

PROYECTO DE FIN DE GRADO

TRATAMIENTO TODO-VOLÁTIL OXIDANTE PARA CICLOS DE POTENCIA DE VAPOR



ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE NÁUTICA, MÁQUINAS Y
RADIOELECTRÓNICA NAVAL, SANTA CRUZ DE TENERIFE,
GRADO EN TECNOLOGÍAS MARINAS

REALIZADO POR: JAVIER TEIXIDOR LÓPEZ

DIRIGIDO POR: BEATRIZ AÑORBE DÍAZ

SEPTIEMBRE DE 2017

RESUMEN

El objetivo de este proyecto es explicar con detalle los Tratamientos Oxidantes, de los cuales no existen hasta la fecha otras publicaciones similares en castellano. El término "oxidante" parece ser siempre un sinónimo de destructor del metal, pero no se debe olvidar que algunas aleaciones son resistentes a la corrosión porque forman en su exterior una capa de óxido protectora, es decir, que impide que progrese la corrosión.

La pureza del agua en los ciclos de vapor no es suficiente por si misma para minimizar la corrosión. En funcionamiento normal, el acero al carbono, muy utilizado en los ciclos de vapor, es atacado por el agua líquida ultra pura, formando sobre este una capa de magnetita porosa y soluble. Pero con concentraciones de oxígeno de hasta 200 µg/kg en el agua, se forma una capa protectora mixta de hematita y magnetita sobre el acero al carbono, mucho menos porosa y altamente insoluble. Además, esto se logra sin necesidad de inyectar aminas reductoras, tales como la hidracina o la carbohidracida.

Los Tratamientos Oxidantes se llevan aplicando con éxito desde hace décadas en muchas centrales de vapor en todo el mundo, incluso en ciclos de vapor ultra supercríticos de 1000 MW.

El autor de este proyecto ha combinado su experiencia en varias centrales termoeléctricas de vapor con la revisión de numerosa bibliografía especializada en lengua inglesa, para elaborar un documento que resulte útil a los estudiantes de escuelas técnicas y a los profesionales. Para ello este proyecto está dividido en tres partes: la primera expone los fundamentos de los Tratamientos Oxidantes, sus ventajas, limitaciones y requisitos necesarios para su aplicación. La segunda parte expone un ejemplo de aplicación en una central termoeléctrica real, y finalmente, la tercera parte expone algunas consideraciones para aplicar estos tratamientos a diferentes tipos de ciclos de vapor.

ABSTRACT

The objective of this project is to explain with details the Oxidizing Treatments, of which there are to date no other similar publications in Spanish. The term "oxidant" always seems to be a synonym of metal destroyer, but it should not be forgotten that some alloys are resistant to corrosion because they form on the outside a layer of protective oxide, that is, that prevents corrosion progress.

The purity of the water in the steam cycles is not sufficient by itself to minimize corrosion. In normal operation, carbon steel, widely used in steam cycles, is attacked by ultra pure liquid water, forming on its surface a porous and soluble magnetite layer. But with oxygen concentrations of up to 200 µg/kg in water, a much less porous and highly insoluble mixed hematite and magnetite protective layer is formed on the surface of carbon steel. Besides, this is achieved without the need to inject reducing amines, such as hydrazine or carbohydrazide.

Oxidizing Treatments have been successfully applied for decades in many steam plants around the world, including in the ultra supercritical steam cycles of 1000 MW.

The author of this project has combined his experience in several steam power stations with the study of specialized bibliography in English language, to elaborate a document that is useful to both students of technical school and professionals. In achieve this, the project is divided into three parts: the first one sets out the fundamentals of Oxidizing Treatments, their advantages, limitations and requirements necessary for their application. The second one presents an example of application in a real thermoelectric plant. And finally, the third part presents some considerations to apply these treatments to different types of steam cycles.

AGRADECIMIENTOS

Parece una mera obligación que el autor mencione a la directora de su proyecto, pero sinceramente debo agradecer a Beatriz Añorbe Díaz por aceptar este proyecto con más de un año de antelación, y por apoyarme ante los numerosos retos que se me plantearon al realizar un proyecto sobre un tema hasta entonces desconocido en mi facultad. Incluso, no es ninguna exageración decir que ella jugó un papel decisivo en la agilización de los trámites para que pudiese ampliar mi periodo de prácticas en una central térmica, y así lograrse mejorar el proyecto.

Mis familiares también han sido clave, pues siempre me animaron a que profundizase en una de mis pasiones: las centrales de vapor. Y no dudaron en apoyarme económicamente para que pudiera realizar 8 meses de prácticas no remuneradas en la anterior central térmica, situada muy lejos de mi residencia habitual.

Además, tengo que agradecer especialmente a la empresa eléctrica que me permitió realizar prácticas profesionales en 2 de sus centrales de vapor, pues no tuvo inconveniente en que permaneciera 3 meses en la primera, y 8 meses en la segunda. No sólo debo agradecer eso, sino también la extraordinaria implicación del equipo humano de ambas centrales, pues fueron muchas las personas de distintos departamentos (mantenimiento mecánico, sección química, operación, eficiencia de planta....) las que me “insuflaron” experiencia y conocimientos.

Por último, debo agradecer al EPRI (Electric Power Research Institute) por todas las facilidades para poder utilizar varias de sus ilustraciones, y tanto a Amec Foster Wheeler como a Siemens, por confirmar la imposibilidad de efectuar una Purga Continua a marcha normal, en las calderas de paso único (once-through boilers).

ÍNDICE

PARTE PRIMERA

Capítulo 1º: Introducción a la Corrosión en Los Ciclos Agua-Vapor.....	1
Capítulo 2º: El Tratamiento Todo-Volátil Oxidante.....	10
Capítulo 3º: Variables Físico-Químicas para Monitorizar en Continúo.....	17
Capítulo 4º: Valores Límite de Referencia para los Tratamientos Oxidantes.....	23
Capítulo 5º: Preguntas Frecuentes sobre el Tratamiento Oxigenado.....	29

PARTE SEGUNDA

Capítulo 6º: Ejemplo de Aplicación del AVT(O) en una Central Térmica Convencional de Vapor	32
---	----

PARTE TERCERA

Capítulo 7º: Posibilidades de Aplicar los Tratamientos Oxidantes en Diversos Tipos de Centrales de Vapor.....	43
Conclusiones.....	47
Referencias.....	48

CAPÍTULO 1º. INTRODUCCIÓN A LA CORROSIÓN EN LOS CICLOS AGUA-VAPOR

“Para las plantas de vapor, no hay quizás acción de operación y de mantenimiento más importante que la producción y el mantenimiento de agua de alta pureza, tanto si estás en una central de carbón de 30 años, en una central nuclear, o en un moderno ciclo combinado. Mientras que un tratamiento apropiado del agua no asegurará la completa prevención de la corrosión, depósitos, incrustaciones y arrastres, un tratamiento inadecuado garantizará su progresión”

Otakar Jonas [1]

Aparentemente, bastaría con utilizar agua ultra pura (*), que ni siquiera tuviera oxígeno disuelto, para minimizar la corrosión. Pero la pureza del agua en los ciclos de vapor no es suficiente por si misma, ya que en funcionamiento normal, los aceros al carbono de baja y media aleación son atacados por el agua líquida ultra pura. El resultado es que en la superficie de dichos aceros se forma una capa de magnetita (Fe_3O_4) porosa y soluble. Estos aceros se emplean mucho en la fabricación de equipos para los ciclos agua-vapor, incluyendo tubos vaporizadores de calderas (paredes de agua), calderines, economizadores, carcasas de condensadores y calentadores, además de numerosas tuberías de conexión. Lo anterior viene motivado por su reducido precio, su facilidad de soldadura y su capacidad de soportar presiones muy elevadas junto con temperaturas considerables. Por ello, proteger a los aceros al carbono de baja y media aleación, es de gran importancia para los tratamientos del agua.

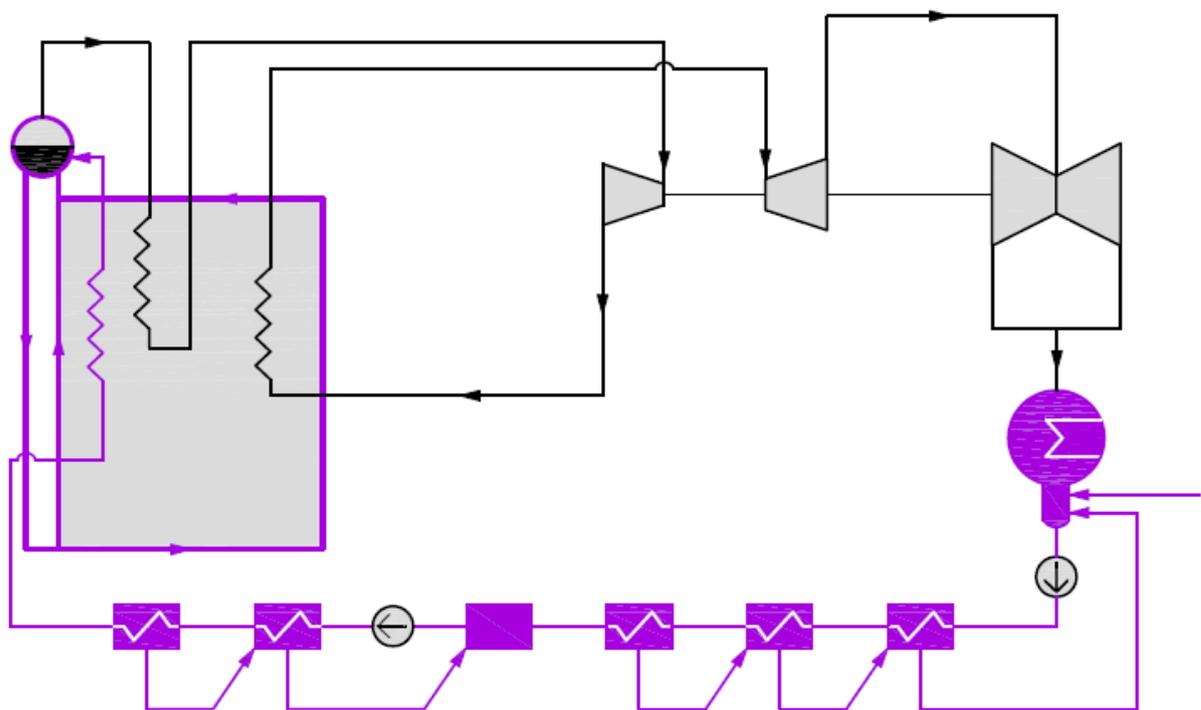


Ilustración 1: Esquema simplificado de un ciclo agua-vapor, donde se han marcado en violeta los componentes de acero al carbono y de baja-media aleación, bañados por agua líquida.
Fuente: Elaboración propia.

* En este proyecto, se entiende por agua ultra pura como aquella que ha sido desmineralizada, y que posee un nivel de impurezas extremadamente bajo, además de oxígeno y otros gases disueltos.

En funcionamiento normal (*), todos los componentes de acero al carbono de baja y media aleación, que estén bañados por agua líquida ultra pura, siendo esta neutra o básica, sufrirán corrosión de la siguiente forma [2,3]:



Combinando las reacciones 1 y 2, se llega a:



El ión ferroso reacciona con los iones hidroxilo, formando hidróxido de hierro (II):



Después, el hidróxido de hierro (II) se transforma en magnetita, de color negro:



En definitiva, todo el proceso se engloba en la Reacción de Schikorr [2,3]:



En la ilustración 2, se muestra de forma gráfica el resultado del proceso de corrosión: la capa de magnetita formada es porosa, lo que permite que siga progresando la corrosión. Además, la magnetita es soluble en el agua, dificultando aún más que pueda proteger al metal base. Más concretamente, este mecanismo de corrosión en el que existe el agua sólo en fase líquida, se conoce en las centrales de vapor como: "corrosión acelerada por flujo en una fase", siendo más conocido por su nombre en inglés: One Phase Flow Accelerated Corrosion (One Phase FAC). Tal nombre es debido al papel del flujo de agua, ya que "barre" la capa porosa de magnetita, la cual volverá a crecer otra vez tras ser retirada.

No obstante, de la reacción 3, la cual es reversible, se saca un detalle importante: una mayor presencia de iones hidroxilo en el agua ralentizará la formación de hidróxido de hierro (II), al desplazar la reacción al lado izquierdo. Por ello, una forma de combatir la corrosión de los aceros al carbono y de baja-media aleación, es aumentar el pH del agua.

* El alcance de este proyecto abarca sólo los fenómenos de corrosión en funcionamiento normal de la instalación, y los tratamientos aplicables en este intervalo. Aunque, se comentará posteriormente de forma breve los fenómenos de corrosión en paradas, y las medidas para mitigarlos.

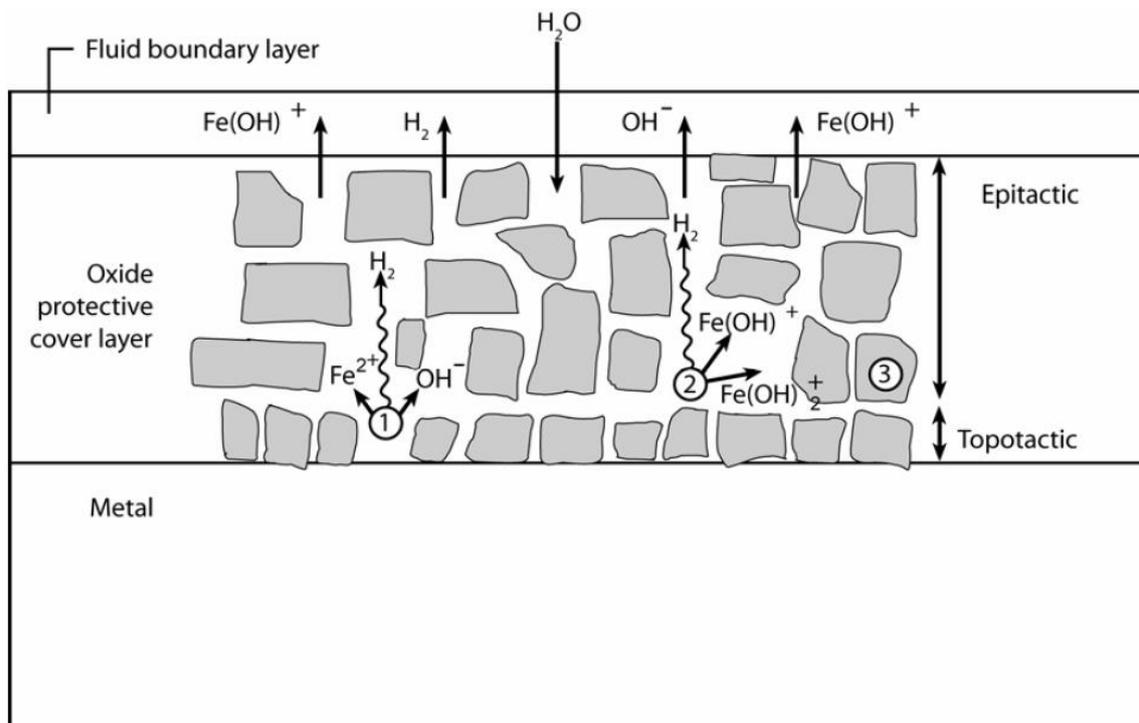
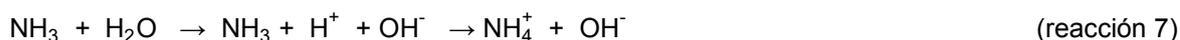


Ilustración 2: Formación de Fe_3O_4 sobre los aceros al carbono y de baja-media aleación, en agua líquida ultra pura. Fuente: Adaptado de [3] bajo autorización del EPRI.

Además, al aumentando el pH se reduce también la solubilidad de la magnetita ya formada, mejorando por tanto su acción protectora sobre el metal base. La ilustración 3 muestra el fuerte impacto del pH en la corrosión del acero. Un valor de pH en torno a 9.6 (referido a 25°C) es muy favorable para proteger al acero, incluso es mejor aún que llegue a alcanzar hasta el valor de 10 [2,3]. El mejor agente alcalinizante para los ciclos agua-vapor es el amoníaco (NH_3), incluso para aquellos que posean partes de cobre. El NH_3 actúa de la siguiente forma:



A pesar de ello, el NH_3 tiene una limitación: su alta volatilidad, lo que dificulta que pueda alcalinizar el agua que recorre la zona de vaporización de la caldera, ya que el NH_3 tenderá a “fugarse” con el vapor. Este fenómeno se manifiesta sobretodo en calderas que trabajan a presiones no muy altas (< 140 bares), ya que cuanto mayor es la presión de la caldera, menor es la tendencia del NH_3 a evaporarse. Para las calderas que trabajen a presiones inferiores a 140 bares, puede mezclarse el NH_3 con aminas neutralizantes* menos volátiles, tales como la etanolamina o la morfolina. No obstante, dichas aminas se descomponen por acción térmica, especialmente en el sobrecalentador o en el recalentador, si la temperatura del vapor es igual o superior a 538°C [4]. Esto hace que liberen compuestos orgánicos y CO_2 , así que sólo deben utilizarse aminas neutralizantes si es imprescindible, y en la menor cantidad posible. Los alcalinizantes sólidos (de uso exclusivo para calderas con calderín) se comentarán en el capítulo 2.

(*) No confundir las aminas neutralizantes con las aminas reductoras (hidracina y carbohidracida), ya que las primeras tienen sólo una función alcalinizante. Las aminas reductoras se comentarán al final de este 1º capítulo, y en el capítulo 2.

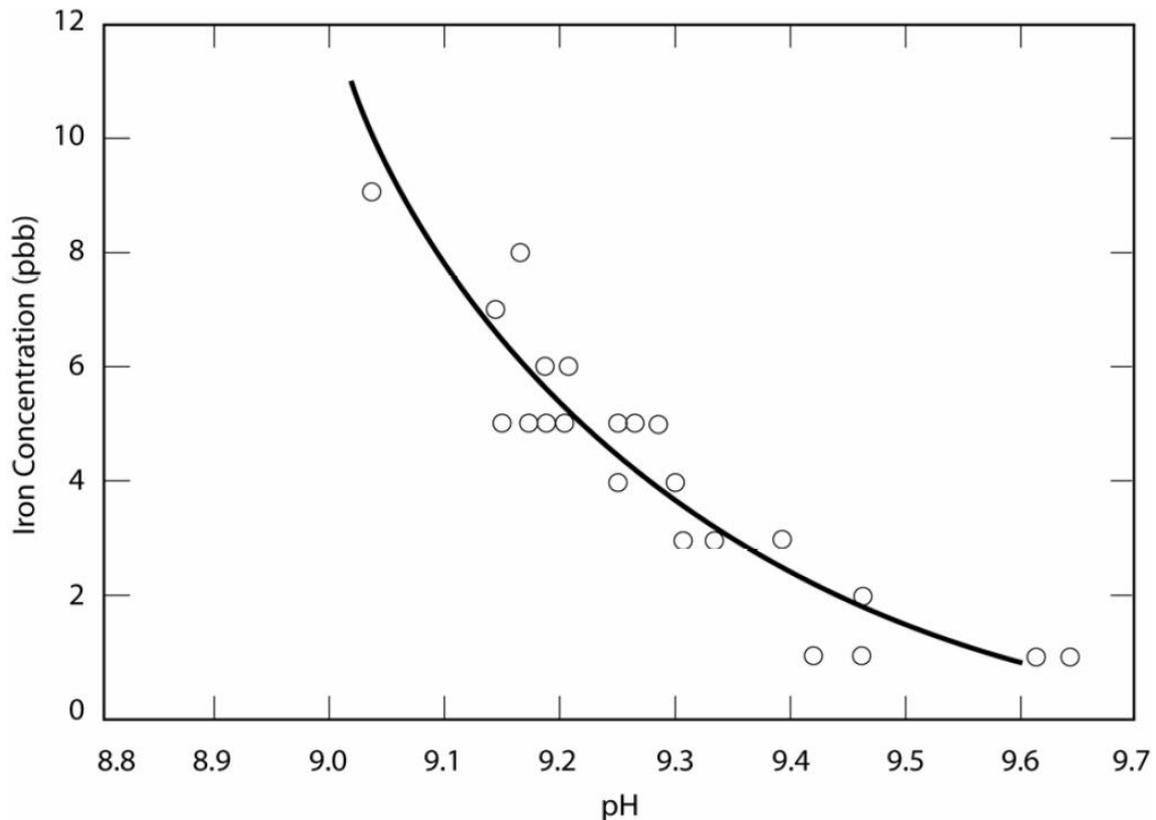


Ilustración 3: Productos de corrosión emitidos al agua por aceros al carbono y de baja-media aleación, según el valor del pH (referido a 25°C).

