda reducen la dureza del agua bruta; sin embargo, después del tratamiento persiste una dureza residual, por lo que puede ser conveniente un posterior proceso de eliminación de sustancias solubles, mediante las denominadas técnicas de desmineralización. El intercambio iónico y la ósmosis inversa son algunos de ellos, y bien pueden utilizarse, tanto como continuación de los anteriores, como en forma individual, e incluso los dos combinadamente. Puede también ser utilizado un tratamiento a base de cal, ya que ésta reduce la dureza alcalina y parcialmente los sólidos totales disueltos, como etapa previa al tratamiento de desmineralización por intercambio iónico cuando la turbidez

del agua bruta es demasiado elevada, o cuando al tratar el agua con cal se observe una apreciable reducción salina, ya que ello reducirá los costes de operación de la instalación desmineralizadora.

Un intercambiador iónico está constituido por un material insoluble, normalmente fabricado en forma esférica o perlas, de diámetro entre 0,5-1,0 mm. Las perlas son porosas e hidrófilas, es decir, tienen características absorbentes. Estructuralmente están constituidas con grupos fijos a los que se adiciona grupos iónicos móviles e intercambiables de carga iónica opuesta. Su principio de funcionamiento radica en el intercambio de los iones móviles por otros iones de carga similar integrados en el agua que rodea a la resina. En función del grupo activo que sea integrado en el núcleo fijo de la resina durante el proceso de fabricación, la resina final presentará la capacidad de cambiar sus cationes o aniones con los del agua.

Las resinas de intercambio iónico, hace algunos años denominadas como membranas intercambiadoras, se utilizan generalmente en torres, configurando el relleno millones de perlitas. Las torres serán el recipiente de presión contenedor y soporte de las resinas, a través de las cuales se puede circular el agua bruta. El proceso de desmineralización del agua de calderas por utilización de intercambiadores iónicos es muy efectivo, aunque la calidad del agua producida por el desmineralizador es fuertemente dependiente de la composición del agua alimentada, del tipo de resina utilizada, del volumen de resina y de los recipientes equipados. Los tres primeros son obvios; respecto del último, puede interpretarse con el ejemplo que sigue. Al utilizar torres de intercambio iónico de lechos fijos independientes, es decir, unas torres contienen únicamente resinas catiónicas, mientras que otras solamente se disponen con resinas aniónicas, el agua producto que se consigue, puede tener una conductividad que estará comprendida entre 5 y 20 μS , por el contrario, por utilización de una torre de

intercambio iónico de lecho mixto, el agua producto puede alcanzar una conductividad de 0,1 μS , aproximadamente.

La ósmosis inversa es también una técnica que utiliza membranas. Sin embargo, a diferencia del proceso anterior que puede describirse como de tipo químico, la ósmosis inversa puede considerarse sobre la base de la permeación del agua y la retención salina, relacionándose con la operación de filtración, por tanto del tipo físico; pero con la ósmosis inversa la membrana, dispositivo de separación, faculta la existencia de dos disoluciones: una concentrada y otra diluida. Durante este proceso de desmineralización se aplican presiones, que pueden llegar a ser próximas a 100 bar, en el lado de la disolución salina, y se puede eliminar aproximadamente el 98% de las sales disueltas y virtualmente el 100% de materia coloidal y partículas suspendidas. Este tipo de tratamiento externo al agua bruta de alimentación a calderas, requiere utilizar una etapa de prefiltración, para eliminar las partículas suspendidas de tamaño superior a 5 μm , y un tratamiento sistemático que posibilite al máximo la eliminación o al menos la reducción del ensuciamiento de las membranas. Como consecuencia de la enorme eliminación salina que se consigue con la ósmosis inversa, esta técnica posibilita fuertes reducciones de las posibles incrustaciones en las instalaciones de vapor, de tal modo que se aumenta su eficiencia energética.

Otro procedimiento que utiliza membranas, en este caso cambiadoras de iones, y que puede ser utilizado para eliminar sales del agua bruta, es la electrodiálisis. Con esta técnica que utiliza corriente continua exterior, aspecto éste, entre otros, que la diferencia del intercambio iónico, los iones migran selectivamente de un lado a otro de las membranas, permitiendo modificar la composición y concentración de las disoluciones a ambos lados de las membranas. El resultado de la operación es similar al obtenido utilizando ósmosis inversa, ya que en ambas se consigue una disolución concentrada a un lado de la membrana y una disolución

diluida en el otro lado. No obstante, las membranas son de naturaleza diferente, la fuerza motriz que faculta la separación no es igual y diferente es también el mecanismo de paso y retención de sales. Puede ser más eficaz utilizar como técnica desmineralizadora la asociación de la electrodiálisis y las resinas de intercambio iónico, en lo que se denomina electrodesionización. Con esta combinación no es preciso operar en discontinuo, como exige el intercambio iónico, para la regeneración química de las perlitas. La técnica de electrodesionización permite obtener agua ultrapura.

