

UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO DE ANZOÁTEGUI
ESCUELA DE INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



“DESARROLLO DE UN PROGRAMA DE TRATAMIENTO QUÍMICO PARA EL
SISTEMA DE ENFRIAMIENTO DE UNA REFINERÍA”

Realizado por:
Ricardo E. Donato Chong

Trabajo de Grado presentado ante la Universidad de Oriente como Requisito Parcial
para optar al Título de Ingeniero Químico

Pto. La Cruz Abril de 2010

UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO DE ANZOÁTEGUI
ESCUELA DE INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



“DESARROLLO DE UN PROGRAMA DE TRATAMIENTO QUÍMICO PARA EL
SISTEMA DE ENFRIAMIENTO DE UNA REFINERÍA”

ASESORES

Ing. Quím. Petra Martínez (M.Sc)

Asesor Académico

Ing. Quím. Luis Corredor

Asesor Industrial

Pto. La Cruz Abril de 2010

UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO DE ANZOÁTEGUI
ESCUELA DE INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



“DESARROLLO DE UN PROGRAMA DE TRATAMIENTO QUÍMICO PARA EL
SISTEMA DE ENFRIAMIENTO DE UNA REFINERÍA”

JURADO CALIFICADOR

Ing. Quím. Petra Martínez (M.Sc)

Asesor Académico

Ing. Met. Gloris Lopez (M.Sc)

Jurado Principal

Ing. Quím. Fidelina Moncada (M.Sc)

Jurado Principal

Pto. La Cruz Abril de 2010

RESOLUCIÓN

Artículo 41: “Los trabajos de grado son de exclusiva propiedad de la universidad de oriente y solo podrán ser utilizados a otros fines con el consentimiento del consejo de núcleo respectivo, quien lo participara al consejo universitario”

DEDICATORIAS

A Dios Todo Poderoso y a la Santísima Virgen María, por acompañarme, protegerme e iluminarme a lo largo de toda mi vida.

A mis Padres, por quererme incondicionalmente y brindarme toda la ayuda posible para alcanzar mis metas, yo también los quiero muchísimo y espero que me alcance esta vida para recompensarlos por todo lo que han hecho por mí.

A mis Hermanas, por creer siempre en su hermano y apoyarlo para alcanzar sus sueños, también las quiero muchísimo y siempre contarán conmigo.

A mis Abuelos, Ramón Chong, Ramona Gallardo y Yanni Donato, aunque ya no están en este mundo, se que siempre me han cuidado y han iluminado mi camino.

A mi Primo, Ángel Ramón Chong García, quién partió prematuramente de este mundo, siempre creíste en mí primo y por eso siempre serás parte de todos mis logros.

AGRADECIMIENTOS

A Dios y a la Virgen María, por ser el faro que guía mi vida y por ayudarme a levantarme en los momentos que he decaído, muchísima gracias a ustedes por brindarme su amor y su bondad.

A mis padres, Alicia Chong y Bruno Donato, por apoyarme siempre y ayudarme a alcanzar mis metas, gracias a su sacrificio y a su amor he logrado llegar hasta aquí, siempre me he esforzado y continuaré esforzándome para que se sientan orgullosos de mí.

A mis hermanas, Vanessa y Alessandra, quienes siempre me han brindado su apoyo incondicional y han depositado su confianza en mí.

A mi asesor académico, la Prof. Petra Martínez, quién siempre me apoyó y me presto su ayuda incondicionalmente, gracias a su paciencia y dedicación fue posible concluir este proyecto, de verdad le estoy sinceramente agradecido por asesorarme y ayudarme a retomar el rumbo para concluir mi carrera. Espero que Dios la colme de bendiciones, de salud y sabiduría para que continúe ayudando a otros.

A mi asesor industrial, el Ing. Luis Corredor, quien me brindó su amistad y sus conocimientos sobre tratamiento de aguas y sistemas de enfriamiento, guiando mis primeros pasos dentro de la industria del tratamiento químico.

Al Ing. Iván Bernal, por tomarme en cuenta para la realización de este proyecto, y permitirme formar parte de la gran familia LIPESA.

A mis amigos, Giovanni, Milko, Luis Enrique, Pavel y Daniel, por apoyarme y brindarme su amistad sincera. Gracias muchachos por esos buenos consejos y todas las palabras de aliento, tengan en cuenta que en mí siempre encontrarán a un buen amigo.

A la empresa LIPESA, y en especial a su presidente el Ing. Guido Mazza, por permitirme ingresar a sus filas y formarme constantemente durante casi cuatro años. Gracias por todos los conocimientos adquiridos durante todo ese tiempo.

A la Lic. Eyra Álvarez, por todo el apoyo prestado durante la realización de este proyecto y a las enseñanzas brindadas durante el tiempo que estuve bajo su cargo.

A la Prof. Fidelina Moncada y al Prof. Luis Moreno, por prestarme su apoyo y alentarme durante todo este tiempo.

A la Prof. Yraima Salas, por toda la ayuda prestada.

INDICE GENERAL

RESOLUCIÓN	iv
DEDICATORIAS	v
AGRADECIMIENTOS	vi
INDICE GENERAL	viii
INDICE DE TABLAS	xiv
INDICE DE FIGURAS.....	xvi
RESUMEN.....	xvii
CAPITULO I.....	18
INTRODUCCIÓN	18
1.1 Reseña Histórica De La Empresa.....	18
1.2 Planteamiento Del Problema.....	21
1.3 Objetivos	24
CAPITULO II.....	25
FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	25
2.1 Antecedentes	25
2.2 El Agua Como Medio De Enfriamiento.....	26
2.2.1.2 Sólidos suspendidos	28
2.2.1.3 Gases disueltos.....	28
2.2.1.4 Organismos vivos.....	29
2.3 Sistemas De Enfriamiento.....	29
2.3.1 Sistemas de un sólo paso.....	29
2.3.2 Sistemas cerrados.....	30
2.3.3 Sistemas abiertos o evaporativos	31
2.3.4 Equipos que componen un sistema de enfriamiento	32
2.3.4.1 Torres de enfriamiento	32
2.3.4.2 Intercambiadores de calor	35

2.3.4.4 Compresores.....	38
2.3.4.5 Reactores y mezcladores.....	38
2.3.5 Relaciones operacionales de un sistema de enfriamiento	39
2.3.5.1 Recirculación (M)	39
2.3.5.2 Diferencia de temperatura (ΔT)	39
2.3.5.3 Evaporación (E)	39
2.3.5.4 Agua de reposición (R)	43
2.3.5.5 Caudal de purga (P).....	43
2.3.5.6 Ciclos de concentración (C)	44
2.3.5.7 Arrastre (A)	46
2.3.5.8 Volumen del sistema (V)	46
2.4 Fundamentos De Corrosión.....	46
2.4.1 Tipos de corrosión.....	48
2.4.1.1 Corrosión generalizada.....	48
2.4.1.2 Corrosión localizada (Picaduras o pitting).....	49
2.4.1.3 Corrosión galvánica	49
2.4.1.4 Fractura por tensión	49
2.4.1.5 Fractura por fatiga.....	50
2.4.1.6 Tuberculación.....	50
2.4.1.7 Remoción selectiva o Lixiviación selectiva.....	50
2.4.1.8 Erosión corrosión	50
2.4.1.9 Celdas de corrosión de concentración iónica y aireación diferencial .	51
2.4.2 Monitoreo de la corrosión	51
2.4.2.1 Cupones de corrosión.....	51
2.4.2.2 Corratel	53
2.4.2.3 Monitor de depósitos.....	53
2.4.3 Control de la corrosión.....	54
2.4.3.1 Diseño del sistema	54
2.4.3.2 Ajuste de pH.....	54

2.4.3.3	Recubrimientos protectores.....	55
2.4.3.4	Ánodos de sacrificio.....	55
2.4.3.5	Inhibidores químicos.....	55
2.5	Formación De Incrustaciones.....	59
2.5.1	Tipos de incrustaciones.....	60
2.5.1.1	Carbonatos de Calcio	60
2.5.1.2	Sulfato de calcio.....	60
2.5.1.3	Silicatos.....	60
2.5.1.4	Sales de hierro	61
2.5.1.5	Sales de magnesio	61
2.5.1.6	Ortofosfato de calcio.....	61
2.5.2	Prevención de incrustaciones.....	61
2.5.2.1	Concentración de especies incrustantes	62
2.5.2.2	Reducción de la alcalinidad	62
2.5.2.3	Cambios mecánicos.....	62
2.5.2.4	Tratamientos químicos.....	63
2.6	Ensuciamiento De Los Sistemas De Enfriamiento	65
2.6.1	Tipos de contaminantes.....	65
2.6.1.1	Microorganismos	66
2.6.1.2	Material coloidal	66
2.6.1.3	Minerales insolubles.....	66
2.6.1.4	Contaminación desde el lado proceso	66
2.7	Contaminación Microbiológica.....	66
2.7.1	Microorganismos encontrados en sistemas de enfriamiento.....	67
2.7.1.1	Algas	67
2.7.1.2	Bacterias.....	67
2.7.1.3	Hongos	70
2.8	Índices De Estabilidad.....	70
2.9	Sistema De Enfriamiento Piloto De Lipesa	73

CAPITULO III	75
DESARROLLO DEL PROYECTO	75
3.1 Caracterización Del Agua De Reposición Del Sistema De Enfriamiento De La Refinería	75
3.1.1 Análisis fisicoquímicos	76
3.1.1.1 Medición de pH.....	76
3.1.1.2 Dureza total (DT)	76
3.1.1.3 Dureza cálcica (DCa)	76
3.1.1.4 Alcalinidad fenolftaleínica (P) y alcalinidad total (M)	77
3.1.1.5 Hierro total (Fe).....	77
3.1.1.6 Cloruros (Cl)	77
3.1.1.7 Ortofosfato (como PO_4^{-3})	77
3.1.1.8 Sílice (Si).....	77
3.1.1.9 Cinc (Zn).....	78
3.1.1.10 Conductividad	78
3.1.2 Análisis microbiológicos.....	78
3.1.3 Determinación del índice de Langelier	79
3.2 Establecimiento De Las Condiciones De Operación En El Sistema De Enfriamiento Piloto	79
3.2.1 Definición del tratamiento químico	79
3.2.2 Determinación del volumen del sistema de enfriamiento piloto.....	80
3.2.3 Limpieza del sistema de enfriamiento piloto	80
3.2.4 Pasivación del sistema de enfriamiento piloto.....	81
3.2.5 Ajuste de las condiciones operacionales	82
3.2.5.1 Temperatura máxima de calentamiento	83
3.2.5.2 Ciclos de concentración	85
3.2.5.3 Velocidad de flujo del agua	85
3.2.6 Arranque y estabilización del sistema de enfriamiento piloto	85
3.3 Modificación Del Sistema De Enfriamiento Piloto	86

3.3.1 Incorporación de un sistema de calentamiento cerrado	86
3.3.2 Simplificación de la red de tuberías del sistema de enfriamiento piloto y elaboración del nuevo diagrama de flujo.	87
3.3.3 Determinación del volumen del sistema piloto modificado.....	91
3.3.4 Medición del caudal del sistema de calentamiento cerrado.....	91
3.3.5 Evaluación térmica del sistema de enfriamiento piloto	91
3.4 Evaluación De Productos Químicos En El Sistema De Enfriamiento Piloto....	92
3.4.1 Concentración y estabilización del sistema de enfriamiento piloto.....	93
3.4.2 Instalación de dispositivos para medir la velocidad de corrosión.....	94
3.5 Elaboración Del Programa De Tratamiento Químico Para El Sistema De Enfriamiento De La Refinería	98
3.6 Tablas De Datos	99
3.7 Muestra De Cálculos	111
3.7.1 Determinación del índice de Langelier	111
3.7.2 Determinación del volumen total del sistema piloto.....	113
3.7.3 Determinación de las relaciones operacionales del sistema de enfriamiento piloto	114
3.7.3.1 Cálculo del caudal de evaporación (E).....	114
3.7.3.2 Cálculo del caudal de purga (P)	115
3.7.3.3 Cálculo del caudal de reposición.....	116
3.7.4 Determinación de los ciclos de concentración reales (C)	117
3.7.5 Cálculo del requerimiento de productos químicos.....	119
3.7.5.1 Cálculo del caudal de alimentación continúa.....	119
3.7.5.2 Cálculo de la cantidad alimentada por choque.....	120
3.7.6 Cálculo del caudal de recirculación del sistema de calentamiento de la unidad piloto.....	121
3.7.7 Evaluación térmica del sistema de enfriamiento piloto	122
3.7.7.1 Cálculo del calor transferido en cada intercambiador de calor	123
3.7.7.2 Cálculo del coeficiente de transferencia de calor de cada	

intercambiador.....	125
3.7.7.3 Cálculo de la eficiencia de cada intercambiador.....	127
3.7.7.4 Cálculo del calor disipado por la torre de enfriamiento.....	129
3.7.7.5 Cálculo de la eficiencia de la torre.....	130
3.7.8 Determinación del área de exposición de los cupones de corrosión.....	131
3.7.9 Cálculo de la velocidad de corrosión.....	133
CAPITULO IV.....	135
DISCUSIÓN DE RESULTADOS, CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	135
4.1 Discusión De Resultados.....	135
4.1.1 Caracterización del agua de reposición del sistema de enfriamiento de la refinería.....	135
4.1.2 Establecimiento de las condiciones de operación en el sistema de enfriamiento piloto.....	138
4.1.3 Modificación del sistema de enfriamiento piloto.....	142
4.1.4 Evaluación de productos químicos en el sistema de enfriamiento piloto	144
4.1.5 Elaboración del programa de tratamiento químico para el sistema de enfriamiento de la refinería.....	166
4.2 Conclusiones.....	167
4.3 Recomendaciones.....	168
METADATOS PARA TRABAJOS DE GRADO, TESIS Y ASCENSO:.....	170

INDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Constante A en función de la temperatura. [11]	72
Tabla 2.2 Constante B en función de los sólidos disueltos. [11]	72
Tabla 2.3 Índices de estabilidad y sus tendencias. [11]	73
Tabla 3.1 Referencia de velocidades de corrosión. [11]	95
Tabla 3.2 Pruebas realizadas en la etapa de evaluación de productos químicos en el sistema piloto.....	96
Tabla 3.3 Análisis fisicoquímicos del primer lote de agua de la refinería El Palito.....	100
Tabla 3.4 Análisis fisicoquímicos del segundo lote de agua de la refinería El Palito.....	101
Tabla 3.5 Análisis fisicoquímicos del tercer lote de agua de la refinería El Palito...	102
Tabla 3.6 Análisis fisicoquímicos del cuarto lote de agua de la refinería El Palito..	103
Tabla 3.7 Análisis microbiológicos realizados al agua de reposición de la refinería El Palito.	104
Tabla 3.8 Volumen del tanque de recirculación y tuberías del sistema piloto.....	105
Tabla 3.9 Condiciones operacionales a simular en el sistema de enfriamiento piloto.....	106
Tabla 3.10 Condiciones operacionales de las torres de enfriamiento de la refinería El Palito.	107
Tabla 3.11 Volumen del tanque de recirculación y tuberías del sistema piloto modificado.....	108
Tabla 3.12 Lecturas de volumen y tiempo para el cálculo del caudal del sistema de calentamiento de la unidad piloto.....	108
Tabla 3.13 Temperaturas de entrada y salida de los intercambiadores de calor de la unidad piloto.....	109
Tabla 3.14 Lecturas de temperaturas para el cálculo de la eficiencia de la torre de	

enfriamiento de la unidad piloto..... 110

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1: Ubicación geográfica de los distritos comerciales de LIPESA en Venezuela.	20
Figura 1.2: Convenios tecnológicos que posee LIPESA	21
Figura 2.1. Sistema de enfriamiento de un sólo paso. [6].....	30
Figura 2.2. Sistema de enfriamiento cerrado. [6].....	31
Figura 2.3. Sistema de enfriamiento abierto. [6].....	32
Figura 2.4. Torre de enfriamiento de tiro natural [8]	34
Figura 2.5. Torre de enfriamiento de tiro inducido [10]	35
Figura 2.6. Celda de corrosión [6]	48
Figura 2.7. Cupón de corrosión e instalación típica. [6].....	52
Figura 2.8. Monitor de depósitos. [6].....	54
Figura 2.9. Fosfatos [6]	58
Figura 2.10. Modo de actuar de los fosfatos [6]	58
Figura 2.11. Azoles. [6]	59
Figura 2.12. Fosfonato HEDP. [6]	64
Figura 2.13. Fosfonato ATMP[6].....	64
Figura 2.14. Fosfino carboxílico PBTC [6]	64
Figura 2.15. Estructura de una bacteria [6].....	68
Figura 2.16. Diagrama de flujo del sistema de enfriamiento piloto [6]	74
Figura 3.1. Esquema del proceso de limpieza del sistema de enfriamiento piloto	81
Figura 3.2. Esquema del proceso de pasivación del sistema de enfriamiento piloto..	82
Figura 3.4. Esquema de arranque del sistema de enfriamiento piloto.	86
Figura 3.6. Intercambiador A-IN01 del sistema de enfriamiento piloto.	90
Figura 3.7. Configuración de los intercambiadores en el sistema de enfriamiento piloto.....	123
Figura 3.8. Dimensiones de un cupón de corrosión	131

RESUMEN

En este trabajo se realizó un estudio para desarrollar un programa de tratamiento químico efectivo para el sistema de enfriamiento de la refinería El palito. Se utilizó el agua de suministro de la refinería, simulando las principales condiciones operacionales en un sistema de enfriamiento a escala piloto perteneciente a la empresa LIPESA. Se realizaron diversos análisis fisicoquímicos, para caracterizar el agua proveniente de la refinería, observándose que la misma, se encontraban dentro de los parámetros normales para aguas naturales superficiales. También se determinó el índice de Langelier, obteniéndose que a 30 °C, el agua tiene una tendencia ligeramente corrosiva y a 40 °C, tiene una tendencia ligeramente incrustante. Posteriormente se procedió a modificar el sistema a escala piloto para adaptarlo a las exigencias del estudio. Se realizó una evaluación térmica del sistema piloto modificado, observándose que los intercambiadores de calor funcionaban con baja eficiencia, sin embargo, se alcanzaban las temperaturas adecuadas para realizar el estudio. La evaluación térmica también demostró que la torre de enfriamiento del sistema piloto operaba con una eficiencia relativamente alta, siendo esta muy cercana a las encontradas en las torres a escala industrial. Se realizaron varias pruebas donde se evaluaron productos químicos fabricados por LIPESA, notándose una severa contaminación microbiológica, principalmente de bacterias sulfato reductoras (SRB) y bacterias reductoras de hierro (IRB), originándose así, un proceso corrosivo muy agresivo. También se pudo observar la formación de incrustaciones de carbonato de calcio (CaCO_3). Con las evaluaciones se logró desarrollar un programa de tratamiento químico que permitió controlar los problemas antes mencionados.

CAPITULO I

INTRODUCCIÓN

1.1 Reseña Histórica De La Empresa

Limpiadores industriales y petroleros S.A. (**LIPESA**), fue fundada con capital 100% Venezolano he inicia sus operaciones en Febrero de 1980, en la Ciudad del Tigre Estado Anzoátegui, desarrollando, fabricando y comercializando especialidades químicas con la correspondiente asesoría técnica, logrando en pocos años convertirse en la primera empresa de su tipo en Venezuela, gracias al apoyo y confianza brindado por cientos de empresas nacionales y al continuo esfuerzo realizado para obtener, crear y suministrar tecnología de vanguardia, productos de alta calidad y asistencia técnica acorde con la exigencia de los usuarios y clientes. En 1988 inicia sus exportaciones a Colombia y Ecuador, finalizando su primera década de existencia, con la compra y puesta en funcionamiento de dos reactores: uno vidriado de 7500 litros y el otro de acero inoxidable de 9500 litros de capacidad, incursionando en los mercados del Pacto Andino, El Caribe y América Central, habiendo exportado ya a cuatro países de las áreas mencionadas, además creando un centro de investigación propio de la empresa.

La década de los noventa la inicia LIPESA con la culminación de la ampliación de las instalaciones, con un incremento del personal técnico y de investigación y con la ampliación de su mercado y líneas de productos. Entre estos se tiene la producción de Aminas Terciarias, Amonios Suavizantes, Monómeros, Betainas, Catalizadores, y productos totalmente biodegradables, conocidos como “todo orgánico”, para tratamiento de calderas, con esto alcanza la cifra de más de 250 productos en diversas aplicaciones e industrias.

Esta empresa cuenta con diferentes distritos comerciales distribuidos estratégicamente para abarcar todas las regiones de la geografía nacional, dichos distritos son los siguientes: División producto (El tigre, Edo. Anzoátegui), Distrito Norte (Pto. La Cruz, Edo. Anzoátegui), Distrito Anaco (El Tigre, Edo. Anzoátegui), Distrito Maturín (Maturín Edo. Monagas), Distrito Guayana (Pto. Ordaz, Edo. Bolivar), Distrito Occidente Norte (Ciudad Ojeda, Edo. Zulia), Distrito Occidente Sur (Barinas, Edo. Barinas), Distrito Centro (Valencia Edo. Carabobo) y las oficinas administrativas (Caracas, Dtto. Capital). Adicionalmente cuenta con sucursales en Colombia, Ecuador y Perú

La empresa posee la certificación **ISO 9001:2000** y en la actualidad se encuentra en proceso de auditorias internas para optar a la certificación **ISO 14000**. El laboratorio de calidad posee actualmente treinta y tres métodos de análisis acreditados por el Servicio Autónomo Nacional de Normalización, Calidad, Metrología y Reglamentos Técnicos (SENCAMER). Adicionalmente LIPESA es miembro de la AWT, ASOQUIM y VEPROX. Todo esto le brinda a la empresa la credibilidad necesaria para garantizar la calidad de sus productos, ofreciendo así soluciones químicas para las siguientes áreas industriales: petróleo y gas, refinación, acero, aluminio, cobre, pulpa y papel, azúcar, agricultura, pintura, medio ambiente, y tratamiento de aguas.

Entre los principales productos que desarrolla y fabrica la empresa destacan los siguientes:

- En el área de petróleo y refinación: reductores de viscosidad, desmulsificantes, rompedores de emulsiones inversas, inhibidores de corrosión e incrustaciones, surfactantes, bactericidas y secuestrantes de H₂S.
- Para el tratamiento de aguas: inhibidores de corrosión e incrustaciones, biocidas y dispersantes, coagulantes y floculantes, secuestrantes de oxígeno.

