

Effect of applied cathodic current on Al brass coolers to control sulphate scales in sea water

Alvaro Rincón, Oladis T. de Rincón*, Edgar Loaiza

Centro de Investigaciones Tecnológicas,

Universidad Nacional Experimental Francisco de Miranda

Coro, Edo. Falcón, Venezuela

**Centro de Estudios de Corrosión*

Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia, Maracaibo

Abstract

The objective of the present research paper was to study the effect of applied current to polarize cathodically the inner surface of tubes, to control sulphate depositions in Heat Exchangers using sea water as a cooling fluid. A Ti/Pt anode was used to polarize the internal surface of the Al-brass ASTM B-111 type B tubes (3/4 in diameter).

Several experimental tests were run to study the efficiency of the system. In these, the current applied was varied while keeping both the flow (Q) and the outlet temperature (Ts) of the sea water steady.

The scale samples formed in the pipes during each of the tests were identified by X-Ray fluorescence, chemical analysis of cations and anions and turbidimetric analysis. The results show that up to 80 % of sulphate ions in the scale can be inhibited. It was also found that the amount of scale deposited on the surface where the anode was located is a function of the applied current: the lower the current the greater the inhibition. However, the applied current produced no variation on the scale deposition in the area away from the anode location.

Key words: Scale, calcium sulfate, calcium carbonate.

Efecto de la corriente catódica aplicada a enfriadores de latón al aluminio para el control de incrustaciones de sulfatos por agua de mar

Resumen

El objetivo del presente trabajo fue estudiar el efecto de la corriente aplicada, al polarizar catódicamente la superficie interna de los tubos de enfriadores que usan agua de mar como fluido de enfriamiento, en el control de incrustaciones de sulfato de calcio. A tal efecto se usó un electrodo de Titanio Platinizado en forma de ánodo para polarizar la superficie interna del haz de tubos de Latón Aluminio (Al brass) ASTM B-111 tipo B de 3/4" de diámetro.

La eficiencia del sistema se estudió mediante la corrida de varios ensayos experimentales, donde se variaba la corriente aplicada manteniendo fijo el caudal (Q) y la temperatura de salida del agua del mar (Ts).

La identificación de las muestras de incrustaciones se efectuó mediante análisis de fluorescencia de Rayos X, análisis químico de aniones y cationes y análisis turbidimétrico, para determinar su composición estructural.

Los resultados obtenidos muestran que es posible inhibir hasta en un 80 % el porcentaje de iones sulfato que componen la estructura de las incrustaciones. Además, se encontró que la cantidad de incrustaciones formadas en el área donde se ubicó el ánodo, es función de la corriente aplicada, disminuyendo hasta en un 82 % a corrientes bajas (50 mA) e incrementándose hasta en 3 veces su valor a corrientes más altas (200 mA). En zonas alejadas del ánodo, la cantidad de incrustaciones no presentó variación con la corriente aplicada.

Palabras claves: Incrustaciones, sulfato de calcio, carbonato de calcio.

Introducción

Se conoce como incrustación a todo depósito de material sólido formado en la superficie caliente, producto de cambios en las condiciones físicas y químicas que alteran la solubilidad de compuestos con solubilidad limitada, produciendo un estado de supersaturación en el agua de mar con el consiguiente depósito de compuestos sólidos. El proceso de formación de las incrustaciones presenta dependencia con la temperatura, el pH, la velocidad del fluido y el potencial de superficie.

