Monitoreo del transporte de hierro en el ciclo de vapor por medio de una muestra de agarre y métodos en línea

Resumen

El monitoreo cuantitativo en línea del transporte de productos de corrosión de hierro es un continuo desafío técnico. Las mediciones de hierro total requieren la digestión de los óxidos de hierro coloidal y particulados que constituyen la mayoría de estos productos. El monitoreo de las partículas es rápida y sencilla, pero no es cuantitativa.

El presente estudio combina un análisis de hierro total modificado con un nefelómetro láser para crear un sistema de monitoreo cuantitativo en línea. Este sistema es aplicable en un régimen de flujo en estado constante, donde los productos de corrosión por flujo son consistentes. La calibración es específica para las características particulares del producto de corrosión presentes en el sitio individual de la instalación del nefelómetro.

Introducción

La corrosión de los componentes del ciclo de vapor ferroso es un grave riesgo financiero y de seguridad con el potencial de causar accidentes fatales, importantes costos de reparación y prolongados períodos de inactividad.[1] En consecuencia, el monitoreo de la corrosión del hierro es de alta prioridad para los generadores de energía. El monitoreo del hierro total se ha hecho históricamente mediante un muestreo de agarre y un costoso análisis de laboratorio que requiere mucho tiempo.[2] Dado que la corrosión del hierro existe principalmente en forma particulada o coloidal, el monitoreo en línea con nefelómetros y analizadores de partículas se ha empleado como una técnica de medición sustituta.[3,4] Estos tipos de instrumentos proporcionan datos en tiempo real, pero no miden directamente el hierro y no ofrecen concentraciones de hierro cuantitativas.

La combinación de un análisis de laboratorio de hierro total colorimétrico con un analizador nefelométrico sensible puede proporcionar una solución para obtener un monitoreo de la corrosión eficaz, cuantitativo y en tiempo real. Con una calibración correcta, las unidades nefelométricas proporcionadas por un nefelómetro pueden correlacionarse con los valores de concentración de hierro total. La concentración de hierro del agua de procesos es un indicador directo de la corrosión del acero.

Antecedentes

Dado que las aguas de procesos que se utilizan en la generación de energía son extremadamente puras, se puede suponer que casi toda la materia insoluble presente en el flujo de un proceso de metalurgia ferrosa se debe a la corrosión del acero en forma de óxidos de hierro coloidal o de partículas. La corrosión de los componentes de acero en la generación de energía se encuentra generalmente como óxidos e hidróxidos de hierro, principalmente, óxido (magnetita) de hierro (II, III), α-óxido (hematita) de hierro (III) o hierro disuelto.[1] Cada una de estas especies produce una respuesta nefelométrica diferente a la luz visible. La magnetita negra absorbe más y refleja menos luz que la hematita roja. El hierro disuelto no produce ninguna respuesta nefelométrica.

Los productos de corrosión van desde tamaños de submicrones a 10 µm de diámetro, con un diámetro promedio de 1 µm.[5] Este rango de diámetros plantea otro desafío para el monitoreo de partículas porque los nefelómetros responden de manera distinta a diferentes tamaños de partículas.

Las variables asociadas con los productos de corrosión de hierro (especie, color, tamaño de partícula) hacen que sea imposible crear una calibración nefelométrica universal para la cuantificación de los productos de corrosión. Una calibración nefelométrica apropiada para la ubicación de una muestra en particular con determinadas características de corrosión no será precisa para una ubicación diferente con distintas características de corrosión.

Por ejemplo, 5 µg/l de hierro presente como partículas de hematita de 1 µm pueden producir una respuesta nefelométrica de 70 unidades de turbidez milinefelométricas (mNTU). Una concentración de 10 µg/l de hierro presente como magnetita de 3 µm puede producir la misma respuesta nefelométrica de 70 mNTU. Un nefelómetro calibrado con hematita de 1 µm, pero instalado en un lugar donde la corrosión se presentó como magnetita de 3 µm, mostraría una concen-

tración de hierro menor en un 50 % en 70 mNTU. Este sencillo ejemplo podría lograrse significativamente si el hierro presente en cada ubicación supusiera una mezcla de especies de partículas de diferentes tamaños, como se espera en aplicaciones reales.