- Para la industria de pulpa y papel: Aditivos para digestión, secuestrantes para blanqueo, biocidas, antiespumantes y blanqueadores ópticos.
- Aceites de colada y laminación, controladores de polvo y desmoldante para la industria siderúrgica y minera.
- Ayudantes de masa cocida y limpiadores ácidos para la industria azucarera.
- Humectantes y antiespumantes para la industria de pinturas.
- Supresores de olores, polímero para el control de erosión y sellantes de suelo para la agroindustria.

En la figura 1.1 se muestra la ubicación geográfica de los diferentes distritos que posee la empresa dentro del territorio nacional.



Figura 1.1: Ubicación geográfica de los distritos comerciales de LIPESA en Venezuela.

La investigación y el desarrollo de nuevas tecnologías son aspectos de suma

importancia para esta empresa, manteniéndose a la vanguardia en este sentido, a través de convenios con diversas instituciones y empresas tanto a nivel nacional como internacional, contando además con un laboratorio de investigación propio. Es importante destacar que LIPESA es poseedora de varias patentes, entre las cuales se puede mencionar, el desarrollo de un reductor de viscosidad para crudos pesados y extrapesados. En la figura 1.2 se muestran los diferentes convenios tecnológicos adquiridos por LIPESA.



Figura 1.2: Convenios tecnológicos que posee LIPESA

1.2 Planteamiento Del Problema

El agua es el medio de enfriamiento más ampliamente utilizado a nivel industrial, sin embargo su empleo puede generar problemas como corrosión, incrustaciones, ensuciamiento y contaminación microbiológica, los cuales si no son

controlados mediante un programa de tratamiento químico adecuado pueden ocasionar daños a los equipos y tuberías que conforman el proceso, produciéndose así paradas inesperadas para la limpieza o remplazo de los mismos, lo cual involucra pérdidas económicas e improductividad.

En la actualidad la refinería El Palito tiene un tratamiento químico deficiente en sus sistemas de enfriamiento abierto, lo que ha generado un deterioro considerable en los equipos de intercambio de calor, motivando esto a la sustitución o reparación prematura de la mayoría de ellos, es por ello que LIPESA, siempre en busca de aportar soluciones a sus clientes, ha propuesto la realización del presente proyecto y el mismo comprenderá el desarrollo de un programa de tratamiento que permita controlar los problemas asociados al agua utilizada en los sistemas de la refinería, dicho estudio se realizará en la planta de LIPESA ubicada en El Tigre, estado Anzoátegui, donde se encuentra un sistema de enfriamiento abierto a escala piloto.

Para llevar a cabo este estudio, primeramente se procederá a caracterizar el agua de suministro de la refinería El palito, con la finalidad de observar la calidad de la misma y determinar los problemas que podrían estar asociados al empleo de dicha agua en los sistemas de enfriamiento. Posteriormente se pondrá en operación el sistema a escala piloto de LIPESA, ajustando ciertos parámetros, como la velocidad de flujo del agua, temperatura máxima de calentamiento y los ciclos de concentración, para de esta forma comprobar si pueden ser reproducidas las condiciones operacionales existentes en el sistema de la refinería. A continuación, el sistema de enfriamiento piloto será rediseñado para adaptarlo a las exigencias del estudio; este rediseño consistirá básicamente en la incorporación de dos intercambiadores de calor y un sistema de calentamiento cerrado, luego se determinará el coeficiente de transferencia de calor de cada intercambiador, así como también la eficiencia de los mismos, seguidamente se utilizará el agua proveniente de la refinería en el sistema piloto, con la finalidad de evaluar diferentes productos en

cuanto al control de la corrosión, la formación de incrustaciones y la contaminación microbiológica. Se observará el comportamiento del sistema piloto a través de pruebas, durante las cuales se realizarán análisis fisicoquímicos periódicamente, se calculará el índice de Langelier para determinar como varía la tendencia del agua, adicionalmente se instalarán dispositivos para monitorear la corrosión y la formación de depósitos. Con toda la información recopilada de las pruebas realizadas en el sistema piloto, se procederá entonces a definir el programa de tratamiento químico para el sistema de la refinería El Palito, el cuál comprenderá los productos que deberán ser inyectados, frecuencia de inyección, dosis y caudales de inyección, así como también aspectos de seguridad relacionados con la manipulación de los productos químicos.

Es importante destacar que aspectos como la contaminación ambiental y la contaminación generada por los productos del proceso quedarán fuera del alcance de este trabajo, ya que en este caso, no existe la posibilidad de simularlos.

La aplicación de un tratamiento químico deficiente, ha generado un deterioro considerable en los equipos que conforman los sistemas de enfriamiento de la refinería, principalmente en los intercambiadores de calor, en los cuales se ha observado corrosión y formación de depósitos incrustantes, teniendo ésto como consecuencia, un aumento en los costos de reparación y mantenimiento, sin mencionar las paradas ocasionadas por la limpieza y sustitución de dichos equipos, es por esto que con la elaboración de este proyecto se busca desarrollar un tratamiento químico efectivo, que permita minimizar el daño a los equipos mejorando así, el funcionamiento de los mismos y garantizando de esta manera, una mayor vida útil con un mínimo mantenimiento.

1.3 Objetivos

Objetivo General

Desarrollar un programa de tratamiento químico para el sistema de enfriamiento de una refinería, utilizando el sistema a escala piloto de la empresa LIPESA.

Objetivos Específicos

1. Caracterizar el agua de suministro de la refinería.
2. Establecer las condiciones de operación en el sistema de enfriamiento piloto.
3. Modificar el sistema piloto para adaptarlo a las exigencias del estudio.
4. Determinar la efectividad de diferentes productos, en cuanto al control de la corrosión, incrustaciones y contaminación microbiológica.
5. Elaborar un programa de tratamiento y mantenimiento para el sistema de enfriamiento de la refinería.

CAPITULO II

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Antecedentes

De la revisión bibliográfica realizada se obtuvieron los siguientes trabajos que abordan la temática de los sistemas de enfriamiento y servirán de ayuda para desarrollar el presente estudio.

M. Andrade [1], evaluó el sistema de enfriamiento del área de electrodeposición en una planta ensambladora de vehículos, determinando a partir de los índices de estabilidad del agua (índice de Langelier y Ryznar) los problemas de depósitos e incrustaciones presentes en el mismo. Este trabajo será de gran utilidad para el presente estudio, ya que representa una referencia práctica para la determinación del índice de Langelier del agua y la relación del mismo, con la formación de incrustaciones en un sistema de enfriamiento industrial.

M. Guaramata [2], realizó una evaluación del funcionamiento de los sistemas de enfriamiento por recirculación de agua en una empresa metalúrgica, calculando el retiro de calor del sistema y las pérdidas de agua en el mismo. Este trabajo servirá de referencia al presente estudio, para la determinación del calor transferido en los equipos de intercambio de calor.

M. Hernández [3], evaluó el sistema de enfriamiento de la planta MIDREX II en la siderúrgica del Orinoco, calculando la eficiencia de la torre de enfriamiento, los ciclos de concentración, las pérdidas en el sistema y el consumo de químicos. Este trabajo será de gran utilidad al presente estudio, ya que el mismo representa una

referencia para la comparación de la eficiencia de la torre de enfriamiento de la unidad piloto y las torres de enfriamiento a nivel industrial, adicionalmente se utilizará dicho trabajo para relacionar el consumo de productos químicos con la capacidad de la piscina y el caudal de recirculación.

J. Quijada [4], realizó un estudio en el cual utilizó el sistema de enfriamiento piloto de LIPESA para evaluar formulaciones basadas en TPA (Aspartato Térmicamente Polimerizado) como inhibidor de corrosión e incrustaciones. El autor llevó a cabo diversas pruebas haciendo circular agua del río Caroní por el sistema de enfriamiento piloto, dosificando combinaciones de las formulaciones antes mencionadas. Este trabajo servirá de base para el presente estudio, ya que en el mismo fue utilizado el sistema de enfriamiento LIPESA, así como productos de la empresa.

2.2 El Agua Como Medio De Enfriamiento

El agua tiene un uso universal como medio de enfriamiento económico y efectivo. La disponibilidad del agua en la mayoría de las áreas industrializadas y su gran capacidad calorífica han convertido a este recurso natural en el medio de enfriamiento favorito en las aplicaciones industriales y de servicios.

Varios factores hacen del agua un excelente medio de enfriamiento:

- Normalmente es abundante
- Fácilmente disponible y relativamente económica
- Puede absorber grandes cantidades de calor sin cambios apreciables en su temperatura.
- No se expande o comprime apreciablemente en los intervalos de temperatura a los que se utiliza.
- No se descompone

- Es prácticamente inerte

La dureza es considerada como la disolución en agua de cationes calcio y magnesio, independientemente de los aniones presentes. Su forma de expresión más conocida y usada es en ppm como carbonato de calcio (CaCO_3). Los niveles de dureza se asocian comúnmente con la tendencia del agua a formar depósitos incrustantes sobre las superficies por donde fluye esta.

b) Alcalinidad

Está formada, principalmente, por la presencia de carbonatos y bicarbonatos. La alcalinidad llega al agua por la acción disolvente del CO_2 , al pasar por suelos ricos en estos compuestos. La alcalinidad está relacionada directamente con el pH del agua. Una alcalinidad elevada favorecerá la formación de incrustaciones.

c) Sílice

Se puede encontrar en forma coloidal o en forma disuelta. Tanto las aguas superficiales como las de pozos contienen sílice, pero estas últimas generalmente tienen concentraciones mayores debido a una mayor alcalinidad del agua. A concentraciones mayores de 175 ppm forma incrustaciones muy fuertes que sólo pueden ser eliminadas por medios mecánicos, ácido fluorhídrico u otros compuestos de fluor.

d) Cloruros

Son compuestos altamente solubles y abundantes en aguas naturales. Los problemas que ocasiona están relacionados con la corrosión, por altas concentraciones, ya sea en el agua o debajo de depósitos.

e) Sulfatos

Aunque son altamente solubles, pueden contribuir a formar incrustaciones de sulfato de calcio cuando la solubilidad de este compuesto es excedida. Adicionalmente, son compuestos altamente corrosivos.

f) Hierro

Rara vez se encuentra en las aguas superficiales. Se halla en aguas de pozo o como producto de la acción corrosiva del agua sobre las tuberías de suministro. Cuando pasa de su forma ferrosa a la férrica, por acción de un agente oxidante, forma depósitos muy voluminosos, los cuales pueden producir taponamiento y pérdida de eficiencia en la transferencia de calor.

2.2.1.2 Sólidos suspendidos

Los materiales suspendidos se encuentran fundamentalmente en las aguas superficiales y pueden ser coloides, emulsiones, arena y sólidos no coloidales. Los principales problemas asociados son erosión, taponamiento y demanda elevada de productos químicos por reacción con los mismos.

2.2.1.3 Gases disueltos

La solubilidad de un gas en el agua depende de las características del mismo, pero en general depende de tres factores: temperatura, presión parcial y si es capaz o no de reaccionar con el agua. Los gases encontrados con mayor frecuencia son el oxígeno y el anhídrido carbónico (CO₂). En menos grado amoníaco, sulfuro de hidrógeno y dióxido de azufre. Todos ellos son altamente corrosivos.

2.2.1.4 Organismos vivos

Las aguas naturales contienen microorganismos que se hallan asociados a una gran variedad de problemas en los sistemas de enfriamiento, por ejemplo: taponamiento, corrosión, incrustaciones, daños a la madera, etc. Los microorganismos que causan problemas se pueden clasificar en algas, hongos, bacterias aeróbicas formadoras de limo y bacterias anaeróbicas corrosivas.

2.3 Sistemas De Enfriamiento

Los sistemas de enfriamiento cumplen con la función de adsorber el calor proveniente de las corrientes asociadas a un proceso, utilizando el agua como medio de enfriamiento. El calor ganado por el agua debe ser eliminado del sistema, lo cual puede hacerse de diferentes formas, descargando éste en una fuente de gran tamaño, descargándolo a la atmósfera en una torre de enfriamiento evaporativa o transfiriéndolo a otro equipo. Existen básicamente dos tipos de sistemas de enfriamiento: los sistemas de un sólo paso, donde el agua es usada una sola vez y los sistemas con recirculación en los que el agua se utiliza repetidamente, estos últimos pueden ser abiertos o cerrados dependiendo de los requerimientos del proceso. [6]

2.3.1 Sistemas de un sólo paso

Como se ha mencionado, en los sistemas de un sólo paso el agua es utilizada una sola vez, ésta es tomada de una fuente, circula a través del sistema y es devuelta a la fuente de origen o a otra fuente receptora. Este tipo de sistemas se caracteriza por manejar un gran volumen de agua, por lo cual, la temperatura y las propiedades de la misma varían muy poco. Generalmente este tipo de sistemas operan sin ningún tipo de tratamiento químico y es mayormente utilizado en zonas con fuentes de aguas abundantes como zonas costeras o cercanas a lagos y ríos. En la figura 2 .1 puede

observarse un diagrama simple de un sistema de un sólo paso.

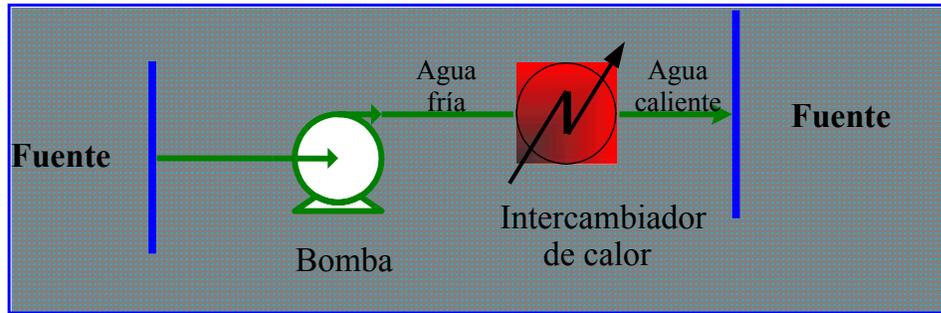


Figura 2.1. Sistema de enfriamiento de un sólo paso. [6]

2.3.2 Sistemas cerrados

En este tipo de sistemas, el agua es recirculada a través de un circuito cerrado en el cual el calor absorbido por ésta es transferido a un equipo de intercambio de calor, para finalmente ser removido por medio de un circuito secundario que puede comprender un enfriamiento evaporativo, utilizando una torre de enfriamiento, o bien un enfriamiento con aire, empleando para esto un radiador similar al utilizado en los motores de combustión interna. En los sistemas cerrados no hay evaporación ni concentración del agua, la misma se carga y se utiliza por períodos de tiempo largos sin o con muy poca reposición. El tratamiento químico en este tipo de sistemas se realiza por choques y por lo general el agua utilizada es de alta calidad (agua blanda o condensado), ya que estos sistemas son empleados en procesos donde se requieren condiciones críticas de enfriamiento, como en la colada continua en la industria del acero en donde el menor depósito puede causar fallas en los equipos.

Los sistemas cerrados usan, muy poca reposición de agua, entre 0,1% y 0,5% del volumen total del sistema por día. Como se mencionó anteriormente no hay evaporación ni purga como tal, por lo tanto, las pérdidas ocurren por fugas en los

sellos de las bombas, tanques de expansión, válvulas o durante operaciones de mantenimiento.

En la figura 2.2, se muestra un diagrama simplificado de un sistema de enfriamiento cerrado.

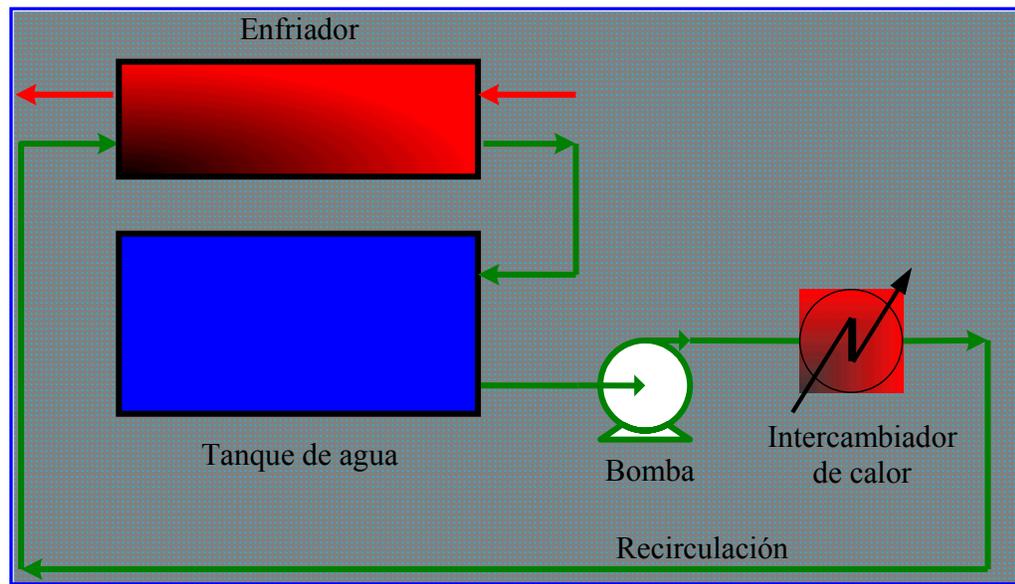


Figura 2.2. Sistema de enfriamiento cerrado. [6]

2.3.3 Sistemas abiertos o evaporativos

Es el más usado a nivel industrial debido a los costos y al racionamiento del agua impuesto por las restricciones ambientales. En un sistema abierto con recirculación, el agua pasa a través de los equipos que conforman el proceso, absorbiendo calor de éstos, luego el calor es disipado por medio de una torre de enfriamiento o un estanque de evaporación donde se produce el enfriamiento del agua, debido a la evaporación de una porción de la misma. En este tipo de sistemas se produce la concentración de las sales minerales contenidas en el agua lo que acarrea algunos problemas que se verán más adelante. Por otro lado, el contacto continuo del

agua con la atmósfera también ocasiona problemas que pueden influir en el funcionamiento del sistema. En la figura 2.3 se observa un diagrama básico de un sistema de enfriamiento abierto.

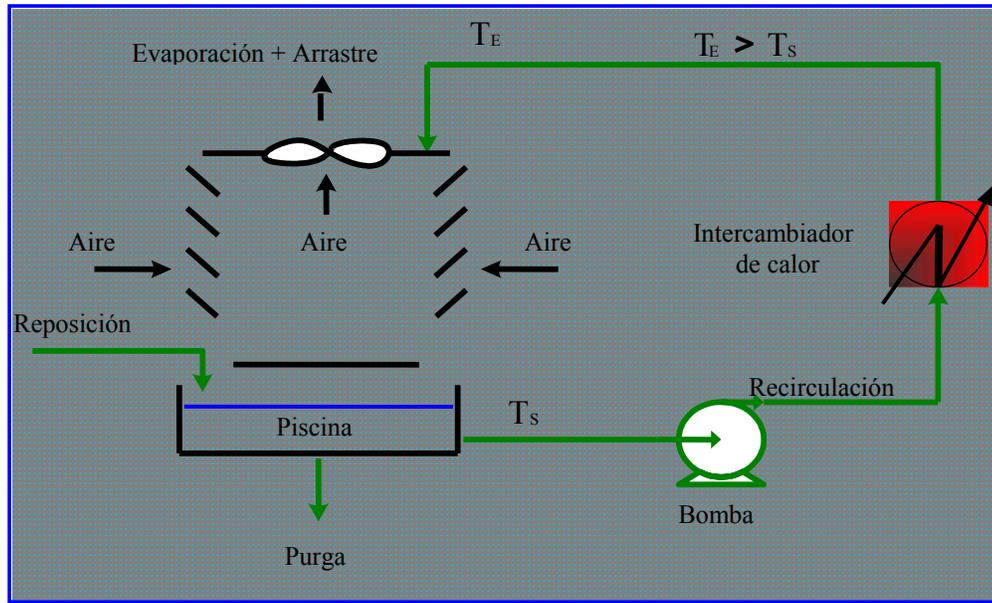


Figura 2.3. Sistema de enfriamiento abierto. [6]

2.3.4 Equipos que componen un sistema de enfriamiento

2.3.4.1 Torres de enfriamiento

Es un equipo semi-cerrado que consta de ventiladores y rellenos. La torre está diseñada para facilitar el contacto íntimo del agua con el aire, lo cual permite el enfriamiento del agua a través de la evaporación de una porción de la misma aprovechando su calor de vaporización.

Estas torres están generalmente construidas con madera, formando estructuras de puentes múltiples parecidos a huacales. Sin embargo, de vez en cuando se emplean

estructuras de aluminio, de ladrillo, de concreto y de asbesto cemento. El agua suele introducirse por la parte superior mediante lluvia provocada bajando a través de numerosos puentes y deflectores hasta la parte baja de la torre que está montada sobre una piscina. Se evita la corrosión utilizando materiales inertes como la madera principalmente, e inclusive el acero inoxidable o la porcelana. [6]

a) Tipos de torres de enfriamiento

a.1) Torres de tiro natural

En las torres de tiro natural el flujo de aire depende de la diferencia de densidades entre el aire más caliente dentro de la torre y el aire externo más frío. La velocidad del aire circundante también tendrá influencia en el funcionamiento. La mayoría de las torres de tiro natural que se encuentran actualmente en las instalaciones industriales son de diseño hiperbólico, ya que, estas aseguran un movimiento más positivo del aire y por lo tanto, poseen una mayor eficiencia.

El rendimiento de la torre de tiro natural difiere del de la torre de tiro mecánico en que el enfriamiento depende de la humedad relativa tanto como de la temperatura de bulbo húmedo. El tiro aumenta a través de la torre en condiciones de gran humedad, debido al incremento de la presión estática disponible para promover el flujo del aire venciendo las resistencias internas. [7]

En la figura 2.4 se muestra el esquema de una torre de enfriamiento de tiro natural.