Fuente: Adaptado de [3] bajo autorización del EPRI.

Sin embargo, el emplear un pH elevado tiene una serie de contrapartidas:

- Es necesario una gran cantidad de NH_3 para elevar el pH hasta un valor alto. Hay que tener en cuenta que la escala de pH no es lineal, sino logarítmica, lo que significa que cada vez se necesita un incremento mayor de NH_3 para aumentar el pH (véase ilustración 4).
- Un valor de pH alto incrementa el riesgo de corrosión caustica, ya que los cationes Na^+ presentes en el agua formarán NaOH .
- Una gran concentración de cationes NH_4^+ agota (o satura) rápidamente los lechos de resinas de un Pulido de Condensado (*), si este tiene resinas catiónicas tipo H^+ , obligando a regenerarlo con mayor frecuencia.
- Las elevadas concentraciones de NH_3 en combinación simultánea con altas concentraciones de O_2 , generan corrosión amoniacal en las aleaciones de cobre [5]. La corrosión amoniacal se verá con más detalle en el capítulo 2.

(*) El Pulido de Condensado, más conocido por su nombre en inglés (Condensate Polishing), es un equipo que poseen algunos ciclos de vapor, y consta de una serie de lechos de resinas de intercambio iónico integrados dentro del propio ciclo agua-vapor, generalmente tras las bombas de extracción de condensado. Cuenta tanto con resinas catiónicas como aniónicas, pudiendo ser estas primeras de tipo H^+ o de tipo NH_4^+ .

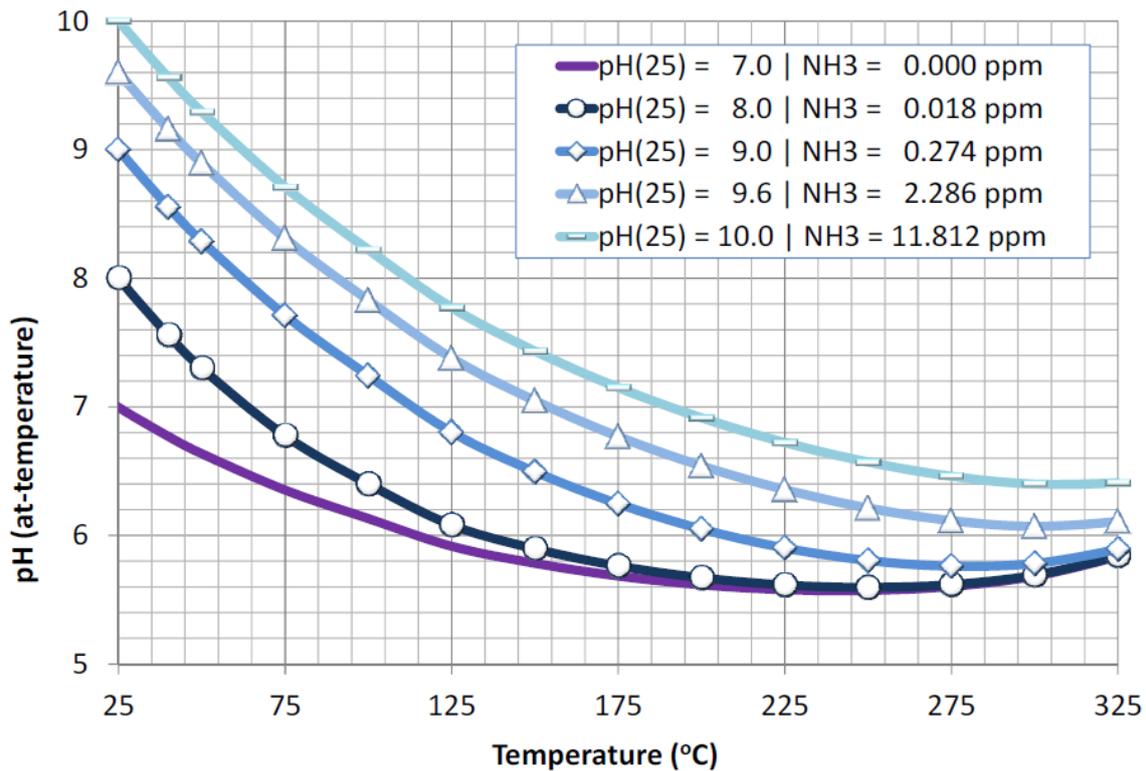


Ilustración 4: Variación del pH del agua en función de la concentración de NH_3 y de la temperatura. Observar el fuerte incremento de NH_3 necesario para llevar el pH del agua desde 9.6 hasta 10. Fuente: Adaptado de [2] bajo autorización del EPRI.

Los ciclos agua-vapor que no posean partes de cobre pueden utilizar un valor de pH de entre 9.6 – 10 (referido a 25°C), aunque un valor de 9.4 puede ser aceptable en bastantes casos. Para los ciclos agua-vapor que poseen partes de cobre, se debe tener en cuenta que el NH_3 no lo ataca por sí mismo, pero la solubilidad de los óxidos de cobre en el agua se ve afectada por el pH y la temperatura. Más concretamente, los ciclos agua-vapor que poseen partes de cobre se denominan de “metalurgia mixta” (cobre-acero), y cabe distinguir a su vez, dos tipos diferentes entre ellos:

- Aquellos que poseen aleaciones de cobre sólo en zonas a $T < 100^\circ\text{C}$. En estas zonas, la solubilidad de los óxidos de cobre (tanto del cuproso como del cúprico) es reducida, y no sufre teóricamente cambios notables con un pH de entre 9 – 10. No obstante, un rango de pH de entre 9 - 9.3 es el ideal para el latón admiralty, y para las aleaciones 90/10 Cu/Ni [6]. A modo de compromiso, los ciclos agua-vapor que tengan partes de cobre a $T < 100^\circ\text{C}$, no pueden usar un pH superior a 9.5.
- Aquellos que poseen también aleaciones de cobre en zonas a $T > 100^\circ\text{C}$. En estas zonas la solubilidad de los óxidos de cobre (tanto del cuproso como del cúprico) es mucho mayor que en el caso anterior, y además es fuertemente dependiente del pH. La solubilidad más “reducida” en este intervalo de temperaturas se logra también en un rango de pH de entre 9 – 10 [6].

Por los motivos antes descritos (corrosión amoniacal, incompatibilidad de pH, gran solubilidad a $T > 100^{\circ}\text{C}$), es altamente desaconsejable emplear aleaciones de cobre en la construcción de haces de tubos de condensadores y de calentadores en los ciclos agua-vapor:

- El mejor material para los tubos de condensadores es el titanio [7], especialmente en aquellos condensadores refrigerados por agua de mar. Para los condensadores refrigerados por agua dulce, una alternativa más económica es el acero inoxidable, si el agua de refrigeración no tiene una concentración de cloruros alta. Tanto el titanio como el acero inoxidable son inmunes a la corrosión amoniacal.
- La mejor opción para los tubos de calentadores es el acero inoxidable, aunque pueden utilizarse aceros de media aleación.

En el pasado se emplearon mucho las aleaciones de cobre en la construcción de haces de tubos de condensadores y de calentadores por su gran conductividad térmica, lo que permitía construirlos de forma más compacta. Además, su considerable resistencia a la corrosión en aguas salobres, las hacía interesantes para los condensadores refrigerados por agua de mar. Hoy en día, por los problemas de incompatibilidad de tratamientos químicos que genera tener metalurgias mixtas (cobre-acero), no se utilizan en instalaciones nuevas.

Todo lo que se ha comentado anteriormente a lo largo de este 1º capítulo indica que habrá que controlar el pH el agua (entre otras variables físico-químicas), es decir, el agua ultra pura ha de ser convertida en agua tratada para poder actuar como fluido de trabajo en los ciclos agua vapor, debiéndose inyectar en ella ciertos productos químicos.

Y al llegar a este punto, hay que señalar que existe otra opción para combatir la corrosión que genera el agua líquida sobre el acero carbono, en las centrales de vapor, la cual no obliga a utilizar valores de pH muy elevados: introducir oxígeno en el agua.

En efecto, manteniendo hasta $200\ \mu\text{g}/\text{kg}$ de O_2 disuelto, el agua líquida reacciona con la superficie del acero al carbono, formando una capa mixta de hematita (Fe_2O_3 , de color rojo) y magnetita, muy poco porosa y altamente insoluble, que ralentiza extraordinariamente la corrosión:

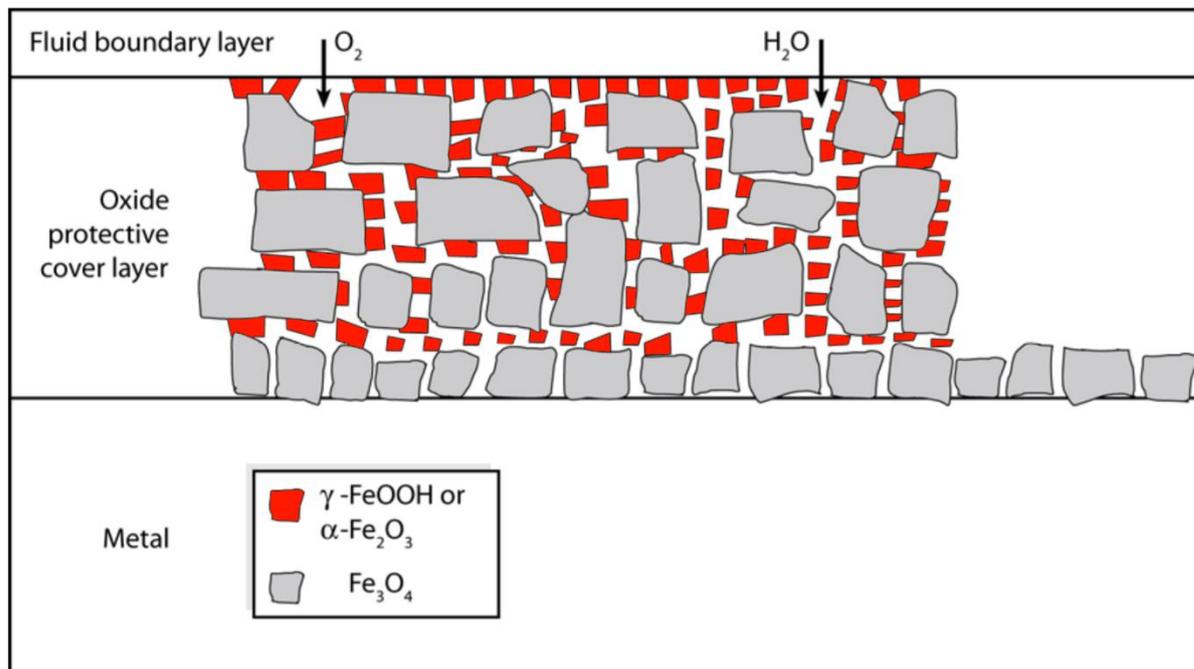


Ilustración 5: Formación de una capa mixta de Fe_2O_3 y de Fe_3O_4 sobre los aceros al carbono y de baja-media aleación, en agua líquida tratada con oxígeno. Compárese con la ilustración 2. Fuente: Adaptado de [3] bajo autorización del EPRI.

Con otras palabras, el oxígeno disuelto en el agua permite inhibir el mecanismo de corrosión acelerada por flujo en una fase (One Phase FAC), siendo esto el fundamento de los tratamientos oxidantes. Y además, estos últimos tienen otros puntos a su favor:

- Una capa mixta de hematita y magnetita tiene un espesor inferior a la de una capa formada exclusivamente por magnetita. Ya que la menor porosidad de esta primera capa mixta, impide que siga creciendo la capa de óxidos hacia la parte interna del metal base.
- La conductividad térmica de la hematita es superior a la de magnetita, siendo más favorable para los tubos vaporizadores de una caldera.
- Para el control del oxígeno disuelto en el ciclo agua-vapor, es suficiente con utilizar tanto el sistema de extracción de aire del condensador (eyectores o bombas de vacío de anillo líquido), como los venteos del desgasificador (en caso necesario). Estos últimos pueden estar cerrados en operación normal, con el consiguiente ahorro energético.
- No es necesario inyectar aminas reductoras ya que no son beneficiosas para el acero al carbono, pues impiden la formación de la capa mixta de hematita y magnetita. Es decir, las aminas reductoras agudizan el problema del FAC en una fase [2,3]. Ni siquiera deben inyectarse estas últimas aminas en las paradas de la instalación, ni en la conservación durante periodos de inactividad [2,3,8], pues de lo contrario aumenta el hierro disuelto en los arranques. Esto último se explicará con más detalle en el capítulo 2º.
- Al no tener que inyectar aminas reductoras, se evita la compra y manipulación de las mismas, de carácter notablemente tóxico [9,10], y de precio elevado [10].
- Los ciclos agua-vapor que poseen como máximo cobre en los tubos del condensador, pueden utilizar tratamientos oxidantes (*) [2,3,8,11]. Y aunque lo ideal es que el ciclo agua-vapor no tenga partes en cobre, también puede aplicarse tratamientos oxidantes en ciclos que las posean sólo en zonas con $T < 100^{\circ}\text{C}$, si el oxígeno en agua de condensado es $< 20 \mu\text{g}/\text{kg}$ (véase capítulo 2).
- A partir de ciertas concentraciones de oxígeno disuelto, es admisible emplear valores de pH más reducidos [2,3]. Esto no sólo reduce el consumo de NH_3 , sino que también permite operar durante más tiempo a un Pulido de Condensado, si está equipado con resinas tipo H^+ , alargando así el intervalo entre regeneraciones del mismo (véase capítulo 4). De todas formas, salvo por lo anterior, no hay inconvenientes en emplear un pH elevado junto con oxígeno disuelto, para proteger al acero al carbono.
- Las concentraciones máximas de oxígeno admisibles en agua de condensado y/o de alimentación ($\leq 200 \mu\text{g}/\text{kg}$) no tienen efectos significativos en un fenómeno que sufren muchas centrales de vapor en funcionamiento normal: la oxidación que genera el vapor sobrecalentado/recalentado (carente de humedad) al acero de los serpentines de la caldera y a las tuberías de transporte de vapor [2,12]. Este fenómeno de oxidación (que no de corrosión), no puede ser combatido con ningún tratamiento químico del ciclo agua-vapor [12] (véase capítulo 5).

(*) Un condensador con tubos de cobre no puede ser protegido inyectando aminas reductoras en el escape de la turbina de vapor, sea cual sea el tipo de tratamiento químico del ciclo agua-vapor. El motivo de esto último es que en el lado vapor del condensador, la concentración local de oxígeno siempre es muy alta (es decir, el ambiente es muy oxidante) [2], por lo que las concentraciones necesarias de aminas reductoras para contrarrestarlo serían extraordinariamente elevadas. La única forma de suavizar el ambiente oxidante en el condensador es disminuir tanto las entradas de aire furtivas al mismo, como el oxígeno que entra con el agua de reposición.



Imagen 1: Ejemplo de formación de una capa mixta de hematita y magnetita, en el interior del canal de salida de agua de alimentación, de un calentador tubular regenerativo de alta presión. El color rojo indica la presencia de hematita. Fuente: Cedido por una central termoeléctrica que emplea un tratamiento oxidante.

Por supuesto, los tratamientos oxidantes exigen una serie de requisitos:

- Las altas concentraciones de oxígeno actúan de forma sinérgica con cloruros y sulfatos, generando problemas de corrosión [2]. Ello obliga a mantener una pureza del agua mayor que con los tratamientos que emplean aminas reductoras.
- Las concentraciones muy altas de oxígeno generan óxidos no protectores, y diferentes de la hematita. Naturalmente, es imprescindible monitorizar el oxígeno en el ciclo agua-vapor, como en cualquier otro tratamiento del agua.
- Cuanto mayor es la cantidad de oxígeno, mayor es la corrosión del cobre, tanto por la conversión del óxido cuproso en cúprico, como por el riesgo de que el oxígeno actúe sinérgicamente con el amoníaco generando corrosión amoniaca. Para minimizar el riesgo de este último fenómeno de corrosión, el pH del agua no puede ser superior a 9.5 en ciclos agua-vapor con partes en cobre.

Tal y como se comentó anteriormente, con $T > 100^{\circ}\text{C}$ la solubilidad de los óxidos de cobre es muy alta, por ello se hace imprescindible en estos casos inyectar aminas reductoras para estabilizar la formación de óxido cuproso (menos poroso que el cúprico), y suavizar así la corrosión del cobre. Por ello, los tratamientos oxidantes no pueden aplicarse en aquellos ciclos agua-vapor que poseen aleaciones de cobre en zonas a $T > 100^{\circ}\text{C}$. Aun así, la solubilidad de ambos óxidos de cobre sigue siendo muy alta en este último intervalo de temperaturas.

Nota: Aunque las aminas reductoras tienen fama de poder eliminar el oxígeno disuelto en el agua, lo cierto es que en la práctica sólo son capaces de ello a $T > 150^{\circ}\text{C}$. Incluso, algunas centrales de vapor han reportado, que tras dejar de usarlas, la concentración de oxígeno en el ciclo agua-vapor no ha sufrido cambios significativos [9,13]. Más concretamente, las aminas reductoras no deben utilizarse propiamente como secuestrantes de oxígeno, sino sólo para estabilizar la formación de óxido cuproso, siempre que el oxígeno disuelto en el agua sea $< 10 \mu\text{g}/\text{kg}$. Esto último es debido a que si el agua tiene un considerable carácter oxidante, las concentraciones de aminas reductoras deberían ser muy altas, para que fueran capaces de proteger al cobre [2]. Sea cual sea el tratamiento del agua, para disminuir el oxígeno propiamente, únicamente debe usarse el sistema de extracción de aire del condensador, junto con los venteos del desgasificador.