Rincón, A. et. al [1] encontraron que en todos los ensayos realizados, el proceso característico de formación de las incrustaciones a lo largo del tubo calentado consistía en una etapa inicial de nucleación, seguida de una etapa de crecimiento de cristales. Observándose que la capa formada comienza en el extremo aguas abajo y se prolonga continuamente con un perfil de engrosamiento no uniforme; llegando a un punto donde deja de ser continua y se proyecta una zona de nucleación, donde el frente de nucleación avanza hacia el extremo aguas arriba disminuyendo el número de núcleos formados a medida que se acerca a dicho extremo. Los resultados concuerdan con los estudios realizados por Zahavi y Hasson [2], quienes encontraron que inicialmente ocurre una rápida nucleación, que cubre del 50 al 70 % de la longitud del tubo durante las primeras dos horas de operación, necesitándose aproximadamente 20 horas más de operación para cubrir del 10 al 20 % adicional, a pesar de que las condiciones de operación eran diferentes, sobre todo el fluido, que era una solución saturada de sulfato de calcio [1,3-6].

De Rincón, O. et. al [4], lograron inhibir por completo el contenido de sulfato de calcio, en las proximidades del ánodo de Titanio utilizado

para polarizar la pared interna de los tubos de un enfriador operando con agua de mar como fluido de enfriamiento.

Amjad, Z. [5], demostró que la formación de incrustaciones de sulfatos toma lugar directamente sobre la superficie caliente y que no existen evidencias de precipitaciones espontáneas desde el seno de la solución.

Balashova [7], utilizando electrodos de Platino como substrato, demostró que la absorción de muchos cationes y aniones sobre la superficie es una función del potencial eléctrico en el rango de 0 a 1.2 voltios vs. electrodo estándar de hidrógeno.

Nancollas y Klima [8], trabajando con superficies de Latón Admiralty y solución saturada de sulfato de calcio, lograron observar la ausencia de incrustaciones al mantener el potencial de superficie a valores ligeramente menos negativo que el potencial de evolución de hidrógeno.

Rincón, A., De Rincón, O. y Carruyo, E. [9], encontraron que a temperaturas por encima de 65°C la eficiencia de la polarización catódica de la superficie del tubo disminuye por efectos de la supersaturación alcanzada en el seno de la solución (agua de mar).

Marcus [10], encontró que al polarizar catódicamente un electrodo de Platino, tanto la densidad por unidad de área, como la cantidad total de incrustaciones formadas son reducidas.

Todos estos estudios indican que si se trabaja a condiciones de operación menos favorables para la formación de depósitos incrustantes, por ejemplo, temperaturas por debajo de 65°C y velocidades cercanas a 1 m/s es posible controlar la deposición de sulfatos con polarización catódica. Sin embargo, es necesario determinar los requerimientos de diseño (corriente, colocación de los ánodos, etc.), para garantizar su

efectividad, siendo así el objetivo principal del presente trabajo estudiar el efecto de la corriente aplicada.

Parte Experimental

Comprende tres etapas:

1.- En la primera etapa se realizó el diseño y montaje del equipo de experimentación, mostrado en la Figura 1, compuesto de:

- Un intercambiador de calor de tubo y carcasa. Con el haz de tubos integrado por tres tubos, en arreglo triangular de Latón al Aluminio (Al Brass) ASTM B-111, tipo B de 3/4 de diámetro nominal y 2 m de longitud.
- El sistema de calentamiento provisto de 3 resistencias tubulares de 2000 vatios de potencia cada una.
- El sistema de transporte y almacenamiento del agua de mar formado por tuberías y accesorios de PVC (Cloruro de Polivinilo) y tanques de asbesto.

- El sistema de polarización formado por: un ánodo de Titanio Platinizado, una fuente de poder de corriente continua y una resistencia variable.

2.- En la segunda etapa se realizaron 6 pruebas experimentales, dos sin polarizar (identificadas como pruebas III y VI) y cuatro polarizando la superficie interna de los tubos de Latón al Aluminio (identificadas como pruebas I, II, IV y V). En las pruebas se mantuvo constante el caudal (Q), la temperatura de salida del agua (Ts) y el área de polarización $A = 3141.59 \text{ cm}^2$. En los ensayos se utilizó agua de mar tomada de las Costas de La Vela Estado Falcón, cuyas características se muestran en la Tabla 1.