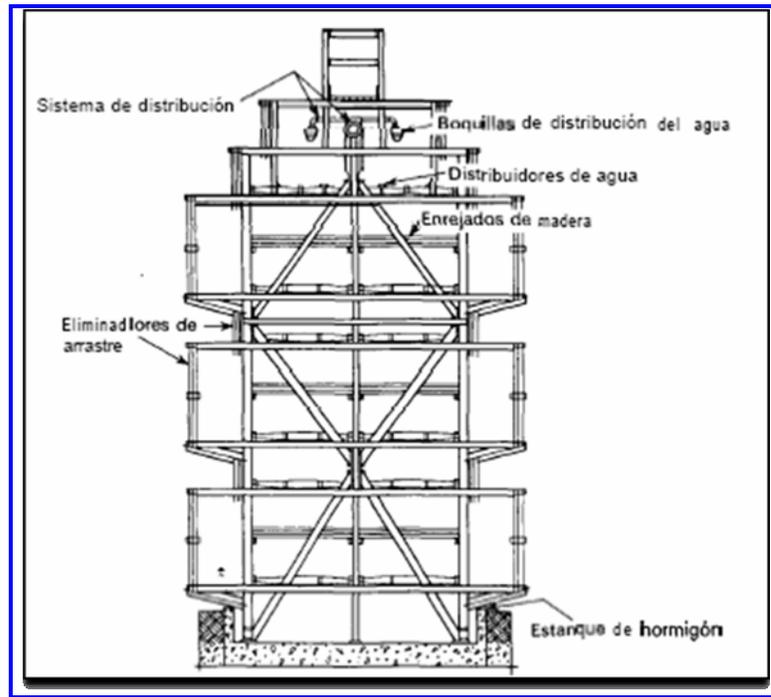


Figura 2.4. Torre de enfriamiento de tiro natural [8]

a.2) Torres de tiro mecánico

Las torres de tiro mecánico usan ventiladores para mover el aire en vez de depender del tiro natural o del viento. Esto acelera el proceso de enfriamiento y aumenta la eficiencia de la torre al aumentar la velocidad del aire sobre las gotas de agua que caen a través de la torre. Las torres de tiro mecánico, pueden evaporar mucha más agua que las torres de tiro natural del mismo tamaño.

Las torres de tiro mecánico pueden ser del tipo de tiro forzado, en donde el aire se empuja en la torre mediante un ventilador en el fondo. Estas torres están sujetas particularmente a la recirculación del aire caliente y húmedo que es descargado, dentro de la toma del ventilador, debido a la baja velocidad de descarga y que materialmente reduce la efectividad de la torre.

Las torres de enfriamiento tiro inducido, con el ventilador en la parte superior, evita esto y además permite una distribución interna más uniforme del aire. [9]

La elección entre el tiro forzado y el inducido se basa en consideraciones de ingeniería en las que se toman en cuenta las condiciones del clima dominante.

En la figura 2.5 se muestra el esquema de una torre de enfriamiento de tiro inducido.

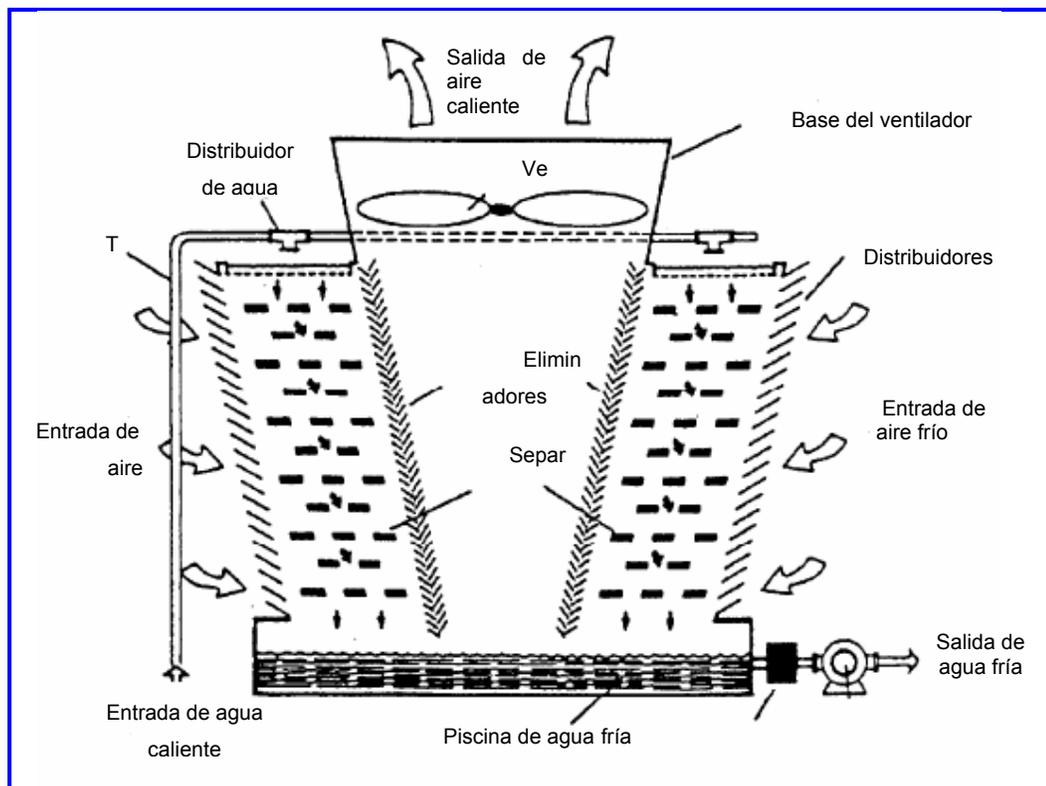


Figura 2.5. Torre de enfriamiento de tiro inducido [10]

2.3.4.2 Intercambiadores de calor

El proceso de intercambio de calor entre dos fluidos que están a diferentes temperaturas y separados por una pared sólida, ocurre en muchas aplicaciones de

ingeniería. El dispositivo que se utiliza para llevar a cabo este intercambio de calor se denomina intercambiador de calor, y las aplicaciones específicas se pueden encontrar en calefacción de locales y acondicionamiento de aire, generación de energía y algunos procesos químicos.[7]

a) Tipos de intercambiadores de calor

Los intercambiadores de calor normalmente se clasifican de acuerdo con el arreglo del flujo y del tipo de construcción.

a.1) Según el arreglo de flujo

a.1.1) Flujo paralelo

Los fluidos caliente y frío entran por el mismo extremo, fluyen en la misma dirección y salen por el mismo extremo.

a.1.2) Contraflujo

Los fluidos caliente y frío entran por extremos opuestos, fluyen en contracorriente y salen por extremos opuestos.

a.1.3) Flujo cruzado

Los fluidos se encuentran perpendiculares entre sí.

a.2) Según el tipo de construcción

a.2.1) Intercambiadores de doble tubo

Es el tipo más sencillo, está constituido por dos tubos concéntricos; por el tubo interno circula uno de los fluidos, mientras que el otro circula por el espacio anular. Dependiendo del sentido del flujo se clasifican en flujo paralelo y flujo contra corriente.

a.2.2) Intercambiadores de carcaza y tubo

Es el intercambiador más ampliamente usado en la industria. En este tipo de intercambiador un fluido fluye por el interior de los tubos, mientras el otro es forzado a través de la carcaza y sobre el exterior de los tubos.

a.2.3) Intercambiadores de placas

Estos dispositivos tienen complejos arreglos de tubos con aletas o placas, se emplean generalmente cuando al menos uno de los fluidos es un gas.

2.3.4.3 Condensadores

Estos equipos se utilizan ampliamente en los procesos de generación de energía, en donde su función es la de aumentar la eficiencia a través de la reducción de la presión en la parte posterior de las turbinas, lo cual se logra extrayendo la máxima cantidad de calor del vapor.

a) Tipos de condensadores

a.1) Condensadores de superficie

Su diseño es similar al de un intercambiador de tubo y coraza, el agua de enfriamiento fluye por los tubos y el vapor por la carcaza; este vapor condensa lo que produce una presión de vacío. Para mantener el vacío es necesario que el sistema esté libre de aire infiltrándose hacia la carcaza del intercambiador porque, de lo contrario, el aire produce una película sobre la superficie de los tubos, disminuyendo la transferencia de calor y perdiendo el vacío. [11]

a.2) Condensadores barométricos

En estos el vapor condensa al entrar en contacto directo con el agua de enfriamiento, generándose de esta forma la presión de vacío. Requieren de una remoción del aire para poder mantener la presión de vacío.

a.3) Condensadores tipo jet

Su funcionamiento es muy parecido al condensador barométrico. Debido a la alta velocidad del agua, los gases que entran son empujados fuera del equipo, por lo tanto, no requiere de una remoción continua del aire.

2.3.4.4 Compresores

Los compresores se emplean para aumentar la presión de un gas, vapor o mezclas de gases y vapores. Debido a que el gas es comprimido en un pequeño espacio, la presión y temperatura del gas aumentan. Si se remueve una parte del calor, la presión disminuye y también la cantidad de trabajo necesario para una posterior compresión del gas.

El agua se usa para el enfriamiento de los cilindros, enfriadores intermedios y posteriores. Para el enfriamiento de los cilindros, el agua circula a través del sistema para mantener las partes y secciones de alta presión a temperaturas adecuadas para una operación segura. Los enfriadores intermedios y posteriores son intercambiadores de calor en los cuales los gases comprimidos se enfrían para disminuir la presión o condensar vapor. [11]

2.3.4.5 Reactores y mezcladores

Se trata de tanques que tienen una chaqueta de enfriamiento para recircular agua y producir el enfriamiento necesario durante el tiempo de operación de éstos.

Un problema típico que se presentan estos equipos es que, debido a la baja velocidad del flujo de agua, se favorece la formación de incrustaciones y ensuciamiento, produciendo una disminución en la transferencia de calor que afecta la eficiencia de los mismos.

2.3.5 Relaciones operacionales de un sistema de enfriamiento

2.3.5.1 Recirculación (M)

Es el caudal de agua que está constantemente fluyendo por el sistema. Se puede obtener por lectura directa de la placa de la bomba (corrigiendo el valor según la eficiencia de la bomba), también se puede medir con algún instrumento adecuado, en cuyo caso se tomará este valor como el más apropiado.

2.3.5.2 Diferencia de temperatura (ΔT)

Este término se refiere a la diferencia entre la temperatura promedio del agua que regresa a la torre desde los intercambiadores de la planta (T_E) y la temperatura promedio del agua después del enfriamiento (T_S) (estanque de la torre). [12]

$$\Delta T = T_E - T_S \quad (\text{Ec. 2.1})$$

Donde:

ΔT = diferencia de temperatura ($^{\circ}\text{C}$)

T_E = temperatura de entrada del agua a la torre ($^{\circ}\text{C}$)

T_S = temperatura del agua después del enfriamiento ($^{\circ}\text{C}$)

2.3.5.3 Evaporación (E)

Es el agua perdida a la atmósfera en el proceso de enfriamiento. La tasa de evaporación depende de la cantidad de agua que se esté enfriando y de la diferencia de temperatura.

Para determinar una ecuación práctica para el cálculo de la cantidad de agua

evaporada en una torre de enfriamiento, hay que tomar en cuenta que la ebullición del agua a presión atmosférica ocurre a 100 °C, y el calor de vaporización asociado es 538 cal/g. Ahora bien, el calor de vaporización del agua, a las temperaturas típicas en torres de enfriamiento (37,8 – 48,9 °C), oscila entre 576 y 570 cal/g.[11]

Por lo tanto se tiene que, la vaporización de 1 gramo de agua enfría 51,35 gramos del resto del agua que la rodea, esto es:

$$Q_f = m \cdot C_p \cdot \Delta T \quad (\text{Ec.2. 2})$$

Donde:

Q_f = Calor perdido por el agua enfriada (cal)

m = masa de agua enfriada (g)

C_p = Calor específico del agua (cal/g °C)

ΔT = diferencia de temperatura entre el agua caliente y fría (°C).

Despejando m de la ecuación (2.2), queda:

$$m = \frac{Q_v}{C_p \cdot \Delta T} \quad (\text{Ec.2. 3})$$

Sustituyendo en la ecuación (2.3), se tiene:

$$\frac{570 \text{ cal}}{1 \frac{\text{cal}}{\text{gr} \cdot ^\circ\text{C}} \cdot (48,9 - 37,8) ^\circ\text{C}} = 51,35 \text{ g}$$

De acuerdo a lo anterior, y suponiendo que todas las salidas de agua forman parte de la purga, se tiene que la evaporación puede ser estimada con un balance de energía en el sistema (figura 2.3), quedando:

$$\text{Calor que entra al sistema} = \text{Calor que sale del sistema} \quad (\text{Ec. 2.4})$$

Sustituyendo, queda:

$$Q_{vet} \cdot M = Q_{vca} \cdot E + Q_{vst} \cdot M \quad (\text{Ec. 2.5})$$

Donde:

Q_{vca} = calor cedido por evaporación a la atmósfera (cal)

E = caudal de agua evaporada, (m³/h).

Q_{vet} = calor del agua entrando a la torre. (cal)

M = caudal de recirculación, (m³/h).

Q_{vst} = calor del agua saliendo de la torre. (cal)

Fijando como temperatura de referencia 0 °C y sustituyendo en la ecuación (2.2), en relación a las temperaturas típicas encontradas en una torre de enfriamiento, se tiene:

$$Q_{vet} = 1g \cdot 1 \frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot ^\circ\text{C}} \cdot (48,9 - 0) \text{ } ^\circ\text{C} = 48,9 \text{ cal}$$

$$Q_{vst} = 1g \cdot 1 \frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot ^\circ\text{C}} \cdot (37,8 - 0) \text{ } ^\circ\text{C} = 37,8 \text{ cal}$$

Despejando E de la ecuación (2.5), se obtiene:

$$E = \frac{(Q_{vet} - Q_{vst})}{Q_{vca}} \cdot M$$

(Ec.2.6)

Sustituyendo ahora en la ecuación (2.6), queda:

$$E = \frac{(48,9 - 37,8) \text{ cal}}{570 \text{ cal}} \cdot M = 0,0195 \cdot M \quad (\text{Ec.2.7})$$

En porcentaje: $E = 1,95 \%$ de M por cada $11,1 \text{ }^\circ\text{C}$ ($20 \text{ }^\circ\text{F}$) de diferencia de temperatura ΔT entre el agua del tope y el agua a la salida de la torre, por otro lado se tiene que, si se utiliza un ΔT de $5,55$ ($10 \text{ }^\circ\text{F}$) y sustituyendo en las ecuaciones respectivas, se obtendría que:

$$E = 0,98 \% \text{ de } M \text{ por cada } 5,55 \text{ }^\circ\text{C de } \Delta T.$$

Por lo tanto se puede considerar que la evaporación, en una torre de enfriamiento, es el 1% del agua de recirculación por cada $5,55 \text{ }^\circ\text{C}$ ($10 \text{ }^\circ\text{F}$) de diferencia de temperatura (ΔT).

Se comprende entonces que en un sistema de enfriamiento el caudal de agua evaporada puede ser calculado de la siguiente forma:

$$E = \frac{M \cdot \Delta T}{555} \quad (\text{Ec.2. 8})$$

Donde:

$E =$ caudal de evaporación (m^3/h)

$M =$ caudal de recirculación (m^3/h)

$\Delta T =$ diferencia de temperatura entre el agua caliente y el agua fría ($^\circ\text{C}$)

Entonces la tasa de evaporación o porcentaje de evaporación se puede obtener de la siguiente manera:

$$\%E = \frac{\Delta T(^{\circ}\text{C})}{5,55} \quad \text{o} \quad \frac{\Delta T(^{\circ}\text{F})}{10} \quad (\text{Ec.2 9})$$

2.3.5.4 Agua de reposición (R)

Es el agua que se requiere para reemplazar el agua perdida por la purga más el agua perdida por la evaporación y el arrastre. Para mantener el equilibrio en el sistema, el agua que entra debe ser igual el agua que sale. Realizando un balance de masa simplificado en el sistema (figura 2.3), se tiene que:

Flujo de agua que entra al sistema = Flujo de agua que sale del sistema

(Ec. 2.10)

Sustituyendo, se tiene:

$$\mathbf{R = P + E + A} \quad (\text{Ec. 2.11})$$

Donde:

R = caudal de reposición (m³/h)

P = caudal de purga (m³/h)

E = caudal de evaporación (m³/h)

A = caudal de arrastre (m³/h)

Asumiendo que las pérdidas de agua por arrastre son tan pequeñas que pueden ser consideradas despreciables (generalmente alrededor del 0,0005% de M), la ecuación 2.11, se simplifica de la siguiente forma:

$$\mathbf{R = P + E} \quad (\text{Ec. 2.12})$$

2.3.5.5 Caudal de purga (P)

El caudal de purga corresponde a la porción de agua que es necesario desalojar

del sistema para mantener la concentración de los minerales dentro de los niveles deseados o exigidos por el tratamiento. [6]

Despejando de la ecuación 2.12, en función del caudal de purga, se tiene:

$$P = R - E \quad (\text{Ec. 2.13})$$

2.3.5.6 Ciclos de concentración (C)

El agua evaporada no contiene sólidos. En una torre de enfriamiento, cuando el agua se evapora deja continuamente los sólidos disueltos en el agua remanente que cae a la piscina creando un efecto de concentración. Este término o razón, relaciona y compara el nivel de sólidos disueltos en el agua de recirculación y en el agua de reposición.

Los ciclos de concentración se determinan mediante un balance del ión más soluble (sílice, cloruros, magnesio, sulfatos, sólidos totales disueltos, etc.), en el agua de recirculación y en el agua de reposición.

Todo lo anterior se puede resumir en la siguiente expresión: [11]

$$C = \frac{\text{concentración del ión en el agua de recirculación}}{\text{concentración del ión en el agua de reposición}} \quad (\text{Ec. 2.14})$$

Donde:

C = ciclos de concentración.

Haciendo un balance de masa referido al agua, en el sistema (ecuación 2.12), y realizando el balance de equilibrio del ión considerado en la ecuación anterior (ecuación 2.14), se obtiene lo siguiente:

$$\text{Cantidad del ión que entra} = \text{Cantidad del ión que sale} \quad (\text{Ec. 2.15})$$

Sustituyendo, queda:

$$R \bullet X_R = P \bullet X_P + E \bullet X_E \quad (\text{Ec. 2.16})$$

Donde:

R = caudal de agua de reposición, (m³/h).

X_R = concentración del ión en el agua de reposición, (g/m³).

P = caudal de agua de purga, (m³/h).

X_P = concentración del ión en el agua de purga, (g/m³).

E = caudal de agua evaporada o evaporación, (m³/h).

X_E = concentración del ión en el agua evaporada, (g/m³)

Ahora se tiene que $X_E = 0$ y $X_P = X_M$ sustituyendo en la ecuación (2.16), queda:

$$R \bullet X_R = P \bullet X_M \quad (\text{Ec. 2.17})$$

Donde:

X_M = concentración del ión en el agua de recirculación, (g/m³).

De la ecuación (2.17) se tiene:

$$\frac{X_M}{X_R} = \frac{R}{P} \quad (\text{Ec. 2.18})$$

Utilizando la ecuación (2.14) se puede observar que:

$$C = \frac{X_M}{X_R} \quad (\text{Ec. 2.19})$$

Sustituyendo la ecuación (2.18) en la ecuación (2.19), queda:

$$C = \frac{R}{P} \quad (\text{Ec. 2.20})$$

Sustituyendo ahora la ecuación (2.12) en la ecuación (2.20), se tiene:

$$C = \frac{P + E}{P} = 1 + \frac{E}{P} \quad (\text{Ec.2. 21})$$

2.3.5.7 Arrastre (A)

Es el agua que escapa de la torre en forma de niebla. Varía según el diseño y depende del ventilador, relleno, toberas, etc. En las torres modernas es muy común el uso de eliminadores de niebla, reduciendo esta pérdida a alrededor de 0,0005% del caudal de recirculación, debido a esto, para fines prácticos, se puede considerar como despreciables en la mayoría de los casos.

2.3.5.8 Volumen del sistema (V)

Es la cantidad de agua existente en el sistema. Usualmente la mayor cantidad de agua está presente en la piscina de la torre de enfriamiento, por lo tanto, una buena aproximación del volumen total del sistema se obtiene sumándole un 20% (estimado de agua existente en líneas y equipos) al volumen de la piscina. [11]

2.4 Fundamentos De Corrosión

La corrosión se define como el fenómeno mediante el cual los metales procesados como acero, cobre y zinc, son retornados a su estado original, es decir, como compuestos químicos o minerales. Por ejemplo, el hierro se encuentra en la naturaleza formando diferentes compuestos oxidados tales como el Fe_2O_3 , FeO ,

Fe_3O_4 entre otros, pero cuando estos son procesados pierden el oxígeno y se convierten en hierro elemental (Fe). En un sistema de enfriamiento, este metal esta constantemente expuesto al contacto con el oxígeno presente en el agua produciéndose de esta forma su reversión a compuesto oxidado, lo cual generalmente ocurre en combinaciones de Fe_2O_3 y Fe_3O_4 .**[13]**

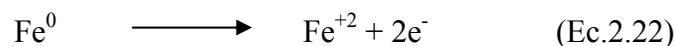
Cuando la corrosión no es controlada puede causar severos daños en los equipos que conforman un sistema, traduciéndose esto en un aumento de los costos de operación debido a la reparación y reemplazo de dichos equipos sin mencionar las paradas de planta que implican estas acciones.

La corrosión es un proceso electroquímico en donde la oxidación del metal ocurre en el ánodo y la reducción del oxígeno ocurre en el cátodo.

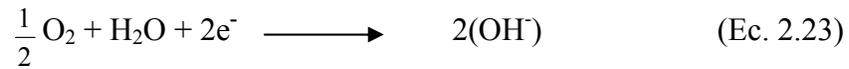
El proceso de corrosión comprende las siguientes etapas:

- 1.- La pérdida ocurre en aquella parte del metal llamada área anódica (ánodo). En este caso, el hierro (Fe^0) se pierde al entrar en la solución acuosa y se oxida a ión Fe^{+2} .
- 2.- Como resultado de la formación del Fe^{+2} , se liberan dos electrones que fluyen a través del acero al área catódica (cátodo).
- 3.- El oxígeno (O_2) en la solución acuosa se desplaza al cátodo y completa el circuito eléctrico empleando los electrones que fluyen al cátodo para formar iones oxidrilo (OH^-) en la superficie del metal. Químicamente las reacciones son las siguientes: **[13]**

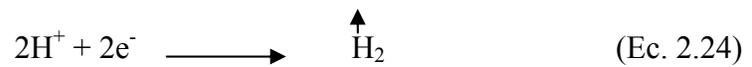
Reacción anódica:



Reacción catódica:



Cuando el oxígeno está ausente, el ión hidrógeno (H^+) participa en la reacción en el cátodo en lugar del oxígeno y completa el circuito como sigue:



En la figura 2.6, se muestra una celda de corrosión típica.