Por otra parte, puede ser necesario realizar un tratamiento externo con la finalidad de prevenir la corrosión en los circuitos de agua y de vapor, para lo que será imprescindible eliminar totalmente tanto el oxígeno como el dióxido de carbono presente en el agua bruta y de retorno de condensados. Cuando estos gases se encuentran en concentraciones pequeñas es suficiente realizar un tratamiento químico, mientras que si las concentraciones son grandes suele ser más económico realizar tratamientos de tipo físico.

Los procedimientos de aireación, consistentes en circular el agua, por ejemplo en torres de relleno, en contracorriente con aire que entra por la parte baja de la torre de absorción, están fundamentados en la distribución de sustancias hacia la fase gas, ya que el aire es poco soluble en agua, siendo por tanto, la diferente difusión de las sustancias el mecanismo que controla el proceso. La operación generalmente se realiza en torres atmosféricas, y permite la reducción del dióxido de carbono. Si además se requiere la eliminación de oxígeno, es más conveniente trabajar a presión negativa, de tal modo que durante la separación de los gases, y como consecuencia de operar por debajo de la presión atmosférica, algo del líquido se vaporiza. Al trabajar en esta forma se puede interpretar que una nueva operación de transferencia de materia se está llevando a efecto, la desorción, diferenciándose de la anterior en el fluido de la fase gas y en la temperatura del líquido, pues ahora éste suele utilizarse

frío. Sin embargo, la operación que más frecuentemente es utilizada para eliminar gases disueltos en el agua de alimentación a calderas es la desgasificación térmica. Ésta se realiza en un recipiente a presión en el que se introduce vapor de baja presión, que realiza dos diferentes funciones: de un lado, calentar el agua hasta que alcanza la temperatura de saturación a la presión del sistema, y de otro, actuar como fluido absorbedor.

4. Tratamientos internos

La aplicación de los diferentes tratamientos internos será función principalmente de la calidad del agua o de la previsible tendencia a la formación de incrustaciones. La posibilidad de que éstas se generen será menor cuanto menor sea la dureza del agua: normalmente resultará baja si el agua alimentada tiene menos de $2 \mu\text{S}$, y los mejores resultados se verificarán cuando el contenido de calcio y magnesio sean nulos, requisitos éstos que deberán verificarse en calderas de alta presión. La cantidad de sílice que puede ser admitida en las calderas es también función de la presión de trabajo y de la velocidad de producción de vapor. Así, mientras las calderas de 20 bar o menos pueden admitir hasta 100 ppm SiO_2 , las calderas de 20 a 60 bar pueden trabajar bien con menos de 20 ppm SiO_2 , las calderas de 60 a 100 bar deben trabajar con menos de 2 ppm SiO_2 , y las calderas de 100 bar o más no deben tener más de 0,05 ppm SiO_2 .

Es difícil definir una perfecta línea divisoria entre los tratamientos internos y los tratamientos externos, a no ser que se considere exclusivamente como tratamientos internos aquellos en los que se realice la adición directa de productos químicos al interior de la caldera, normalmente con la doble finalidad de prevenir o reducir la formación de incrustaciones para aumentar el intercambio de calor en las superficies, y de evitar o disminuir la corrosión de las partes metálicas, ya sean producidas por gases o por diferentes sustancias disueltas. Desde esta óptica, los tratamientos internos estarían general-

mente restringidos a las calderas de baja presión, y no serían recomendables en las calderas pirotubulares ni en las calderas de alta presión. Por lo común, se consideran tratamientos internos todas las dosificaciones de productos químicos que acondicionan el agua ya tratada con la que se pretende alimentar la caldera, y entre ellos cabe citar en primer lugar los controles del agua con carbonatos y con fosfatos.