3.- Identificación y análisis de muestras: Las muestras de incrustaciones formadas se retiraron de los tubos del 2do. y 3er. paso, clasificándolas de acuerdo a la sección del tubo donde se formó:

- Primera sección de 40 cm de longitud y sitio de ubicación del ánodo de Titanio, se denominó "zona del ánodo".

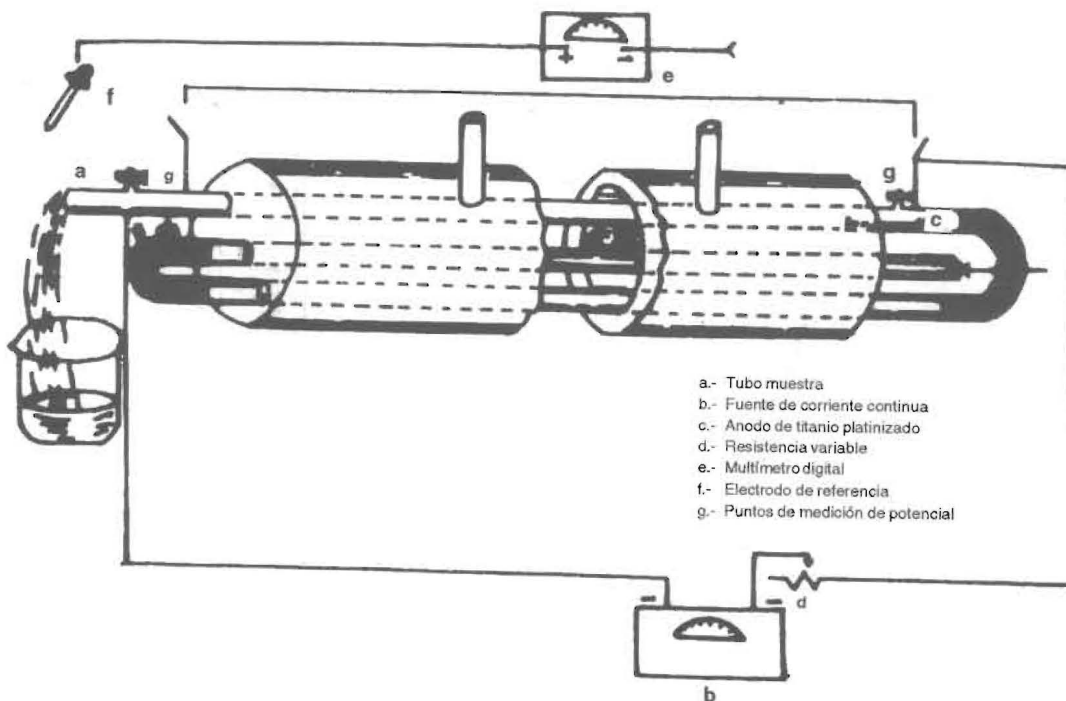


Figura 1. Diagrama del equipo de simulación.

Tabla 1
Características del agua de mar tomada de la costa de La Vela. Estado Falcón

pH	Cl ⁻ ppm	SO ₄ ⁼	Dureza Cálctica ppm	Dureza Magnésica ppm	Dureza Total ppm	HCO ₃ ⁻ ppm
7.8	19561	1800	1300	4800	6100	181.44
N ₂ -NH ₃ ppm	DBO ppm	DQO ppm	Sólidos Totales ppm	CMA ml/g ^a	NMP CT/ 100 ml ^b	NMP CF/ 100 ml ^c
0	2271.4	9.6	46.4	>10 ⁻⁶	>2400	>2400

^a CMA: Conteo de mesófilos aerobios.

^b NMP CT: Número más probable de coliformes totales.

^c NMP CF: Número más probable de coliformes fecales.

- Segunda sección de 1.60 m de longitud (resto del tubo), se denominó "zona de tubería".