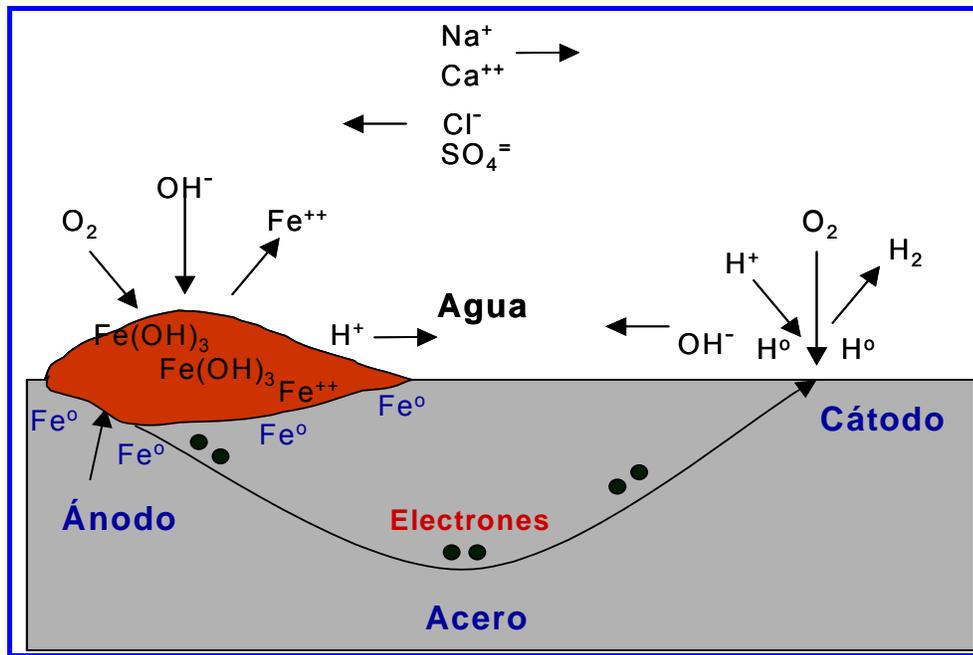


Figura 2.6. Celda de corrosión [6]

2.4.1 Tipos de corrosión

2.4.1.1 Corrosión generalizada

Existe cuando la corrosión está uniformemente distribuida sobre toda la superficie. La considerable cantidad de óxidos de hierro que se forman contribuye además con problemas de ensuciamiento e incrustaciones.

2.4.1.2 Corrosión localizada (Picaduras o pitting)

Se presenta cuando las zonas anódicas son muy pequeñas respecto a las catódicas. Este es el tipo de corrosión más peligrosa, ya que el ataque se concentra en pequeñas áreas. Las picaduras pueden perforar el metal en períodos de tiempo muy cortos. Es promovida por baja velocidad del agua, puntos inactivos en la superficie metálica como los que se presentan en el lado de la carcasa de un intercambiador, así como también por la presencia de iones cloruros.

2.4.1.3 Corrosión galvánica

Puede ocurrir cuando dos metales diferentes entran en contacto. El metal más activo se corroe rápidamente. Ejemplos comunes en sistemas de enfriamiento son acero y latón, zinc y acero, zinc y latón, si ocurre ataque galvánico el metal mencionado primero será el que se corroerá.

2.4.1.4 Fractura por tensión

Un metal bajo tensión en un ambiente corrosivo, puede fracturarse. La tensión sobre el metal puede ser debida a cualquier tipo de fuerza que cause dilataciones, compresiones o curvaturas. También puede ser causada por tensiones remanentes en el metal después de su fabricación, laminado, soldado, etc.

2.4.1.5 Fractura por fatiga

Es el resultado de la combinación de un ambiente corrosivo y una tensión cíclica, rutinaria seguida de períodos de relajación.

2.4.1.6 Tuberculación

Los tubérculos son cúmulos de productos de la corrosión y de depósitos que cubren a las regiones localizadas de pérdidas de metal. Los tubérculos pueden atascar tuberías, lo que trae como consecuencia flujos disminuidos y aumento de los costos por bombeo. Los tubérculos se forman sobre el acero y el hierro fundido cuando las superficies están expuestas a aguas oxigenadas. Las aguas suaves con alcalinidad elevada de bicarbonatos estimulan la formación de tubérculos, como también lo hacen las altas concentraciones de sulfatos, cloruros y otros aniones agresivos.[14]

2.4.1.7 Remoción selectiva o Lixiviación selectiva

Los depósitos pueden producir la corrosión selectiva de aleaciones en sistemas de enfriamiento. Este proceso también conocido como “desaleación”, es simplemente la remoción de uno de los metales de la aleación.

2.4.1.8 Erosión corrosión

Es otro tipo de corrosión que involucra condiciones físicas y químicas para que ocurra. La erosión y corrosión tiene lugar cuando una fuerza es aplicada sobre la superficie del metal, ya sea por los sólidos suspendidos en el agua o por burbujas de gas.

2.4.1.9 Celdas de corrosión de concentración iónica y aireación diferencial

Este tipo de corrosión es muy común y típica debajo de los depósitos. La diferencia de concentración de oxígeno o iones entre el medio y la superficie debajo del depósito produce una corriente galvánica que lleva finalmente a una corrosión localizada. Este tipo de ataque se previene manteniendo limpias las superficies metálicas a través del uso de dispersantes o con recubrimientos cuando la superficie no es de transferencia de calor.

2.4.2 Monitoreo de la corrosión

Existen diversos métodos para medir la corrosión en un sistema de enfriamiento, algunos de los cuales, serán detallados a continuación.

2.4.2.1 Cupones de corrosión

Son pequeñas láminas metálicas que al ser expuestas al medio corrosivo dan una medida relativa de la corrosión dentro de un sistema dado. Estos cupones deben ser pesados y sumergidos en una solución de inhibidor de corrosión antes de su colocación en una cuponera. Los cupones se fabrican de diversos metales como acero dulce 1010, acero inoxidable 316 y 304, cobre, admiralty, aluminio etc; y la elección del tipo de material dependerá de la metalurgia del sistema en el cual será colocado el cupón.

La velocidad de corrosión en un cupón es calculada generalmente como un promedio del desgaste o pérdida del metal en milésimas de pulgadas por año (mpy). También se puede expresar la velocidad de corrosión en pulgadas por año (ipy), pulgadas por mes (ipm) y miligramo por decímetro cuadrado por día (mdd).

La ecuación general para calcular la velocidad de corrosión en un cupón, es la siguiente: [6]

$$V_{Co} = \frac{22,3 \cdot \Delta P}{\rho_m \cdot a \cdot t} \quad (\text{Ec. 2.25})$$

Donde:

V_{Co} = velocidad de corrosión (mpy)

ΔP = peso inicial – peso final (mg).

ρ_m = densidad del metal (g/cm^3).

a = área de exposición del cupón (plg^2).

t = tiempo (días).

22,3 = factor de conversión.

En la figura 2.7 se muestra la instalación de un cupón de corrosión.

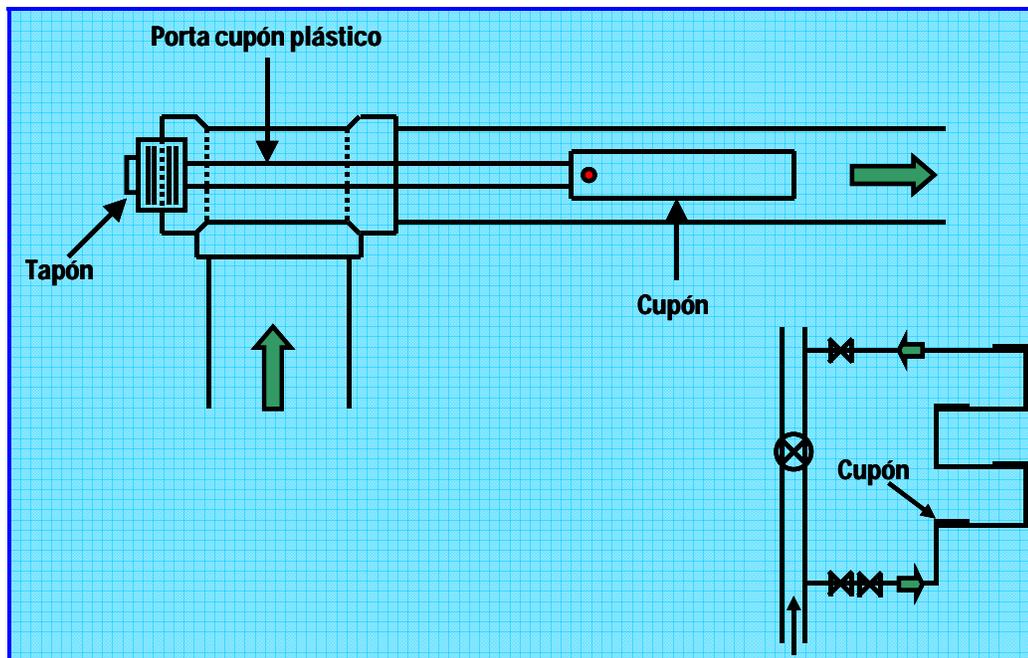


Figura 2.7. Cupón de corrosión e instalación típica. [6]

2.4.2.2 Corrater

El corrater es un dispositivo que da una indicación directa de la velocidad de corrosión general y la tendencia a la corrosión por picadura de un líquido conductor de electricidad. Este dispositivo mide la corrosión al momento de producirse, debido a esto, suministra información que permite hacer cambios en el proceso y en los inhibidores para minimizar los daños que pudieran producirse.

El corrater esta compuesto por un instrumento de medida y una probeta para detectar la corrosión. La probeta se coloca en la solución acuosa y se conecta al instrumento de medida mediante un cable, la posición de la probeta debe ser la adecuada para obtener lecturas lo más representativas. La probeta debe colocarse de tal forma que el flujo de agua se frontal a esta. La lectura inicial de una probeta nueva indica la corrosión de ésta antes que la del sistema. Solamente después que la probeta ha alcanzado un equilibrio con el sistema es que se obtiene una lectura real.

2.4.2.3 Monitor de depósitos

Es una herramienta que representa una verdadera superficie de transferencia de calor. Este equipo cuenta con una resistencia eléctrica para el suministro de calor, un intercambiador con tubo metálico de las mismas características que el sistema y un tubo de vidrio que permite observar la operación. Además el equipo proporciona valores reales de depósitos y corrosión, simulando las velocidades del agua, la metalurgia del sistema, las temperaturas y la cantidad de calor suministrado. El monitor de depósitos puede ser instalado en cualquier sistema de enfriamiento.

En la figura 2.8 se muestra un monitor de depósitos con todos sus componentes.

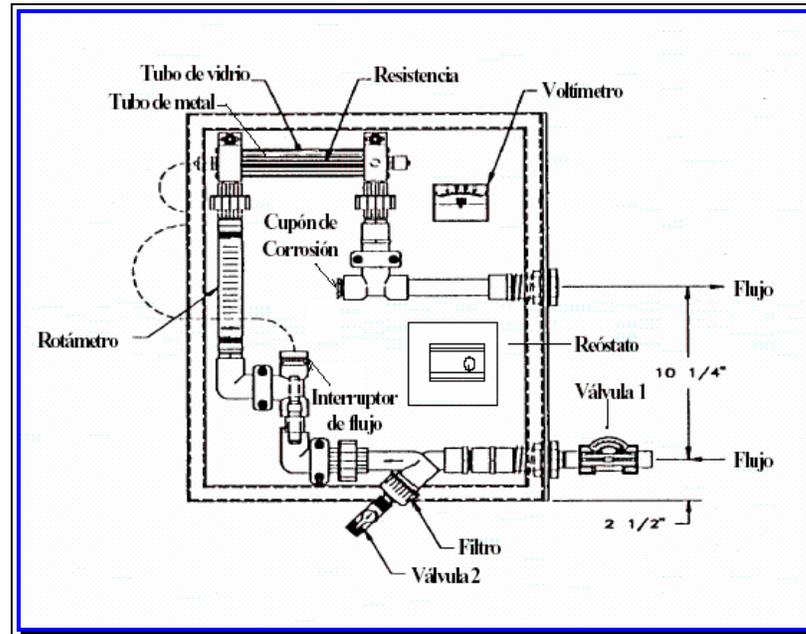


Figura 2.8. Monitor de depósitos. [6]

2.4.3 Control de la corrosión

La corrosión puede ser controlada o minimizada mediante uno o varios de los siguientes métodos:

2.4.3.1 Diseño del sistema

Al diseñar un nuevo sistema, se pueden escoger materiales resistentes a la corrosión para minimizar el efecto de un ambiente agresivo. En general los sistemas de enfriamiento son de una extensión tal que la utilización de dichos materiales es prohibitiva desde el punto de vista económico.

2.4.3.2 Ajuste de pH

El ajustar el pH o la alcalinidad del agua a niveles donde el agua sea menos

agresiva permite hacer mínima la corrosión. Sin embargo la aplicación de este método como único tratamiento del agua del sistema puede llevar a graves problemas no solo de corrosión, sino además de incrustaciones.

2.4.3.3 Recubrimientos protectores

La aplicación de tales recubrimientos como pinturas, galvanizado, alquitranes o plásticos son utilizados para aislar el metal del medio corrosivo.

Estos recubrimientos suelen ser difíciles de aplicar o contraproducentes en sistemas de enfriamiento y en muchos casos los costos no justifican su utilización. La aplicación defectuosa de estos recubrimientos puede provocar grandes daños, ya que al dejar una pequeña zona sin protección, la corrosión se concentrará en dichas áreas provocando picaduras, siendo esta una de las formas de corrosión más severa. [13]

2.4.3.4 Ánodos de sacrificio

La utilización de ánodos de sacrificios en determinados equipos permite evitar la corrosión en los mismos. Este método consiste en colocar un metal electroquímicamente más activo que el metal que se desea proteger (usualmente zinc, magnesio o aluminio) de forma tal que el primero es atacado preferencialmente. Estos ánodos son reemplazados regularmente. El diseño y colocación de los ánodos es una ciencia de por sí. En sistemas de enfriamiento el uso de ánodos de sacrificio puede ser utilizado como complemento de los programas químicos. [13]

2.4.3.5 Inhibidores químicos

Los inhibidores químicos actúan formando o ayudando a formar una película protectora sobre el metal en todas las zonas del sistema que están en contacto con el

agua.

De esta forma los inhibidores químicos de corrosión interfieren el mecanismo de dicho proceso. Este suele ser el método más efectivo y económico para prevenir la corrosión en sistemas de enfriamiento.

a) Clasificación de los inhibidores de corrosión

a.1) Anódicos

Los inhibidores de corrosión anódicos actúan creando una película protectora sobre el ánodo, impidiendo el contacto del electrolito con el metal. Aún cuando estos inhibidores son efectivos, pueden ser peligrosos, ya que si no hay suficiente inhibidor en el medio existirán pequeñas zonas anódicas desprotegidas causando un ataque severo localizado (picaduras). Entre este tipo de inhibidores se encuentran: los cromatos, ortofosfatos, nitritos y silicatos.

a.2) Oxidantes

El cromato y nitrito pertenecen a esta categoría. Estos compuestos son oxidantes fuertes y actúan formando una delgada pero densa capa de óxido de hierro hidratado (Lepidocrocita) sobre la superficie del hierro, la cual protege a éste de la corrosión.

El cromato, siendo un excelente inhibidor de corrosión, está en desuso debido a su alto riesgo contaminante y por ser un potencial cancerígeno. Otra desventaja del cromato es que, en presencia de contaminantes reductores tales como hidrocarburos o sulfuros de hidrógeno, reacciona disminuyendo su concentración y aumentando el riesgo de corrosión por picaduras. [15]

El nitrito requiere de dosis mucho más altas que el cromato para actuar con la

misma efectividad, por esto se utiliza principalmente en sistemas cerrados. Los microorganismos convierten el nitrito en nitrato el cual no es tan efectivo como el primero. La presencia de hidrocarburos o glicoles no afecta su eficiencia.

a.3) Precipitantes

Los ortofosfatos y silicatos están incluidos en este grupo. Los ortofosfatos forman compuestos insolubles con los productos de corrosión tales como el ión ferroso, los cuales se depositan sobre la superficie anódica impidiendo que continúe el proceso de corrosión.

Hasta hace pocos años, estos inhibidores no eran muy utilizados en sistemas recirculantes debido a su tendencia a precipitar también con el calcio formando así incrustaciones. El desarrollo de polímeros dispersantes y agentes estabilizantes ha permitido solventar este problema y actualmente son utilizados en bajas dosis junto con inhibidores catódicos. Los ortofosfatos han sido utilizados ampliamente en sistemas de un solo paso.

Al igual que los ortofosfatos, los silicatos reaccionan con los productos de corrosión en el ánodo formando silicatos metálicos en forma de gel. Este gel formado sobre el ánodo se adhiere fuertemente y es menos sensitivo a variaciones de pH que otros inhibidores. Las propiedades de inhibición de los silicatos aumentan a medida que aumenta la temperatura y el pH, disminuyen con la dureza del agua. [15]

a.4) Catódicos

Forman una película protectora sobre el cátodo y reducen la tasa de corrosión en relación directa a la reducción del área catódica. A este tipo de inhibidores pertenecen los bicarbonatos, polifosfatos y algunos cationes metálicos. Las figuras 2.9 y 2.10 ilustran los tipos de fosfatos y polifosfatos y su modo de acción o de formación de película.

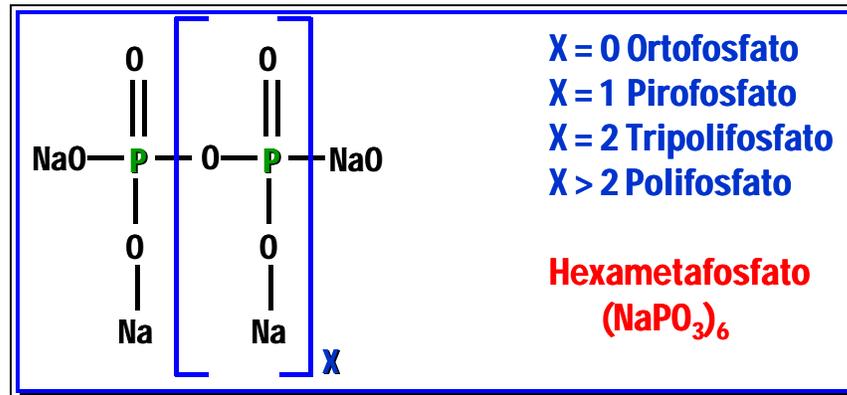


Figura 2.9. Fosfatos [6]

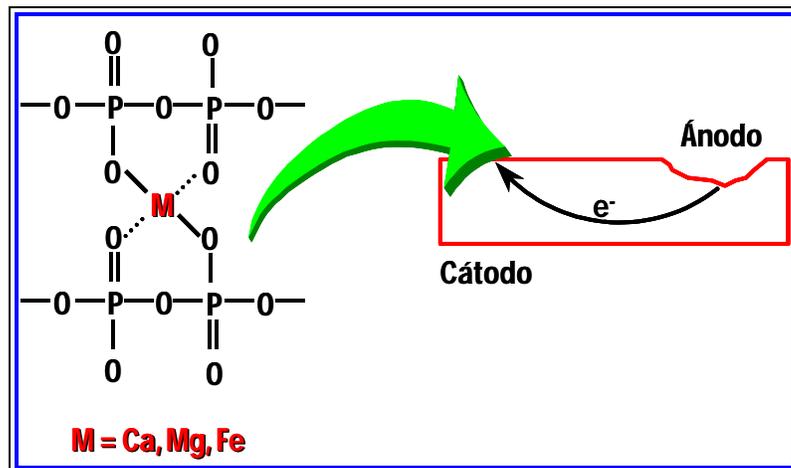


Figura 2.10. Modo de actuar de los fosfatos [6]

a.5) Generales

Son inhibidores que actúan indiferentemente sobre el ánodo y el cátodo. Suelen subdividirse en dos grupos: aceites solubles y compuestos orgánicos.

Los aceites solubles son utilizados principalmente en sistemas cerrados. Ellos son emulsificados o dispersos en agua hasta que entran en contacto con las superficies metálicas donde se adhiere formando una fina película. Esta película impide el contacto del agua con el metal abriendo el circuito de la celda.

Los compuestos orgánicos utilizados con mayor frecuencia son tiazoles y triazoles y se aplican específicamente para proteger al cobre y sus aleaciones. En la figura 2.11 se muestran las fórmulas típicas.

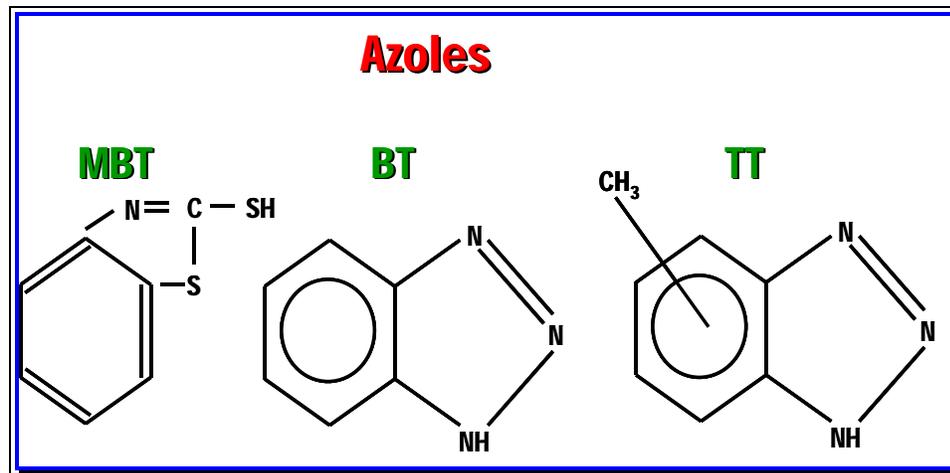


Figura 2.11. Azoles. [6]

2.5 Formación De Incrustaciones

El agua contiene una serie de compuestos disueltos que son denominados sólidos disueltos, los cuales permanecen solubles en el agua bajo unas determinadas condiciones, tales como pH, temperatura, concentración, etc. Mientras estos sólidos permanecen disueltos no existe la posibilidad de que se formen incrustaciones. El problema está en que, en un sistema de enfriamiento, las condiciones son tan dinámicas que la probabilidad para formarse las incrustaciones es bastante alta. [11]

Una incrustación es un recubrimiento denso compuesto principalmente por material inorgánico que precipita debido a que su solubilidad ha sido excedida. Generalmente es muy densa y fuertemente adherida a si misma y a la superficie metálica. Su alta densidad es debida a la formación de diferentes cristales. Las incrustaciones formadas en los sistemas de enfriamiento solo pueden ser removidas

mediante limpiezas químicas o mecánicas.