La cuantificación del hierro total a través de la nefelometría debe lograrse a través de la calibración específica del sitio. La calibración específica del sitio asegura que la respuesta nefelométrica se correlaciona con las características de corrosión específicas presentes en cada instalación. El entorno de corrosión local opera casi en un estado constante, siempre que la composición química del agua no se modifique.[5] Este entorno de estado constante permite una calibración precisa de la turbidez con aquellos productos de corrosión producidos por mecanismos de corrosión inducidos por flujo estacionario, tales como corrosión acelerada por flujo (FAC, por su sigla en inglés).

Si bien este tipo de técnica de calibración puede ser útil para la monitorización cuantitativa del transporte de productos de corrosión en estado constante, no proporcionará la cuantificación precisa de los eventos de transporte transitorios característicos del transporte durante operaciones de arranque, parada o cíclicas. Durante estas operaciones, se han observado productos de corrosión con concentraciones muy altas en tramos transitorios.[6] Ya que estos tramos están relacionados con mecanismos de corrosión diferentes a los responsables de la corrosión en estado constante, las características del producto de corrosión (especie, color, tamaño) del tramo no coincidirán con aquellas usadas para la calibración. Por lo tanto, aunque el nefelómetro calibrado producirá valores de concentraciones de hierro cuantitativas durante uno de estos eventos transitorios, estos valores solo sirven como estimación de la concentración real. Las técnicas para cuantificar estos eventos se tratan en otro documento.[7]

La calibración específica del sitio requiere la determinación del hierro total in situ. Las modificaciones al tradicional análisis de hierro ferroso FerroZine de Hach ha hecho que esta técnica sea adecuada para esta aplicación.[8] Este procedimiento es más rápido, más sencillo y menos costoso que otras técnicas analíticas utilizadas históricamente para cuantificar bajas concentraciones de óxidos de hierro. La digestión recupera todas las especies de hierro pertinentes, disuelto, magnetita y hematita. El rango cuantitativo del procedimiento modificado abarca las concentraciones correspondientes al monitoreo del transporte de la corrosión del hierro, de 0,7 a 100 µg/l.[1]

El estudio actual combina los analizadores nefelométricos en línea con el análisis de hierro total modificado para crear una calibración simple, cuantitativa y específica del sitio para la monitorización de los productos de corrosión de hierro. Las muestras de agarre tomadas del nefelómetro se analizan con el procedimiento de laboratorio de hierro total y los valores nefelométricos para cada muestra se correlacionaron con la medida de la concentración de hierro total. Esta calibración proporciona un monitoreo preciso, cuantitativo y en tiempo real del transporte de la corrosión.

Métodos y materiales

Las curvas de calibración fueron generadas por diversos óxidos disponibles comercialmente. Las suspensiones de estos óxidos se prepararon agregando el óxido en polvo a un volumen medido de 0,01 M de HCl. La suspensión se agitó constante y enérgicamente con un agitador de hélice IKA. A la suspensión también se le aplicó constante ultrasonicación en un baño ultrasónico Branson. La combinación de la enérgica agitación con la ultrasonicación produjo una suspensión uniforme adecuada para largos períodos de prueba, Figura 1. Se adquirió magnetita y hematita de < 5 µm de Sigma-Aldrich. Se adquirió magnetita, hematita y nanopolvo de Alfa Aesar.

Las suspensiones de óxido se bombearon al flujo de entrada de un nefelómetro TU5400 y FT660 Hach® laser. Se usó agua desionizada filtrada a 200 ml/min[1] como flujo del gas auxiliar. Los valores de turbidez se registraron con un controlador SC200 Hach. Se tomaron muestras de agarre de la salida del FT660.