La identificación de los elementos que componen la estructura de las incrustaciones se realizó mediante análisis químico de aniones y cationes, análisis turbidimétrico y análisis de fluorescencia de Rayos X.

Resultados y Discusión

1.- Evaluación Electroquímica:

Las condiciones de operación de dos de las seis corridas experimentales efectuadas se muestran en las Tablas 2 y 3, donde puede

observarse que la temperatura de salida (Ts) y el caudal (Q), parámetros fijados en cada prueba, se mantienen relativamente invariables.

Inicialmente, sin el sistema de polarización conectado, los valores medidos de potenciales de superficies promedios eran: Potencial de entrada tubo 3er. paso (Pe3) = - 240 ± 10 mV, Potencial de salida tubo 1er. paso (Ps1) y Potencial de salida tubo 3er. paso (Ps3) = - 230 ± 10 mV . Si se comparan estos valores con los potenciales medidos en cada prueba, se tiene que para todas las pruebas y todos los puntos de medición existen incrementos sustanciales en los valores de potenciales de superficie. Las

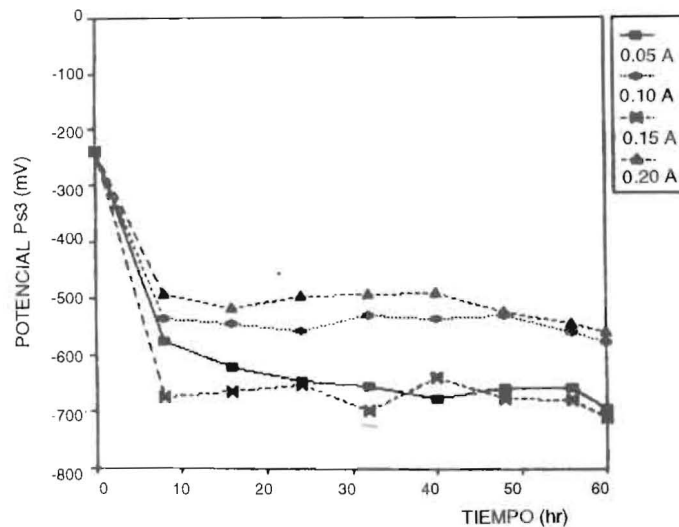


Figura 2. Variación del potencial de entrada 3er. paso en el tiempo. Potenciales en mV vs. Ag/AgCl.

Tabla 2
Condiciones de Operación Prueba V
Potenciales vs. Plata/Cloruro de Plata

Tiempo hr	Q ml/s	Te1 °C	Ts3 °C	Ts1 °C	Ts2 °C	TA °C	Pe3 mV	Ps3 mV	Ps1 mV	I A	V mV
0	20	30	65	45	52	141	-546	-243	-253	.15	4.9
8	20	33	66	47	53	150	-674	-360	-395	.15	5.0
16	20	36	65	45	53	144	-663	-295	-290	.15	5.0
24	21	36	64	47	52	148	-653	-379	-355	.15	5.2
32	22	36	64	49	55	135	-699	-387	-376	.15	4.9
40	21	37	64	48	54	139	-641	-443	-318	.15	5.1
48	22	37	63	48	54	135	-677	-389	-315	.15	5.2
56	22	37	63	48	52	135	-682	-379	-371	.15	5.0
60	22	37	63	47	53	137	-711	-371	-389	.15	5.0

Tabla 3
Condiciones de Operación Prueba VI

Tiempo hr	Q mls	Te1 °C	Ts3 °C	Ts1 °C	Ts2 °C	TA °C
0	19	30	63	38	50	108
8	20	32	63	40	52	136
16	20	34	65	42	53	127
24	20	35	64	42	52	120
32	19	35	63	43	51	130
40	19	35	64	44	53	125
48	20	36	63	44	53	125
56	20	36	63	44	54	129
60	20	36	65	46	56	120