El control del agua con carbonato sódico, y frecuentemente con hidróxido sódico, se realiza preferentemente para precipitar o eliminar sustancias como calcio, magnesio o sílice en forma de carbonatos, hidróxidos y silicatos, generando lodos o barros no adherentes. Para complementar en este objetivo se dosifican acondicionadores de lodos tales como polímeros orgánicos, los cuales aseguran una correcta antiadherencia de los mismos. El control con fosfatos se conoce y recomienda desde principios de siglo con la finalidad de transformar las sales de calcio y magnesio de tal manera que puedan ser dispersadas y eliminadas. Fosfato sódico, fosfato ácido de sodio, metafosfato sódico o pirofosfato sódico son utilizados como precipitantes de hidróxido magnésico, silicato magnésico o fosfato cálcico. El fosfato sódico puede también ser utilizado para controlar el pH de las calderas, sin necesidad, por tanto, de utilizar hidróxido sódico, y evitando en esta forma las negativas reacciones asociadas con este último producto, entre las que se destaca la destrucción de la película protectora de magnetita. Ambos controles son eficaces en la eliminación del dióxido de carbono presente en el agua, con lo que se podrá evitar la formación del ácido carbónico y, por tanto, impedir un ataque ácido sobre las superficies de las calderas, es decir, su corrosión.

Cuando estos tratamientos internos se realizan a fin de controlar las incrustaciones, es en general aconsejable, mantener el agua de la caldera en el rango de 10,5 a 11,5 de pH, y establecer una dosis de fosfato residual de 20 a 50 ppm; en todo caso, la Norma UNE 9-075-85 puede

ser revisada para establecer con rigor las mismas. Mayores dosis generan también mayores contenidos de sólidos, con lo que se requerirían adiciones de sustancias orgánicas, tales como taninos, almidón, lignina, como aglutinantes de los lodos.

Al aumentar el contenido de sólidos en presencia de impurezas orgánicas, tales como grasas o aceites, se favorece la formación de espumas, por lo que se deben añadir antiespumantes para evitar que el vapor resulte contaminado. Alternativamente se puede dosificar ácido etilendiaminotetraacético y ácido nitriloacético para controlar la dureza residual del agua tratada, ya que ambos generan compuestos solubles con calcio y magnesio, evitando, por tanto, su precipitación.

Las reacciones químicas del agua de la caldera con las partes metálicas se ven favorecidas por la presencia de otras sustancias, frecuentemente por los gases. No obstante, las características físico-químicas del metal y la rapidez del intercambio de calor son también factores que influyen en las reacciones. Es conocida la reacción del hierro con el agua para producir el hidróxido correspondiente, por lo que el control de la corrosión metálica se fundamenta tanto en el conocimiento del mecanismo, como en la descripción de la velocidad de las etapas que controlan la reacción global. El pH al que se verifica la condición de equilibrio en la reacción global, utilizando agua desgasificada, es 8,3. Por tanto, es evidente que al aumentar la alcalinidad se reducirá la solubilidad del hierro y, aunque la corrosión no será eliminada completamente, se ha observado que a $\text{pH} = 11,5$ resulta ser mínima. La reacción entre el hierro y el agua aumenta con la presencia de oxígeno. El hidróxido de hierro puede reaccionar con oxígeno para formar magnetita, y ésta reacción, por lo común, es local, formándose una picadura (corrosión tipo cráter) en la superficie metálica, a partir de la cual el oxígeno provoca que el hierro se disuelva en mayor cantidad, y aun mucho mayor sería la acción si en la picadura se deposita sólido y se forma una costra. Por tanto para evitar al máximo la corrosión se de-

berá eliminar completamente el oxígeno en el agua de alimentación, es decir, tanto en el agua tratada como en la de retorno. Normalmente los procedimientos de desgasificación suelen ser suficientes, pues con ellos se puede llegar a dejar menos de 0,007 ppm de oxígeno disuelto. No obstante, es muy común la utilización de algún tratamiento interno, posterior a la desgasificación, para eliminar pequeñas cantidades de gases disueltos, particularmente el oxígeno. Muy frecuentemente, el tratamiento interno consiste en la adición de hidracina y de sulfito sódico. La hidracina reacciona con oxígeno generando nitrógeno, mientras que el sulfito sódico produce sulfato en presencia de oxígeno. Resulta conveniente que las reacciones se realicen a baja temperatura para asegurar la estabilidad del sulfito sódico y de la hidracina. Las dosis de sulfito son dependientes del tipo de caldera, aunque por lo común en las de baja presión se dosifican alrededor de 30 ppm y en las de alta presión 3 ppm aproximadamente, tomándose estos datos como valores límite. Es preciso minimizar la dosis a presiones altas, ya que el sulfito se descompone generando dióxido de azufre. De otro lado, la dosis de hidracina debe ser tal que asegure que 0,02 ppm de hidracina residual estarán presentes antes de la entrada al economizador en calderas de alta presión; y para calderas de baja presión, la dosis de hidracina puede ser hasta 50 veces mayor. Durante las paradas de las instalaciones, las dosis deberían ser tres veces mayores, y el agua de alimentación a la caldera debería tener una dosis de 0,06 ppm. El sulfito sódico y la hidracina muestran, además, la adicional facilidad de colaborar generando o fijando la película protectora de óxido de hierro, magnetita, que al estar en contacto con el agua evitará futuros ataques a la superficie de la caldera.