El carbonato de calcio es el tipo de incrustación más comúnmente encontrado en sistemas de enfriamiento. No obstante, incrustaciones de sulfatos, fosfatos y silicatos (así como otras sales de calcio, hierro, magnesio, manganeso y zinc) son también observadas en depósitos de aguas de enfriamiento.

2.5.1 Tipos de incrustaciones

2.5.1.1 Carbonatos de Calcio

Es la incrustación más común presente en los sistemas de enfriamiento, ya que se produce por efecto de la reversión del bicarbonato de calcio debido a un incremento de la temperatura, tal y como se observa en la reacción siguiente: [11]



2.5.1.2 Sulfato de calcio

Es una sal muy soluble comparada con otras sales presentes en los sistemas de enfriamiento, el sulfato de calcio es de color blanco, sin embargo, puede encontrarse residuos ligeramente oscurecidos debido a la presencia de otros compuestos que precipitan junto a éste.

2.5.1.3 Silicatos

Los silicatos de calcio y magnesio son muy difíciles de remover por medios químicos. En algunos casos se utiliza el ácido fluorhídrico o el bicloruro de amonio. Sin embargo, el manejo de estos productos es muy peligroso. También se pueden

emplear limpiezas ácidas y alcalinas alternas para combatir este problema. La mejor alternativa en el caso de los depósitos de silicatos es prevenirlos, para ello se debe mantener la sílice por debajo de 175 ppm., y considerar los otros parámetros del sistema y del agua de reposición.

2.5.1.4 Sales de hierro

El hierro soluble se encuentra en muchas aguas de reposición, especialmente en aguas de pozo. Una vez que entra en el sistema de enfriamiento se oxida rápidamente (por acción del aire) y se deposita como hidróxido férrico. Los productos de corrosión del hierro son quizás los mayores causantes de problemas de depósitos en los sistemas de aguas de enfriamiento.

2.5.1.5 Sales de magnesio

La concentración de las sales de magnesio en un sistema generalmente es más baja que la de calcio. Además las sales de magnesio son más solubles que las de calcio. Su potencial de incrustaciones es muy baja.

2.5.1.6 Ortofosfato de calcio

La solubilidad del ortofosfato de calcio es muy baja, por lo tanto su tendencia a incrustar es muy alta. Es muy importante el control de la reversión de los polifosfatos cuando se utilizan como inhibidores y de los ortofosfatos presentes en el agua de reposición como producto de la contaminación.

2.5.2 Prevención de incrustaciones

La formación de incrustaciones en un sistema de enfriamiento puede ser

prevenida en cuatro formas básicas.

2.5.2.1 Concentración de especies incrustantes

Limitar la concentración de las especies iónicas críticas manteniendo los niveles de estos iones, en el agua de enfriamiento, por debajo de los requeridos para la formación de incrustaciones. Esto previene que se exceda la solubilidad de las especies incrustantes y se logra ajustando los ciclos de concentración de la torre y/o removiendo las especies indeseables antes de que el agua sea introducida al sistema.

2.5.2.2 Reducción de la alcalinidad

La adición de ácido para disminuir la alcalinidad es una forma de remover iones incrustantes, ya que los bicarbonatos y carbonatos son convertidos a CO_2 y eliminados del agua.

2.5.2.3 Cambios mecánicos

La formación de incrustaciones puede ser disminuida drásticamente con la implantación de mejoras en la operación y diseño del sistema. Mantenimiento de velocidades de flujo entre 3 y 5 pies/seg (0,9 – 1,5 m/s) son suficientes para asegurar que el agua no se calentará demasiado en los intercambiadores, y disminuye la posibilidad de sedimentación dentro de los mismos.

Desde el punto de vista de tratamiento de agua, es preferible que ésta circule por los tubos del intercambiador, en lugar de por la carcasa.

La metalurgia del sistema también influye en la formación de incrustaciones, el acero al carbono puede presentar incrustaciones bajo condiciones en las cuales el cobre y sus aleaciones no las presentarían. La reducción de flujos de calor, bien

disminuyendo la carga sobre el sistema o aumentando el tamaño de los intercambiadores, provee un ambiente menos propenso a la formación de incrustaciones. [6]

2.5.2.4 Tratamientos químicos

Los inhibidores químicos de incrustaciones pueden operar por diversos mecanismos: inhibición umbral, modificación de cristales, secuestro, quelación, dispersión o por acondicionamiento de lodos.

a) Inhibición umbral

Involucra el retraso de precipitación con cantidades sub-estequiométricas de inhibidor. El inhibidor es absorbido sobre la superficie del cristal en formación evitando su crecimiento.

b) Modificadores de cristal

Actúan distorsionando la estructura cristalina de la incrustación, evitando que se haga adherente.

c) Secuestrantes

Reaccionan con los iones formadores de incrustaciones para formar complejos solubles, evitando así, la precipitación de incrustaciones que contengan estos iones. Los polifosfatos son los agentes secuestrantes usados más comúnmente para el Fe^{+2} , Mn^{+2} y Ca^{+2} . [6].

En las figuras 2.12, 2.13 y 2.14 se muestran los compuestos más comunes.

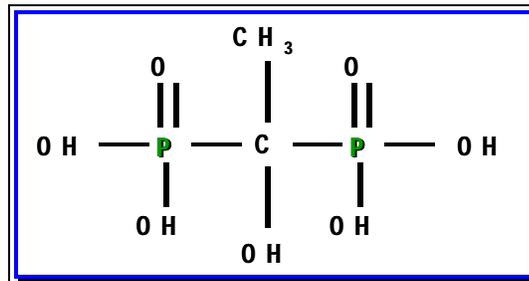


Figura 2.12. Fosfonato HEDP. [6]

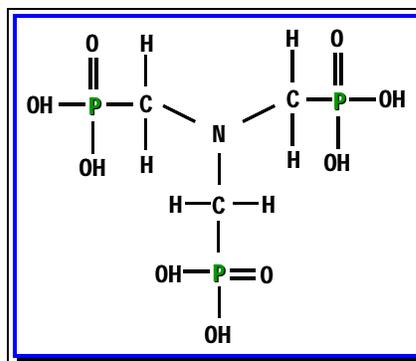


Figura 2.13. Fosfonato ATMP[6]

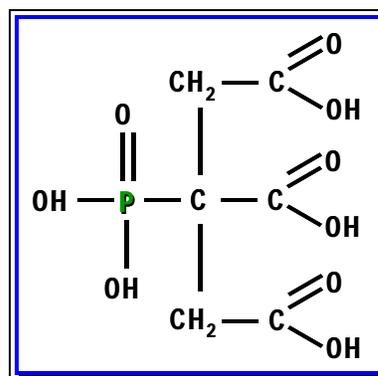


Figura 2.14. Fosfino carboxílico PBTC [6]

d) Quelatos

Son compuestos orgánicos que reaccionan con los cationes para tomar complejos solubles muy estables evitando la formación de incrustaciones. Los agentes quelantes

típicos son EDTA y NTA, sin embargo estos son utilizados exclusivamente en tratamientos para aguas de calderas, ya que en presencia de oxígeno tienen preferencia causando corrosión severa. [16]

e) Dispersión

En años recientes se han desarrollados polímeros para la dispersión de los precipitados formadores de incrustaciones. Estos polímeros recubren las partículas formadas y las mantienen en suspensión, hasta que son removidas del sistema por la purga.

f) Acondicionadores de lodos

Estos compuestos modifican la estructura del cristal formador de incrustaciones, para formar un lodo poco adherente y fluido en lugar de una incrustación adherente.

2.6 Ensuciamiento De Los Sistemas De Enfriamiento

En los sistemas de enfriamiento, el ensuciamiento consiste fundamentalmente en la acumulación de materiales sólidos, diferentes a las incrustaciones, los cuales desmejoran la operación del sistema y contribuyen a su deterioro.

2.6.1 Tipos de contaminantes

Los principales tipos de contaminantes que causan ensuciamiento son: microorganismos, material coloidal en el agua recirculante y en la reposición, partículas aerotransportadas que se introducen en el sistema en la torre de enfriamiento, productos provenientes del lado proceso por fugas y contaminación y minerales insolubles en la reposición.

2.6.1.1 Microorganismos

Los microorganismos juegan un papel muy importante en el ensuciamiento porque contribuyen a formarlo o porque se alimentan del material suspendido o depositado.

2.6.1.2 Material coloidal

El material coloidal está formado principalmente por aluvión, el cual es un compuesto insoluble sílico-aluminoso. Ingresa a un sistema de enfriamiento por el agua de reposición y a través del polvo del aire.

2.6.1.3 Minerales insolubles

Otra fuente de ensuciamiento son los minerales precipitados en la reposición como óxidos metálicos y sales de dureza.

2.6.1.4 Contaminación desde el lado proceso

Esta abarca una gama muy amplia de productos que dependen básicamente del tipo de industria. La contaminación más usual es el aceite proveniente del proceso mismo o de la lubricación de bombas y equipos.

2.7 Contaminación Microbiológica

El crecimiento de bacterias, algas y hongos en sistemas de enfriamiento puede causar serios problemas si no se controla adecuadamente. Si hay protozoarios presentes y otros organismos multicelulares en un número mayor al recomendado, entonces se considera que hay pérdida del control microbiológico. [6]

Uno de los efectos de la contaminación microbiológica es la obstrucción de tuberías, relleno, etc., disminuyendo la eficiencia del sistema.

También existen microorganismos que favorecen la corrosión: absorben o desprenden O_2 , favorecen reacciones catódicas (generan H_2), forman depósitos (favorecen la aireación diferencial).

2.7.1 Microorganismos encontrados en sistemas de enfriamiento

2.7.1.1 Algas

Las algas tienen tres requerimientos básicos para su crecimiento: aire, agua y luz solar. La eliminación de uno de ellos impide su crecimiento. Los distribuidores en los toques de las torres y las piscinas suministran los tres elementos y, por lo tanto, representan un ambiente de crecimiento excelente para ellas. Por esta razón son frecuentemente encontradas flotando como masas verdes en los distribuidores y en piscinas o adheridas a la estructura de la torre de enfriamiento. Las más comunes son: Chlorococcus y Oscillatorias.

2.7.1.2 Bacterias

Son células simples, microscópicas, se reproducen por fisión binaria y en general, carecen de clorofila. Algunas de ellas producen una baba que sirve como agente ligante para los sólidos suspendidos presentes en el sistema de enfriamiento, formando una masa pegajosa que obstruye la circulación del agua de enfriamiento.

[16]

En un sistema de agua de enfriamiento pueden encontrarse muchos tipos de bacterias, siendo el control muy difícil porque agentes tóxicos a una especie no le

hacen daño a otros. En la figura 2.15 se muestra una bacteria típica.

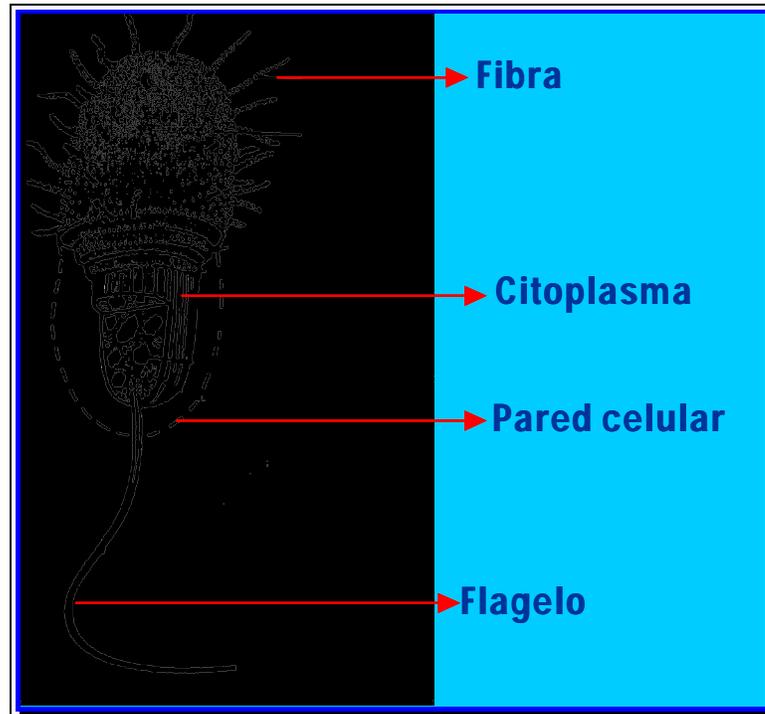


Figura 2.15. Estructura de una bacteria [6]

a) Tipos de bacterias encontradas en sistemas de enfriamiento

Las bacterias pueden hallarse en colonias unicelulares y multicelulares. A continuación se agrupan de acuerdo a los problemas que causan en los sistemas de enfriamiento.

a.1) Aeróbicas formadoras de limo

Causan problemas tales como taponamiento, absorción y/o degradación de químicos, protección a las bacterias anaeróbicas, celdas de corrosión, ácidos, gases, alimento a otros microorganismos, mal aspecto, etc. Las más comunes son: Pseudomonas, Flavobacterium, Mucoides y Aerobacter. [16]

a.2) Bacterias sulfato reductoras (SRB)

Son organismos aeróbicos, aunque algunas especies pueden tener capacidad facultativa. Las más comunes son *Desulfotomaculum* y *Clostridium*, esta última tolera grandes concentraciones de oxígeno en el medio. En un sistema de enfriamiento, las SRB se alojan bajo los depósitos producidos por otros microorganismos o por la corrosión natural de la superficie metálica. Por lo general, en la capa más cercana a la interfaz con el líquido se encuentran las *Clostridium* proporcionando así una protección a las especies menos tolerantes al oxígeno disuelto en el agua. [16]

a.3) Bacterias metabolizantes del Hierro (IRB)

Tienen la capacidad de adherir el Fe^{2+} ó Fe^{3+} en las paredes de sus células para llevar a cabo un proceso metabólico mediante mecanismos de oxido-reducción del mineral. Existen dos tipos de bacterias que metabolizan el hierro: las reductoras y las oxidantes.

Las reductoras son capaces de pasar el hierro férrico a su forma Fe^{+2} para utilizarlos electrones transferidos como puente de energía en su metabolismo. Son anaeróbicas aunque pueden tolerar niveles bajos de oxígeno en el medio. Entre las bacterias de éste subgrupo se encuentran las *Pseudomonas* ssp, *Clostridium*, *Geobacter metallireducens*, y las *Shewanella putrefaciens*. Las oxidantes del hierro o bacterias ferrosas se caracterizan por acumular hidróxido férrico alrededor de sus células, lo que origina que en sus proximidades aparezcan zonas manchadas con el conocido color de la herrumbre (rojo). Son organismos aeróbicos responsables de los depósitos de hierro, por lo tanto, de procesos de aireación diferencial que desembocan en la formación de picaduras. Los representantes más conocidos de este grupo son: *Gallionella*, *Thiobacillus thiooxidans* y *Thiobacillus thioparus*. [16]

a.4) Nitrificantes

Es importante monitorear este tipo de bacterias, cuando se aplican tratamientos

a base de nitritos. Este tipo de bacterias convierten el amoníaco en nitrato de acuerdo con las reacciones siguientes: [11]



2.7.1.3 Hongos

Los hongos, al igual que las algas y bacterias, pueden crear depósitos que se consiguen en cualquier parte de un sistema de enfriamiento. Nutricionalmente, los hongos carecen de clorofila y en consecuencia no son fotosintetizadores, lo cual les produce una dependencia con los metabolizados de otros organismos. Esto es muy importante en un sistema de enfriamiento, puesto que aproximadamente un 10% de los grupos de hongos son capaces de utilizar la madera como fuente de nutrientes orgánicos y, por lo tanto, son capaces de destruir una torre de enfriamiento. Los hongos viven en la tierra y son inmóviles pero sus esporas son transportadas por el viento y de esta manera son introducidos a los sistemas de enfriamiento. Las especies generalmente encontradas son: *Aspergillus*, *Penicilium*, *Trichoderma* y *Torula*.

2.8 Índices De Estabilidad

Uno de los principales problemas en un sistema de enfriamiento es la formación de incrustaciones de carbonato de calcio en las áreas de transferencia de calor. En este sentido se han propuesto y establecido algunos métodos para predecir la formación del carbonato de calcio. Estos métodos están basados en el equilibrio termodinámico del ácido carbónico, la alcalinidad, la temperatura y los sólidos disueltos.

Los índices de estabilidad más comunes son el de Langelier y el Ryznar, los cuales se calculan mediante las ecuaciones siguientes: [11]

$$\text{Índice de Langelier (IL)} = \text{pH} - \text{pHs} \quad (\text{Ec. 2.28})$$

$$\text{Índice de Ryznar (IR)} = 2\text{pHs} - \text{pH} \quad (\text{Ec. 2.29})$$

Donde:

pH = pH del agua.

pHs = pH de saturación.

El pHs es calculado por la ecuación siguiente: [11]

$$\text{pHs} = A + B - \log[\text{Ca}^+] - \log[\text{M}] \quad (\text{Ec. 2.30})$$

Donde:

A y B = constantes relacionadas con la temperatura y el contenido de sólidos disueltos y se obtienen mediante las tablas 2.1 y 2.2.

$[\text{Ca}^+]$ = concentración de dureza cálcica, como ppm de CaCO_3 .

$[\text{M}]$ = concentración de alcalinidad total, como ppm de CaCO_3 .

Estos índices señalan solamente la tendencia del carbonato de calcio a depositarse, si se trata de un agua corrosiva, medianamente corrosiva o no corrosiva. La tabla 2.3 muestra los índices y sus respectivas tendencias.

Tabla 2.1 Constante A en función de la temperatura. [11]

°C	°F	A
0	32,0	2,6
4	39,2	2,5
8	46,4	2,4
12	53,6	2,3
16	60,8	2,2
20	68,0	2,1
25	77,0	2,0
30	86,0	1,9
40	104	1,7
50	122	1,5
60	140	1,4
70	158	1,2
80	176	1,1

Tabla 2.2 Constante B en función de los sólidos disueltos. [11]

SÓLIDOS TOTALES DISUELTOS (ppm)	B
0	9,70
100	9,77
200	9,83
400	9,86
800	9,89
1.000	9,90

Tabla 2.3 Índices de estabilidad y sus tendencias. [11]

INDICE DE LANGELIER	INDICE DE RYZNAR	TENDENCIA DEL AGUA
2	< 4	Severa formación de depósito. Agua no corrosiva
0,5	5 - 6	Ligeramente incrustante. Medianamente corrosiva
0,0	6 - 6,5	Agua en equilibrio
- 0,5	6,5 - 7	No incrustante. Ligeramente corrosiva
- 2	> 8	Extremadamente corrosiva

2.9 Sistema De Enfriamiento Piloto De Lipesa

Es una herramienta muy valiosa de evaluación e investigación, compuesta por una torre de enfriamiento, bombas de recirculación, intercambiadores de calor, monitor de depósitos, cuponeras, sistemas de alimentación y control de químicos y purga, que permite:

- Evaluación de nuevos tratamientos
- La optimación de tratamientos en uso
- Desarrollo de planes de contingencia
- Entrenamiento del personal operativo y supervisor

Este equipo permite simular y modificar, tanto las condiciones químicas como las operativas del sistema sin poner en riesgo el sistema mayor permitiendo obtener: resultados altamente confiables, adaptación operacional completa y rápida, respuestas inmediatas y reducción de costos.

Entre los parámetros que se pueden simular y alterar se tienen:

- Diferencia de temperatura entre el agua fría y caliente
- Tiempo de residencia (HTI),
- Ciclos de concentración
- Velocidad del agua
- Coeficientes de transferencia de calor
- Dosis y residuales de productos químicos
- Procedimientos de limpieza en operación
- Otros que se consideren necesarios para optimizar la operación, costos, resultados o una combinación de ellos.

En la figura 2.16: se muestra un diagrama de flujo del sistema.

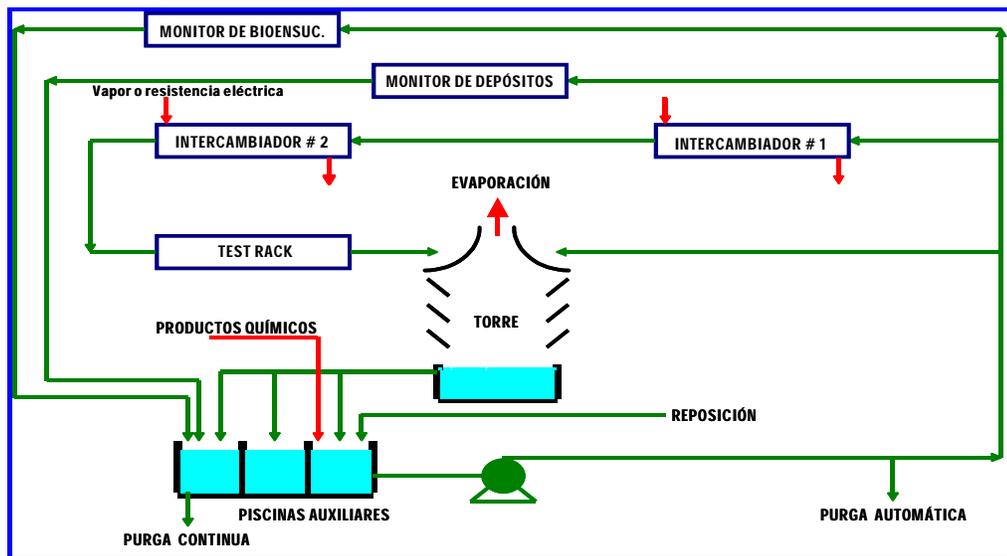


Figura 2.16. Diagrama de flujo del sistema de enfriamiento piloto [6]

CAPITULO III

DESARROLLO DEL PROYECTO

El presente trabajo se realizó en varias etapas, para lo cual se emplearon diversas metodologías y técnicas que se explican detalladamente a continuación.

3.1 Caracterización Del Agua De Reposición Del Sistema De Enfriamiento De La Refinería

Antes de realizar las pruebas en el sistema de enfriamiento piloto fue indispensable caracterizar el agua que se utilizó en éste, para así poder determinar que problemas podría ocasionar la misma y también definir el protocolo de prueba y el tratamiento químico a evaluar.