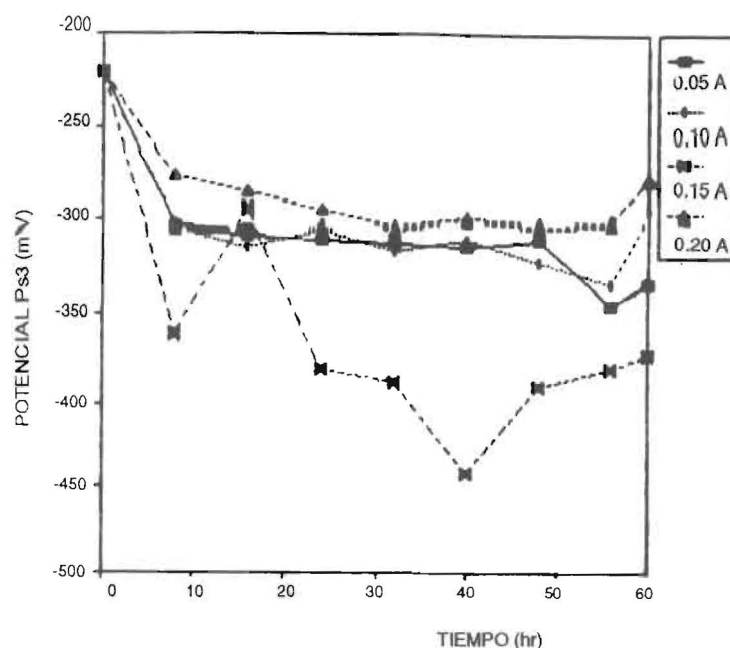


Figura 3. Variación del potencial de salida 3er. paso en el tiempo. Potenciales en mV vs. Ag/AgCl.

Figuras 2 y 3 muestran la variación de potenciales con el tiempo, para cada una de las corrientes aplicadas. Se puede notar claramente, que no existe correspondencia entre los mayores valores de corrientes y los mayores valores de potenciales alcanzados, resultados que son reforzados por los estudios de Marcus [10], quien reporta que al polarizar catódicamente una superficie caliente de Platino, la densidad de sitios energéticamente activos para captar un núcleo y su potencial eléctrico no presentan relación directa con la corriente aplicada.

2.- Evaluación de las Incrustaciones:

La prueba I se desarrolló con una corriente aplicada de 0.2 A, según resultados de A. Rincón y O. T. de Rincón [11]. Al final de la prueba se encontró la formación de un depósito de color blanco en todo el tubo del 3er. paso. La Figura 4 muestra una fotografía de estas incrustaciones. El grosor de la película de incrustación era mucho mayor en la zona de ubicación del ánodo. La cantidad total de incrustación extraída del 3er. paso fué de 8.95 g, de los cuales 7.93 g corresponden a la zona del ánodo (Tabla 4). La gran cantidad de incrustación formada en la zona del ánodo se justifica, al tomar en cuenta que en

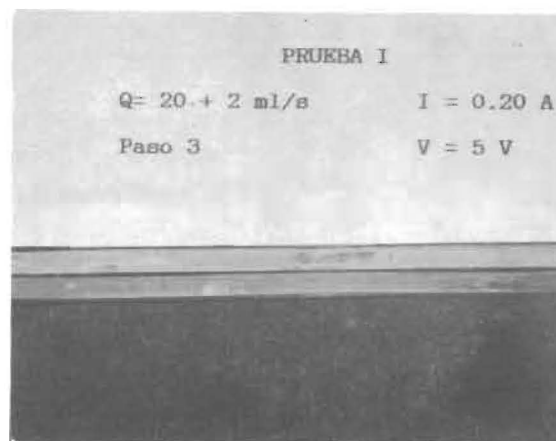


Figura 4. Fotografía tubo 3er. paso. I = 0.20 A. Zona del Anodo.