Diferentes amino derivados pueden ser dosificados como agentes de tratamiento interno, tales como morfina o ciclohexilamina y amoníaco, ya que estas sustancias suben el pH del agua y presentan la ventaja adicional de ser volátiles, de tal manera que pueden ser transportadas por el vapor de la caldera

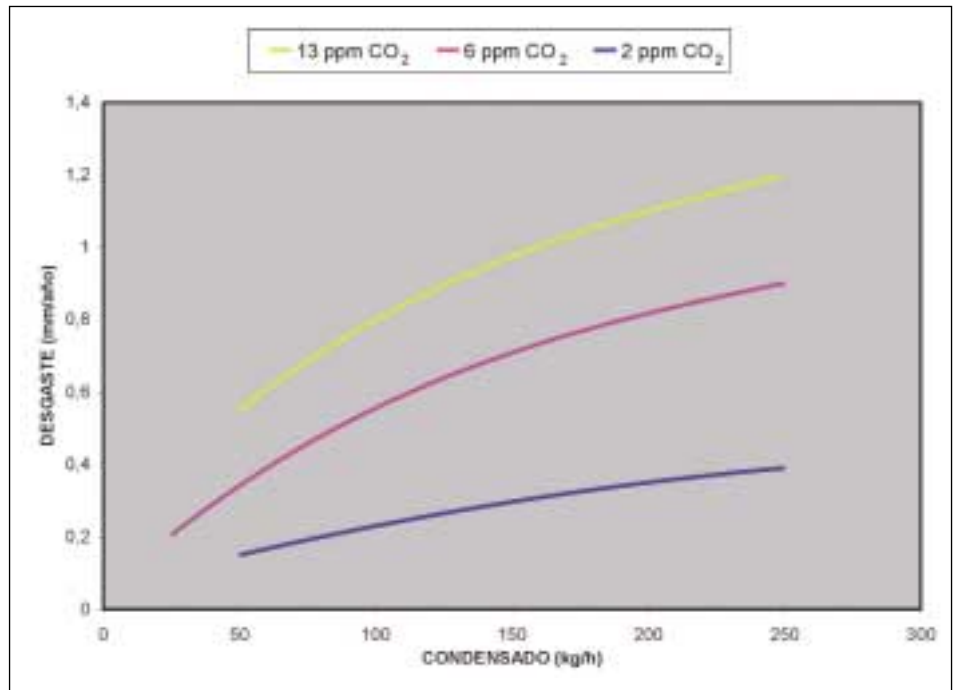


Figura 1. Corrosión por gases

y redisolverse en el vapor condensado. Es por ello que transmiten cierta basicidad por toda la instalación, protegiendo los circuitos de condensados de la corrosión producida generalmente por el dióxido de carbono y oxígeno que pudiera, bien estar presente en el vapor, bien haberse absorbido en los diferentes tanques del sistema de condensación.

5. Reducción de los costes

Considerando la Directiva de la Unión Europea 76/767/CEE, que establece las disposiciones comunes que han de cumplir los aparatos sometidos a presión y los métodos de control de los mismos, así como el Reglamento de Aparatos a Presión (RD 1244 BOE 29/5/79) y sus Instrucciones Técnicas, ITC-MIE-AP1 (OM. 17/3/82 BOE 8/4/81), ITC-MIE-AP2 (OM 6/10/80 BOE 4/11/80) e ITC-MIE-AP16 (OM 11/10/88 BOE 22/10/88), destacamos:

- Los aparatos deben rebasar las pruebas de sometimiento a presión y pruebas de funcionamiento, a fin de constatar que no existan fugas ni deformaciones, y para verificar la calidad de los materiales.
- La calidad del agua de alimentación a calderas está especificada

por la Norma UNE 9-075-85, y será obligación del usuario mantener los parámetros de control dentro de las especificaciones que la normativa establece.