Y para finalizar este primer capítulo, sólo comentar que existen 2 opciones para efectuar un Tratamiento Oxidante:

- Aprovechar solamente el pequeño remanente de oxígeno que entra con la propia agua de reposición al ciclo, al que también contribuyen las entradas de aire furtivas en el condensador, a través de fugas en válvulas y dispositivos no estancos del mismo.
- Inyectar de forma intencionada y permanente oxígeno puro en el agua de condensado y/o en el agua de alimentación, para agudizar la formación de hematita sobre la capa de magnetita.

Finalmente, ahora que se ha dado una primera visión de la corrosión en los ciclos agua-vapor, en funcionamiento normal, así como la forma de combatirlos, se pasará a un nuevo capítulo que definirá con más detalle los tipos de tratamientos oxidantes.

CAPÍTULO 2º. EL TRATAMIENTO TODO-VOLÁTIL OXIDANTE

BREVE RESEÑA HISTÓRICA

Sobre la primera mitad de la década de los 60, con el desarrollo de las calderas con calderín de altas presiones (≈ 180 bares), y de las calderas de paso único (once-through boilers), aparece la necesidad de emplear tratamientos químicos del agua sin agentes sólidos, para evitar arrastres en el vapor. Más concretamente, las calderas de paso único tenían (y siguen teniendo) una serie de peculiaridades que limitan aún más las opciones de tratamientos del agua:

- Al no existir en ellas ni calderín, ni recirculación de agua a marcha normal, cualquier impureza sólida que entre con el agua de alimentación, será inevitablemente arrastrada por el vapor, impidiendo por tanto el uso de tratamientos del agua con agentes sólidos.
- No es posible efectuar una purga del agua de la caldera como tal, a marcha normal (al contrario que en las calderas con calderín) [2,14,15,16,17,18]. Esto obliga a dotar de un Pulido de Condensado a aquellos ciclos agua-vapor que tengan calderas de paso único, realizando este una función parecida a la Purga Continua de las calderas con calderín.

Lo anterior motivó usar tratamientos que sólo inyectaban al ciclo agua-vapor amoníaco (como agente neutralizante) e hidracina, creyéndose de forma errónea que está última era capaz de proteger no sólo al cobre, sino también al acero. Había nacido el Tratamiento Todo-Volátil (AVT: All Volatile Treatment), dándose por sentado en ese momento de que debía ser siempre reductor (*).

A finales de la década de los 60, se realizaron investigaciones en Alemania para encontrar una alternativa para proteger al acero al carbono, sin necesidad de utilizar hidracina o amoníaco, y eliminar el riesgo de corrosión amoniacal en centrales de vapor que tenían únicamente cobre en los tubos de sus condensadores. Surgió así el "Tratamiento del Agua Neutro" (NWT: Neutral Water Treatment), que inyectaba sólo oxígeno (hasta $200 \mu\text{g}/\text{kg}$) y mantenía el agua con pH neutro, siendo este el origen de los Tratamientos Oxidantes.

Aunque interesante, este primitivo tratamiento era delicado de aplicar, ya que por ejemplo, el pH podía desestabilizarse fácilmente con la entrada de pequeñas cantidades de CO_2 en el ciclo agua-vapor, al no haber ningún agente alcalinizante que pudiera "defender" al agua. Por ello apareció más adelante el "Tratamiento de Agua Combinado" (CWT: Combined Water Treatment), que combinaba tanto los beneficios de elevar el pH con NH_3 , como la inyección de oxígeno para mejorar la protección al acero al carbono.

Posteriormente, este último tratamiento se denominó "Tratamiento Oxigenado" (OT: Oxygenated Water Treatment), denominación que persiste a día de hoy.

Un papel muy importante en la implantación y perfeccionamiento del Tratamiento Oxigenado, lo realizó la química y profesora rusa Olga Isakovna Martynova, que fue a estudiar en los años setenta el Tratamiento de Agua Neutro a Alemania [11,19]. Gracias a ella, numerosas centrales de vapor rusas empezaron a usar el Tratamiento Oxigenado, incluso en ciclos de vapor supercríticos de 1200 MW [20].

(*) Hoy en día el AVT que emplea aminas reductoras se conoce como "AVT(R)" (Reducing All Volatile Treatment)



Imagen 2: Olga Isakovna Martynova, gran contribuyente al perfeccionamiento y aplicación del Tratamiento Oxigenado. Fuente: IAPWS [19].

Más tarde, a partir de la década de los 90, y paralelamente al uso del Tratamiento Oxigenado, algunas centrales empezaron a usar una versión “light” de este último, utilizando NH_3 , suprimiendo la hidracina y aprovechando sólo el remanente de oxígeno que entraba al ciclo agua-vapor (es decir, sin inyección intencionada de oxígeno).

Esta versión “light” del Tratamiento Oxigenado, primero fue conocida como “AVT without hidrazine”, y actualmente como “Tratamiento Todo-Volátil Oxidante” (AVT(O): Oxidizing All Volatile Treatment).

Hoy en día, tanto el AVT(O) como el OT, se siguen aplicando con éxito en numerosas centrales de vapor, tanto con calderas de calderín como de paso único, en Europa, Norteamérica, Rusia, China..... aceptándose que son las mejores opciones actuales para los ciclos agua-vapor que tengan como máximo cobre en los tubos de sus condensadores [2,3,8,11].

Nota: La bibliografía generalmente indica que el AVT(O) y el OT sólo pueden aplicarse en ciclos agua-vapor que posean como máximo cobre en los tubos del condensador. Pero está reconocido que a $T < 100^\circ\text{C}$, la solubilidad de los óxidos de cobre (tanto del cuproso como del cúprico) es reducida [6], por lo que es posible aplicar el AVT(O) en ciclos agua-vapor que tienen partes en cobre sólo a $T < 100^\circ\text{C}$, si el ambiente es moderadamente oxidante ($\text{O}_2 < 20 \mu\text{g/kg}$). En el capítulo sexto se mostrará una central térmica real que opera satisfactoriamente con estas últimas condiciones. Por otro lado, el EPRI admite aplicar el AVT(O) en ciclos que tengan cobre a $T < 65^\circ\text{C}$ [2].

COMPARATIVA ENTRE LOS TRATAMIENTOS TODO-VOLÁTILES:

- El AVT(O) aplicado de forma optimizada, es capaz de mantener la concentración del hierro disuelto en el agua del ciclo $\approx 1 \mu\text{g/kg}$ [2].
- El OT aplicado de forma optimizada, es capaz de mantener la concentración del hierro disuelto en el agua del ciclo $< 0.5 \mu\text{g/kg}$ [2].
- El AVT(R) aplicado de forma optimizada, sólo es capaz de mantener la concentración del hierro disuelto en el agua del ciclo $< 2 \mu\text{g/kg}$ [2].

TRATAMIENTOS SÓLIDOS: UNA OPCIÓN EXTRA PARA LAS CALDERAS CON CALDERÍN

Las calderas con calderín pueden usar además de los tratamientos volátiles, la inyección de fosfato trisódico y/o sosa cáustica en el agua del calderín, tanto para aumentar el pH, como para hacer frente a ciertos sucesos anormales, como un pinchazo en un condensador refrigerado por agua de mar (mucho más agresiva que la dulce). No obstante, debe tenerse en cuenta lo siguiente:

- Pueden generar corrosión cáustica y/o arrastres, y no deben usarse para “solucionar” problemas crónicos y recurrentes del agua de reposición al ciclo. Es decir, se desaconseja su uso como norma general, y en cualquier caso, están desaconsejados si se utiliza el Tratamiento Oxigenado [2].
- Obligan a abrir la conocida como “Purga Continua” (Continuous Blowdown) del agua del calderín, la cual puede permanecer cerrada si no se inyectan agentes sólidos, y si el agua de reposición al ciclo es de buena calidad. El término “Purga Continua” se sigue utilizando, debido a que tradicionalmente se consideraba imprescindible mantenerla abierta de forma permanente.

Precisamente, una ventaja adicional de aplicar el AVT(O) o el OT en una caldera con calderín, que además prescindiera de agentes sólidos, es que al lograrse concentraciones de hierro disuelto muy bajas en el agua, no se acumulan grandes cantidades de hierro en la caldera, evitándose así tener que abrir la Purga Continua del calderín (si la calidad del agua de reposición al ciclo es la apropiada). En el capítulo sexto se mostrará una central térmica real que utiliza el AVT(O) sólo con NH₃, y que mantiene cerrada la Purga Continua del calderín, a marcha normal.

RECOMENDACIONES GENERALES ANTE ALTERACIONES DE LA PUREZA DEL AGUA

Para cualquier ciclo agua-vapor que utilice el AVT(O) o el OT, si se superan los valores máximos admisibles de contaminantes al agua del ciclo (cloruros, sulfatos, sodio ...), debe retirarse todo el oxígeno posible abriendo los venteos del desgasificador (y cortar además la inyección de O₂ en el caso del OT). Así se disminuye el riesgo de que el oxígeno actué de forma sinérgica con estos contaminantes, provocando problemas de corrosión. No inyectar aminas reductoras, ya que es innecesario. Es errónea la práctica de cambiar temporalmente el OT por el AVT(R) si se contamina el ciclo agua-vapor, ya que es posible mantener muy bajo el nivel de oxígeno sólo abriendo los venteos del desgasificador. Reamente, en este caso, el OT debe ser temporalmente sustituido por el AVT(O).

Lo anterior no excluye otras medidas que pudieran ser necesarias, como abrir la Purga Continua en las calderas con calderín.

CONSERVACIÓN DEL CICLO AGUA-VAPOR EN PARADAS DE LA INSTALACIÓN

Durante las paradas de la instalación, las partes expuestas al aire atmosférico (húmedo y con oxígeno) tienen riesgo de sufrir corrosión, al formarse entre otros, hidróxidos de hierro (herrumbre).

Para los ciclos que utilicen el AVT(O) o el OT, si la parada es relativamente corta, dejar la caldera parcialmente llena de agua y con NH₃, pero presurizada con nitrógeno. El condensador debe vaciarse en el lado vapor, y conservarse con aire deshumidificado. Si la parada es prolongada, vaciar de agua la caldera por completo, así como el condensador, los calentadores y la turbina de vapor, y hacer circular por ellos aire deshumidificado, o nitrógeno.

Está desaconsejado el uso de aminas reductoras para la conservación en paradas de ciclos agua-vapor que empleen el AVT(O) o el OT [2,3,8], ya que aumenta el hierro disuelto en los arranques.

LA CORROSIÓN AMONICAL

Como se comentó en el 1º capítulo, este fenómeno implica la presencia simultánea de altas concentraciones de NH_3 y de O_2 . Aunque en principio cualquier aleación de cobre de un ciclo agua-vapor es susceptible a la corrosión amoniacal, los tubos de los condensadores son los más vulnerables, por el fuerte ambiente oxidante al que están sometidos, ya que al trabajar en vacío el condensador, es fácil que existan entradas de aire furtivas por válvulas y otros dispositivos no estancos. Además, la boca de la extracción de aire del interior del condensador (es decir, la aspiración de los eyectores o de las bombas de vacío de anillo líquido), es concretamente donde existe una mayor concentración local de oxígeno.

La corrosión amoniacal ataca de dos formas diferentes al exterior de los tubos de cobre de los condensadores: la primera es reduciendo el espesor del tubo de forma generalizada, pudiendo llegar a fracturarlo:



Imagen 3: Segmentos de tubos de cobre de un condensador afectados por corrosión amoniacal. El segmento de tubo de la derecha conserva su espesor original, mientras que el de la izquierda está notablemente adelgazado. La fisionomía de estos daños coincide exactamente con las indicadas por el EPRI sobre la corrosión amoniacal [5]. Fuente: Cedido por un laboratorio metalográfico especializado en fallos de equipos de centrales térmicas.

A veces se observa en las aleaciones de cobre afectadas por este fenómeno, una serie de manchas azules o verdes, fruto del contacto de las zonas dañadas con el aire atmosférico (es decir, es un daño posterior al fenómeno de corrosión original).

La segunda forma en la que se manifiesta la corrosión amoniacal, es adelgazando el exterior de los tubos, de una forma muy localizada, haciendo “surcos” en los bordes de los apoyos de los tubos. Dado que los tubos de los condensadores son muy largos (pueden llegar a tener más de 9 metros), no pueden estar soportados sólo por sus extremos, por lo que llevan una serie de apoyos intermedios (de acero). El NH_3 “resbala” por esos apoyos, y se concentra en los bordes:



Imagen 4: Segmento de un tubo de cobre de un condensador afectado por corrosión amoniacal. Obsérvese los dos surcos dispuestos perpendicularmente al eje del tubo. La fisionomía de estos daños coincide exactamente con las indicadas por el EPRI sobre la corrosión amoniacal [5]. Fuente: Cedido por un laboratorio metalográfico especializado en fallos de equipos de centrales térmicas.

Aunque parezca contradictorio, los ciclos agua-vapor que empleen el AVT(R) sólo con inyección de hidracina (es decir, sin inyectar NH_3 como tal), son los más propensos a sufrir corrosión amoniacal. En estos casos, se inyecta más hidracina de la necesaria, buscando que esta se rompa térmicamente y libere NH_3 , para controlar el pH. Lo anterior, además de caro (dado el elevado precio de la hidracina), genera una situación doblemente peligrosa en los arranques: por un lado, al arrancar la caldera, por más hidracina que se inyecte, hasta alcanzar cierta temperatura, esta amina reductora no liberará NH_3 (impidiendo controlar el pH). Por otro lado, al alcanzarse la temperatura necesaria, de forma muy rápida aumentará el NH_3 (volátil) en la caldera, que acabará “golpeando” a los tubos del condensador, justo cuando el vacío de este no es muy alto, al no haber tenido tiempo suficiente los eyectores para extraer todos los gases del condensador.

En el capítulo 6º, se mostrará una central térmica que al disminuir el oxígeno en el agua de reposición, no ha vuelto a sufrir corrosión amoniacal en los tubos de sus condensadores, pese a utilizar NH_3 como agente neutralizante, con una consigna de pH de 9.4 (referido a 25°C).

LA CORROSIÓN ACELERADA POR FLUJO EN DOS FASES (TWO PHASE FAC)

En el 1º capítulo se comentó un mecanismo de corrosión en el que el agua existe sólo en fase líquida, denominado “corrosión acelerada por flujo en una fase” (One Phase FAC), que puede ser combatido aumentando el pH y la concentración de O_2 . Pero existen ciertas áreas del ciclo agua-vapor donde parte de la masa de agua que circula, sufre un cambio de estado (es decir, coexisten la fase líquida y gaseosa a la vez). Dichas áreas son:

- Las últimas etapas de álabes de la turbina de vapor, del cuerpo de baja presión, donde el vapor es húmedo en funcionamiento normal.
- La propia caja del condensador, en su lado vapor, ya que recibe el vapor húmedo del escape de la turbina.
- El drenaje de los calentadores regenerativos tubulares, ya que al estrangularse el agua que se va a arrojar al siguiente calentador, sufre una vaporización parcial.

En las anteriores zonas, la parte gaseosa del fluido “se lleva consigo” buena parte del NH_3 y del O_2 que llevaba la masa de fluido originalmente (ya que el NH_3 y el O_2 son volátiles), por lo que al impactar la parte líquida del fluido sobre el acero al carbono, formará sobre este una capa de magnetita porosa, siendo conocido este daño como: corrosión acelerada por flujo en dos fases (Two Phase FAC).

La imagen 5 muestra un caso habitual del FAC en dos fases, en el interior de la torreta desgasificadora de un calentador de mezcla o desgasificador:



Imagen 5: Ejemplo de FAC en 2 fases, la magnetita (de color negro) se formó por el impacto de chorros de agua con bajo pH y baja concentración de O_2 . Dichos chorros de agua provienen de drenajes del ciclo agua-vapor, incluyendo los de un calentador tubular regenerativo de alta presión. Fuente: Cedido por una central termoeléctrica que utiliza el AVT(O).

Observar en la imagen 5, que las zonas cubiertas por magnetita (porosa) tienen algunas manchas naranjas. Estas manchas son hidróxidos de hierro formados por el contacto del metal del interior del desgasificador, con el aire húmedo de la atmósfera, tras abrir el desgasificador para su inspección. Es decir, estos hidróxidos no se han formado durante el funcionamiento normal, y además lo han hecho sobre la zona afectada por el FAC en 2 fases, que es la más debilitada. Este último fenómeno de corrosión puede prevenirse con una adecuada conservación en parada. Por otro lado, observar que buena parte del interior de la torreta desgasificadora, están cubiertas de hematita roja (protectora), ya que la central de vapor a la que pertenece este desgasificador, utiliza el AVT(O).

Para suavizar este fenómeno, se puede optar por aumentar el pH del ciclo (al existir más NH_3 , una mayor parte de este permanecerá en la fase líquida), y/o reforzar las zonas susceptibles del ciclo con aceros inmunes al FAC. Es decir, el FAC en 2 fases no depende estrictamente del tipo de tratamiento químico elegido (oxidante o reductor).

Los condensadores refrigerados por aire (aerocondensadores), con tubos de acero al carbono, sufren especialmente el FAC en 2 fases. Para los ciclos agua-vapor que los posean, es muy recomendable emplear un valor de pH elevado [8,21], de entre 9.6 – 10 (referido a 25°C).

EJEMPLOS DE CENTRALES DE VAPOR QUE UTILIZAN EL TRATAMIENTO OXIGENADO.

- Huaneng Haimen Unidad 2 * [22] (China) 1000 MW, Ultra-supercrítica
- Manjung Unidad 4 ** [23] (Malasia) 1000 MW, Ultra-supercrítica
- Rotterdam [24] (Países Bajos) 800 MW, Ultra-supercrítica

(*) Comenzó a operar con AVT(O), y tras la adopción del OT, el hierro disuelto en el agua a la entrada del economizador se redujo un 80%.

(**) Equipada en origen con inyección de NH_3 y O_2 .

Tras este segundo capítulo, seguramente el lector tenga inquietud por conocer los requisitos de pureza necesarios para los tratamientos oxidantes, pero antes de ello, se explicará con claridad las diferentes variables físico-químicas que hay controlar, y posteriormente se mostrarán los valores límite de ellas.

CAPÍTULO 3º. VARIABLES FÍSICO-QUÍMICAS PARA MONITORIZAR EN CONTÍNUO

ANTECEDENTES

Para asegurar que el fluido de trabajo del ciclo agua-vapor mantiene las características físico-químicas requeridas, las centrales de vapor disponen de una serie de picajes o puntos de muestreo en diversas partes del ciclo, con el fin de llevar continuamente muestras de agua a un conjunto de analizadores automáticos en línea. Estos analizadores monitorizan permanentemente las variables físico-químicas del ciclo agua-vapor, y envían sus lecturas a un sistema informático, lo que facilita el trabajo al personal de planta.

Las muestras de agua deben acondicionarse en cuanto a presión y temperatura se refiere, antes de entrar a los analizadores. Por ello se montan válvulas reductoras de presión y enfriadores de muestras.

El número y situación de los picajes, así como de las variables que deben monitorizarse en ellos, dependerá de las características de cada ciclo agua-vapor (metalurgia, tipo de caldera...), existiendo una serie de recomendaciones por parte de diversas organizaciones [2,25]. A continuación, se explicarán las variables más utilizadas en las centrales de vapor:

CONDUCTIVIDAD TOTAL O ESPECÍFICA (K_T)

Tiene en cuenta la aportación de todos los iones disueltos a la conductividad del agua. Por ello constituye una medida indirecta de todas las impurezas disueltas. Como el valor de la conductividad aumenta con la temperatura, es imprescindible mencionar sus valores respecto a una temperatura concreta. El más común en industria es 25°C, por lo que en adelante, todos los valores de conductividad que se mencionarán estarán referidos a ese valor *.