dicha zona se alcanzan los potenciales de superficie más altos incrementándose el pH por aumento de los iones OH^- , lo que hace que la precipitación de carbonato de calcio y magnesio sea mayor. Fenómeno éste que se comprobó al analizar las muestras de incrustaciones, constituidas en un 92.64 % por carbonatos (Tabla 5). El porcentaje de iones sulfato en las incrusta-

Tabla 4
Cantidad de Muestra de Incrustación Retirada
Tubo del 3er. Paso

Prueba	Corriente (A)	Zona	Muestra Retirada (g)	Cantidad Total (g)
1	0.20	Anodo	7.93	8.95
		Tubería	1.02	
2	0.10	Anodo	4.33	4.82
		Tubería	0.43	
3	0.00	Anodo	0.35	1.90
		Tubería	1.55	
4	0.05	Anodo	0.28	0.34
		Tubería	0.06	
5	0.15	Anodo	5.88	7.35
		Tubería	1.47	
6	0.00	Anodo	0.30	1.78
		Tubería	1.48	

Tabla 5
Porcentaje de Iones Sulfato en las Incrustaciones
Tubo 3er. Paso
Análisis Turbidimétrico

Corriente (A)	Zona	
	Anodo	Tubería
0.00	1.27	1.27
0.05	0.73	1.55
0.10	0.86	0.76
0.15	0.23	0.26
0.20	0.47	0.76

ciones formadas fue bajo, 0,76 en la zona del ánodo y 0,47 en la zona de tubería (Tabla 5).

La prueba II fue desarrollada con una corriente de 0.1 A, obteniéndose una cantidad de incrustación de 4,82 g, de los cuales 4,33 g corresponden a la zona del ánodo (Tabla 4), bajando en casi la mitad la cantidad de incrustación obtenida. Los porcentajes de sulfato en el

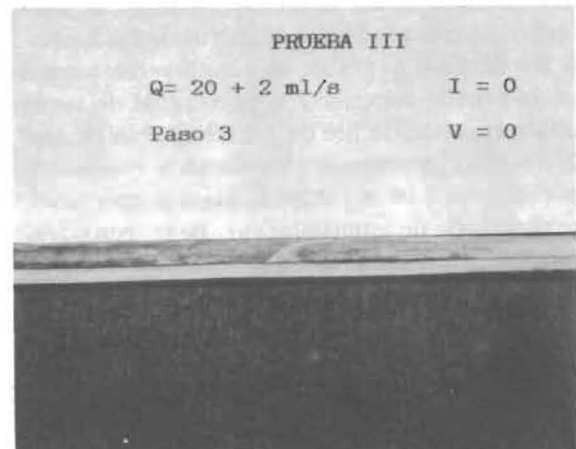


Figura 5. Fotografía tubo 3er. paso.
I = 0.0 Zona del Anodo.

3er. paso fueron de 0.76 en la zona de tubería y 0.86 en la zona del ánodo (Tabla 5).

La prueba III fue corrida sin conectar el sistema de polarización, bajo las mismas condiciones experimentales de los ensayos anteriores. La Figura 5 muestra una fotografía de las incrustaciones formadas en la prueba patrón (sin pola-