Las muestras de agarre se analizaron en un espectrofotómetro DR3900 Hach con el método 10263 de Hach[9] y con el reactivo Ferrozine de Hach. Las mediciones se tomaron en una celda de circulación de 1 pulgada a 562 nm. La disolución reductiva de óxidos de hierro se logró con el reactivo Ferrozine y con calor, 150 °C durante 30 minutos.

Las curvas de calibración específica del sitio se generaron con el mismo equipo en una planta generadora de carga base a carbón. Se instaló un FT660 con un controlador SC200 en la línea de retorno de condensado. Las muestras se tomaron cuando los valores de turbidez habían permanecido estables durante al menos 30 minutos.

La turbidez se correlacionó con las concentraciones de hierro medidas promediando las mNTU durante 10 minutos antes de la hora de muestra. Se activó la función de "rechazo de burbujas". La señal promedio se estableció en 6 segundos, con un intervalo del registro de datos de 30 segundos.



Figura 1 – Suspensión de partículas de hematita

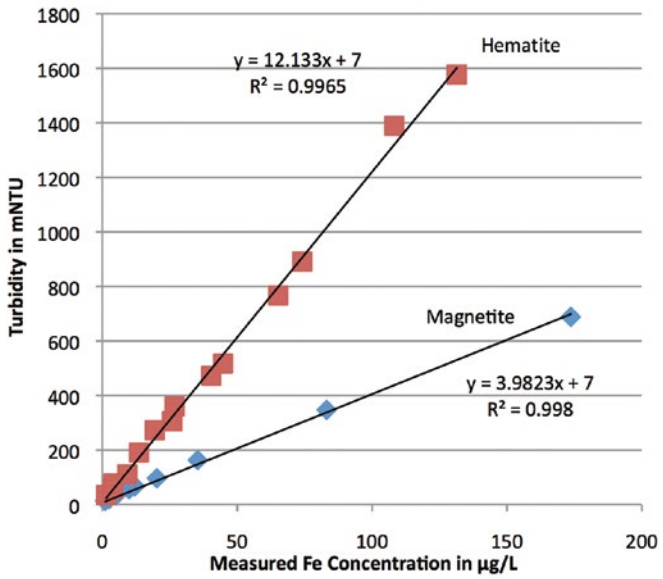

Figura 2: < curvas de calibración de óxido de 5 µm

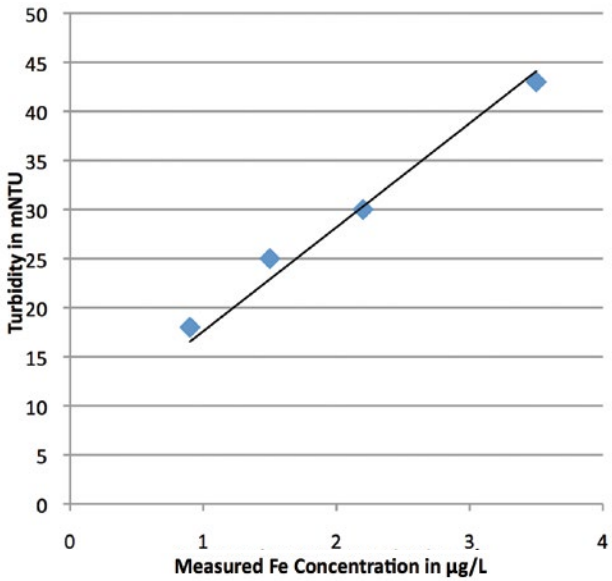

Figura 3: curva de rango bajo de la nano-magnetita

Resultados y discusión

Se crearon gráficos de turbidez frente a concentración de hierro con < hematita de 5 µm, < magnetita de 5 µm y nanomagnetita (50–100 nm). Las diferentes respuestas nefelométricas a las características de cada uno de los óxidos son evidentes en las inclinaciones de las líneas de tendencia asociadas. La figura 2 muestra la diferencia de la respuesta debido a los colores de la magnetita y hematita. La pendiente de la curva de hematita es aproximadamente 3 veces mayor 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 FT660 para la nano-magnetita. Esta curva demuestra la idoneidad del nefelómetro para el monitoreo en esta aplicación. Las concentraciones muy bajas de partículas negras deberían ser las más difíciles de detectar para un nefelómetro. Pero la curva de respuesta de estas partículas es lineal y distinta de la turbidez de referencia incluso en el rango de un solo dígito µg/L[(1)].