Tomando como base lo anterior, se puede considerar que la normativa de obligado cumplimiento se establece considerando parámetros de seguridad, más que de economía del funcionamiento de las calderas. Sin embargo, ambos están íntimamente relacionados. Así, por ejemplo, puede resultar muy económico la limpieza del óxido e incrustaciones de las tuberías por diferentes procedimientos como el decapado químico, la limpieza por turbinado o la limpieza por chorreado. No obstante, estas técnicas pueden en general originar problemas relacionados con la seguridad, consecuencia del desgaste, fatiga por choque y corrosión que producen en el material, lo que inevitablemente generará sustituciones posteriores.

Es también la Norma la que establece, y lo hace probablemente por criterios de seguridad, de una parte, las condiciones de entrada del agua a las partes calientes, ya que debe pretender que se obvie la fatiga térmica de las partes metálicas, y, de otra, la calidad de los materiales sometidos a presión. Sin embargo, son criterios económicos,

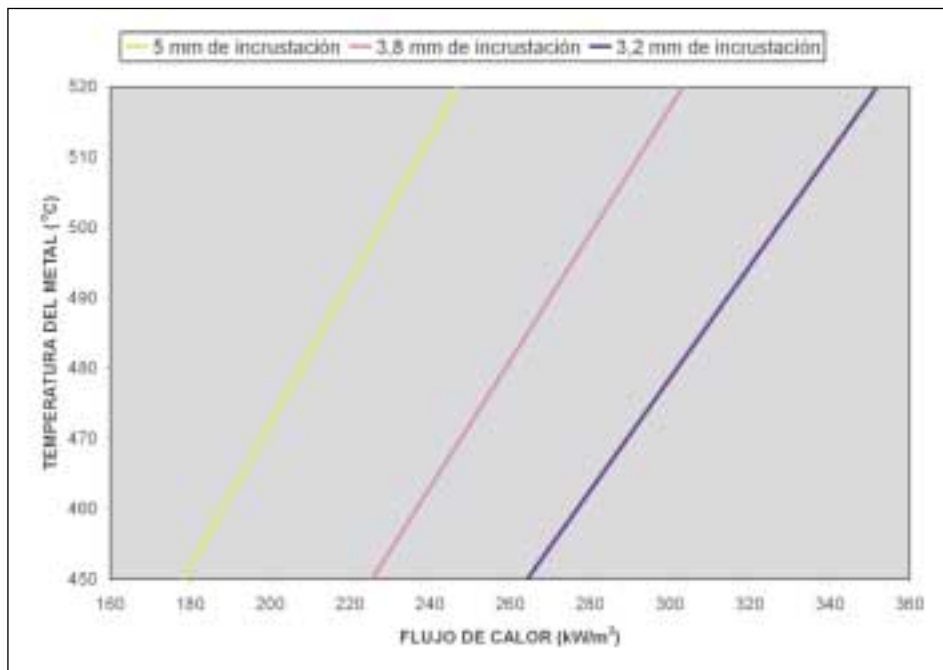


Figura 2. Reducción del flujo de calor por incrustaciones

en concordancia con la Norma, los que deciden la elección de los materiales que se utilizarán. Ya que está suficientemente documentado que la resistencia a la fractura por fatiga debida a la corrosión, la reducción en la presencia de grietas por corrosión o la disminución de picaduras por efecto de condiciones altamente corrosivas en el agua, es mayor cuanto mayor es el contenido en níquel del metal, lo que situaría a la aleación con código (UNS) del sistema unificado de numeración N06625, cuyo contenido en níquel es del 61%, en la probablemente mejor elección para todas las tuberías, y, sin embargo, si tomáramos como coste unidad el del acero S31600, la aleación N06625 podría encarecer la caldera o la instalación de vapor con un factor de seis. No obstante, Inco Alloys Corp. recientemente ha informado de la aleación N08926, cuyo contenido en níquel es 25%, aproximadamente el doble que en el acero S31600, cuyo contenido en cromo es similar al del acero S31600 (20%), y que tiene un 7% de molibdeno (3,5 veces más), la cual muestra características de resistencia a la corrosión semejantes a las de la aleación N06625 para condiciones de prueba similares, y su precio es menor de dos veces el coste del acero S31600. Esta aleación presenta una velocidad de co-

rrosión de 25 µm/año, similar a la de la aleación N06625, pero aproximadamente 300 veces menor que la del acero S31600.

En la figura 1 se muestra el desgaste que pueden tener las tuberías de las calderas en función de la cantidad de dióxido de carbono presente en el condensado. Puede comprobarse que la corrosión metálica es mayor cuanto mayor es el contenido de dióxido de carbono en el condensado, y éste a su vez, a presión y temperatura dadas, es dependiente de su solubilidad en agua, por tanto de la concentración del gas en el vapor.