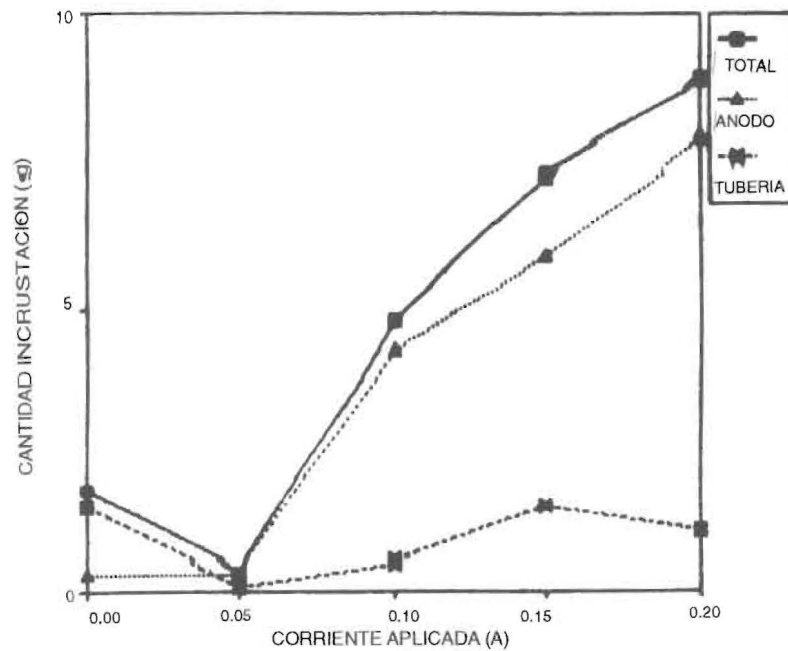


Figura 6. Variación de la cantidad de incrustación por efecto de la corriente aplicada.

rización), donde puede verse claramente la película continua de incrustación a lo largo de todo el tubo. La cantidad total de incrustación formada fue de 1.90 g (Tabla 4), casi 5 veces menos que la prueba anterior y el porcentaje de iones sulfato encontrado fue de 1.27 % (Tabla 5). Las siguientes 2 pruebas se efectuaron a corrientes aplicadas de 0.05 A y 0.15 A. En el primer caso, la cantidad de incrustación bajó considerablemente a 0.34 g de los cuales 0.28 g se formaron en la zona del ánodo y en el segundo caso la cantidad de incrustación fue de 7.34 g, de los cuales 5.88 g fueron retirados de la zona del ánodo.

La Figura 6 muestra el patrón de comportamiento de la cantidad de incrustación formada (por zonas), producto de la variación de la corriente aplicada. Un análisis de las curvas revela que el incremento en la cantidad total de incrustación, al aumentar la corriente aplicada, fue producto del incremento en la zona del ánodo y que en la zona de tubería la cantidad de muestra no sufre prácticamente variación. Por otro lado, en el caso específico de $I = 0.05$ A, se nota claramente que existe un punto mínimo para las tres curvas y que la cantidad total de incrustación sufre una disminución del 82%. No así, el

porcentaje de iones sulfato en la composición estructural de las muestras de incrustación, que experimenta un incremento del 22% en la zona de tubería para la misma corriente, aunque en la zona del ánodo disminuye el porcentaje de iones sulfato en un 42.5%. Esto pareciera reflejar insuficiente densidad de corriente de polarización. Más aún, cuando al analizar la Figura 7 se encuentra que para corrientes mayores a 0.05 A el porcentaje de iones sulfato tiende a bajar tanto en la zona del ánodo como en la zona de tubería, alcanzando los porcentajes más bajos, 0.23% en la zona del ánodo y 0.26% en la zona de tubería, a una corriente aplicada de 0.15 A. Estos resultados representan una reducción del 81.8% y 79.5%, respectivamente.

Los resultados obtenidos permiten afirmar que polarizando catódicamente la superficie interna de los tubos del equipo de simulación operando con agua de mar, se elimina en un alto porcentaje la formación de incrustaciones de sulfato, sin alterar la cantidad total de incrustaciones formadas en la zona de tubería. Hecho este de suma importancia si se toma en cuenta que en una aplicación de campo, en enfriadores de carcasa y tubos, los ánodos se ubicarían en los cabezales, fuera de los tubos y las incrusta-