Estos gráficos también ilustran la excelente linealidad de las calibraciones nefelométricas. Esta es una característica de la tecnología, y es una ventaja para crear curvas de calibración. Toda la curva de calibración se puede generar con dos puntos de datos. Con un intercepto conocido, se puede generar una curva de calibración con un solo punto de datos. Este tipo de calibración de un solo punto es común en aplicaciones de agua potable.

Estas curvas se forzaron a través del punto cero real de agua libre de contaminantes. Incluso el agua completamente libre de partículas generará un valor de turbidez diferente a cero. Una prueba interna del FT660 determinó que el valor cero real para este nefelómetro es de 7 mNTU. Se requiere calibración de un solo punto para esta aplicación. Ya que la calibración depende de los productos de corrosión específicos en la instalación de cada FT660, no es posible hacer un estándar de calibración sintético. Los únicos datos adecuados para la calibración son aquellos puntos encontrados durante la operación de estado constante. Y como la turbidez en estado constante no varía significativamente, no hay datos suficientes para crear una calibración de varios puntos.

El intercepto real 7 mNTU se usó para generar varias curvas de calibración lineal específica del sitio, a partir de una sola medición de concentración del hierro. Estas curvas representan las características de corrosión específicas presentes en el flujo del proceso (retorno de condensado). Se crearon cuatro curvas a partir de muestras de agarre tomadas durante un período de 24 horas. Los valores de turbidez en estado constante se mantuvieron entre 22 y 32 mNTU durante este período. Los datos y las curvas de un solo punto se observan en la Tabla 1.

Una preocupación a la hora de crear calibraciones de un solo punto es el potencial de un punto de datos no representativo para inclinar la curva completa. Las similitudes entre las pendientes de las curvas de la Figura 4 muestran que esta preocupación es mínima para esta aplicación. Si bien se requieren buenas técnicas de muestreo y análisis para alcanzar estos resultados, los datos indican que este enfoque es razonable en un rango limitado. En el rango de valores de turbidez medido en estudio, todas las curvas concordaron en una concentración absoluta de 0,4 µg/L[(1)] de hierro. Los valores de hierro calibrado concuerdan en 1,0 µg/L[(1)] de hierro en todas las curvas en 60 mNTU. En esta turbidez, la curva "2.6" produjo una concentración de 7,8 µg/L[(1)] de hierro y la curva "2.4" produjo una concentración de 6,8 µg/L[(1)] de hierro. Cada una de las pendientes individuales muestra un > 90 % de acuerdo con la pendiente media.

Si bien este acuerdo se extiende en toda la curva, no se recomienda considerar precisos los valores > 5 µg/L[(1)] de concentración del punto de calibración. Si se observa una línea de referencia de turbidez en estado constante en un valor mayor al que se usó para generar la curva de calibración original, se debe determinar una nueva curva. Un cambio de la línea de referencia de este tipo puede indicar un cambio en el entorno de corrosión y cualquier cambio en las características de los productos de corrosión requeriría una nueva calibración.