El agua de reposición del sistema de enfriamiento de la refinería El Palito consiste en una mezcla de los ríos Aroa y Sanchón, y cabe destacar, que no se aplican pretratamientos antes de pasar a las líneas que alimentan las piscinas de las torres de enfriamiento. El personal técnico de LIPESA en conjunto con el personal de la refinería, procedieron a tomar muestras de las líneas antes mencionadas, dichas muestras fueron trasladadas en contenedores de 1m^3 (1000 L) desde la refinería (Puerto Cabello Edo. Carabobo), hasta las instalaciones de la planta de LIPESA (El Tigre Edo. Anzoátegui), se procedió entonces, a muestrear cada uno de los contenedores y a realizar los análisis fisicoquímicos que se describirán a continuación. Los datos recopilados de los cuatro lotes de agua recibidos se muestran en las tablas 3.3, a la 3.6.

3.1.1 Análisis fisicoquímicos

3.1.1.1 Medición de pH

El pH se determinó mediante la utilización de un medidor de pH, marca ORION, modelo 230A, con una precisión de $\pm 0,01$. Para tener fiabilidad en las medidas y mantener en buen estado el equipo se siguió el procedimiento LIPESA PDLE 022 (anexo A.1).

3.1.1.2 Dureza total (DT)

Para la realización de este análisis se utilizó el procedimiento LIPESA MDL066 (anexo A.2), este método consiste en la titulación de una alícuota, con ácido etilendiamintetracético (EDTA) 0,01M, en presencia de negro de Eriocromo T o Calmagite como indicador, manteniendo un pH de $10,0 \pm 0,1$ y teniendo como punto final de la titulación una coloración

Azul. Para obtener el valor de pH requerido para el análisis, se empleó una solución amortiguadora (buffer), para así lograr la precipitación de otros compuestos que actúan como interferencia y garantizar además, el cambio de coloración que indica el final de la valoración.

3.1.1.3 Dureza cálcica (DCa)

Para llevar a cabo este análisis se utilizó el procedimiento LIPESA MDL067 (anexo A.3), el método se basa en la titulación de una alícuota con ácido etilendiaminotetracético (EDTA) 0,01M, en presencia de Murexide como indicador manteniendo un pH de 12,0 a 13,0 hasta obtener una coloración de rosa a violeta el cual marca el final de la titulación.

3.1.1.4 Alcalinidad fenolftaleínica (P) y alcalinidad total (M)

Para determinar la alcalinidad se utilizó el procedimiento LIPESA MDL068 (anexo A.4), el cual se basa en la titulación de una muestra con ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0,1N, empleando como indicador Fenolftaleína y Verde de Bromocresol, hasta los punto de viraje incoloro y salmón para la alcalinidad fenolftaleínica y para la alcalinidad total respectivamente.

3.1.1.5 Hierro total (Fe)

Para la determinación del hierro total se utilizó un kit de análisis marca Chemetrics, modelo K-6010 con un rango de medición de 0 a 10 ppm.

3.1.1.6 Cloruros (Cl)

Para la determinación de los cloruros se emplearon kits de análisis marca Chemetrics, modelos K-2002 y K-2020, con rangos de medición de 0 a 20 ppm y 0 a 200 ppm, respectivamente.

3.1.1.7 Ortofosfato (como PO_4^{-3})

Para llevar a cabo este análisis se utilizó un kit de análisis marca Chemetrics, modelo V-8513, con un rango de medición de 0 a 5 ppm.

3.1.1.8 Sílice (Si)

Para determinar la cantidad de sílice en el agua se utilizó un kit de análisis marca Chemetrics, modelo K-9010, con un rango de medición de 0 a 10 ppm.

3.1.1.9 Cinc (Zn)

Para medir la cantidad de zinc se empleo un kit de análisis marca Chemetrics modelo V-9903 con un rango de medición de 0 a 3 ppm.

3.1.1.10 Conductividad

Para medir la conductividad del agua se empleó un conductímetro marca Nalcometer, con una precisión de $\pm 1 \mu\Omega/\text{cm}$ y un rango de medición de 0 a 10.000 $\mu\Omega/\text{cm}$. Por razones prácticas se tomó el 75% del valor de conductividad como una aproximación de los sólidos totales disueltos (TDS), ya que el análisis para determinar estos implica una gran cantidad de tiempo y además el razonamiento es valido, ya que los iones de las especies químicas disueltas en el agua son los que permiten la transferencia de electrones a través de la misma. Esta aproximación es encontrada en la literatura técnica referida al tratamiento de aguas.[10]

3.1.2 Análisis microbiológicos

Debido a que el agua de enfriamiento es un medio bastante, idóneo para el crecimiento microbiológico, es importante realizar cultivos de las especies más comunes de bacterias, esto se realizó con la utilización de los test de la marca BART, debido a su fácil aplicación y a la rapidez de los resultados, estos cultivos fueron realizados con frecuencia para observar como variaba la población de bacterias en el agua de reposición y en el agua de recirculación (enfriamiento). Las especies monitoreadas fueron: algas, bacterias desnitrificantes, bacterias reductoras de hierro (IRB) y bacterias sulfato reductoras (SRB), siendo estas últimas las especies más agresivas, por su tendencia a originar problemas de corrosión en los sistemas de enfriamiento. En el anexo A.5, se explica detalladamente el procedimiento empleado para realizar los cultivos y los resultados son mostrados en la tabla 3.7.

3.1.3 Determinación del índice de Langelier

Para estudiar la tendencia del agua, se determinó el índice de Langelier fijando la temperatura a 30 °C y 40 °C, esto con el objetivo de estudiar la tendencia del agua a la temperatura promedio de la piscina de la torre de enfriamiento (30 °C), siendo esta la temperatura del agua que retorna al sistema, y por otro lado, tener una referencia del comportamiento del agua a la temperatura promedio de entrada a la torre (40 °C). El índice de Langelier se determinó con la ecuación (2.28), empleando los datos de las tablas 3.3, 3.4 ,3.5 y 3.6. En la sección 3.7.1 se muestra un ejemplo del cálculo y es importante destacar que este índice constituyó un parámetro de monitoreo durante todo el estudio.

3.2 Establecimiento De Las Condiciones De Operación En El Sistema De Enfriamiento Piloto

Para establecer las condiciones de operación a simular en el sistema de enfriamiento piloto, fue necesario realizar una prueba preliminar. Esta prueba permitió estudiar el comportamiento del sistema piloto mientras funcionaba con el agua de la refinería y observar si las condiciones de operación se mantenían por períodos de tiempos prolongados. Los resultados obtenidos en esta etapa fueron fundamentales para determinar si se requería alguna modificación en el sistema piloto, para llevar a cabo el estudio.

A continuación se detallan los pasos seguidos para realizar esta etapa del proyecto.

3.2.1 Definición del tratamiento químico

Con los datos recopilados de los análisis fisicoquímicos, los cuales son

mostrados en las tablas 3.3, 3.4, 3.5 y 3.6, se determinó que el principal problema que podría ocasionar el agua empleada en la refinería, es la formación de incrustaciones de carbonato de calcio (CaCO_3), debido a la alta dureza que presenta dicha agua. Partiendo de lo anterior, se estableció como tratamiento inicial la inyección de 50 ppm de L-270, el cual es un producto multifuncional y ha dado muy buenos resultados en otros sistemas de enfriamiento tratados por la empresa LIPESA. En la tabla 3.2, se encuentra una descripción de este producto. Por otro lado, los análisis microbiológicos llevados a cabo, demuestran que la población de microorganismos en el sistema es poco agresiva por lo cual en un principio no se contempló el uso de un biocida.

3.2.2 Determinación del volumen del sistema de enfriamiento piloto

Para determinar el volumen total de la unidad piloto se procedió a medir con una jarra graduada la cantidad de agua requerida para llenar el tanque de recirculación hasta la línea de aforo. Luego fue determinado el volumen de las tuberías y equipos, accionando la bomba de recirculación y midiendo con una jarra graduada el volumen requerido para que el nivel del agua llegara nuevamente a la línea de aforo, en este caso se considera que el volumen de agua succionado por la bomba de recirculación es igual al volumen en tuberías y equipos. El volumen determinado en esta sección servirá como base para calcular la cantidad de químicos a utilizar para cumplir con el programa de tratamiento. Los datos recopilados en esta etapa son mostrados en la tabla 3.8.

3.2.3 Limpieza del sistema de enfriamiento piloto

Debido a que el sistema piloto tenía mucho tiempo sin funcionar, se procedió a realizar una limpieza química, con el objetivo fundamental de eliminar la capa de óxido y los posibles depósitos que se hallaban en las tuberías y equipos de la unidad,

la limpieza se llevo a cabo con el agua de suministro de la planta de LIPESA y empleando una dosis de 1000 ppm de L-362, el cual es un producto inhibidor de corrosión y tiene la propiedad de formar una película protectora sobre las superficies metálicas. Con el objeto de hacer más efectiva la limpieza se bajo el pH del agua a un rango de 3 a 4, con ácido clorhídrico (HCL), para que de esta forma pudieran ser removidos los depósitos de hierro y calcio que se encontraban fuertemente adheridos a las tuberías. Es importante destacar, que debido al tiempo que el sistema estuvo sin operar se requirió un lapso de 2 días para concluir con esta etapa del trabajo, tiempo en el cual fue desalojada el agua del sistema repetidas veces debido a la turbiedad presentada, como resultado de la disolución en la misma de lodos y depósitos. En la figura 3.1 se muestra en forma esquematizada el procedimiento de limpieza de la unidad piloto.

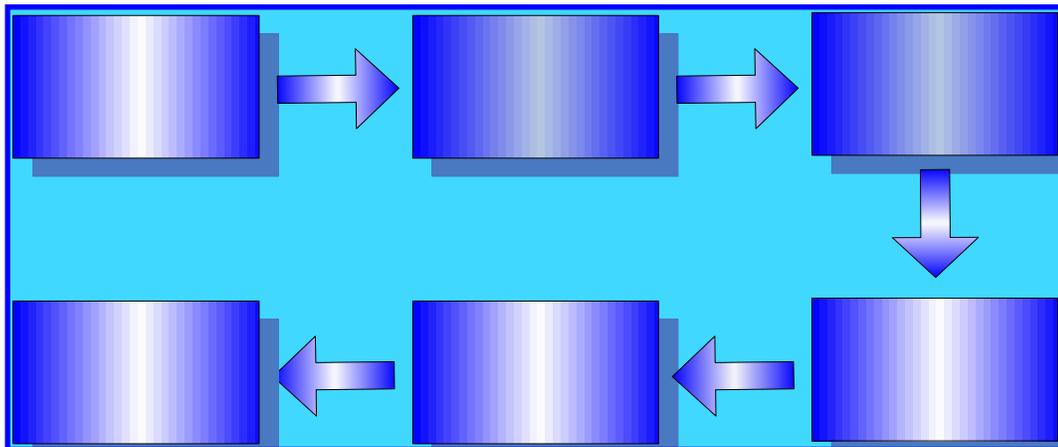


Figura 3.1. Esquema del proceso de limpieza del sistema de enfriamiento piloto

3.2.4 Pasivación del sistema de enfriamiento piloto

La pasivación consiste en la formación de una película de inhibidor de corrosión sobre las superficies metálicas, para proteger las mismas de la adherencia de depósitos y la formación de corrosión, es una etapa de suma importancia y es ampliamente aplicada en los sistemas industriales y se debe realizar cada vez que se

efectúa una limpieza, se inicia la operación de un sistema de enfriamiento o se realizan paradas en el mismo. En el caso del sistema piloto la pasivación se realizó con 500 ppm de L-362 (inhibidor de corrosión), adicionalmente se encendió el sistema de calentamiento alcanzando una temperatura de 40 a 50 °C, esto con la intención de hacer más efectiva la acción formadora de película del producto, esto es debido a que, al disminuir la densidad del agua el componente activo del producto llega con mayor rapidez a la superficie en contacto con la misma. En la figura 3.2 se presenta un diagrama esquematizado del proceso de pasivación de la unidad piloto.

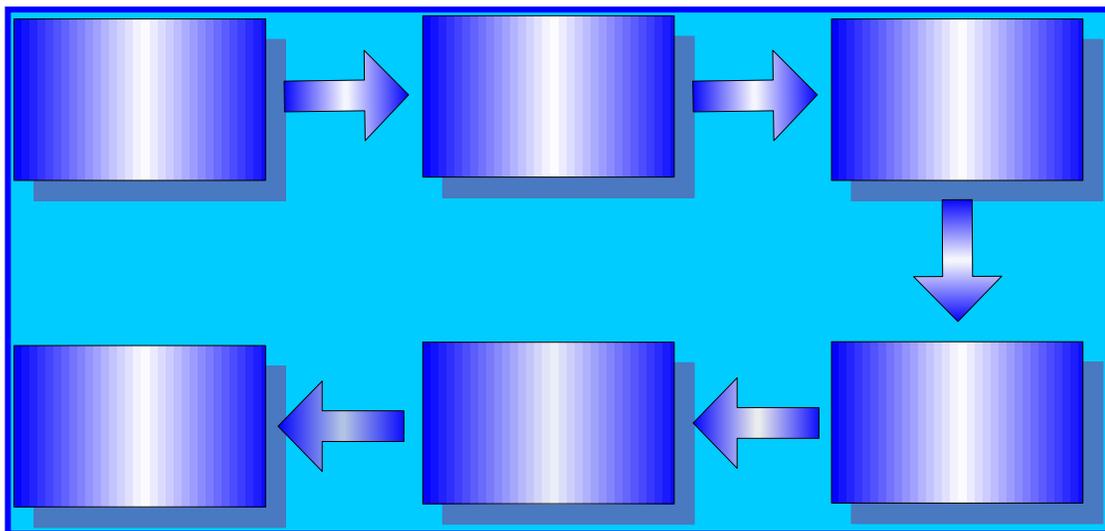


Figura 3.2. Esquema del proceso de pasivación del sistema de enfriamiento piloto.

3.2.5 Ajuste de las condiciones operacionales

Las condiciones operacionales que se simularon son mostradas en la tabla 3.9 y estas corresponden en primer lugar al rango de temperaturas del agua a la entrada de las torres E-951, M-7154 y M-7156 de la refinería El Palito, a los ciclos de concentración con los cuales se opera en las mismas y las velocidades de flujo de agua que circula por los principales equipos de intercambio de calor. A continuación

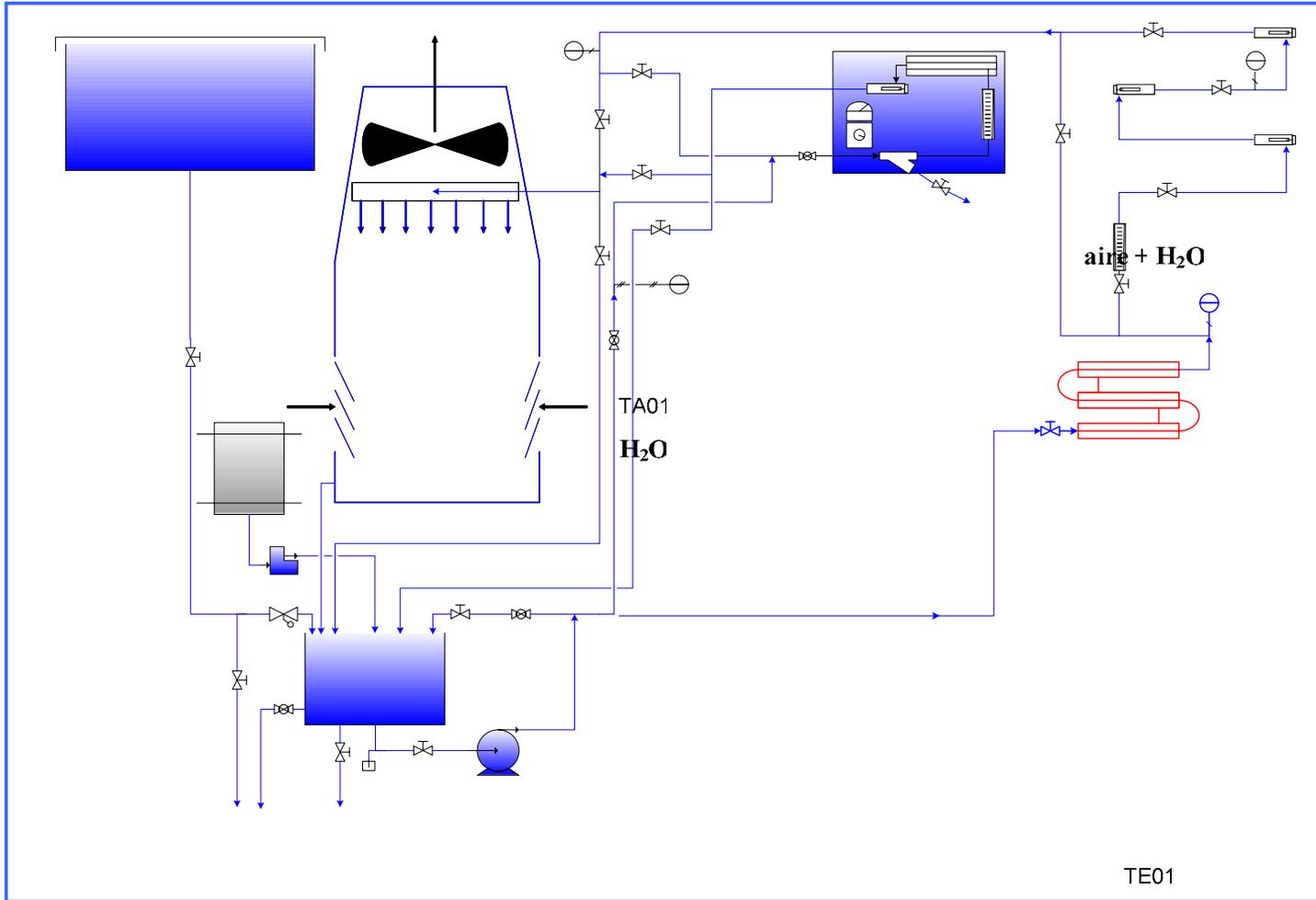
**Llenar el sistema con
agua
V= 120,5 l**

Agrega

se describen los procedimientos empleados para ajustar las condiciones de operación en el sistema de enfriamiento piloto.

3.2.5.1 Temperatura máxima de calentamiento

La temperatura máxima de calentamiento se estableció manipulando los controles de encendido y apagado del banco de resistencias (RE01, RE02 y RE03), del sistema piloto (figura 3.3), de esta forma se controló la configuración del funcionamiento de las resistencia para trabajar con tres o con seis resistencias encendidas.



VA14

aire

aire

TE01

VA02

VA04

VA07

VA10

VA11

MA0

VA13

TE01

BA01

Producto
Químico

BO02

3.2.5.2 Ciclos de concentración

Los ciclos de concentración fueron controlados mediante la manipulación de la válvula de purga (VA20), del sistema piloto (figura 3.3). Al determinar el caudal de purga, siguiendo el procedimiento que se mostrará más adelante, el mismo es controlado utilizando la válvula antes mencionada y midiendo el caudal con un cilindro graduado y un cronómetro.

3.2.5.3 Velocidad de flujo del agua

La velocidad de flujo del agua es controlada a través del caudal de recirculación del sistema piloto, y este último se gradúa mediante la lectura del rotámetro RO01 y la manipulación de la válvula VA12 mostrados en la figura 3.3.

3.2.6 Arranque y estabilización del sistema de enfriamiento piloto

Después de realizar todos los procedimientos descritos anteriormente, se inició la operación del sistema de enfriamiento piloto con el tratamiento definido en la sección 3.2.1, y se fijaron las condiciones operacionales detalladas anteriormente. Por otra parte, el monitoreo del sistema consistió en realizar los análisis explicados en la sección 3.1.1, para observar como varían los parámetros fisicoquímicos del agua, además de realizar la lectura de los rotámetros y termómetros de los que dispone la unidad, esto último con la finalidad de comprobar si existe alguna variación en las condiciones de operación del sistema, para así llevar a cabo las acciones correctivas que sean necesarias con el objetivo de mantener las mismas condiciones y así garantizar que la operación del sistema se encuentre dentro de los parámetros definidos. Los datos obtenidos en esta etapa son expresados como un promedio de los tres análisis realizados diariamente y los mismos se muestran en la tabla B.1. En la figura 3.4 se observa de manera esquematizada los pasos a seguir para arrancar y

estabilizar el sistema.

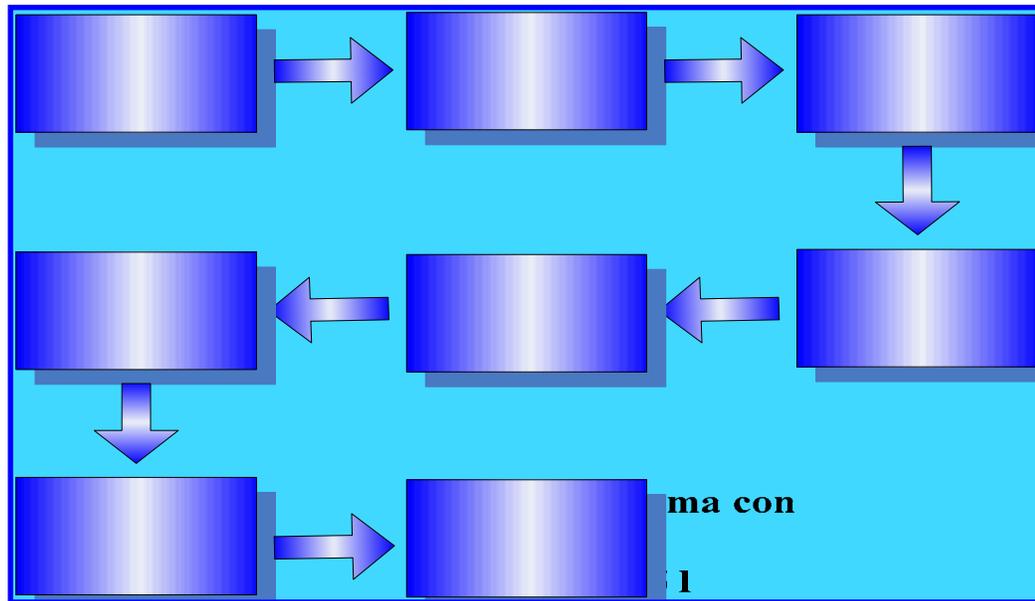


Figura 3.4. Esquema de arranque del sistema de enfriamiento piloto.