Teóricamente, el agua 100% pura tiene una $K_T = 0.055 \mu\text{S}/\text{cm}$ (la conductividad del agua es siempre mayor que cero por la propia reacción de autoionización). La planta de agua de aporte (PTAA) de una central de vapor es capaz de entregar agua desmineralizada con una $K_T = 0.058 \mu\text{S}/\text{cm}$.

Aunque la K_T es útil y sencilla de medir, por si misma no permite conocer o “aislar” los iones concretos responsables del valor de la conductividad. Además, el amoniaco u otras aminas que se inyectan en el ciclo agua-vapor para subir el pH, aumentan de forma extraordinaria el valor de la K_T (por la presencia del catión NH_4^+) ya que normalmente tiene unos valores en el ciclo agua-vapor de entre 6-14 $\mu\text{S}/\text{cm}$, es decir, más de cien veces la del agua desmineralizada recién salida de la PTAA. Esto significa que el amoniaco u otras aminas podrían enmascarar una posible contaminación del agua. Como contrapartida adicional, algunas impurezas, como las de sílice, tienen un bajo potencial de ionización (al tener enlaces covalentes), contribuyendo muy débilmente al valor de la K_T , siendo esta por tanto, ineficaz para su detección.

(*) Todos los analizadores de conductividad están provistos de sondas de compensación de temperatura, para asegurar que la lectura que muestran está referida a 25°C.

CONDUCTIVIDAD CATIONICA O ÁCIDA (K_C)

Para evitar parte de los inconvenientes de la K_T, la muestra de agua a analizar pasa previamente por un lecho de resinas catiónicas, cargado de protones H⁺ (véase ilustración 6):

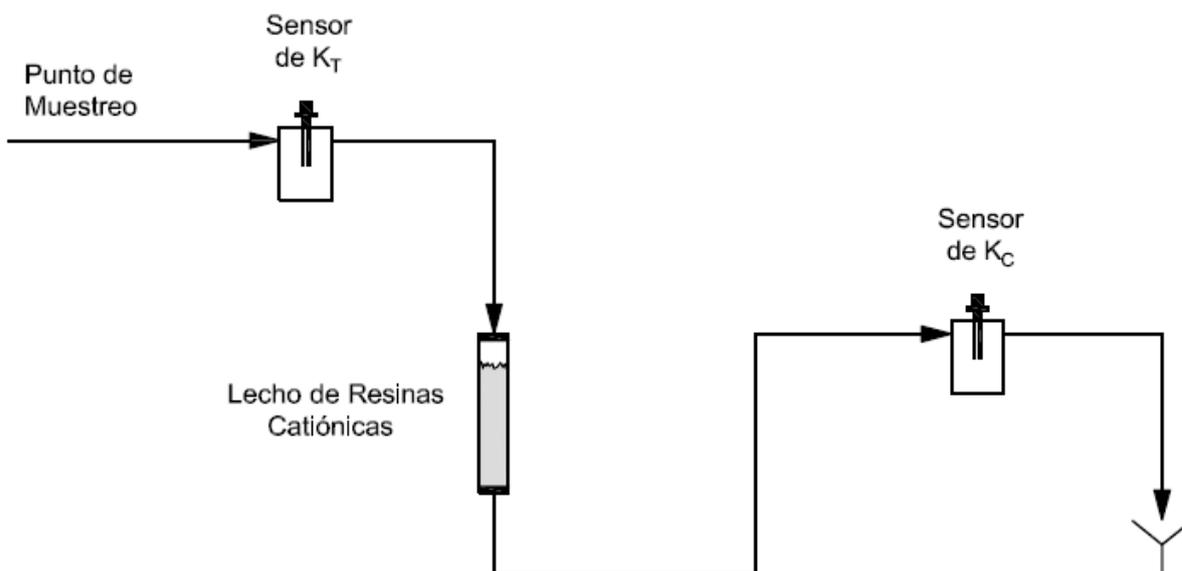


Ilustración 6: Esquema de un analizador de K_C. Fuente: Elaboración propia.

- Todos los cationes de la muestra (NH₄⁺, Na⁺,) son sustituidos por protones H⁺, los cuales se unirán a los aniones existentes en el agua (CO₃⁻², Cl⁻, SO₄⁻²...), acidificándola. Así se elimina la influencia del amoníaco u otras aminas que podrían enmascarar una posible contaminación.
- A efectos de análisis, se “amplifica” el efecto de los aniones CO₃⁻², Cl⁻ y SO₄⁻², ya que los correspondientes ácidos formados (H₂CO₃, HCl y H₂SO₄) contribuyen especialmente a aumentar el valor de la K_C.

El sensor de la K_C es del mismo tipo constructivo que los empleados para medir la K_T, y su medida también se muestra referida a 25°C.

A pesar de su utilidad, la K_C tiene también algunas limitaciones, entre ellas la de no ser capaz de detectar la presencia de NaOH, ya que el catión Na⁺ es atrapado por el lecho de resinas catiónicas (siendo el producto final agua).

CONDUCTIVIDAD CATIONICA O ÁCIDA DESGASADA (K_D)

La muestra de agua a analizar es calentada después de pasar por el lecho de resinas catiónicas. Así se elimina el CO_2 , que contribuye a aumentar el valor de la K_C . Esto resulta interesante por dos motivos, el primero es que comparando la K_C con la K_D podemos estimar el CO_2 disuelto en el agua. El segundo motivo es que los aniones Cl^- y SO_4^{2-} son muy dañinos para el ciclo agua-vapor (al reaccionar estos en presencia de oxígeno) [2], por lo que es útil cuantificar indirectamente su presencia, ya que estos dos últimos aniones contribuyen especialmente a aumentar el valor de la K_D . Además, el CO_2 tiene un impacto menos negativo en la química del ciclo agua-vapor que los aniones Cl^- y SO_4^{2-} , limitándose a reducir el pH.

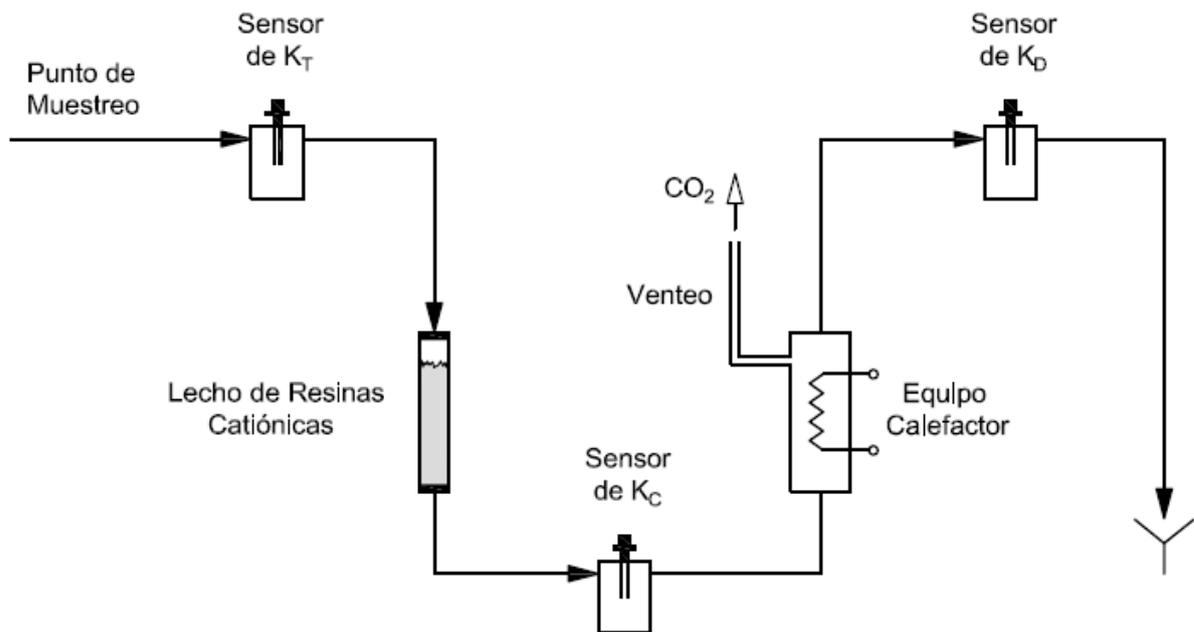


Ilustración 7: Esquema de un analizador de K_D . Fuente: Elaboración propia.

Una vez más, el sensor de la K_D es del mismo tipo constructivo que los empleados para medir la K_T y la K_C , y su medida también se muestra referida a 25°C .

Existen analizadores de conductividad que integran de forma compacta los tres tipos de conductividad, con una disposición similar a la mostrada en la ilustración 7 *

(*) Véase por ejemplo, el analizador AMI Deltacon de Swan [26].

pH

El término “pH” proviene del latín “Pondus Hydrogenii” (Potencial del Hidrógeno), y muestra el carácter ácido o básico de una disolución acuosa:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$$

Es una variable fundamental para el ciclo agua-vapor, y no sólo con el fin de neutralizar los posibles contaminantes ácidos que entran en el ciclo, sino también para estabilizar la capa protectora sobre el acero al carbono. Su medición puede hacerse con analizadores que miden el potencial establecido entre un electrodo con membrana de vidrio permeable a los protones H^+ y un electrodo de referencia, traduciendo el analizador el voltaje medido en un valor de la escala adimensional de pH. Dado que el pH disminuye al aumentar la temperatura, los analizadores de pH llevan sondas de compensación de temperatura, para asegurar que la lectura que muestran está referida a 25°C (todos los valores de pH que se mencionan en este proyecto están referidos a esa temperatura).

Pero la experiencia muestra que los sensores de pH son costosos de mantener y calibrar cuando miden habitualmente en agua con muy baja conductividad, por lo que se han desarrollado modelos matemáticos que permiten (bajo ciertas condiciones) calcular el pH con gran precisión, utilizando únicamente la medición de la K_T y la K_c . Dichos modelos matemáticos se abordarán con mayor profundidad en la segunda parte de este proyecto, donde se mostrará su aplicación en una central térmica real.

OXÍGENO (O₂)

Juega un papel clave en todos los tratamientos del agua. Para los tratamientos oxidantes es un arma de doble filo, ya que en concentraciones relativamente pequeñas es capaz de proteger el acero al carbono, pero en concentraciones grandes es capaz de generar óxidos no protectores, o de provocar daños en combinación con cloruros y sulfatos. Por ello, para un ciclo de vapor que emplee el AVT(O) o el OT, es imprescindible monitorizar el oxígeno, en los dos siguientes puntos:

- En la descarga de las bombas de extracción de condensado (agua de condensado), antes de la inyección química. Así se controla las entradas de aire en el ciclo agua-vapor.
- En la entrada del economizador o en la salida de los calentadores regenerativos de alta presión (agua de alimentación). Así se asegura la pasivación del acero al carbono.

Además, las calderas con calderín que utilicen el OT, deben monitorizar el oxígeno en los tubos de caída (downcomers). Ello es debido a que el efecto concentrador de las calderas con calderín aumenta el riesgo de que el oxígeno actúe sinérgicamente con los cloruros y sulfatos.

Puede optarse por dos tipos diferentes de analizadores para la medición del oxígeno: los que equipan sensores tipo Clark (potenciométricos), y los luminiscentes.

POTENCIAL DE OXIDACIÓN/REDUCCIÓN (ORP)

Más conocido por sus siglas en inglés (ORP: Oxidation/Reduction Potential), muestra de forma indirecta la presencia de especies químicas oxidantes o reductoras en el agua. Ello se logra con un sensor de construcción parecida al de pH, pero el electrodo con membrana de vidrio es sustituido por uno de platino, siendo la salida final del analizador de ORP en milivoltios. A diferencia del sensor de pH, el de ORP no suele necesitar compensación por temperatura.

Si el ORP aumenta de valor: mayor es la presencia de agentes oxidantes (captadores de electrones). El ORP aumenta fundamentalmente por la presencia de oxígeno.

Si el ORP disminuye de valor: mayor es la presencia de agentes reductores (emisores de electrones). El ORP disminuye fundamentalmente (incluso puede tomar valores negativos) por la presencia de aminas reductoras (hidracina o carbohidracida), o hidrógeno [27].

El ORP es una variable fundamental en aquellos ciclos de vapor que posean una metalurgia mixta a una $T > 100^{\circ}\text{C}$, ya que es la forma más segura de comprobar de que se ha contrarrestado la presencia de oxígeno residual, y de que podrá estabilizarse el Cu_2O .

Sin embargo, el ORP no es una variable imprescindible de monitorizar en los ciclos de vapor que empleen el AVT(O) o el OT, ya que basta conocer el pH y la concentración de oxígeno para asegurar la correcta pasivación del acero al carbono. A pesar de ello, algunas centrales que han efectuado el cambio del AVT(R) al AVT(O) o al OT, conservan la medida del ORP, y no es extraño encontrar al ORP mencionado en publicaciones técnicas sobre los tratamientos oxidantes [13,28,29].

SODIO (Na^+)

La medida del catión Na^+ es especialmente necesaria para:

- Detectar pinchazos en los condensadores refrigerados por agua, los cuales están instalados en muchos ciclos de vapor. Esto es posible con un analizador de sodio que mide a la descarga de las bombas de extracción de condensado, siendo mucho más sensible que la conductividad a la hora de detectar pinchazos pequeños (el volumen de la fuga puede ser muy reducido comparado con el flujo total que descargan las bombas de extracción de condensado).
- Evitar que el vapor saliente de la caldera arrastre sales de sodio y NaOH, capaces de dañar la turbina. Esto es posible instalando un analizador de sodio que mida en el vapor.

También es interesante para alertar del agotamiento de la parte catiónica de los lechos de resinas, tanto de los de la PTAA, como de los del Pulido de Condensado (en el caso de que la central disponga de él). Esto es debido a que cuando se agota (o se satura) un lecho catiónico, empieza a arrojar sodio.

Los analizadores de sodio son de construcción parecida a los de pH, si bien, el electrodo con membrana de vidrio es especialmente sensible a los cationes Na^+ . Como los protones H^+ también serían captados por la membrana de vidrio, aumentarían de forma errónea la medida, por lo que deben ser neutralizados. Ello lo efectúan los propios analizadores, inyectando una base fuerte, tales como la Diisopropilamina (DIPA) o la Dietilamina.

Y al ser la concentración del catión Na^+ dependiente de la temperatura, los analizadores de sodio cuentan con sondas de compensación de temperatura, para ofrecer la salida final referida a 25°C .

SÍLICE (SiO₂)

La medida de la sílice (referida al SiO₂) es esencial por dos motivos:

- Para impedir graves incrustaciones de silicatos en la turbina, especialmente en el cuerpo de baja presión. Hay que tener en cuenta que la sílice vaporiza parcialmente en la caldera a presiones iguales o superiores a 40 bares, y es llevada por el vapor, sin necesidad de que este arrastre gotas de agua. Las incrustaciones de silicatos en la turbina reducen la sección de paso entre sus álabes, y distorsionan su forma, mermando así su eficiencia. Además, dichas incrustaciones sólo se pueden eliminar desmontando la turbina, para chorrear los álabes con arena a presión.
- Para alertar del agotamiento de la parte aniónica de los lechos de resinas, tanto de los de la PTAA, como de los del Pulido de Condensado (en el caso de que la central disponga de él). Esto es debido a que cuando se agota (o se satura) un lecho aniónico, empieza a arrojar sílice. No se debe olvidar que la sílice no puede ser detectada eficazmente con la medición de la conductividad.

Los analizadores de sílice son espectrofotómetros, es decir, revelan la presencia de una sustancia disuelta en el agua al inyectar sustancias químicas que reaccionan con determinadas impurezas del agua, tiñéndose esta con mayor o menor intensidad, según la concentración de la impureza. La concentración es determinada midiendo el grado de absorción de un haz de luz ultravioleta proyectado sobre la muestra de agua teñida.

CARBONO ORGÁNICO TOTAL (TOC)

Más conocido por sus siglas en inglés (TOC: Total Organic Carbon), representa todos los compuestos que contienen átomos de carbono, con la excepción del CO₂ disuelto y de los iones CO₃²⁻ y HCO₃⁻. Los compuestos orgánicos se rompen dentro del ciclo agua-vapor, liberando CO₂, ácidos orgánicos e incluso cloruros y sulfatos, aumentando así los valores de la K_C y la K_D. También ensucian y dañan los lechos resinas de la PTAA, y los del Pulido de Condensado.

La mayor fuente de materia orgánica es el agua de entrada a la PTAA, ya que puede arrastrar materia vegetal o animal, microorganismos, pesticidas, aceites..... Y dado que los compuestos orgánicos tienen un bajo potencial de ionización, los lechos de resinas tienen dificultades para atraparlos *.

Por lo anterior, los analizadores de TOC no pueden usar la medición directa de la conductividad, pero sí la conductividad diferencial entre la muestra de agua en origen, y la de la muestra tras ser oxidada por un haz de luz ultravioleta. Los compuestos orgánicos se rompen bajo la acción de la luz ultravioleta, liberando CO₂, aumentando así el valor de la conductividad. Un detalle importante es que si el analizador de TOC se instala para medir en el ciclo agua-vapor, se debe hacer pasar la muestra de agua previamente, por un lecho de resinas catiónicas. El motivo es eliminar la influencia del amoníaco u otras aminas, ya que los cationes NH₄⁺ neutralizarían el CO₂ formado tras la oxidación de la materia orgánica en el analizador, impidiendo que aumentase el valor de la conductividad.

(*) Si la entrada de materia orgánica a la PTAA es severa y crónica, es necesario dotarla de algún sistema para eliminarla (por ejemplo, mediante inyección de O₃).

Para finalizar este capítulo, indicar también que los analizadores automáticos en línea pueden ser complementados con la realización de análisis manuales, a partir de muestras de agua tomadas de los picajes del ciclo agua-vapor. Muchas centrales de vapor cuentan con analizadores de sobremesa de conductividad y pH, y hasta con pequeños espectrofotómetros.

Existen también cromatógrafos iónicos para determinar con gran precisión los iones disueltos en el agua, pero la concentración del Fe y Cu sólo puede obtenerse con un equipo de ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry). Estos dos últimos equipos tienen un precio muy elevado, por lo que no hay muchas centrales y/o laboratorios que dispongan de ellos.

CAPÍTULO 4º. VALORES LÍMITE DE REFERENCIA PARA LOS TRATAMIENTOS OXIDANTES

Los siguientes límites son una combinación tanto de los valores establecidos por la IAPWS [8] y el EPRI [2], como de la propia experiencia del autor. Los límites indicados son para ciclos agua-vapor que emplean únicamente NH₃ como agente neutralizante. Y para facilitar su comprensión, se han dividido en dos bloques:

- El primero expone los límites del AVT(O), aplicables a centrales térmicas convencionales, tanto con calderas con calderín como de paso único, con presiones ≈ 180 bares. La metalurgia del ciclo agua-vapor debe ser homogénea, al menos en las zonas con una T > 100°C.
- El segundo expone los límites del OT, aplicables a centrales térmicas convencionales, tanto con calderas con calderín como de paso único, con presiones ≈ 180 bares. La metalurgia debe ser homogénea en todo el ciclo agua-vapor, a excepción del condensador, que puede tener tubos de cobre *.