La normativa fija los criterios de calidad del agua, probablemente considerando que todo incremento en la salinidad generará mayores incrustaciones en los metales de las instalaciones del vapor, y que ello repercutirá negativamente en el flujo de calor, ya que la conductividad térmica del acero es aproximadamente 44,6 W/(m*K), mientras que las incrustaciones pueden presentar una conductividad algo más de 20 veces menor, dependiendo de su naturaleza, por lo que se requerirá aumentar la temperatura para obtener el mismo caudal de vapor, y esto incidirá negativamente en la resistencia mecánica de los materiales. No obstante, son los criterios

económicos quienes sugieren la adopción de los posibles diferentes tratamientos externos e internos aplicables al agua, siempre adecuándose a las especificaciones de la Norma. Tratamientos que repercutirán en la calidad del agua y, por tanto, en la economía del proceso de producción de vapor, ya que la reducción de incrustaciones y/o de la corrosión, mejorarán la eficiencia energética de la caldera y evitarán al máximo las paradas para limpiezas y reparaciones. De tal modo que en la figura 2 se puede comprobar y cuantificar como al aumentar el tamaño de la incrustación, para una temperatura dada, disminuye la velocidad de transferencia de energía calorífica.

Por todo ello, justificaremos la necesidad de utilizar alguno de los tratamientos anteriormente citados, tanto para mantener las calderas exentas de incrustaciones, como para evitar la presencia de picaduras en el metal originadas por la corrosión, considerando las disminuciones en los costes de operación, que pueden estimarse en base a menores consumos de combustible. Para ello se va a suponer el caso de una caldera industrial, por ejemplo, de 5.000 kW, que trabaja a presión absoluta de 10 Bar y suministra vapor saturado y seco a partir de agua de alimentación a 373 K procedente del desgasificador; el cual a su vez recibe agua tratada a 298 K, más una parte del vapor producido y un retorno de condensados a 363 K estimado en un 10% del vapor producido. Tomaremos para los cálculos que la caldera puede trabajar con 2.500 ppm de TDS y que para ello se deberá purgar un 5% del agua interior. En base a lo anterior, si la caldera trabaja al 100% de rendimiento, puede producir:

$$\text{Vapor} = 5.000 * 3.600 / [(2776.2 - 419.1) + 0.05 * (762.6 - 419.1)] = 7581 \text{ kg/h}$$

y necesitará ser alimentada con 8339 kg/h, por lo que se deberán introducir 6677 kg/h de agua tratada al desgasificador. La ecuación

$$\text{ppm en Agua de Alimentación} = [\% \text{ Purga} / (100 + \% \text{ Purga})] * \text{ppm en Agua de Purga}$$

nos permite conocer la cantidad de líquido a purgar en función de las concentraciones de sólidos, y al utilizarla con los datos del ejemplo planteado, puede calcularse que el agua alimentada tendrá 119 ppm, y por balance de materia el agua tratada deberá tener 149 ppm. La figura 3, construida tomando como condición de referencia agua de alimentación a 373 K, muestra que, para una purga del 5% y una caldera de 10 Bar, la energía que se pierde es 1,17%; mientras que, para un 2% de purga, sólo se perderá el 0,49% de energía. Para conseguir esta reducción de costes, la ecuación anterior permite calcular que se deberá alimentar la caldera con 49 ppm y que el agua tratada deberá tener 61 ppm, para idénticas condiciones a las citadas en el ejemplo. Resulta obvio que un procedimiento de desmineralización permitirá alcanzar los objetivos deseables y que mayores porcentajes de recuperación del condensado reducirán mucho más los costes. Relacionado con lo anterior y por ello posibilitando reducir los costes de operación, se debe incluir un sistema de control que permita armonizar las purgas. Este aspecto aquí no lo abordaremos, pero puede ser consultado en la bibliografía que citamos, y específicamente en los boletines técnicos de la firma comercial Gestra.