Tabla 1: datos específicos del sitio

Promedio de turbidez (mNTU)	Promedio de hierro (µg/l)	Pendiente	Intercepto
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

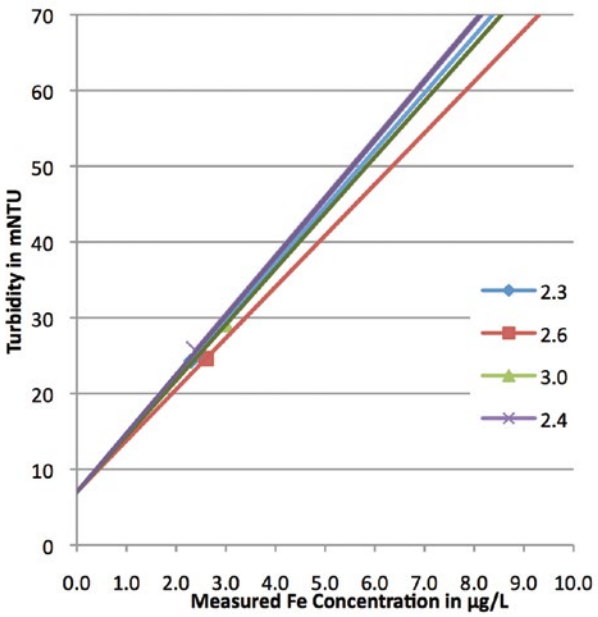

Figura 4: curvas de calibración específica del sitio

Conclusión

La presencia de corrosión de hierro como óxido particulado presenta una ventaja para la monitorización del transporte de productos de corrosión en línea. El monitoreo por nefelometría es extremadamente rápido, la generación de datos en tiempo real sin el retardo asociado con analizadores de lotes.

Los óxidos de hierro particulado y coloidal se pueden monitorear cuantitativamente en concentraciones muy bajas por medio de nefelometría. Una calibración específica del sitio de la turbidez con la concentración de hierro total arrojará datos precisos de concentración de hierro para el régimen de funcionamiento en estado constante. El procedimiento modificado de Ferrozine se puede usar para realizar esta sencilla calibración de un solo punto. La combinación de análisis de laboratorio de Ferrozine y nefelómetro crea una poderosa solución para la monitorización del transporte de corrosión del hierro.

Referencias

1. Dooley, R. B., PowerPlant Chemistry 2008, 10(2), 68.
2. Sampson, D., Corrosion Product Transport Monitoring, 3.a Conferencia de ACC Users Group, 2011 (San Francisco, CA, EE. UU.). ACC Users Group, Marietta, GA, EE. UU.
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, EE. UU., LIT2011.
5. Documento de orientación técnica: Corrosion Product Sampling and Analysis for Fossil and Combined Cycle Plants, 2013. Asociación Internacional para las propiedades del agua y del vapor (IAPWS, por su sigla en inglés). Disponible en http://www.iapws.org.
6. Sawicki, J. A., Brett, M. E., Tapping, R. L., Corrosion- Product Transport Oxidation State and Remedial Measures, 3.a Conferencia international de generador de vapor e intercambiador de calor, 1998 (Toronto, Canadá), Sociedad Nuclear Canadiense, Toronto, ON, Canadá
7. Kuruc, K. Joąson, L., Electric Utility Chemistry Workshop 2015, 2015 (Champaign, IL, EE. UU.). Universidad de Illinois, Urbana- Champaign, IL, EE. UU.
8. Kuruc, K. Joąson, L., PowerPlant Chemistry 2015, 17(2), 86.
9. Hierro, Total, FerroZine Rapid Liquid Method 10263, 2015. Hach Company, Loveland, CO, EE. UU., DOC316.53.01492.

El autor

Lucas Joąson (B.A., Química, Universidad del Estado de Colorado, M.S., Ingeniería química, Universidad del Estado de Carolina del Norte, 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 productos Hach en este artículo reflejan estándares como los de octubre del 2015.

DOC040.92.10085.Mar16

HACH COMPANY World Headquarters: Loveland, Colorado USA

United States:	800-227-4224 tel	970-669-2932 fax	orders@hach.com
Outside United States:	970-669-3050 tel	970-461-3939 fax	int@hach.com

hach.com

©Hach Company, 2017. All rights reserved.
In the interest of improving and updating its equipment, Hach Company reserves the right to alter specifications to equipment at any time.

HACH® Be Right™