Como algunos ciclos de vapor poseen Pulido de Condensado, se han adjuntado los valores límite de salida de ese equipo, tanto para el AVT(O) como para el OT. El Pulido de Condensado es obligatorio para las calderas de paso único, sea cual sea el tipo de tratamiento químico utilizado en el ciclo agua-vapor.

Nota: Aunque lo ideal es mantener el valor del pH igual en todo el ciclo agua-vapor, al utilizar exclusivamente NH₃ como agente neutralizante, el pH del agua de una caldera con calderín, será ligeramente inferior resto del ciclo agua-vapor, debido a la volatilidad del propio NH₃, que le hará “fugarse” con el vapor.

(*) Bajo condiciones especiales, es posible aplicar el OT en algunos ciclos agua-vapor que posean metalurgia mixta a una T > 100 °C (véase capítulo 5).

VALORES LÍMITE DE REFERENCIA PARA EL AVT(O)

AGUA SALIDA PTAA

$K_T < 0.1 \text{ } \mu\text{S/cm}$ (recomendable = 0.058 $\mu\text{S/cm}$)

$\text{SiO}_2 < 10 \text{ } \mu\text{g/kg}$

DESCARGA BOMBAS DE EXTRACCIÓN DE CONDENSADO (ANTES DE LA INYECCIÓN QUÍMICA)

$K_C < 0.3 \text{ } \mu\text{S/cm}$

$K_D < 0.2 \text{ } \mu\text{S/cm}$ (recomendable < 0.1 $\mu\text{S/cm}$)

$\text{pH} = 9.4 - 10$ (seleccionar el valor concreto de pH según lo expuesto en el capítulo 1)

$\text{O}_2 < 20 \text{ } \mu\text{g/kg}$

$\text{Na}^+ < 3 \text{ } \mu\text{g/kg}$

AGUA SALIDA PULIDO DE CONDENSADO (OBLIGATORIO EN CALDERAS DE PASO ÚNICO)

$K_D < 0.2 \text{ } \mu\text{S/cm}$ (recomendable < 0.1 $\mu\text{S/cm}$)

$\text{Na}^+ < 2 \text{ } \mu\text{g/kg}$

$\text{SiO}_2 < 10 \text{ } \mu\text{g/kg}$

AGUA DE ALIMENTACIÓN/ENTRADA ECONOMIZADOR

$K_C < 0.2 \text{ } \mu\text{S/cm}$

$\text{pH} = 9.4 - 10$ (seleccionar el valor concreto de pH según lo expuesto en el capítulo 1)

$\text{O}_2 < 20 \text{ } \mu\text{g/kg}$

AGUA DEL CALDERÍN/PURGA CONTINUA (SÓLO CALDERAS CON CALDERÍN)

$K_C < 0.5 \text{ } \mu\text{S/cm}$

$\text{pH} = 9.4 - 10$ (seleccionar el valor concreto de pH según lo expuesto en el capítulo 1)

$\text{SiO}_2 < 100 \text{ } \mu\text{g/kg}$

VAPOR SATURADO, SOBRECALENTADO Y RECALENTADO

$K_C < 0.3 \text{ } \mu\text{S/cm}$

$K_D < 0.15 \text{ } \mu\text{S/cm}$ (recomendable $< 0.1 \text{ } \mu\text{S/cm}$)

$\text{pH} = 9.4 - 10$ (seleccionar el valor concreto de pH según lo expuesto en el capítulo 1)

$\text{Na}^+ < 2 \text{ } \mu\text{g/kg}$

$\text{SiO}_2 < 10 \text{ } \mu\text{g/kg}$

$\text{TOC} < 20 \text{ } \mu\text{g C/kg}$ (recomendable $< 10 \text{ } \mu\text{g C/kg}$)

Notas para los límites del AVT(O):

La guía de la IAPWS [8], establece para el AVT(O) un límite del O_2 en la descarga de las bombas de extracción de condensado $< 10 \text{ } \mu\text{g/kg}$, el mismo que para el AVT(R). Sin embargo, la guía del EPRI [2], admite un valor $< 20 \text{ } \mu\text{g/kg}$. En agua de alimentación tanto la IAPWS [8] como el EPRI [2] establecen un valor del O_2 de entre 5-10 $\mu\text{g/kg}$. La experiencia del autor indica que un valor $< 20 \text{ } \mu\text{g/kg}$, en las dos anteriores zonas, no causa ningún problema.

Para el AVT(O), lo más importante es monitorizar indirectamente la presencia de cloruros y sulfatos. Un ciclo agua-vapor puede prescindir de la K_D , y monitorizar sólo la K_C , si posee un Pulido de Condensado, ya que captura el CO_2 . Para este caso, el valor límite de la K_C es el mismo que para la K_D .

La guía de la IAPWS [8] y la del EPRI [2] no mencionan valores límite para la K_D en sus tablas, porque dan por sentado que el ciclo agua-vapor posee un Pulido de Condensado. De hecho, el EPRI [2] matiza que lo realmente importante es el valor de la K_D .

La guía de la IAPWS [8] y la del EPRI [2] establecen un valor máximo de la K_C para el agua del calderín $< 1.5 \text{ } \mu\text{S/cm}$ (incluso para el OT). La experiencia del autor indica que empleando el AVT(O) sólo con NH_3 , es posible mantener la $K_C < 0,5 \text{ } \mu\text{S/cm}$ en el calderín, en operación normal. Todo ello sin necesidad de utilizar la purga continua, y sin contar con un Pulido de Condensado. Ya que cuando la $K_C \geq 0.5 \text{ } \mu\text{S/cm}$, es debido a una anomalía (por ejemplo, un pinchazo en el condensador).

Se admite un valor de la K_C más elevado en el agua del calderín que en otros puntos del ciclo agua-vapor, debido al efecto concentrador del calderín (acumulación continua de impurezas debido a la entrada simultánea de agua con un cierto nivel de impurezas, y la salida de vapor con un menor nivel de impurezas). Ha de tenerse en cuenta que el oxígeno que llegará al calderín es muy reducido, ya que gran parte se habrá consumido en la formación de Fe_2O_3 en la zona de agua de alimentación.

La guía de la IAPWS [8] no indica ningún valor máximo del TOC, y el indicado por el EPRI para el vapor ($< 100 \text{ } \mu\text{g C/kg}$) [2] es desaconsejable. La experiencia del autor es que a partir de $20 \text{ } \mu\text{g C/kg}$ en el vapor, empiezan a aumentar los valores de la K_C y de la K_D .

VALORES LÍMITE DE REFERENCIA PARA EL OT

AGUA SALIDA PTAA

$K_T < 0.1 \text{ } \mu\text{S/cm}$ (recomendable = $0.058 \text{ } \mu\text{S/cm}$)

$\text{SiO}_2 < 10 \text{ } \mu\text{g/kg}$

DESCARGA BOMBAS DE EXTRACCIÓN DE CONDENSADO (ANTES DE LA INYECCIÓN QUÍMICA)

$K_D < 0.15 \text{ } \mu\text{S/cm}$ (recomendable $< 0.1 \text{ } \mu\text{S/cm}$)

$\text{pH} = 7 - 10$ (seleccionar el valor concreto de pH según la tabla 1)

$\text{O}_2 < 20 \text{ } \mu\text{g/kg}$

$\text{Na}^+ < 3 \text{ } \mu\text{g/kg}$

AGUA SALIDA PULIDO DE CONDENSADO (OBLIGATORIO EN CALDERAS DE PASO ÚNICO)

$K_D < 0.15 \text{ } \mu\text{S/cm}$ (recomendable $< 0.1 \text{ } \mu\text{S/cm}$)

$\text{Na}^+ < 2 \text{ } \mu\text{g/kg}$

$\text{SiO}_2 < 10 \text{ } \mu\text{g/kg}$

AGUA DE ALIMENTACIÓN/ENTRADA ECONOMIZADOR

$K_D < 0.15 \text{ } \mu\text{S/cm}$ (recomendable $< 0.1 \text{ } \mu\text{S/cm}$)

$\text{pH} = 7 - 10$ (seleccionar el valor concreto de pH según la tabla 1)

$\text{O}_2 = 30 - 200 \text{ } \mu\text{g/kg}$ (seleccionar el valor concreto de O_2 según la tabla 1)

AGUA DEL CALDERÍN/PURGA CONTINUA (SÓLO CALDERAS CON CALDERÍN)

$K_C < 0.5 \text{ } \mu\text{S/cm}$

$\text{pH} = 7 - 10$ (seleccionar el valor concreto de pH según la tabla 1)

$\text{O}_2 < 10 \text{ } \mu\text{g/kg}$ (debe ser medido en los tubos de caída o downcomers)

$\text{SiO}_2 < 100 \text{ } \mu\text{g/kg}$

VAPOR SATURADO, SOBRECALENTADO Y RECALENTADO

$K_D < 0.15 \mu\text{S/cm}$ (recomendable $< 0.1 \mu\text{S/cm}$)

$\text{pH} = 7 - 10$ (seleccionar el valor concreto de pH según la tabla 1)

$\text{Na}^+ < 2 \mu\text{g/kg}$

$\text{SiO}_2 < 10 \mu\text{g/kg}$

TOC $< 20 \mu\text{g C/kg}$ (recomendable $< 10 \mu\text{g C/kg}$)

Para el OT, es admisible reducir el pH a condición de aumentar la concentración de oxígeno. La siguiente tabla relaciona el pH mínimo tolerable, con la concentración de oxígeno necesaria:

pH (25°C)	O ₂ (μg/kg)
7.0	= 200
8.0	≥ 150
8.5	≥ 100
9.0	≥ 50
9.5	≥ 30

Tabla 1: Relación pH – O₂ en el agua de condensado (tras la inyección química) y en el agua de alimentación/ entrada economizador, al utilizar el OT. Fuente: adaptado de [2].

No obstante, la concentración de oxígeno puede aumentarse sin ser obligatorio reducir el pH.

Notas para los límites del OT:

La guía de la IAPWS [8], establece para el OT un límite del O₂ en la descarga de las bombas de extracción de condensado $< 10 \mu\text{g/kg}$, el mismo que para el AVT(R). Sin embargo, la guía del EPRI [2], admite un valor $< 20 \mu\text{g/kg}$. La experiencia del autor indica que un valor $< 20 \mu\text{g/kg}$ no causa ningún problema.

En el agua de alimentación, la guía del EPRI [2] admite incluso una concentración de O₂ $> 200 \mu\text{g/kg}$, pero a juicio del autor, es arriesgado. Por ello, en la tabla 1 se ha indicado una concentración máxima admisible para el OT de $200 \mu\text{g/kg}$.

Para el OT, lo más importante es monitorizar indirectamente la presencia de cloruros y sulfatos. Un ciclo agua-vapor puede prescindir de la K_D, y monitorizar sólo la K_C, si posee un Pulido de Condensado, ya que captura el CO₂. Para este caso, el valor límite de la K_C es el mismo que para la K_D.

La guía de la IAPWS [8] y la del EPRI [2] no mencionan valores límite para la K_D en sus tablas, porque dan por sentado que el ciclo agua-vapor posee un Pulido de Condensado. De hecho, el EPRI [cita] matiza que lo realmente importante es el valor de la K_D.

La guía de la IAPWS [8] y la del EPRI [2] establecen un valor máximo de la K_C para el agua del calderín $< 1.5 \mu\text{S/cm}$, para el OT. La experiencia del autor indica que empleando el OT sólo con NH₃, es posible mantener la K_C $< 0,5 \mu\text{S/cm}$ en el calderín, en operación normal. Todo ello sin necesidad de utilizar la purga continua, y sin contar con un Pulido de Condensado.

Ya que cuando la K_C $\geq 0.5 \mu\text{S/cm}$, es debido a una anomalía (por ejemplo, un pinchazo en el condensador).

Se admite un valor de la K_C más elevado en el agua del calderín que en otros puntos del ciclo agua-vapor, debido al efecto concentrador del calderín (acumulación continua de impurezas debido a la entrada simultánea de agua con un cierto nivel de impurezas, y la salida de vapor con un menor nivel de impurezas). Ha de tenerse en cuenta que el oxígeno que llegará al calderín es más reducido, ya que gran parte se habrá consumido en la formación de Fe_2O_3 en la zona de agua de alimentación.

La guía de la IAPWS [8] no indica ningún valor máximo del TOC, y el indicado por el EPRI para el vapor ($<100 \mu\text{g C/kg}$) [2] es desaconsejable. La experiencia del autor es que a partir de $20 \mu\text{g C/kg}$ en el vapor, empiezan a aumentar los valores de la K_C y de la K_D .

CAPÍTULO 5°. PREGUNTAS FRECUENTES SOBRE EL TRATAMIENTO OXIGENADO

1- En un ciclo de vapor cuya metalurgia es homogénea, salvo los tubos del condensador, realizados en cobre ¿dónde se podría efectuar la inyección de oxígeno?

Como normal general, tras las bombas de extracción de condensado, o tras el Pulido de Condensado (en caso de que el ciclo disponga de él). Así se puede pasivar todo el tren de condensado y agua de alimentación. No obstante, si anteriormente el ciclo agua-vapor no ha utilizado el Tratamiento Oxigenado, puede efectuarse adicionalmente una segunda inyección de oxígeno, en el tanque de almacenamiento del desgasificador, para agudizar la formación de hematita, de forma inicial. Pasado un tiempo, cuando el ciclo ya esté pasivado, este segundo punto de inyección no es necesario [2,11].

2- ¿Para aplicar el OT es imprescindible que el ciclo agua-vapor disponga de un equipo de Pulido de Condensado?

Aunque el EPRI y la IAPWS recomiendan encarecidamente su empleo, lo cierto es que lo realmente imprescindible es mantener la $K_D < 0.15 \mu\text{S}/\text{cm}$ (mejor $< 0.1 \mu\text{S}/\text{cm}$) en el ciclo agua-vapor. Y la experiencia del autor indica que para lograrlo no siempre es necesario un Pulido de Condensado (véase capítulo sexto). La excepción son las calderas de paso único (once-through boilers), en las cuales es prácticamente imprescindible su uso, con independencia de que se utilice el AVT(R), el AVT(O) o el OT.

3- ¿Se podría inyectar H_2O_2 , O_3 o aire de instrumentación para efectuar el OT, en vez de oxígeno puro?

El agua oxigenada y el ozono se descomponen térmicamente por encima de 100°C , y requieren un mayor control de la inyección química, además de presentar mayores riesgos en su manipulación, por lo que no son recomendables [2].

El uso de aire de instrumentación es altamente desaconsejable, ya que el aire contiene no sólo oxígeno, sino también nitrógeno, dióxido de carbono e incluso otras impurezas, tales como productos de combustión (NO_x , SO_x) que podrían impedir mantener la pureza necesaria del agua [2,11].

4- En un ciclo de vapor con metalurgia mixta a $T > 100^\circ\text{C}$, ¿hay alguna posibilidad de inyectar oxígeno?

Podría inyectarse oxígeno en un ciclo agua-vapor con cobre a $T > 100^\circ\text{C}$, a condición que tras la inyección de oxígeno no hubiera ningún componente de cobre. Es decir, sería posible que un ciclo agua-vapor tuviera una parte operando con AVT(R) y otra con OT. Por supuesto, entre otros requisitos, debe mantenerse el oxígeno $< 10 \mu\text{g}/\text{kg}$ antes de la inyección de oxígeno (para proteger al cobre). Y la pureza del agua debe cumplir los límites establecidos para el AVT(R) y el OT, en la zona del ciclo correspondiente.

5- ¿Qué le ocurre al acero T24 con el oxígeno disuelto en el agua? ¿puede aplicarse el OT en una caldera que tenga partes realizadas en acero T24?

El acero ferrítico 7CrMoVTiB10-10, más conocido como T24, es un material desarrollado en Europa para construir principalmente tubos vaporizadores (paredes de agua) de calderas ultra-supercríticas. El T24 deriva de la modificación del acero 10CrMo9-10 (T22). Estas modificaciones dotan al T24 de una mayor resistencia al "creep", y teóricamente, de una mejor soldabilidad debido a su menor contenido en carbono, así como un menor incremento de la dureza en la zona soldada y en la Zona Afectada Térmicamente (ZAT). Dado lo anterior, parecía innecesario someter al T24 a tratamientos térmicos después de ser soldado.

Pero a partir del 2010, se reportaron casos de numerosas roturas en las zonas soldadas de tubos vaporizadores realizados con T24, en calderas ultra-supercríticas. El mecanismo causante de tales roturas es el "SCC" (Stress Corrosion Cracking), atribuyéndose a las elevadas concentraciones de oxígeno en el agua (entre otros factores) un papel notable en las roturas de los tubos [30].

No obstante, la literatura técnica indica también lo siguiente:

-Las técnicas incorrectas de soldadura generan un alto porcentaje de martensita (dura y frágil) en las zonas soldadas y en la zona ZAT del T24. [31]. Más explícitamente: las técnicas de soldaduras correctas eliminan el SCC del T24 [30] [31] [32].

-Se ha llegado a calificar al T24 como "la ilusión de la soldabilidad" [33], en referencia a que su soldadura presenta dificultades, pese a haber sido concebido originalmente para lo contrario.

-Aparte de lo anterior, los tratamientos térmicos después de la soldadura también eliminan el SCC en el T24. El contenido en carbono del T24 es un factor crítico, ya que cuanto menor es este, menor es la posibilidad de que sufra SCC [32], y menor es la temperatura necesaria del tratamiento térmico capaz de eliminar el SCC. [34] Pag 1-6

Los ensayos de laboratorio muestran que para el T24 con un contenido en carbono del 0,06 % en peso es suficiente un tratamiento térmico a 500°C para permitirle soportar como mínimo 150 µg/kg de oxígeno (aparecen fracturas haciendo el ensayo con 500 µg/kg). [30].

Aunque es complejo aplicar un tratamiento térmico tras el montaje in-situ de una caldera, hay como mínimo una referencia de una central ultra-supercrítica que lo ha ejecutado expresamente para minimizar el riesgo de SCC en el T24 [24].

- Hay una recomendación de mantener el oxígeno disuelto en agua de alimentación por debajo de 10 µg/kg en las calderas que utilizan el acero T24, pero sólo para el arranque y la puesta en marcha. [24, 32,35]. Ya que el mayor riesgo de que se origine SCC en el T24, es dentro de un cierto rango de temperaturas (180-280°C), del que se está fuera en marcha normal. Hitachi Power Europe admite aplicar el Tratamiento Oxigenado con $O_2 < 70 \mu\text{g/kg}$ en el agua de alimentación, si la caldera está operando fuera del rango crítico de temperaturas [24], incluso, otras fuentes admiten hasta 80 µg/kg [35].

6- ¿Afecta el Tratamiento Oxigenado a la oxidación generada por el vapor con alta temperatura sobre la cara interna de los sobrecalentadores, recalentadores y tuberías de vapor?

Este fenómeno de oxidación (que no de corrosión, pues no hay humedad) no depende del tratamiento químico del ciclo agua-vapor [12], es decir, es independiente de que se utilice el AVT(R), el AVT(O) o el OT.