3.3 Modificación Del Sistema De Enfriamiento Piloto

Los datos recopilados durante la prueba preliminar (tabla B.1), pusieron en evidencia que se requería una modificación en el sistema de enfriamiento piloto, para poder mantener por un período de tiempo prolongado, las condiciones de operación de la refinería el Palito, esta modificación fue realizada con el apoyo del personal de mantenimiento de la planta y se detalla a continuación.

3.3.1 Incorporación de un sistema de calentamiento cerrado

El sistema de calentamiento original con el cual contaba la unidad piloto (figura 3.3), consistía básicamente en un banco de seis resistencias de 440 volt y 200 w, conectadas en paralelo, las cuales calentaban directamente el agua de recirculación, debido a las características del agua utilizada para el estudio, esto generó problemas

Agre

Encen
ca

Monito

que son explicados con mayor detalle en el capítulo cuatro. Teniendo en cuenta lo anterior, se decidió sustituir dicho sistema por otro que incorporará dos intercambiadores de calor de tubo y carcaza, en los cuales el agua de recirculación fluiría en contracorriente con agua de calentamiento. El agua de calentamiento consiste básicamente en agua de suministro de la planta de LIPESA, tratada con un inhibidor de corrosión (L-131), especialmente formulado para sistemas cerrados, dicha agua constituye la recirculación del sistema de calentamiento y es introducida en el banco de resistencias antes de entrar en los intercambiadores de calor. Adicionalmente se incorporó un tanque de acero al carbono de 40 litros, para el agua de calentamiento y una bomba de recirculación de 0,5 hp. El sistema de calentamiento es mostrado en la figura (3.5). Adicionalmente se realizó la medición del caudal de la bomba de recirculación de este sistema, mediante el procedimiento que será detallado más adelante.

3.3.2 Simplificación de la red de tuberías del sistema de enfriamiento piloto y elaboración del nuevo diagrama de flujo.

Teniendo en cuenta que algunos equipos del sistema piloto estaban dañados y no eran indispensables para llevar a cabo el proyecto, se procedió a dismantelar las líneas de tuberías que alimentaban a dichos equipos, para de esta forma simplificar el diagrama de flujo de la unidad y reducir el recorrido del agua. Para la identificación de los equipos se utilizó el siguiente sistema de codificación.

X-ZZYY

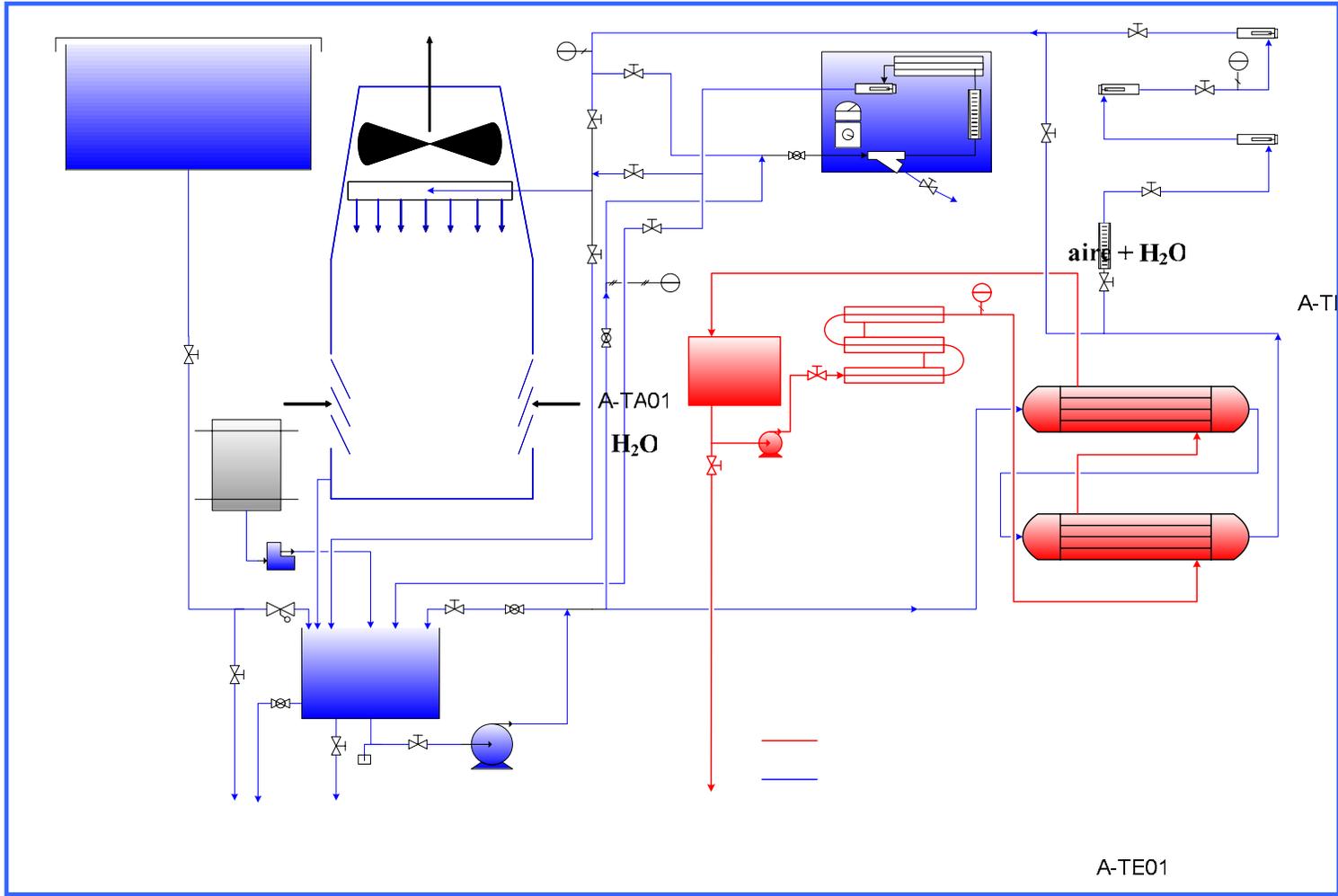
Donde:

X: identifica el sistema al cual pertenece el equipo o accesorio. “A” para el sistema recirculante abierto y “C” para el sistema de calentamiento.

ZZ: dos letras referidas al nombre del equipo o accesorio en cuestión

YY: número asignado al equipo o accesorio.

El diagrama de flujo del sistema de enfriamiento piloto modificado es mostrado en la figura 3.5



A-VA14

aire

aire

A-BA01

Producto
Químico

A-VA02

A-VA04

A-VA07

A-VA10

A-VA11

A-VA12

A-VA13

C-

A-BA02

Para una mejor comprensión del criterio de codificación de los equipos del sistema piloto, a continuación se muestra la codificación correspondiente a uno de los intercambiadores de calor. Dicha codificación puede ser observada en las figuras 3.5 y 3.6.

A-IN01

Donde:

A: corresponde al sistema recirculante abierto.

IN: corresponde al nombre del equipo (intercambiador de calor).

01: número asignado al intercambiador de calor.



Figura 3.6. Intercambiador A-IN01 del sistema de enfriamiento piloto.

3.3.3 Determinación del volumen del sistema piloto modificado

Al incorporar los intercambiadores de calor y modificar la red de tuberías, es evidente que el volumen total del sistema sufrió modificaciones, por lo tanto se procedió a determinar el nuevo volumen de la misma manera que se efectuó en la sección 3.2.2, sirviendo este como base para determinar la cantidades de químicos a aplicar. Las mediciones realizadas son mostradas en la tabla 3.11.

3.3.4 Medición del caudal del sistema de calentamiento cerrado

En esta etapa del proyecto se procedió a medir con una jarra graduada y un cronómetro el volumen de agua recolectado durante un tiempo determinado, luego de encender la bomba de recirculación del sistema de calentamiento (C-BO01), se procedió a ubicar la jarra graduada a la entrada del tanque de recirculación de dicho sistema (C-TA01), para posteriormente tomar lecturas de volumen vs tiempo y así determinar el caudal del agua en el sistema de calentamiento, los datos recopilados son mostrados en la tabla 3.12.

3.3.5 Evaluación térmica del sistema de enfriamiento piloto

Luego de concluidas las modificaciones, se llevó a cabo una evaluación de la eficiencia de la torre de enfriamiento así como también de los intercambiadores de calor, adicionalmente se determinó el calor transferido y el coeficiente de transferencia de cada intercambiador (sección 3.7.7.1 y 3.7.7.2), y por último se determinó el calor transferido en la torre. Todo lo anterior fue realizado tomando las lecturas de temperaturas del agua a la entrada y salida de los intercambiadores, así como también la temperatura de entrada y piscina de la torre, utilizando además un psicrómetro para tomar la temperatura de bulbo húmedo de la corriente de aire que circula a través de la torre de enfriamiento. Los datos tomados en esta etapa son

mostrados en las tablas 3.13 y 3.14 y los resultados obtenidos se muestran en el anexo C.

3.4 Evaluación De Productos Químicos En El Sistema De Enfriamiento Piloto

En esta etapa se procedió a evaluar diferentes productos químicos, con el objetivo de determinar su efectividad en cuanto al control de la corrosión, dispersión de las sales de calcio y control microbiológico, siendo estos los principales problemas que se presentan en el sistema de enfriamiento de la refinería El Palito, por lo tanto, el programa de tratamiento evaluado debe contemplar un inhibidor de corrosión, un inhibidor de incrustaciones y un biocida.

La efectividad se evaluó mediante el monitoreo de la operación del sistema piloto, mediante la observación directa de las condiciones del mismo y a través de la interpretación de los análisis fisicoquímicos, ya que estos últimos ponen en evidencia si existen precipitaciones de sales de calcio, debido a que la dureza total y cálcica del agua que circula en el sistema tiende a disminuir. Adicionalmente, a través de la medición de los niveles de hierro en el agua se puede determinar si existe corrosión en el sistema, ya que estos tienden a aumentar debido a la pérdida de este elemento por parte de tuberías y equipo, formando así compuestos solubles e insolubles en el agua, los cuales son detectados por el método de análisis utilizado, adicionalmente se instalaron cupones para monitorear la corrosión. La contaminación microbiológica fue monitoreada a través de cultivos, para de esta forma observar la variación de la población de bacterias en el agua del sistema y así evaluar la efectividad de los biocidas.

Por otro lado, es importante mencionar que los objetivos del programa de tratamiento químico fueron los siguientes:

- 1) Mantener la velocidad de corrosión en los rangos de insignificante a leve.

(Tabla 3.1)

- 2) Evitar la formación de incrustaciones.
- 3) Mantener controlada la contaminación microbiológica.
- 4) Evitar la utilización de ácido sulfúrico (H_2SO_4), para controlar el pH y la alcalinidad del agua de recirculación del sistema.

Estos parámetros fueron los criterios que rigieron la selección del programa de tratamiento. La evaluación de productos químicos en el sistema de enfriamiento piloto contempló las etapas que son descritas a continuación.

3.4.1 Concentración y estabilización del sistema de enfriamiento piloto

En esta etapa del estudio se procedió a iniciar la operación del sistema siguiendo los procedimientos descritos en la sección 3.2.3, sección 3.2.4 y sección 3.2.5., todo esto, con la finalidad de evaluar productos inhibidores de corrosión, inhibidores de incrustaciones y biocidas para complementar un programa de tratamiento que permita mantener en óptimo funcionamiento al sistema de enfriamiento de la refinería. Es importante destacar que la inyección de los productos se realizó por choques durante la etapa de concentración, manteniendo el sistema sin purga hasta alcanzar aproximadamente los cinco ciclos de concentración, luego se procedió a purgar el sistema y a iniciar la inyección continua de productos. Lo anterior se realizó, con la finalidad de alcanzar con mayor rapidez las condiciones finales de operación, las cuales, comprenden los siete ciclos de concentración. En esta etapa se monitorearon los parámetros de operación del sistema y se realizaron análisis fisicoquímicos tres veces al día.

Con el análisis de los datos recopilados los primeros días de operación del sistema, se decidiría, si era necesario reforzar el tratamiento evaluado aumentando las dosis iniciales, o era requerido sustituir dicho tratamiento.

Con el objetivo de reproducir con mayor exactitud las condiciones de operación de un sistema de enfriamiento; la etapa de concentración y estabilización involucró además cambios de tratamiento y limpiezas del sistema sin detener la operación del mismo. Los datos recopilados en esta etapa se expresan como un promedio de los tres análisis diarios y los mismos son mostrados en el anexo B.

3.4.2 Instalación de dispositivos para medir la velocidad de corrosión

Una vez que el sistema de enfriamiento piloto fue estabilizado y operaba dentro de los siete ciclos de concentración, se procedió a instalar cupones de acero al carbono (acero 1010 AISI) y admiralty, con la finalidad de simular la metalurgia del sistema real y medir la tasa de corrosión, en la figura 3.8 se muestra una representación de estos cupones, en la cual se incluyen las dimensiones de los mismos. Lo anterior fue realizado con la finalidad de determinar la efectividad del tratamiento químico en cuanto a la inhibición de la corrosión. La posición de los cupones y la forma en que deben ser instalados dentro del sistema se muestra en la figura (2.7). Para determinar la tasa de corrosión, se utilizó la ecuación 2.25, la cual se basa en la pérdida de metal por parte del cupón, durante un período de tiempo determinado, este último fue fijado en siete días transcurridos desde la instalación de los cupones, y esto es debido a la rapidez de los resultados obtenidos en el sistema piloto. En un sistema real, el tiempo de exposición ronda alrededor de los treinta días. Estos cupones fueron pesados antes de su instalación y luego de transcurridos los siete días de exposición los mismos fueron desmontados del sistema y limpiados, para así ser pesados nuevamente. El procedimiento empleado para la limpieza y pesaje de los cupones se explica detalladamente en el anexo A.6. En la sección 3.3.7, se ejemplifica el cálculo de la tasa de corrosión y los resultados obtenidos son mostrados en el anexo C.

En la tabla 3.1, se muestra una referencia para relacionar las velocidades de

corrosión con los daños ocasionados en un sistema de enfriamiento.

Tabla 3.1 Referencia de velocidades de corrosión. [11]

Clasificación	Acero al carbono (mpy)	Aleación de cobre (mpy)
Insignificante	< 1-2	< 0,1
Leve	2 - 5	0,15 -0,2
Moderada	5 - 10	0,20-0,35
Severa	>10	0,5-1

En la tabla 3.2, se muestran las pruebas realizadas para concretar la etapa de evaluación de productos químicos en el sistema de enfriamiento piloto, en dicha tabla se detallan los productos así como los componentes principales utilizados en su formulación.

Tabla 3.2 Pruebas realizadas en la etapa de evaluación de productos químicos en el sistema piloto.

Prueba	Productos evaluados					
	Nombre	Descripción	Formulación	Densidad (kg/l)	Dosis (ppm)	Inyección
1	L-270	Multifuncional Dispersante de Ca, Si y Fe	Fosfonatos Copolímeros Dispersantes	1,12	50	Continua
2	L-270	Multifuncional Dispersante de Ca, Si y Fe	Fosfonatos Copolímeros Dispersantes	1,12	80	Continua
	L-269	Inhibidor de corrosión	Copolímeros Aminas Fosfato	1,16	60	Continua
	L-2281-C	Biocida	Glutaraldehído Surfactantes	1,03	60	Continua
3	L-270	Multifuncional Dispersante de Ca, Si y Fe	Fosfonatos Copolímeros Dispersantes	1,12	100	Continua
	L-269	Inhibidor de corrosión	Copolímeros Aminas Fosfato	1,16	80	Continua
	L-2281-C	Biocida	Glutaraldehído Surfactantes	1,03	80	Continua

Tabla 3.2 Pruebas realizadas en la etapa de evaluación de productos químicos en el sistema piloto. (Continuación)

Prueba	Productos evaluados					
	Nombre	Descripción	Formulación	Densidad (kg/l)	Dosis (ppm)	Inyección
4	L-270R	Multifuncional Dispersante de Ca, Si Fe	Fosfonatos Copolímeros Dispersantes	1,14	100	Continua
	L-217 RG	Inhibidor de corrosión	Cinc Dispersantes	1,10	80	Continua
	L-2281-C	Biocida	Glutaraldehído Surfactantes	1,03	100	Continua
5	L-276	Multifuncional Dispersante de Ca, Si Fe	Fosfonatos Copolímeros Dispersantes	1,15	100	Continua
	L-217 RG	Inhibidor de corrosión	Cinc Dispersantes	1,10	40	Continua
	L-269	Inhibidor de corrosión	Copolímeros Aminas Fosfato	1,16	40	Continua
	L-2280	Biocida	Isotioazolina Glutaraldehído	1,05	100	Continua
6	L-276	Multifuncional Dispersante de Ca, Si Fe	Fosfonatos Copolímeros Dispersantes	1,15	80	Continua
	L-216T	Inhibidor de corrosión	TPA Aminas	1,13	80	Continua
	L-260	Biocida	Decil-tío-etano amina Dispersantes	1,02	100	Continua

7	L-276	Multifuncional Dispersante de Ca, Si Fe	Fosfonatos Copolímeros Dispersantes	1,15	60	Continua
	L-216T	Inhibidor de corrosión	TPA Aminas	1,13	80	Continua
	L-225	Biocida	THPS Surfactantes	1,04	100	Continua
8	L-276	Multifuncional Dispersante de Ca, Si Fe	Fosfonatos Copolímeros Dispersantes	1,15	60	Continua
	L-216T	Inhibidor de corrosión	TPA Aminas	1,13	80	Continua
	L-225	Biocida	THPS Surfactantes	1,04	80	Continua
	L-108	Biocidas	Ditiocarbamato	1,04	50	Choque

Donde:

TPA: Aspartato térmicamente polimerizado.

THPS: Sulfato de tetrahidroximetil fosfonio

3.5 Elaboración Del Programa De Tratamiento Químico Para El Sistema De Enfriamiento De La Refinería

La elaboración del programa de tratamiento químico para el sistema de enfriamiento de la refinería El Palito se realizó, tomando como base el análisis de los resultados obtenidos de la evaluación de los diferentes productos químicos en el sistema de enfriamiento piloto. Como se ha mencionado a lo largo de este capítulo, el programa de tratamiento químico para el sistema de enfriamiento de la refinería El

Palito debe comprender un inhibidor de corrosión, un inhibidor de incrustaciones y un biocida, por lo tanto, se procedió entonces a seleccionar la combinación de productos químicos con la cual se obtuvieron los mejores resultados en el sistema piloto, tomando en cuenta para ello los objetivos especificados anteriormente (sección 3.4). Para determinar la cantidad de productos químicos a inyectar en el sistema de enfriamiento de la refinería, se siguió el mismo procedimiento empleado en el sistema piloto, siendo éste detallado en la sección 3.7.5, pero en este caso utilizando los datos de las torres de enfriamiento de la refinería especificados en la tabla 3.10. El programa de tratamiento es mostrado en el anexo E.

3.6 Tablas De Datos

Durante la realización del presente proyecto se generaron una diversidad de datos los cuales son mostrados a continuación en forma de tablas.

Tabla 3.3 Análisis fisicoquímicos del primer lote de agua de la refinería El Palito.

Contenedor	Parámetro									
	pH	Alc. M	Alc. P	DT	DCa	Si	Zn	Fe	Cl	Cond.
1	7,46	100,85	0,00	162,00	118,00	15,00	0,01	0,01	26,00	380,00
2	7,35	99,00	0,00	162,00	118,00	15,00	0,01	0,01	26,00	370,00
3	8,05	103,00	0,00	166,00	124,00	15,00	0,05	0,01	30,00	390,00
4	7,59	102,00	0,00	170,00	116,00	18,00	0,02	0,01	26,00	390,00
5	7,49	100,50	0,00	162,00	80,00	15,00	0,01	0,01	30,00	380,00
6	7,65	98,00	0,00	166,00	115,00	15,00	0,01	0,01	28,00	380,00
7	7,78	102,00	0,00	162,00	120,00	12,00	0,06	0,01	24,00	380,00
8	8,02	108,50	0,00	160,00	104,00	18,00	0,05	0,01	30,00	370,00
9	7,58	102,50	0,00	162,00	110,00	15,00	0,01	0,01	26,00	380,00
10	7,64	100,00	0,00	164,00	110,00	18,00	0,05	0,01	28,00	360,00
Promedio	7,66	101,64	0,00	163,60	111,50	15,60	0,03	0,01	27,40	378,00

*Los análisis fueron realizados a temperatura ambiente (25 °C, aproximadamente)

Donde:

Alc. M: alcalinidad total (ppm CaCO₃).

Zn: cinc (ppm)**Fe:** hierro (ppm)

Alc. P: alcalinidad fenolftaleínica (ppm CaCO₃)

Cl: cloruros (ppm)

DT: dureza total (ppm CaCO₃)

Cond: conductividad (μΩ/cm)

DCa: dureza cálcica (ppm CaCO₃)

Si: sílice (ppm)

Tabla 3.4 Análisis fisicoquímicos del segundo lote de agua de la refinería El Palito.

Contenedor	Parámetro									
	pH	Alc. M	Alc. P	DT	DCa	Si	Zn	Fe	Cl	Cond.
1	7,86	105,50	0,00	165,00	122,00	13,00	0,06	0,01	28,00	390,00
2	7,54	101,00	0,00	162,00	116,00	18,00	0,02	0,01	24,00	380,00
3	7,45	100,50	0,00	162,00	112,00	15,00	0,02	0,01	28,00	360,00
4	7,43	101,00	0,00	160,00	101,00	15,00	0,01	0,01	30,00	380,00
5	7,92	107,50	0,00	168,00	118,00	12,00	0,05	0,01	26,00	390,00
6	8,03	109,00	0,00	172,00	124,00	18,00	0,06	0,01	22,00	390,00
7	7,68	103,00	0,00	164,50	116,00	15,00	0,01	0,01	24,00	380,00
8	7,52	102,00	0,00	162,00	109,00	12,00	0,05	0,01	24,00	380,00
9	7,64	105,50	0,00	165,00	110,00	15,00	0,05	0,01	26,00	370,00
10	7,71	102,00	0,00	162,00	115,00	15,00	0,05	0,01	25,00	380,00
Promedio	7,68	103,70	0,00	164,25	114,30	14,80	0,04	0,01	25,70	380,00

Tabla 3.5 Análisis fisicoquímicos del tercer lote de agua de la refinería El Palito.