Considerando el ejemplo anterior y aceptando que la caldera trabaja al 75% de eficacia durante 8.000 h/año, obtendremos para la energía calorífica suministrada:

$$Q_{\text{GENERADO}} = (5000 \cdot 3600 \cdot 8000) / 0.75 = 144 \cdot 10^{12} \text{ J/año}$$

Consideremos que se han producido incrustaciones de 1.0 mm, localizadas en el interior de los tubos de la caldera, y que la composición de las mismas tiene su origen en las sales de calcio y magnesio. La gráfica de la figura 4 permite estimar que la pérdida energética será del 2,5%, por lo que en nuestro caso se cuantifica en:

$$Q_{\text{PERDIDO}} = 144 \cdot 10^{12} \cdot 0.025 = 3.6 \cdot 10^{12} \text{ J/año}$$

mientras que, por el contrario, si existiera un tratamiento externo o

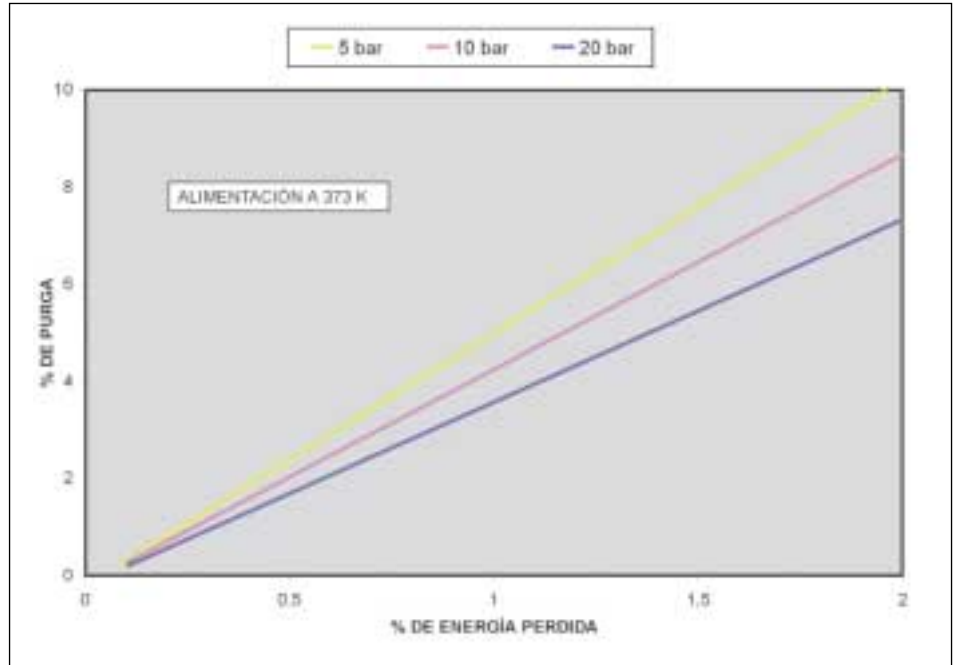


Figura 3. Pérdidas por purgas

interno, que pudiera evitar las incrustaciones, y supuesto que el fuelóleo posea un poder calorífico de 40.000 kJ/kg, cuyo precio de compra puede ser alrededor de 20 pta/kg, entonces, podrían disminuirse los costes de operación en:

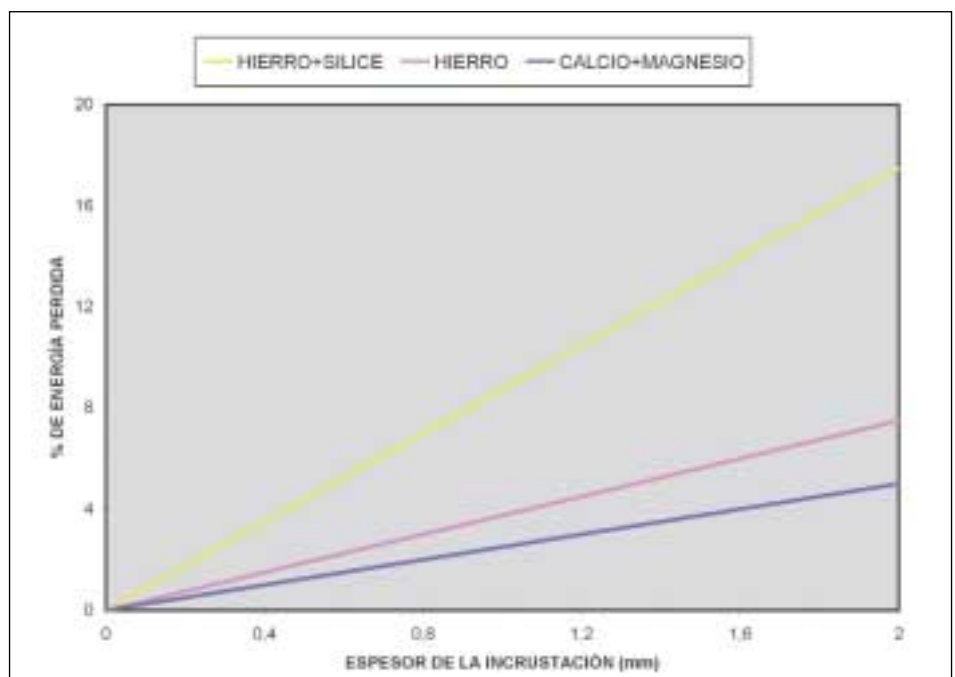
$$\begin{aligned} \text{Reducción de Costes} &= \\ &= 3.6 \cdot 10^{12} \cdot 20 / (4 \cdot 10^7) = \\ &= 1.8 \cdot 10^6 \text{ pta/año} \end{aligned}$$