En funcionamiento normal, el vapor sobrecalentado/recalentado (carente de humedad) oxida al acero de los serpentines de la caldera y a las tuberías de transporte de vapor, formando sobre todo gruesas capas de magnetita (Fe_3O_4) y de espinela ($(Fe, Cr)_3O_4$). No obstante, a veces aparecen capas muy finas de hematita (Fe_2O_3), encima de los dos tipos de capas anteriores [36].

Es la propia molécula de agua en estado gaseoso la que ataca al acero, sin necesidad de que existan otros compuestos disueltos en el vapor. Las concentraciones admisibles de oxígeno disuelto en el agua y/o en el vapor tampoco tienen influencia significativa en este fenómeno [2], ni siquiera para las centrales de vapor ultra-supercríticas que inyectan oxígeno en el agua para pasivar el circuito de condensado y agua de alimentación [22]. Incluso, no existen evidencias de que el oxígeno del agua de atemperación del sobrecalentador y del recalentador pueda tener influencia alguna [2]. Por otra parte, cuanto mayor sea el contenido en cromo de la aleación, menos susceptible será de sufrir oxidación [36].

Lo que realmente agrava este fenómeno de oxidación, es operar las centrales de vapor de forma cíclica (régimen de arranques y paradas frecuentes). Ya que, durante los arranques y paradas se producen tensiones térmicas en el sobrecalentador, recalentador y en las tuberías de vapor (por los cambios de temperatura) que fracturan (o exfolian) las capas de óxidos formadas. Más concretamente, la causa de que las capas de óxidos se fracturen, está en el diferente coeficiente de dilatación térmica que tienen los óxidos y el metal base. Por ello, los óxidos fracturados son arrastrados por el vapor, dañando en la turbina las toberas fijas y los álabes móviles, siendo conocido este daño como "SPE" (Solid Particle Erosion).

CAPÍTULO 6°. EJEMPLO DE APLICACIÓN DEL AVT(O) EN UNA CENTRAL TÉRMICA CONVENCIONAL DE VAPOR

La central térmica que se va a mostrar, es un ejemplo exitoso de la aplicación del AVT(O). El autor de este proyecto realizó prácticas profesionales en dicha central, con el objetivo expreso de conocer mejor el AVT(O).

DESCRIPCIÓN GENERAL DE LA CENTRAL

Consta de 4 grupos termoeléctricos convencionales vapor- carbón, de 350 MW eléctricos brutos cada uno. Las características más importantes de esta central, a la hora de aplicar el tratamiento químico, son las siguientes:

- Los 4 ciclos de vapor son subcríticos, con sobrecalentamiento y recalentamiento.
- Los 4 ciclos tienen calderas con calderín.
- La metalurgia de cada uno de los 4 ciclos es "todo-ferrosa" a $T > 100^{\circ}\text{C}$, siendo mixta (cobre-acero) a $T < 100^{\circ}\text{C}$.
- Los 4 condensadores principales tienen tubos de cobre.
- La refrigeración principal de cada grupo se realiza por medio de su correspondiente Torre de Enfriamiento Evaporativa de Tiro Natural. Las pérdidas por evaporación y arrastres en las torres se compensan aportando agua de río.
- Ninguno de los 4 ciclos agua-vapor equipa un Pulido de Condensado.

A continuación, se comentará con más detalle los equipos de los que consta cada uno de los 4 grupos, los cuales son gemelos entre si:

CALDERA

- Acuotubular, subcrítica, dotada de calderín y de circulación natural.
- Sus tubos vaporizadores (o paredes de agua) son verticales, mientras que la mayor parte de los haces de tubos del sobrecalentador, recalentador y economizador son horizontales. Por la disposición horizontal de estos últimos, esta caldera se denomina de tipo “torre”.
- Presión del calderín a marcha normal: 180 kg/cm².
- Temperatura de salida del vapor sobrecalentado y recalentado: 540°C.
- Diseñada por Foster-Wheeler, y construida en colaboración con la desaparecida Maquinista Terrestre y Marítima de Barcelona.
- Optimizada en origen para quemar lignito local de alto contenido de humedad, como combustible principal. Fue modificada hace años para quemar sólo hulla subbituminosa importada, pudiendo opcionalmente mezclar esta última con hasta un 30% de hulla bituminosa importada.
- Posee 24 quemadores de carbón de tipo tangencial, repartidos entre 4 plantas, con 6 quemadores en cada una. Además, tiene otros 6 quemadores de fuel-oil/gasoil, tanto para el arranque, como para apoyar la combustión del carbón a bajas cargas del grupo.
- Dispone de 6 molinos pulverizadores de carbón, de eje horizontal (1 molino alimenta una columna de 4 quemadores). El secado del carbón se efectúa sangrando parte de los gases calientes que atraviesan el recalentador primario, mezclándose estos con el carbón antes de entrar a los molinos.
- El circuito aire-gases consta de 2 ventiladores de tiro forzado en paralelo, 2 precalentadores de aire rotativos Rothemuhle en paralelo, 1 precipitador electrostático (dividido en 2 secciones en paralelo), y 2 ventiladores de tiro inducido en paralelo. También dispone de 2 ventiladores de recirculación de gases, cuya única función es atemperar los molinos pulverizadores de carbón, si fuera necesario. Al secarse el carbón con gases sangrados (o resuccionados) de la propia caldera, no existe una corriente de aire primario como tal, ya que es sólo el propio gas sangrado el que transporta el polvo de carbón a los quemadores, iniciando también él la combustión (pues tiene algo de oxígeno).
- Consumo de carbón a plena carga: 173 T/h de hulla subbituminosa, con un Poder Calorífico Inferior de 4500 kcal/kg. La eficiencia energética en las anteriores condiciones, es del 92%, referida al Poder Calorífico Inferior.

TURBINA DE VAPOR

- Tipo: TC2F (Tandem Compound de 2 Flujos de Salida). Está dotada de una primera Etapa Curtis, siendo las siguientes de reacción. La turbina posee dos rotores acoplados: el primero con las etapas de alta presión, presión intermedia alta y presión intermedia baja, y un segundo rotor de baja presión, de doble flujo.
- Diseñada por Mitsubishi Heavy Industries, y construida bajo licencia por la Empresa Nacional Bazán (actual Navantia).
- Velocidad de giro: 3000 rpm.
- Número de extracciones de vapor: 6.
- Longitud efectiva de los álabes móviles de la última etapa de la turbina: 850,9 mm.

ALTERNADOR

- Trifásico, y con 350 MW de potencia eléctrica de salida.
- Velocidad de giro: 3000 rpm.
- Refrigerado internamente por hidrógeno, siendo este a su vez enfriado por unos refrigerantes tubulares, a través de los que circula agua del circuito de refrigeración.

CONDENSADOR PRINCIPAL

- Posee 4 cajas o conjuntos de tubos de agua. El agua de refrigeración entra primero por la parte inferior y atraviesa en paralelo dos cajas gemelas de tubos, ascendiendo después para atravesar en paralelo otras dos cajas gemelas de tubos. Realmente, el condensador tiene 2 partes simétricas, cada una formada por su conjunto inferior y superior de tubos de agua, pudiendo funcionar el grupo con sólo una de las partes (aunque limita la carga del grupo al 50%).
- Presión absoluta del lado vapor: 0,069 kg/cm².
- Número total de tubos: 23700.
- Longitud efectiva de cada tubo: 9330 mm.
- Diámetro exterior de los tubos: 25,4 mm.
- Espesor de los tubos: 1,245 mm.
- Sistema de extracción de aire: por eyectores.

TREN DE CONDENSADO Y AGUA DE ALIMENTACIÓN

- Dispone de 2 bombas de extracción de condensado, eléctricas y de eje vertical, del 100% de capacidad cada una.
- Posee 6 calentadores regenerativos del agua de alimentación: 3 calentadores tubulares de baja presión, 1 calentador de mezcla o desgasificador, y 2 calentadores tubulares de alta presión. Los 2 primeros calentadores tubulares de baja presión tienen tubos de cobre, saliendo del CBP2 el agua precalentada a 88,6°C. Todos los demás calentadores están dotados de tubos de acero inoxidable.
- El desgasificador es del tipo "Spray-Tray", con bandejas distribuidoras de agua, de acero inoxidable. A su vez, el desgasificador está compuesto de 2 partes: la torreta desgasificadora (parte superior), y el tanque de almacenamiento (parte inferior), siendo ambas horizontales.
- La caldera es alimentada por 1 turbobomba del 100% de capacidad, accionada por 1 turbina de vapor auxiliar. Además, se disponen de 2 bombas eléctricas del 30% de capacidad cada una, tanto para los arranques, como para respaldar la turbobomba. Las 3 bombas anteriores son de eje horizontal, y aspiran el agua del tanque de almacenamiento del desgasificador.

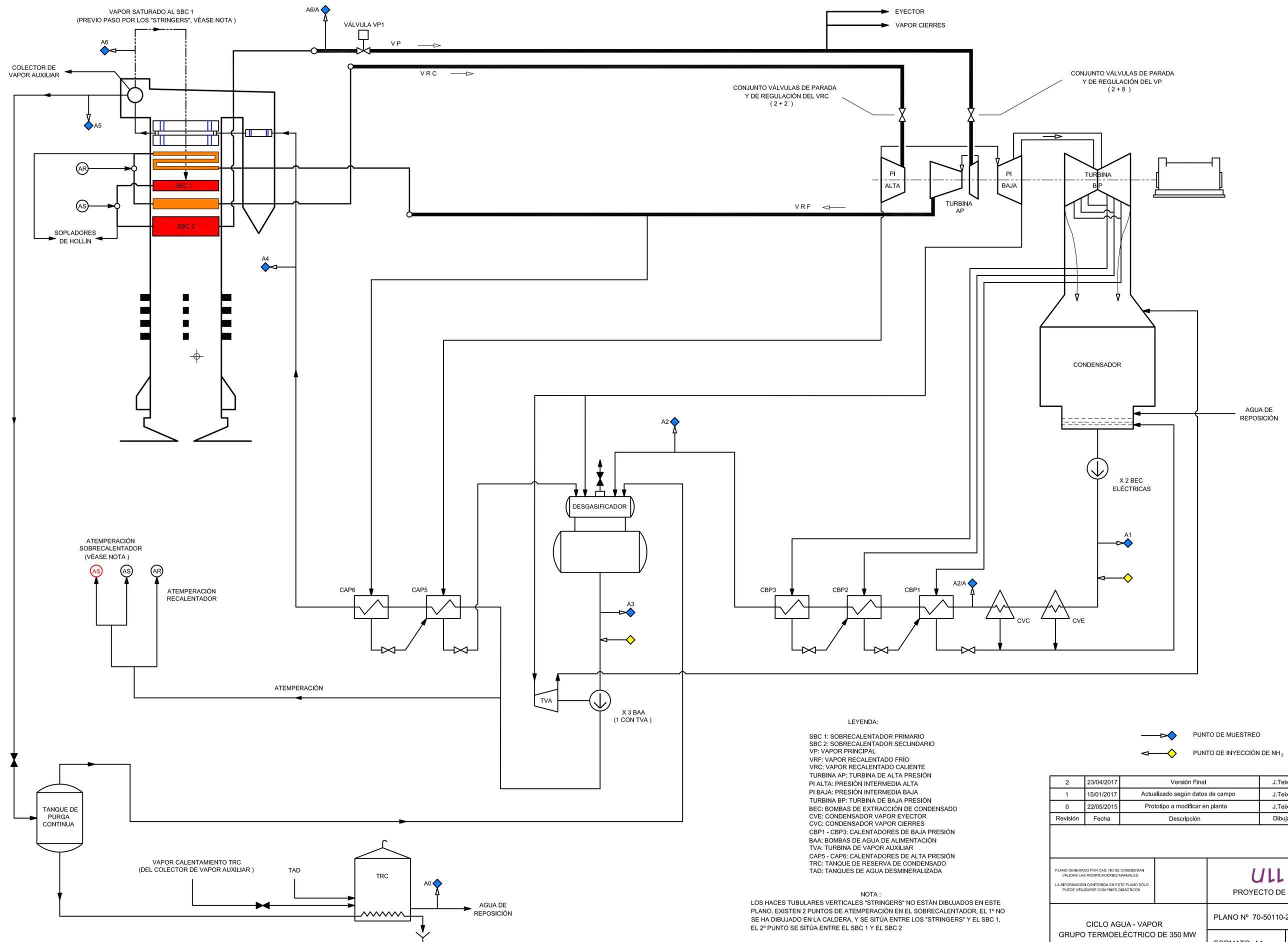
PLANTA DE TRATAMIENTO DE AGUA DE APOORTE (COMÚN A LOS 4 GRUPOS)

Suministra tanto agua desmineralizada, como agua potable a la central, y consta de las siguientes fases:

- Una primera fase que elimina los sólidos en suspensión, compuesta por un decantador o clarificador, y una planta de microfiltración, colocados en paralelo.
- Una segunda fase que elimina la materia orgánica inyectando agua oxigenada y ozono.
- Una tercera fase de filtración, mediante unos filtros de arena-antracita y otros de carbón activo. Tras esta tercera fase, se extrae una parte del agua para potabilizarla, inyectando hipoclorito sódico.
- Una cuarta fase para retirar los sólidos disueltos, mediante 4 cadenas de desmineralización, dispuestas en paralelo. Cada una de las 4 cadenas posee un lecho de resinas catiónicas, un lecho de resinas aniónicas, y un lecho mixto.

La PTAA dispone de analizadores de K_T , SiO_2 , Na^+ y TOC, para garantizar la calidad del agua desmineralizada.

Con el fin de aclarar todo lo expuesto en estas 3 últimas páginas, se adjunta en la página siguiente el plano esquemático N° 70-50110-25, que corresponde con uno de los 4 ciclos agua-vapor (los cuales son gemelos). Dicho plano fue dibujado mediante AutoCAD, por el autor de este proyecto, realizando una primera versión del mismo antes de estudiar la central in-situ, gracias al material contenido en un trabajo universitario realizado por un alumno de otra universidad, sobre una central térmica parecida [37].



LEYENDA:

SBC 1: SOBRECALENTADOR PRIMARIO
 SBC 2: SOBRECALENTADOR SECUNDARIO
 VP: VAPOR PRINCIPAL
 VRF: VAPOR RECALENTADO FRÍO
 VRC: VAPOR RECALENTADO CALIENTE
 TURBINA AP: TURBINA DE ALTA PRESIÓN
 PI ALTA: PRESIÓN INTERMEDIA ALTA
 PI BAJA: PRESIÓN INTERMEDIA BAJA
 TURBINA BP: TURBINA DE BAJA PRESIÓN
 BEC: BOMBAS DE EXTRACCIÓN DE CONDENSADO
 CVC: CONDENSADOR VAPOR CIERRES
 CBP1 - CBP3: CALENTADORES DE BAJA PRESIÓN
 BAA: BOMBAS DE AGUA DE ALIMENTACIÓN
 TVA: TURBINA DE VAPOR AUXILIAR
 CAP5 - CAP6: CALENTADORES DE ALTA PRESIÓN
 TRC: TANQUE DE RESERVA DE CONDENSADO
 TAD: TANQUES DE AGUA DESMINERALIZADA

NOTA:
 LOS HACES TUBULARES VERTICALES "STRINGERS" NO ESTÁN DIBUJADOS EN ESTE PLANO. EXISTEN 2 PUNTOS DE ATEMPERACIÓN EN EL SOBRECALENTADOR. EL 1º NO SE HA DIBUJADO EN LA CALDERA, Y SE SITUA ENTRE LOS "STRINGERS" Y EL SBC 1. EL 2º PUNTO SE SITUA ENTRE EL SBC 1 Y EL SBC 2

◆ PUNTO DE MUESTREO
 ◆ PUNTO DE INYECCIÓN DE NH₃

2	23/04/2017	Versión Final	J.Teixidor	B. Añorbe
1	15/01/2017	Actualizado según datos de campo	J.Teixidor	B. Añorbe
0	22/05/2015	Prototipo a modificar en planta	J.Teixidor	B. Añorbe
Revisión	Fecha	Descripción	Dibujado	Comprobado

PLANO GENERADO POR CAD. NO SE CONSIDERAN
 VALIDAS LAS MODIFICACIONES MANUALES
 LA INFORMACIÓN CONTENIDA EN ESTE PLANO SÓLO
 PUEDE UTILIZARSE CON FINES DIAGNÓSTICOS

ULL | Universidad de La Laguna
PROYECTO DE FIN DE GRADO

CICLO AGUA - VAPOR
 GRUPO TERMOELÉCTRICO DE 350 MW

PLANO Nº 70-50110-25
 FORMATO: A1
 1 de 1

Merece la pena hacer algunas aclaraciones sobre del plano anterior:

- La turbina tiene dispuestos sus diferentes cilindros de tal forma que compensen el empuje axial provocado por los álabes móviles de reacción (la turbina equipa además un pistón de equilibrado).
- Tanto el condensador de vapor del eyector, como el condensador de vapor de cierres, tienen tubos de acero inoxidable.
- Los calentadores tubulares de baja presión 1 y 2, están situados realmente en el cuello o falda del condensador. Se han dibujado fuera de su ubicación real con el fin de facilitar la interpretación del plano.
- Los haces tubulares verticales "Stringers", son en realidad la primera fase del sobrecalentador, aunque no se nombren como parte del mismo.
- Se han omitido las paredes de agua de la caldera y los tubos de caída (downcomers), para simplificar el plano.
- Las válvulas marcadas en negro están normalmente cerradas en operación normal. Esto significa que tanto la Purga Continua del Calderín, como los Venteos del Desgasificador permanecen cerrados a marcha normal.
- Si se abre la válvula de la Purga Continua del Calderín, el agua extraída es estrangulada hasta la presión del Desgasificador (7,7 kg/cm²), para ser conducida al Tanque de Purga Continua. La estrangulación del agua saturada provoca que parte de ella se vaporice, conduciéndose la parte evaporada al Desgasificador (para aprovechar su energía, pues es un vapor limpio). La parte líquida que queda en el fondo del Tanque de Purga Continua (rica en impurezas), atraviesa primero un serpentín del Tanque de Reserva de Condensado, con el fin de aprovechar parte de su energía, para después ser eliminado del ciclo agua-vapor.
- El Tanque de Reserva de Condensado tiene un sistema especial de calentamiento mediante inyección de vapor auxiliar. Su única función es evitar la corrosión amoniacal de los tubos de cobre del condensador cercanos a la zona de extracción de aire (de los eyectores de vacío). Así, al mantener una cierta temperatura en el agua del tanque, el agua de reposición que entra al Pozo del Condensador no tiene una gran concentración de oxígeno.

Hay que tener en cuenta que el agua del Pozo del Condensador tiene una temperatura próxima a la de saturación correspondiente a su presión, por lo que expulsa la mayor parte de los gases disueltos que pudiera tener (siendo extraídos por los eyectores). Por ello, la concentración local de oxígeno alrededor de los tubos cercanos a la aspiración de los eyectores, es muy alta, siendo la zona más susceptible de sufrir corrosión amoniacal.

De hecho, ya en origen venía el condensador con un cierto número de tubos de acero inoxidable alrededor de la zona de extracción de aire, pero la experiencia mostró que la corrosión amoniacal tenía un radio de acción más amplio, y que debían tomarse medidas adicionales.