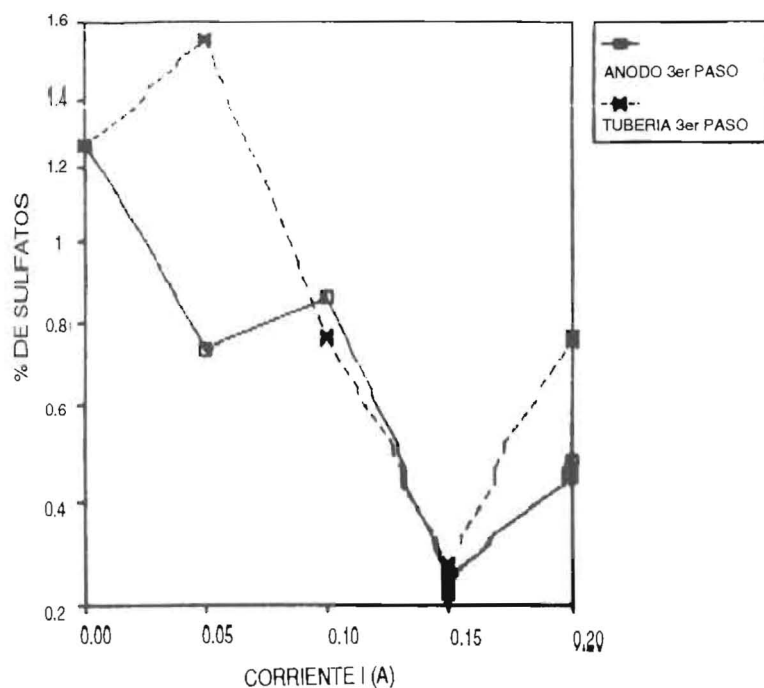


Figura 7. Variación del porcentaje de iones sulfato con la corriente aplicada.

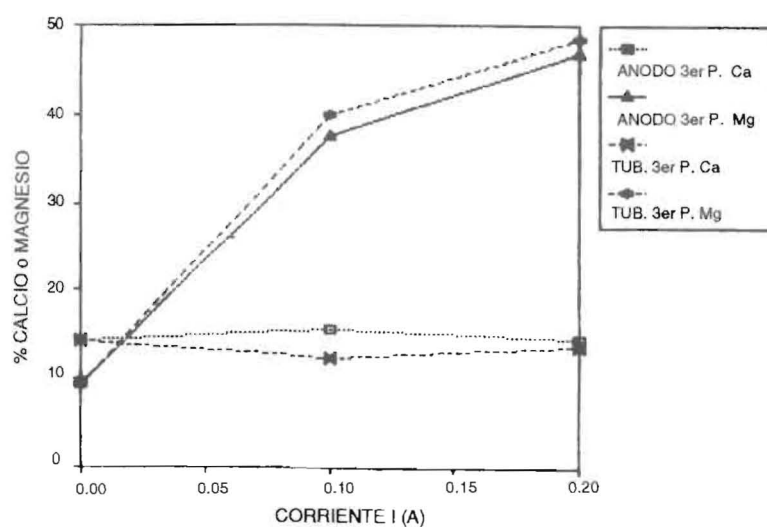


Figura 8. Variación del porcentaje de iones calcio y magnesio con la corriente aplicada.

ciones de compuestos de calcio y magnesio que se formen pueden ser eliminadas con los métodos de limpieza química convencionales.

Una mayor experimentación es requerida para profundizar en el tema, sobre todo en el sentido de incrementar el tiempo de duración de los ensayos, para observar el comportamiento del crecimiento del depósito. Así como, para cuantificar la influencia de los parámetros de opera-

ción, temperatura y velocidad de flujo en la eficiencia del sistema.

Un análisis de las curvas de la Figura 8 revela que el incremento en la cantidad de inscrustaciones formadas en la zona del ánodo, se debe exclusivamente a la formación de compuestos de magnesio. Las curvas muestran cómo el porcentaje de iones calcio no sufre ninguna variación con los incrementos de corriente, caso contrario al porcentaje de iones magnesio que