De otro lado, para la situación en la

que el espesor de la incrustación fuera idéntico, pero constituida por hierro y sílice, la figura 4 indica que las pérdidas energéticas estarían próximas al 9%, de tal modo que, para los mismos supuestos anteriores, un adecuado tratamiento que las evitara generaría una disminución de costes:

$$\begin{aligned} \text{Reducción de Costes} &= \\ &= (144 \cdot 10^{12} \cdot 0.09 \cdot 20) / (4 \cdot 10^7) = \\ &= 6.5 \cdot 10^6 \text{ pta/año} \end{aligned}$$

Figura 4. Pérdidas por incrustaciones



Es por ello que lo aconsejable será, durante operaciones de conservación, verificar el estado de los tubos de la caldera y de la instalación del vapor, ya que las incrustaciones generarán pérdidas en la transferencia de energía, originarán importantes disminuciones en la producción de vapor o aumento en el consumo de fuel y obligarán a incrementar la temperatura. Finalmente, siguiendo con los ejemplos anteriores, podemos estimar que el coste de producción de vapor trabajando la caldera al 75% de eficacia será:

Coste del vapor producido =

$$(5000 \cdot 3600 \cdot 20) /$$

$$(40000 \cdot 7581 \cdot 0.75) = 1.58 \text{ pta/kg}$$

el cual se verá incrementado con los factores antes citados, y en todo caso en función del tamaño y tipo de incrustación. Es por lo que resulta obvio, si de las observaciones se comprobara la presencia de incrustaciones en los tubos de la caldera y/o de la instalación de vapor, lo aconsejable será revisar y/o modificar el sistema de tratamiento del agua. De otro lado,

un sistema de tratamiento correcto no asegurará la instalación de incrustaciones y/o corrosión, a no ser que establezca una rutina de pruebas del agua alimentada y del agua de retorno como mínimo. En primer lugar, para asegurar que el tratamiento realizado es adecuado a cada especificidad y, en segundo lugar, para establecer que la contaminación del agua no se ha producido en cualquiera de los equipos o circuitos de utilización del vapor.

6. Bibliografía

- [1] Bridgeport Brass Co. "Bridgeport Condenser and Heat Exchanger Tube Handbook", Ed. Bridgeport, Connecticut (1964).
- [2] Dukelow, S.G., "Improving Boiler Efficiency", Ed. I.S.A. and Kansas State University, N.C., (1981).
- [3] Ganapathy, V. "Steam Plant Calculations Manual", Ed. Marcel Dekker Inc., New York, (1994).
- [4] Gestra Española, S.A.; Boletines Técnicos nº 1, 26 y 38, Madrid, (1981-1983).

[5] Goodall, P.M. "The Efficient Use of Steam", IPC Science and Tec. Press, New York (1980).

[6] Grabowski, H.A., Ongman, H.D., Willsey, W.B. y Nelson, W. "Problems in Deaeration of Boiler Feedwater", Combustion, 26, 43 (1955).

[7] Hibner, E.L. y Fende, D.S. "Conquer Chlorides and Alloy Costs", Chem. Eng. Prog., 95, 63, (1999).

[8] Hicks, T.G. "Power Generation Calculations Manual", Ed. McGraw Hill, New York (1987).

[9] I.D.A.E. "Uso Eficiente de Energía en Calderas y Redes de Fluidos", Ed. IDAE, Madrid, (1988).

[10] McPeak, J. F. y Aronovitch, H. L., "Iron in Water and Processes for its Removal", Hungerford and Terry Inc., Clayton, N.J. (1983).

[11] Nordell, E. "Water Treatment for Industrial and Other Uses", Reinhold Publishing Co., (1961).

[12] Phelam, J.V. y Gelosa, L.R. "How to Control Boiler Iron Deposits", Chem. Eng., 3, 174, (1975).

[13] Thielsch, H. "Defectos y Roturas en los Recipientes a Presión y Tuberías", Ed Urmo, Bilbao (1969).