Tras la adopción del sistema de calentamiento del TRC, no se han vuelto a generar daños por corrosión amoniacal, pese a utilizar NH₃ como alcalinizante. Otras centrales han optado por reentubar parcialmente sus condensadores con un mayor número de tubos de acero inoxidable (inmune a la corrosión amoniacal), en las zonas cercanas a la extracción de gases.

También, se han marcado en el anterior plano, tanto los puntos de inyección de NH₃, como los puntos de muestreo (que son dirigidos a los analizadores automáticos). Por ello, se ha dibujado la tabla 2, complementaria al plano anterior, en la que se indican las variables físico-químicas que se monitorizan en continuo, en cada uno de los puntos de muestreo del ciclo agua-vapor (dicha tabla se adjunta en la siguiente página). La instrumentación de la PTAA no está incluida en esta tabla.

	K _T	K _C	K _D	pH	O ₂	ORP	Na ⁺	SiO ₂	TOC	NH ₃	CO ₂
A0	×										
A1	×	×	×	×	×		×			×	×
A2/A											
A2						×					
A3											
A4	×	×		×	×						
A5	×	×		×				×			
A6	×	×	×	×			×	×	×	×	×
A6/A											

NOTAS:

- 1 - LOS ANALIZADORES SITUADOS EN LOS PUNTOS DE MUESTREO "A0" Y "A2" , (MARCADOS EN ROJO) ESTÁN FUERA DE USO
- 2 - TODAS LAS SEÑALES DE pH, NH₃ Y CO₂ (MARCADAS EN AZUL) SON CALCULADAS

PLANO DE REFERENCIA:

CICLO AGUA - VAPOR GRUPO TERMOELÉCTRICO DE 350 MW; N° 70-50110-25

JAVIER TEIXIDOR LÓPEZ			17 / 02 / 2017
VARIABLES FÍSICO - QUÍMICAS CICLO AGUA - VAPOR		1 de 1	

Adicionalmente, se muestra abajo la tabla 3, con las propiedades termodinámicas del fluido de trabajo del ciclo agua-vapor, en ciertos puntos significativos. Los datos de esta tabla son únicamente válidos a efectos didácticos, están referidos a una carga del grupo de 350 MW, y consideran un caudal nulo del agua de atemperación del sobrecalentador y del recalentador:

	P absoluta kg/cm ²	T °C	H kcal/kg	Q kg/h
Vapor Sobrecalentado a Turbina *	163,1	537,8	813,1	1071749
Vapor Recalentado Frío **	42,1	343,8	734,8	1045742
Vapor Recalentado Caliente	37,9	537,8	844,0	950210
Extracción 6°	42,1	343,8	734,8	95532
Extracción 5°	20,3	441,5	797,6	75873
Extracción 4° ***	7,7	314,4	737,7	96602
Extracción 3°	2,93	210,8	689,9	54246
Extracción 2°	0,85	97,0	638,3	35831
Extracción 1°	0,345	71,9	608,4	29189
Vapor Escape Turbina de Baja Presión	0,069	38,41	567,2	682103
Agua Entrada CBP 1	15,84	40,1	40,1	848455
Agua Entrada CBP 2	14,94	63,0	63,0	848455
Agua Entrada CBP 3	13,54	88,6	88,7	848455
Agua Entrada Desgasificador	7,7	126,3	126,8	848455
Agua Salida Desgasificador	7,7	166,3	167,9	1072651
Agua Descarga BAA	198,1	168,9	174	1072651
Agua Entrada CAP 5	193,5	168,9	173,2	1072651
Agua Entrada CAP 6	191	212,5	218,7	1072651
Agua Salida CAP 6	188,10	253,7	263,8	1072651

Notas: (*) Vapor de entrada al cuerpo de alta presión de la turbina.

(**) Vapor de escape del cuerpo de alta presión de la turbina.

(***) Incluye tanto el flujo de vapor al Desgasificador (52794 kg/h), como el de la turbina de vapor auxiliar (43808 kg/h).

Tabla 3: Parámetros termodinámicos del ciclo agua-vapor de 350 MW. Fuente: datos de campo.

DETALLES DE APLICACIÓN DEL AVT(O)

Tras haber presentado los equipos y características de la central, es el momento de comentar ciertos aspectos de la aplicación del AVT(O) en esta central:

- Se aplica el AVT(O) con el uso exclusivo de NH_3 como agente alcalinizante. La consigna de pH elegida es de 9,4 (aunque se plantea utilizar 9,5). El sistema de control automático toma como referencia el pH del vapor saturado del calderín para inyectar más o menos NH_3 , en la admisión de las Bombas de Agua de Alimentación. Se dispone de un punto adicional de inyección de NH_3 , tras la descarga de las Bombas de Extracción de Condensado, que sólo se emplea en los arranques.
- Al no inyectarse ningún agente sólido al calderín (fosfato trisódico y/o sosa caustica), se puede operar a marcha normal con la Purga Continua cerrada, con el consiguiente ahorro energético. Únicamente se procede a su apertura en condiciones anómalas (por ejemplo un pinchazo en el condensador).
- Los valores límites admisibles de las variables físico – químicas de los ciclos agua-vapor, son los que se mostraron en el capítulo 4. La experiencia ha demostrado que es posible mantener una $K_D < 0,15 \mu\text{S}/\text{cm}$ en agua de condensado, agua de alimentación y en zona de vapor, sin ayuda de un Pulido de Condensado. En el agua del calderín, la experiencia ha demostrado que es posible mantener una $K_C < 0,5 \mu\text{S}/\text{cm}$.
- También, los Venteos del Desgasificador permanecen cerrados a marcha normal, lográndose mantener así el O_2 necesario en agua de alimentación, además de un cierto ahorro energético. Naturalmente, se abren si es necesario reducir el O_2 , el CO_2 , o el NH_3 .
- El pH es calculado con la medida de la K_T y la K_C , evitándose así el costoso mantenimiento de los tradicionales sensores con membrana de vidrio. Varias organizaciones, han desarrollado modelos matemáticos específicos, aptos para el cálculo del pH en mezclas de agua de gran pureza con un solo agente alcalinizante. En esta central térmica se utilizan concretamente 2 fórmulas del EPRI, válidas exclusivamente para disoluciones formadas por agua de gran pureza y NH_3 , pues en este caso, la K_T es proporcional a la concentración de NH_3 :

- Si la $K_C < 0,3 \mu\text{S}/\text{cm}$: $\text{pH}_{25} = 8,55 + \log (K_T - K_C/4)$ [38]

- Si la $K_C > 0,3 \mu\text{S}/\text{cm}$: $\text{pH}_{25} = 8,55 + \log [K_T - K_C(1,354 * K_C + 0,42)]$ [38]

En ambas fórmulas, el valor de la K_T y la K_C está referida a 25°C. Debe remarcarse que las 2 anteriores fórmulas sólo son válidas para mezclas formadas exclusivamente por agua de gran pureza y NH_3 . La introducción de otros agentes alcalinizantes a la mezcla anterior, como por ejemplo morfolina, o etanolamina, invalidan las 2 fórmulas anteriores. Y aunque la introducción de la K_C permite corregir la interferencia del CO_2 al valor de la conductividad, cuanto más elevada sea el valor de la K_C , menor será la fiabilidad del cálculo del pH. De todas formas, existen modelos matemáticos mucho más complejos que permiten calcular el pH de una mezcla de agua con varios agentes alcalinizantes [39].

→ A efectos ilustrativos, se adjunta abajo una captura de pantalla del sistema de control químico de los ciclos agua-vapor, visualizándose el grupo 4 concretamente:

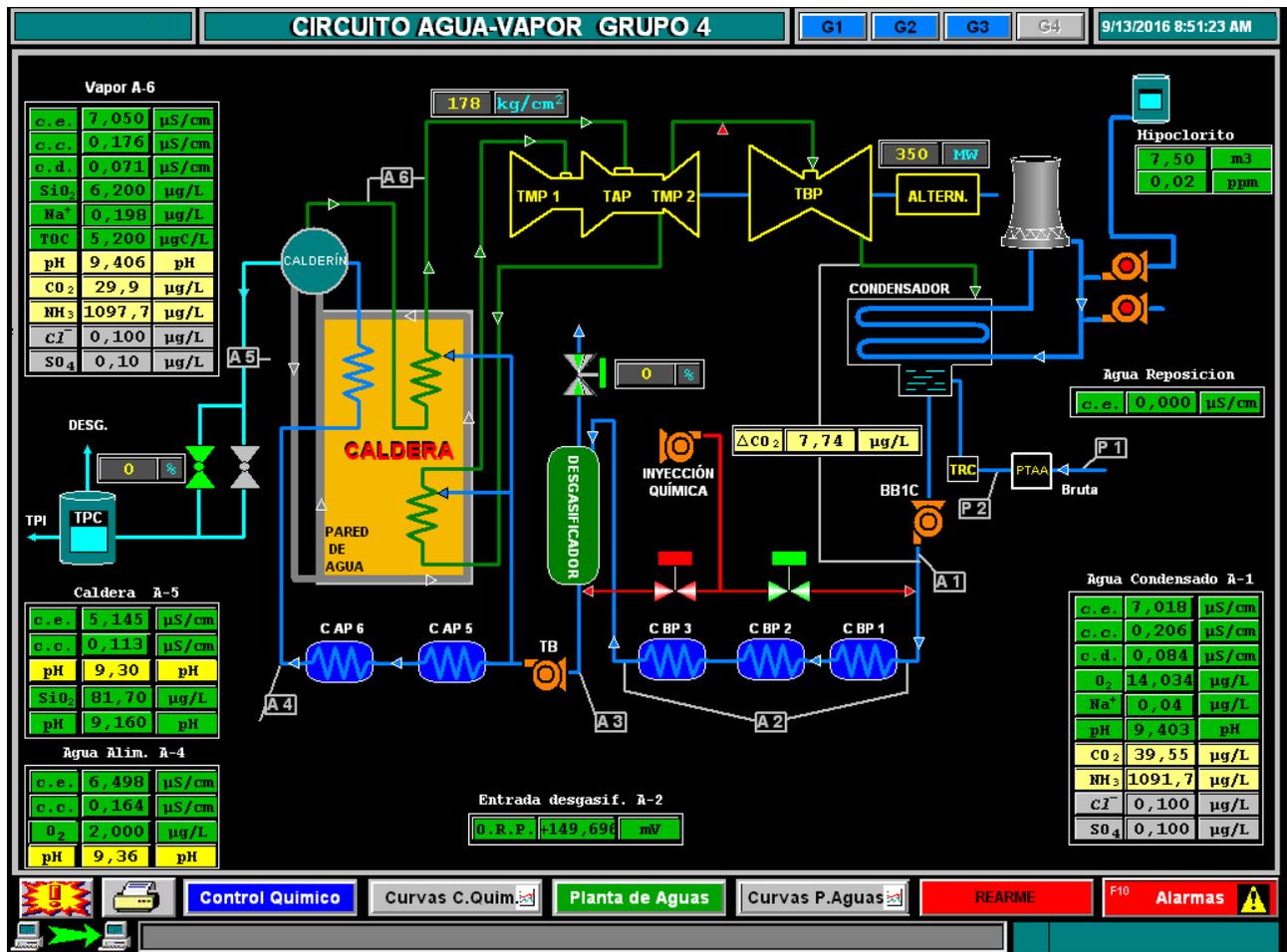


Imagen 6: Captura de pantalla del sistema de control químico del ciclo agua-vapor.
Fuente: Cedido por la empresa propietaria de la central.

Obsérvese que el grupo está funcionando con una carga del 100% (350 MW), y con unos valores de $K_D < 0,1 \mu\text{S}/\text{cm}$ en agua de condensado y vapor saturado, es decir, con una extraordinaria pureza del agua del ciclo, pese a no contar con un Pulido de Condensado. También, el agua del calderín tiene la $K_C < 0,15 \mu\text{S}/\text{cm}$, muy lejana por tanto de los máximos valores admitidos por el EPRI y la IAPWS en este punto (véase capítulo 4).

Las variables físico-químicas que tienen fondo verde son medidas por instrumentos, y las que tienen fondo amarillo son calculadas. Se puede apreciar que existen 2 señales de pH para el agua del calderín (punto de muestreo A5), pero sólo la calculada (fondo amarillo) se emplea actualmente, ya que el sensor de pH en este punto está desenchufado del sistema de control (el valor mostrado no es real). Nótese que el pH del agua del calderín (calculado) es sensiblemente más bajo que el del vapor saturado, el agua de condensado y el agua alimentación. Esto es debido a la tendencia del NH₃ a evaporarse (véase capítulo 1).

Los recuadros grises (Cl⁻ y SO₄²⁻) no están asociados a ningún analizador o fórmula de cálculo. Sólo sirven para introducir manualmente los valores obtenidos de muestras de agua analizadas por cromatografía iónica, y así dar una idea orientativa a los operadores, pero no tiene ningún efecto en el sistema de control.

Las válvulas marcadas en verde están cerradas, mientras que la válvula marcada en rojo está abierta. Es decir, la Purga Continua y los Venteos del Desgasificador están cerrados, mientras que la inyección de NH_3 a la salida del Desgasificador está operativa.

Los puntos de muestreo "P1" y "P2" corresponden a la PTAA, y sus señales no se muestran en esta pantalla. La K_T del Agua de Reposición (punto de muestreo "A0") no se mide actualmente, de hecho, ni siquiera está el sensor instalado. Realmente su medición no resultaría útil, pues los drenajes limpios que llegan al TRC provenientes del ciclo agua-vapor, llevan NH_3 , enmascarando por tanto las impurezas que pudieran haber.

El día en que se realizó esta captura de pantalla, el oxígeno en agua de alimentación era muy reducido, debido a una serie de fugas en los Venteos del Desgasificador, que fueron corregidas posteriormente. Tras ello, se ha logrado alcanzar los $10 \mu\text{g}/\text{kg}$ de O_2 en agua de alimentación, siendo mucho más favorable para la formación de hematita en el acero al carbono.

La captura de pantalla muestra también el circuito de refrigeración del condensador, y la bomba de inyección de hipoclorito sódico (desinfectante), así como la de biodispersante (una especie de jabón), destinado a mantener la materia orgánica en suspensión. Aunque, la química del circuito de refrigeración sobrepasa los objetivos de este proyecto.

→ La aplicación del AVT(O) en esta central térmica está siendo muy satisfactoria, demostrándose que es innecesario inyectar aminas reductoras en ciclos agua-vapor con metalurgias todo-ferrosas a $T > 100^\circ\text{C}$, y que las zonas con metalurgia mixta a $T < 100^\circ\text{C}$ pueden soportar un ambiente moderadamente oxidante, siempre que el O_2 en agua de condensado sea $< 20 \mu\text{g}/\text{kg}$.

→ Incluso, para esta central térmica, sería posible inyectar oxígeno puro a la salida del CBP2, ya que este es el último punto donde existe partes de cobre. Es decir, sería posible utilizar un tratamiento híbrido entre el AVT(O) y el OT, siempre que se mantengan las variables físico-químicas dentro de los límites admisibles.

CAPÍTULO 7º. POSIBILIDADES DE APLICAR LOS TRATAMIENTOS OXIDANTES EN DIVERSOS TIPOS DE CENTRALES DE VAPOR

La posibilidad de utilizar el AVT(O) o el OT, no es exclusivo de las centrales térmicas clásicas, sino que también pueden utilizarse en otros tipos de centrales de vapor:

CICLOS TERMONUCLEARES BWR (REACTORES DE AGUA EN EBULLICIÓN)

Aunque la química de estos ciclos agua-vapor tiene notables diferencias respecto a las centrales térmicas clásicas (disociación del agua del reactor, requisitos especiales a la hora de analizar muestras de agua.....), es posible inyectar oxígeno en el agua de condensado, a la vez que se inyecta hidrógeno puro en el agua de alimentación (para controlar el oxígeno generado en el propio reactor). Es decir, es posible utilizar un tratamiento híbrido entre el OT y el AVT(R), sin aminas reductoras. Véase el ejemplo de la central de Mühleberg (Suiza) [40].

CICLOS TERMONUCLEARES PWR (REACTORES DE AGUA A PRESIÓN)

El circuito secundario de las centrales PWR (generador de vapor, turbina, condensador y calentadores del agua de alimentación) puede utilizar el AVT(O) con unos requisitos parecidos a los de una central térmica convencional. A pesar de estar muy extendido el uso de la hidracina en el circuito secundario de las centrales PWR, está reconocido explícitamente por el EPRI que el oxígeno disuelto minimiza el FAC en una fase en dichas centrales [41], e incluso algunas centrales PWR han realizado ensayos con resultados positivos (Comanche Peak, Seabrook, Salem 1...) [41].

CICLOS COMBINADOS

Son numerosos los ciclos combinados a lo largo del mundo que utilizan el AVT(O) o el OT, hasta tal punto, que el EPRI ha eliminado el AVT(R) de su guía química para ciclos combinados [42]. Esto es debido a la tendencia de no utilizar cobre en la construcción de sus ciclos agua-vapor. La guía de la IAPWS sobre Tratamientos Volátiles [8], también incluye indicaciones expresas para aplicar el AVT(O) y el OT en ciclos combinados. Resulta interesante citar un caso que podría calificarse en cierto modo de “pesimista”, en una central de ciclo combinado japonesa, que tras efectuar el cambio del AVT(R) al AVT(O), no apreció ninguna diferencia entre ambos tratamientos, ni siquiera una variación del oxígeno disuelto [9]. Tan sólo se apreció la aparición de hematita roja al inspeccionar la caldera (esto último es normal y esperable), indicándose que no se habían encontrado daños en la misma. Los autores del artículo reconocen que el fuerte vacío del condensador, mantiene muy bajo el oxígeno disuelto en el agua de condensado, por lo que es normal que el hierro disuelto en el agua del ciclo no disminuyera de forma apreciable al realizar el cambio de tratamiento. Por supuesto, el artículo recomienda el cambio del AVT(R) al AVT(O), ya que indudablemente se evita así la compra de la hidracina.

EJEMPLO DE APLICACIÓN DEL AVT(O) EN UN CICLO COMBINADO DE 855 MW

El ciclo combinado que se va a mostrar, fue visitado por el autor de este proyecto, y tiene una configuración 2X1 Multieje (2 turbinas de gas + 2 calderas de recuperación de calor + 1 turbina de vapor).

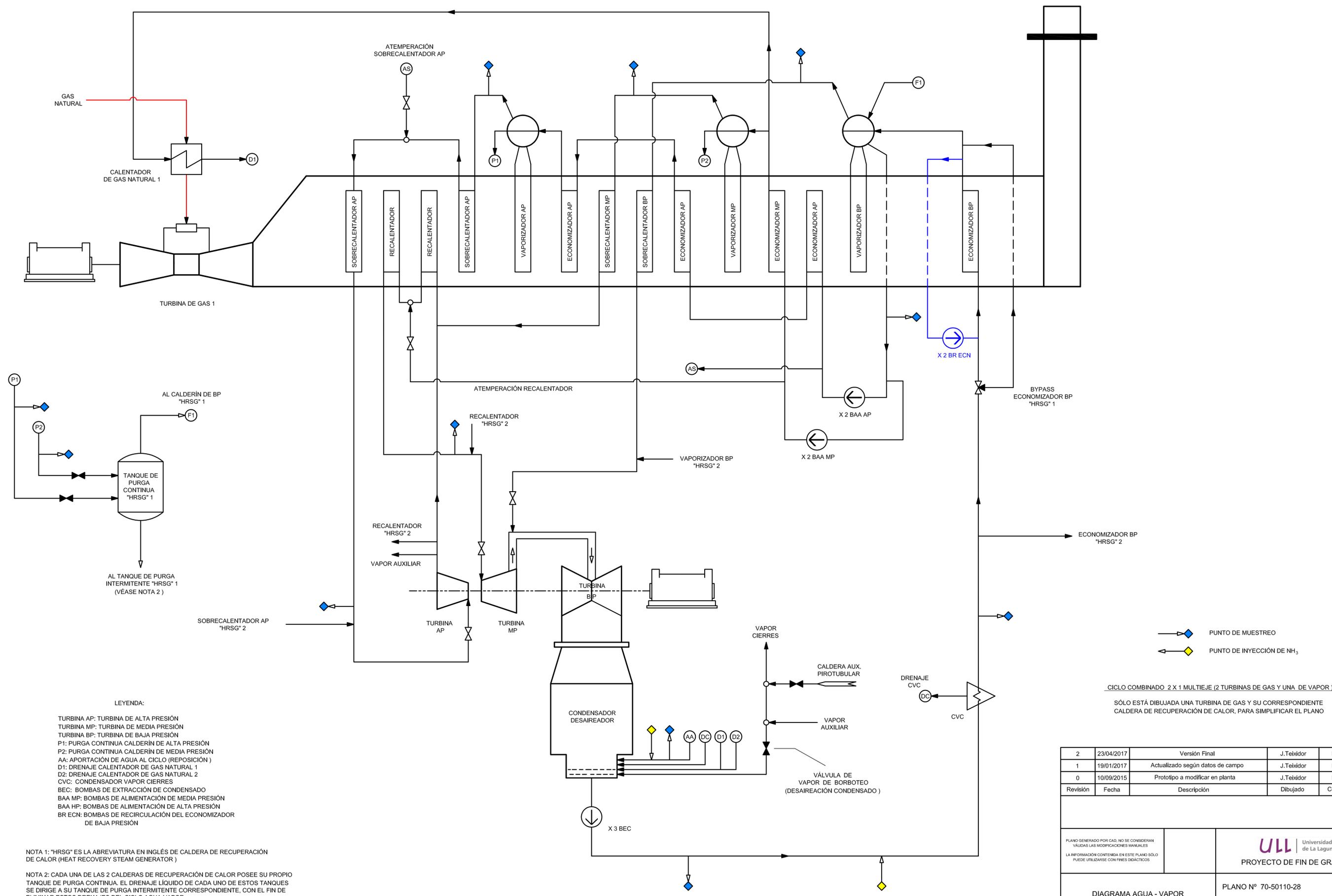
Las características más importantes de este ciclo combinado, a la hora de aplicar el tratamiento químico, son las siguientes:

- Las 2 calderas de recuperación de calor son subcríticas, con 3 niveles de presión, y recalentamiento. Todos los niveles de presión tienen su propio calderín, y sobrecalentamiento.
- La metalurgia del ciclo es "todo-ferrosa", sin partes en cobre.
- El condensador principal tiene tubos de acero inoxidable.
- La refrigeración principal se realiza por medio de una Torre de Enfriamiento Evaporativa de Tiro Inducido, dividida a su vez en múltiples celdas. Las pérdidas por evaporación y arrastres en la torre se compensan aportando agua de río.
- No posee un Pulido de Condensado.

También, otros detalles importantes acerca de este ciclo combinado son:

- Las 2 turbinas de gas son del fabricante General Electric, Modelo PG9371FB, de 270 MW cada una. Utilizan gas natural normalmente, pudiendo emplear gasoil si es necesario. Se arrancan ambas turbinas motorizando su alternador correspondiente.
- Las 2 calderas de recuperación de calor son del fabricante Deltak, de tipo horizontal, es decir, con los tubos de agua verticales. Ninguna de las 2 calderas posee chimenea de bypass, ni quemadores de postcombustión.
- La turbina de vapor es del fabricante General Electric, Modelo D11-50-380, de 297 MW.
- Los 3 alternadores están refrigerados por hidrógeno.
- La torre de refrigeración dispone de un sistema para abatir visualmente el penacho de vapor (Plume Abatement).

Con el fin de aclarar todo lo expuesto en esta última página, se adjunta en la página siguiente el plano esquemático N° 70-50110-28. Dicho plano fue dibujado mediante AutoCAD, por el autor de este proyecto, realizando una primera versión del mismo antes de estudiar el ciclo combinado in-situ, gracias al material contenido en un trabajo universitario realizado por un alumno de otra universidad, sobre un ciclo combinado muy parecido [43].



PUNTO DE MUESTREO
 PUNTO DE INYECCIÓN DE NH₃

CICLO COMBINADO 2 X 1 MULTIEJE (2 TURBINAS DE GAS Y UNA DE VAPOR).
 SÓLO ESTÁ DIBUJADA UNA TURBINA DE GAS Y SU CORRESPONDIENTE CALDERA DE RECUPERACIÓN DE CALOR, PARA SIMPLIFICAR EL PLANO

LEYENDA:

- TURBINA AP: TURBINA DE ALTA PRESIÓN
- TURBINA MP: TURBINA DE MEDIA PRESIÓN
- TURBINA BP: TURBINA DE BAJA PRESIÓN
- P1: PURGA CONTINUA CALDERIN DE ALTA PRESIÓN
- P2: PURGA CONTINUA CALDERIN DE MEDIA PRESIÓN
- AA: APORTACIÓN DE AGUA AL CICLO (REPOSICIÓN)
- D1: DRENAJE CALENTADOR DE GAS NATURAL 1
- D2: DRENAJE CALENTADOR DE GAS NATURAL 2
- CVC: CONDENSADOR VAPOR CIERRES
- BEC: BOMBAS DE EXTRACCIÓN DE CONDENSADO
- BAA MP: BOMBAS DE ALIMENTACIÓN DE MEDIA PRESIÓN
- BAA HP: BOMBAS DE ALIMENTACIÓN DE ALTA PRESIÓN
- BR ECN: BOMBAS DE RECIRCULACIÓN DEL ECONOMIZADOR DE BAJA PRESIÓN

NOTA 1: "HRSG" ES LA ABBREVIATURA EN INGLÉS DE CALDERA DE RECUPERACIÓN DE CALOR (HEAT RECOVERY STEAM GENERATOR)
 NOTA 2: CADA UNA DE LAS 2 CALDERAS DE RECUPERACIÓN DE CALOR POSEE SU PROPIO TANQUE DE PURGA CONTINUA. EL DRENAJE LÍQUIDO DE CADA UNO DE ESTOS TANQUES SE DIRIGE A SU TANQUE DE PURGA INTERMITENTE CORRESPONDIENTE, CON EL FIN DE ELIMINAR ESTOS DRENAJES DEL CICLO AGUA-VAPOR

Revisión	Fecha	Descripción	Dibujado	Comprobado
2	23/04/2017	Versión Final	J.Teixidor	B. Añorbe
1	19/01/2017	Actualizado según datos de campo	J.Teixidor	B. Añorbe
0	10/09/2015	Prototipo a modificar en planta	J.Teixidor	B. Añorbe

PLANO GENERADO POR CAD. NO SE CONSIDERAN VÁLIDAS LAS MODIFICACIONES MANUALES. LA INFORMACIÓN CONTENIDA EN ESTE PLANO SÓLO PUEDE UTILIZARSE CON FINES DIRECTIVOS	Universidad de La Laguna PROYECTO DE FIN DE GRADO
DIAGRAMA AGUA - VAPOR CICLO COMBINADO DE 855 MW	PLANO Nº 70-50110-28 FORMATO: A1 1 de 1

Merece la pena hacer algunos comentarios sobre del plano anterior:

- Las presiones de los 3 calderines, al 100% de carga, son de 124 bares, 26 bares y 5 bares, respectivamente.
- Al 100% de carga, la temperatura del vapor sobrecalentado de AP, y del vapor recalentado caliente de MP, es de unos 564°C. El vapor sobrecalentado de BP, tiene una temperatura de unos 310°C. La presión absoluta del condensador es de 0,05 bares.
- La extracción de gases del condensador se efectúa mediante bombas de vacío de anillo líquido.
- Las bombas de recirculación del economizador de BP (marcadas en azul), tienen como único objetivo, evitar el rocío ácido que se generaría en el anterior intercambiador de calor, ya que los gases de escape de las turbinas de gas tienen azufre del propio marcador añadido al gas natural, para detectar fugas del mismo por el olor. El bypass del economizador de BP, tiene la misma función.
- El condensador tiene un sistema de inyección de vapor para el agua del pozo de condensado, con el fin de calentarla y agitarla, facilitando así la desaireación de la misma. Este sistema se denomina "Sparge Steam" (Vapor de Borboteo), y sólo se utiliza cuando el O₂ en el agua de condensado es mayor de 20 µg/kg. Por todo lo anterior, este condensador se denomina "Condensador Desaireador", aunque realmente, todos los condensadores ejecutan una cierta desaireación del condensado, gracias al sistema de extracción de incondensables (por eyectores o por bombas de vacío de anillo líquido).
- El calderín de BP, por construcción, no tiene la opción de realizar una Purga Continua.

Tras haber presentado los equipos y características del ciclo combinado, es el momento de comentar ciertos aspectos de la aplicación del AVT(O):

- Se aplica el AVT(O) con el uso exclusivo de NH₃ como agente alcalinizante. La consigna de pH elegida es de 10, siendo totalmente compatible con la metalurgia del ciclo agua-vapor.
- Al no inyectarse ningún agente sólido a los calderines (fosfato trisódico y/o sosa caustica), se opera a marcha normal con la Purga Continua cerrada, con el consiguiente ahorro energético. Únicamente se procede a su apertura en condiciones anómalas (por ejemplo un pinchazo en el condensador).
- Los valores límites admisibles de las variables físico – químicas, son esencialmente los que se mostraron en el capítulo 4 para el AVT(O). Aunque, al ser las presiones menores de 180 bares, se admiten unos valores ligeramente menos exigentes en ciertos puntos.
- El pH es calculado con la medida de la K_T y la K_C, de la misma forma que en la central térmica mostrada en el capítulo sexto.

CONCLUSIONES

Tal y como se ha venido mostrando a lo largo de este proyecto, los Tratamientos Oxidantes, tanto el AVT(O) como el OT, ofrecen notables ventajas frente a los que utilizan aminas reductoras. Prueba de ello son las numerosas centrales de vapor a lo largo del mundo que emplean el AVT(O) o el OT, convirtiéndolos en la opción actual más adecuada. En el futuro, es posible que los Tratamientos Oxidantes sean mejorados, o quizás sean reemplazados por otros tratamientos de nueva concepción. En estos últimos años, están emergiendo los Tratamientos con Aminas Filmantes (totalmente diferentes a las aminas reductoras y a las neutralizantes), con interesantes resultados.

REFERENCIAS

- [1] Understanding steam-cycle chemistry. Dr Otakar Jonas, PE, Jonas Inc. POWER, September/October 2000.
- [2] *Comprehensive Cycle Chemistry Guidelines for Fossil Plants*. EPRI, Palo Alto, CA: 2011. 1021767.
- [3] *Guidelines for Controlling Flow-Accelerated Corrosion in Fossil and Combined Cycle Plants*, EPRI, Palo Alto, CA: 2005. 1008082.
- Disponible en: <http://www.epri.com/abstracts/Pages/ProductAbstract.aspx?ProductId=00000000001008082>
- [4] *Neutralizing Amine Application for Continuous Service in Fossil Plants and Heat Recovery Steam Generators*. EPRI, Palo Alto, CA: 2015. 3002006356.
- [5] *Condenser Tube Failures: Theory and Practice: Volume 2: Damage Mechanisms*. EPRI, Palo Alto, CA: 2005. 1010188.
- [6] Alleviation of Copper Problems in Fossil Plants. R. Barry Dooley and Kevin J. Shields. PowerPlant Chemistry 2004, 6(10).
- [7] The Use Of Titanium for Condenser Tube Bundles. Nicolas Dobrowitch. PowerPlant Chemistry 2003, 5(6).
- [8] International Association for the Properties of Water and Steam, *Technical Guidance Document: Volatile treatments for the steam-water circuits of fossil and combined cycle/HRSG power plants* (2015).
- Disponible en: www.iapws.org
- [9] Evaluation of the Applicability of AVT(O) Feedwater Treatment to Cycles with HRSGs. Masamichi Miyajima, Yoshiaki Itou, Hiroaki Yamamoto, Senichi Tsubakizaki, Noboru Kawai, and Hiroshi Takaku. PowerPlant Chemistry 2012, 14(3).
- [10] Optimizing a Water Chemistry Program by Switching to Oxygenated Treatment. Merve Avci Çetin. PowerPlant Chemistry 2017, 19(1).
- [11] Oxygenated Treatment for Units with Once-through Steam Generators - Some Questions and Answers. Albert Bursik. PowerPlant Chemistry 2007, 9(3).

[12] International Association for the Properties of Water and Steam, *Technical Guidance Document: Steam Purity for Turbine Operation* (2013).

Disponible en: www.iapws.org

[13] Cycle Chemistry in Iberdrola's Velilla Power Plant (Unit 2). Manuel de Martín Mas, Marta Solloa Sáiz, Elías Rodríguez Martín y Alberto Hervías Gómez. *PowerPlant Chemistry* 2000, 2(11).

[14] Water Treatment. F. I. Belan. Mir Publishers Moscow, 1981. English translation from the 1979 (3rd) Russian edition.

[15] Steam/its generation and use, 40nd edition. Babcock & Wilcox.

[16] Central Térmica La Robla (Folleto Técnico de 44 páginas). Unión Fenosa Generación.

Disponible en: <http://myslide.es/documents/folleto-tecnico-central-termica-de-la-robla.html>

[17] Comunicación personal del autor con Amec Foster Wheeler, vía email.

[18] Comunicación personal del autor con Siemens, vía email.

[19] Tribute to Professor Olga Martynova. Tamara I. Petrova and R. Barry Dooley. *PowerPlant Chemistry* 2002, 4(12).

Disponible también en: www.iapws.org

[20] Some Problems of Oxygenated Water Chemistry on Units with Once-Through Boilers. Olga I. Martynova and A.B. Vainman. *VGB Kraftwerkstechnik* 77 (1997), Number 8.

[21] Converting a Supercritical Unit from AVT(O) to OT. Adam Prust. *PowerPlant Chemistry* 2008, 10(6).

[22] Analysis and Assessment of the Effects of Long-Term Oxygenated Treatment on 1 000 MW Ultra-supercritical Units. Wanqi Huang, Yuzhong Chen, Songyan Cao, Huai-tian Lu, and Weipeng Sun. *PowerPlant Chemistry* 2014, 16(6).

[23] The Design and Construction of TNB's First 1000 MW Coal Fired Boiler Based on Ultra Supercritical Technology In Malaysia. Ir Khuszaeran Mohamed (Tenaga Nasional Berhad, Malaysia), David Pichora and Scott Darling (Alstom Power Inc, Windsor, USA). Presented at Power Gen Asia Kuala Lumpur, Malaysia 10-12 September 2014.

Disponible en: <http://pennwell.sds06.websds.net/2014/kl/pgg/papers/T3S2O3-paper.pdf>

- [24] Construction, Commissioning and Operation of the 800 MW Ultra Supercritical Coal-Biomass Fired Power Plant of GDF SUEZ in Rotterdam. POWER GEN- EUROPE CONFERENCE 2014.
- [25] International Association for the Properties of Water and Steam, *Technical Guidance Document: Instrumentation for monitoring and control of cycle chemistry for the steam-water circuits of fossil-fired and combined-cycle power plants*, July 2015.
- Disponible en: www.iapws.org
- [26] AMI Deltacon DG, Version 5.30 and higher, Operator's Manual. SWAN ANALYTISCHE INSTRUMENTE AG, Switzerland (2013).
- Disponible en:
http://www.multiplex-eng.com/uploads/4/5/0/9/45098713/ami_deltacon_dg.pdf
- [27] Effect of Reducing Chemistry on Corrosion of Iron-Based and Copper-Based Alloys. Tamara Petrova and Olga Martynova. Moscow Power Institute, Russia.
- [28] Oxygenated Treatment in a 300 MW Drum Type Boiler. Frank McCarthy, Jason E. Bane and Gerard O' Connor. PowerPlant Chemistry 1999, 1(6).
- [29] Periodic Oxygen Treatment for Drum Boilers. Joseph B. Conlin and Donald Vinnicombe. PowerPlant Chemistry 1999, 1(4).
- [30] Stress Corrosion Cracking of T24. VGB Kongress, Mannheim, 2012.
- [31] Material Science Based Investigations on T24 Weldments. Klaus Metzger; Andreas Helmrich; Andreas Kopp; Karl Maile; Jürgen Böse; Andreas Klenk. 38th MPA-Seminar October 1 and 2, 2012 in Stuttgart.
- [32] Damage Mechanisms in T24 Tubes of Membrane Walls and Experience with Fabrication, Assembly and Operation. MPA Seminar 2016, Stuttgart.
- [33] Minimizing the Boiler Risk in Steam Power Plant Projects. Holger Hasselbach Dr: Joachim Franke, Lahmeyer International GmbH, Germany.
- [34] *Evaluation of the Resistance of Creep-Strength-Enhanced Ferritic Steels (CSEF) to Stress Corrosion Cracking (SCC) in Various Environments*. EPRI, Palo Alto, CA: 2013. 3002001470.
- [35] Cracking of T24 in High-Temperature Water. Bastian Devrient, Ralf-Udo Husemann, Renate Kilian and Dietrich Bernds. 39th MPA-Seminar October 8 and 9, 2013 in Stuttgart.

- [36] *Atlas of Steam-Side Oxide Scales Formed on Superheater and Reheater Tubes*. EPRI, Palo Alto, CA: 2015. 3002006598.
- [37] Análisis, mantenimiento y operación de una Central Térmica. David Mateos Fernández. 2012.
Disponible en: <http://upcommons.upc.edu/handle/2099.1/14439>
- [38] *Cycle Chemistry Instrumentation Validation: Relationships of Cycle Chemistry Parameters*. EPRI, Palo Alto, CA: 2010. 1019641.
- [39] pH Calculation by Differential Conductivity Measurement in Mixtures of Alkalization Agents. Marco Lendi, Heinz Wagner, and Peter Wuhrmann. *PowerPlant Chemistry* 2014, 16(1).
Disponible en: http://www.swan.ch/GetAttachment.axd?attaName=pH_Calculation_P
- [40] Luminescent Oxygen Sensor for Monitoring of Nuclear Primary Water Cycles. Frank A. Dunand, Nicolas Ledermann, Serge Hediger, Max Haller, and Christoph Weber. *PowerPlant Chemistry* 2007, 9(9).
- [41] *Pressurized Water Reactor Secondary Water Chemistry Guidelines—Revision 7*. EPRI, Palo Alto, CA: 2009. 1016555.
- [42] *Comprehensive Cycle Chemistry Guidelines for Combined Cycle/Heat Recovery Steam Generators (HRSGs)*. EPRI, Palo Alto, CA: 2013. 3002001381.
- [43] Reconversión de una central térmica convencional de fuel-oil a una de ciclo combinado con turbina de gas. Héctor Pastor Escobar. 2013.
Disponible en: <http://e-archivo.uc3m.es/handle/10016/21195>