Contenedor	Parámetro									
	pH	Alc. M	Alc. P	DT	DCa	Si	Zn	Fe	Cl	Cond.
1	7,42	98,00	0,00	152,00	115,00	18,00	0,02	0,01	22,00	360,00
2	7,65	100,00	0,00	156,00	118,00	13,00	0,05	0,01	29,00	380,00
3	7,34	95,00	0,00	150,00	112,00	18,00	0,02	0,02	32,00	350,00
4	7,69	103,00	0,00	156,00	122,00	16,00	0,08	0,01	30,00	360,00
5	7,78	105,00	0,00	160,00	120,50	13,00	0,02	0,01	24,00	380,00
6	7,46	101,50	0,00	156,00	114,00	15,00	0,05	0,01	25,00	380,00
7	7,64	102,00	0,00	160,00	118,00	16,00	0,06	0,01	22,00	360,00
8	7,58	103,50	0,00	154,00	112,00	13,00	0,08	0,01	25,00	380,00
9	7,54	102,50	0,00	148,00	108,50	15,00	0,06	0,01	26,00	360,00
10	7,72	105,00	0,00	156,00	112,00	13,00	0,04	0,01	25,00	380,00
Promedio	7,58	101,55	0,00	154,80	115,20	15,00	0,05	0,01	26,00	369,00

Tabla 3.6 Análisis fisicoquímicos del cuarto lote de agua de la refinera El Palito.

Contenedor	Parámetro									
	pH	Alc. M	Alc. P	DT	DCa	Si	Zn	Fe	Cl	Cond.
1	7,58	102,50	0,00	162,00	110,00	15,00	0,01	0,01	26,00	380,00
2	7,65	98,00	0,00	166,00	115,00	15,00	0,01	0,01	28,00	380,00
3	7,52	102,00	0,00	162,00	109,00	12,00	0,05	0,01	24,00	380,00
4	7,65	98,00	0,00	162,00	118,00	15,00	0,01	0,01	26,00	370,00
5	7,34	95,00	0,00	150,00	112,00	18,00	0,02	0,02	32,00	350,00
6	7,78	105,00	0,00	160,00	120,50	13,00	0,02	0,01	24,00	380,00
7	7,54	101,00	0,00	162,00	116,00	18,00	0,02	0,01	24,00	380,00
8	7,49	100,50	0,00	162,00	80,00	15,00	0,01	0,01	30,00	380,00
9	8,03	112,00	0,00	172,00	125,00	18,00	0,06	0,01	22,00	390,00

Tabla 3.6 Análisis fisicoquímicos del cuarto lote de agua de la refinería El Palito. (Continuación)

Contenedor	Parámetro									
	pH	Alc. M	Alc. P	DT	DCa	Si	Zn	Fe	Cl	Cond.
10	7,52	102,00	0,00	162,00	109,00	12,00	0,05	0,01	24,00	380,00
Promedio	7,62	102,58	0,00	161,33	110,42	15,67	0,03	0,01	26,00	376,67

Tabla 3.7 Análisis microbiológicos realizados al agua de reposición de la refinería El Palito.

Organismo	Población (cfu/ml)	Observación
Algas	<1.000	no agresiva
Bacterias desnitrificantes (DN)	1000	no agresiva
Bacterias reductoras de hierro (IRB)	<100	no agresiva
bacterias sulfato reductoras (SRB)	<100	no agresiva
Bacterias formadoras de limo (SLYM)	<100	no agresiva

Tabla 3.8 Volumen del tanque de recirculación y tuberías del sistema piloto.

Corrida	V_{TRC} (l)	V_{TUB} (l)
1	97,70	22,50
2	97,40	23,50
3	98,00	22,40
4	97,40	23,20
5	97,80	22,50
6	97,60	23,00

Donde:

V_{TRC} : Volumen del tanque de recirculación.

V_{TUB} : Volumen de las tuberías y equipos.

Tabla 3.9 Condiciones operacionales a simular en el sistema de enfriamiento piloto.

Parámetro	Sistema piloto
Temperatura máxima tope (°C)	40-45
ΔT máximo (°C)	10
Ciclos de concentración teóricos	7
Metalurgia	Acero 1010 (AISI) Admiralty
Caudal de recirculación (gpm)	5
velocidad lineal del agua (ft/s)	2-3

Tabla 3.10 Condiciones operacionales de las torres de enfriamiento de la refinería El Palito.

Parámetro	Torre		
	E-951	M-7154	M-7156
Temperatura máxima de tope (°F)	110	105	115
Temperatura de piscina (°F)	87	87	87
ΔT máximo (°F)	23	18	28
Ciclos de concentración	7	7	7
Metalurgia	Acero 1010 Admiralty	Acero 1010 Admiralty	Acero 1010 Admiralty
Caudal de recirculación (gpm)	91000	68000	20000
Capacidad de piscina (gal)	132090	622000	220000
Evaporación (gpm)	343	1050,2	475,7
Purga (gpm)	56,3	168,2	77,3
Reposición (gpm)	400,1	1225,2	555,0

Tabla 3.11 Volumen del tanque de recirculación y tuberías del sistema piloto modificado.

Corrida	V_{TRC} (l)	V_{TUB} (l)
1	97,60	34,80
2	97,80	35,20
3	97,80	35,40
4	97,50	35,00
5	98,00	35,50
6	97,80	35,00

Tabla 3.12 Lecturas de volumen y tiempo para el cálculo del caudal del sistema de calentamiento de la unidad piloto.

Corrida	V (l)	T (s)
1	2,60	4,65
2	2,70	4,84
3	2,10	4,18
4	2,20	4,21
5	2,20	4,32
6	2,30	4,50
7	2,60	4,78
8	2,40	4,60
9	2,30	4,44
10	2,60	4,76
11	2,10	4,13
12	2,70	4,92
13	2,40	4,57

14	2,70	4,88
15	2,30	4,46
16	2,50	4,66
17	2,40	4,53
18	2,30	4,47
19	2,50	4,72
20	2,70	4,96

Tabla 3.13 Temperaturas de entrada y salida de los intercambiadores de calor de la unidad piloto.

Lectura	Termómetro					
	T1A (°F)	T2A (°F)	T3A (°F)	T1C (°F)	T2C (°F)	T3C (°F)
1	88	98	110	134	128	122
2	93	100	110	138	130	126
3	90	100	110	138	132	128
4	89	96	108	136	130	126
5	90	98	110	138	128	124
6	87	96	108	136	128	124
7	87	98	110	138	132	128
8	89	98	108	136	130	126
9	89	98	110	138	130	126
10	89	98	110	136	130	126
11	88	96	106	132	126	122
12	92	100	110	138	132	126
13	91	100	110	138	132	126
14	91	100	110	136	130	124
15	91	100	110	136	130	124
16	91	100	110	136	130	124

17	91	100	110	134	128	124
18	88	98	108	132	126	124
19	87	96	106	132	126	120
20	87	96	106	132	126	122

Donde:

T1A: temperatura de entrada del agua de enfriamiento al intercambiador A-IN01

T2A: temperatura de salida del agua de enfriamiento del intercambiador A-IN01

T3A: temperatura de salida del agua de enfriamiento del intercambiador A-IN02

T1C: temperatura de entrada del agua de calentamiento al intercambiador A-IN02

T2C: temperatura de salida del agua de calentamiento del intercambiador A-IN02

T3C: temperatura de salida del agua de calentamiento del intercambiador A-IN01

Tabla 3.14 Lecturas de temperaturas para el cálculo de la eficiencia de la torre de enfriamiento de la unidad piloto.

Corrida	T_{ent} (°C)	T_{sal} (°C)	T_w (°C)
1	43	33	30
2	40	31	27
3	41	30	27
4	43	32	28
5	41	31	26
6	40	32	30
7	43	33	30
8	43	33	31
9	40	31	28
10	43	32	27

3.7 Muestra De Cálculos

3.7.1 Determinación del índice de Langelier

Para determinar el índice de Langelier se utilizó la ecuación 2.28, siendo esta la siguiente:

$$(IL) = pH - pHs \quad (\text{Ec.2.28})$$

Donde:

pH = pH del agua.

pHs = pH de saturación.

Siendo pHs:

$$pHs = A + B - \log[DCa] - \log[M] \quad (\text{Ec. 2.30})$$

Donde:

A y B = constantes relacionadas con la temperatura y el contenido de sólidos disueltos y se obtienen mediante las tablas 2.2 y 2.3.

[DCa] = concentración de dureza cálcica, como ppm de CaCO₃.

[M] = concentración de alcalinidad total, como ppm de CaCO₃.

Tomando la concentración de la dureza cálcica y la concentración de la alcalinidad promedio de la tabla 3.3, se tiene:

$$[DCa] = 111,50 \text{ ppm}$$

$$\text{Log } [DCa] = 2,05$$

$$[M] = 101,64 \text{ ppm}$$

$$\text{Log [M]} = 2,01$$

Tomando el valor de A de la tabla 2.1 para 30 °C y 40 °C, queda:

$$A \text{ a } 30 \text{ °C} = 1,90$$

$$A \text{ a } 40 \text{ °C} = 1,70$$

Ahora tomando el valor de la conductividad promedio de la tabla 3.3 y aproximando éste a la cantidad de sólidos disueltos en el agua como fue explicado en la sección 3.1.1.10, se obtiene B interpolando de la tabla 2.2:

$$\text{Cond} = 378,00 \text{ (}\mu\Omega/\text{cm)}$$

$$\text{TDS} = 0,75 \bullet (378,00) = 283,50 \text{ ppm}$$

$$B = 9,84$$

Sustituyendo ahora en la ecuación 2.30, se tiene:

Para 30 °C, (piscina de la torre de enfriamiento):

$$\text{pHs} = 1,90 + 9,84 - 2,05 - 2,01 = 7,68$$

Para 40 °C, (entrada a la torre de enfriamiento):

$$\text{pHs} = 1,70 + 9,86 - 2,05 - 2,01 = 7,50$$

Ahora obteniendo el valor del pH de la tabla 3.3, se tiene:

$$\text{pH} = 7,66$$

Sustituyendo este valor y el valor de pHs calculado anteriormente, en la ecuación 2.28, queda:

(IL) a 30 °C = 7,66 – 7,68 = -0,02 (agua no incrustante, ligeramente corrosiva)

(IL) a 40 °C = 7,66-7,50 = 0,16 (agua ligeramente incrustante)

De igual forma se calcula el índice de Langelier durante todas las evaluaciones realizadas,

Los resultados obtenidos son mostrados en el anexo C

3.7.2 Determinación del volumen total del sistema piloto

El volumen total del sistema piloto será igual a la suma del volumen del tanque de recirculación y el volumen ocupado por las tuberías y equipos. Esto es:

$$V_T = V_{TRC} + V_{TUB} \quad (\text{E.c. 3.1})$$

Tomando los datos de la tabla 3.8, para la primera corrida se tiene:

$$V_{TRC} = 97,70 \text{ l}$$

$$V_{TUB} = 22,50 \text{ l}$$

Sustituyendo en la ecuación 3.1, queda:

$$V_T = 97,70 + 22,50 = 120,20 \text{ l}$$

De forma similar se calcula el volumen total para todas las corridas y también para el sistema piloto después de la modificación, los resultados se observan en las tablas C.2 y C.3.

3.7.3 Determinación de las relaciones operacionales del sistema de enfriamiento piloto

3.7.3.1 Cálculo del caudal de evaporación (E)

Para determinar la cantidad de agua evaporada en el sistema se emplea la ecuación 2.8, siendo ésta la siguiente:

$$E = \frac{M \cdot \Delta T}{555} \quad (\text{Ec. 2.8})$$

Donde:

E: Caudal de evaporación (m³/h)

M: Caudal de recirculación (m³/h)

ΔT : Diferencia entre la temperatura del agua a la entrada y a la salida de la torre (°C)

Utilizando las condiciones operacionales a simular en la torre (tabla 3.9), se tiene:

$$M = 5 \text{ gpm} = 1,14 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$\Delta T = 10 \text{ }^\circ\text{C}$$

Sustituyendo en la ecuación 2.8 se tiene:

$$E = \frac{(1,14) \cdot (10)}{555}$$

$$E = 0,02 \text{ m}^3/\text{h} = 20 \text{ l/h}$$

3.7.3.2 Cálculo del caudal de purga (P)

Para determinar el caudal de purga se utiliza la siguiente ecuación:

$$C = \frac{P + E}{P} = 1 + \frac{E}{P} \quad (\text{Ec. 2.21})$$

Donde:

C= Ciclos de concentración

E = Caudal de evaporación (m³/h) o (l/h)

P = Caudal de purga (m³/h) o (l/h)

Despejando P de la ecuación 2.21, se tiene:

$$P = \frac{E}{C - 1} \quad (\text{Ec.3.2})$$

Utilizando la evaporación, calculada anteriormente y empleando siete ciclos de concentración, como una de las condiciones a simular (tabla 3.6), se tiene:

$$C = 7$$

$$E = 0,02 \text{ m}^3/\text{h}$$

Sustituyendo estos valores en la ecuación 3.2, se tiene:

$$P = \frac{0,02}{7 - 1}$$

$$P = 3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{h} = 3 \text{ l/h}$$

3.7.3.3 Cálculo del caudal de reposición

Para determinar el caudal de agua de reposición se emplea la ecuación 2.11:

$$R = P + E + A \quad (\text{Ec. 2.11})$$

Donde:

R: Caudal de reposición (m^3/h) o (l/h)

P: Caudal de purga (m^3/h) o (l/h)

E: Caudal de evaporación (m^3/h) o (l/h)

A: Caudal de arrastre (m^3/h) o (l/h)

Como se explicó en el capítulo 2, el arrastre puede ser despreciado, por lo tanto la ecuación 2.11 queda de la siguiente forma:

$$R = P + E \quad (\text{Ec 2.12})$$

Utilizando los valores calculados anteriormente:

$$E = 0,02 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$P = 3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{h}$$

Sustituyendo en la ecuación 2.12, se tiene:

$$R = 3 \cdot 10^{-3} + 0,02$$

$$R = 23 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{h} = 23 \text{ l/h}$$

Las relaciones de operación resultantes de los cálculos anteriores son mostradas en la tabla C.4

3.7.4 Determinación de los ciclos de concentración reales (C)

Para realizar el cálculo de los ciclos de concentración se utiliza la ecuación 2.19, la cual es la siguiente:

$$C = \frac{X_M}{X_R} \quad (\text{Ec. 2.19})$$

Donde:

C: Ciclos de concentración

X_M : Concentración del ión en el agua de recirculación (g/m^3) ó (ppm)

X_R : Concentración del ión en el agua de reposición (g/m^3) ó (ppm)

Para determinar los ciclos de concentración por la dureza cálcica, se tiene:

$$C_{Ca} = \frac{[DCa]_M}{[DCa]_R} \quad (\text{Ec.3.3})$$

Donde:

C_{DCa} : Ciclos de concentración por dureza cálcica

$[DCa]_M$: Concentración de la dureza cálcica en el agua de recirculación (mg/l) ó (ppm)

$[DCa]_R$: Concentración de la dureza cálcica en el agua de reposición (mg/l) ó (ppm)

De igual forma para la conductividad se tiene:

$$C_{Cond} = \frac{(Cond)_M}{(Cond)_R} \quad (\text{Ec. 3.4})$$

Donde:

C_{Cond} : Ciclos de concentración por conductividad

$(Cond)_M$: Conductividad en la recirculación ($\mu\Omega/cm$)

$(Cond)_R$: Conductividad en la reposición ($\mu\Omega/cm$)

Adicionalmente se determinaron los ciclos de concentración tomando en cuenta la concentración de cloruros. Partiendo de lo anterior, se tiene:

$$C_{Cl} = \frac{[Cl]_M}{[Cl]_R} \quad (\text{Ec. 3.5})$$

Donde:

C_{Cl} : Ciclos de concentración por cloruros

$[Cl]_M$: Concentración de cloruros en el agua de recirculación (mg/l) o (ppm)

$[Cl]_R$: Concentración de cloruros en el agua de reposición (mg/l) o (ppm)

Tomando la concentración de la dureza cálcica de la tabla B.1 para el primer día de operación (recirculación), y la dureza cálcica promedio de la tabla 3.3 (reposición), se sustituye en la ecuación 3.2, quedando:

$$C_{DCa} = \frac{122,50}{111,50}$$

$$C_{DCa} = 1,10$$

De igual forma para la conductividad y los cloruros queda:

$$C_{Cond} = \frac{460}{378}$$

$$C_{Cond} = 1,22$$

$$C_{CI} = \frac{30,50}{27,40}$$

$$C_{CI} = 1,11$$

Se siguió el mismo procedimiento para determinar los ciclos de concentración durante todas las pruebas realizadas y los resultados son mostrados en el anexo C.

3.7.5 Cálculo del requerimiento de productos químicos

Para determinar la cantidad de productos químicos a inyectar en el sistema se debe tener en cuenta el tipo de alimentación, es decir si el producto se alimenta en forma continua o si el mismo se alimenta en forma de choque.

3.7.5.1 Cálculo del caudal de alimentación continua

Cuando los productos se alimentan en forma continua, se utiliza la siguiente ecuación:

$$q = \frac{D \cdot P}{10^3} \quad (\text{Ec. 3.6})$$

Donde:

q: Caudal de alimentación continua de producto (kg/h)

D: Concentración deseada (ppm) (1ppm= 1 g/m³)

P: Caudal de purga (m³/h)

Empleando el caudal de purga calculado anteriormente y una dosis de 50 ppm, se tiene:

D: 50 ppm

$$P: 3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{h}$$

Sustituyendo estos valores en la ecuación 3.6, queda:

$$q = \frac{(50) \cdot (3 \cdot 10^{-3})}{10^3}$$

$$q = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ kg/h}$$

Para los productos líquidos es necesario dividir por la densidad del mismo, por ejemplo para el L-270 se obtiene la densidad o gravedad específica del producto de la tabla 3.2, por lo tanto para alimentar 50 ppm de L-270 se tiene:

$$\rho_{L-270} = 1,12 \text{ kg/l}$$

$$q_{L-270} = \frac{1,5 \cdot 10^{-4}}{1,12}$$

$$Q_{L-270} = 1,34 \cdot 10^{-4} \text{ (l/h)} = 3,22 \text{ ml/día}$$

3.7.5.2 Cálculo de la cantidad alimentada por choque

Para determinar la cantidad de producto alimenta por choque se toma en cuenta el volumen total del sistema, por lo cual, se emplea la siguiente ecuación:

$$q' = \frac{D \cdot V}{10^3} \quad (\text{Ec.3.7})$$

Donde:

q' : Caudal de alimentación de producto por choque (kg/choque)

D: Concentración deseada (ppm) (1ppm= 1g/m³)

V: Volumen total del sistema (m³)

Empleando el volumen total del sistema (tabla C.2) y una dosis de 50 ppm, se tiene:

D: 50 ppm

V: 120,50 l = 0,12 m³

Sustituyendo estos valores en la ecuación 3.6, se obtiene:

$$q' = \frac{(50) \cdot (0,12)}{10^3}$$

$$q' = 6 \cdot 10^{-3} \text{ kg/choque}$$

De igual forma como se explico anteriormente, si se alimenta un producto líquido es necesario dividir por la densidad o gravedad específica. Tomando nuevamente el ejemplo del L-270, se tiene:

$$q' = \frac{6 \cdot 10^{-3}}{1,12}$$

$$q' = 5,36 \cdot 10^{-3} \text{ l/choque} = 5,36 \text{ ml/choque}$$

3.7.6 Cálculo del caudal de recirculación del sistema de calentamiento de la unidad piloto

Para calcular el caudal de recirculación del sistema cerrado se emplea la

siguiente ecuación:

$$Q_{REC} = \frac{V}{T} \quad (\text{E.c.3.8})$$

Tomando los valores para la primera corrida de la tabla 3.12, y sustituyendo estos en la ecuación 3.8, se tiene lo siguiente:

$$Q_{REC} = \frac{2,60}{4,65}$$

$$Q_{REC} = 0,56 \text{ l/s}$$

Aplicando el mismo procedimiento se obtendrá el caudal de recirculación para las corridas que restan de la tabla 3.12. Promediando dichos caudales se tiene:

$$Q_{REC}(\text{Prom}) = 0,53 \text{ l/s} = 1,91 \text{ m}^3/\text{h}$$

Los valores de caudal obtenidos al igual que el promedio son reportados en la tabla C.5.

3.7.7 Evaluación térmica del sistema de enfriamiento piloto

Para realizar los cálculos necesarios para llevar a cabo la evaluación térmica del sistema de enfriamiento piloto, es necesario observar la configuración de los intercambiadores de calor, la cual se muestra en la figura 3.7.

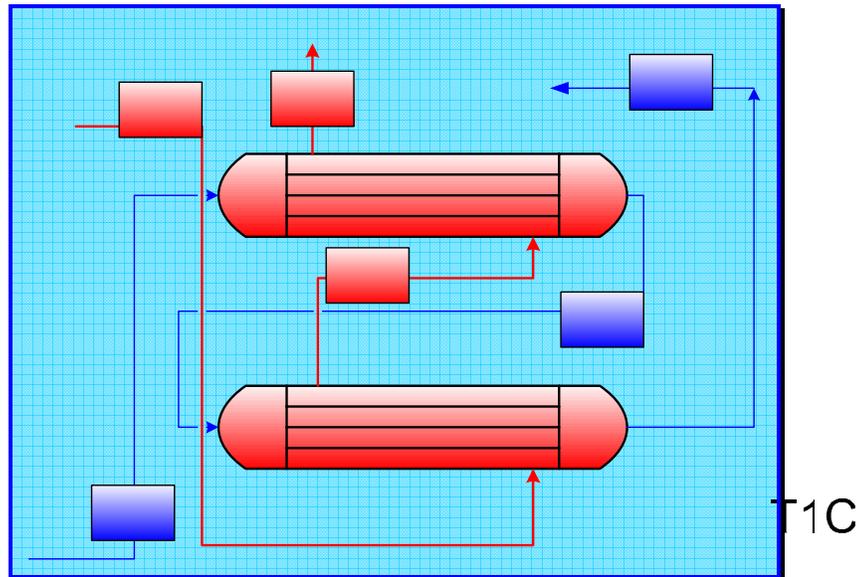


Figura 3.7. Configuración de los intercambiadores en el sistema de enfriamiento piloto

3.7.7.1 Cálculo del calor transferido en cada intercambiador de calor

El calor transferido en cada intercambiador, será determinado mediante la ecuación siguiente:

$$Q = m_A \cdot CP \cdot (T_S - T_E) \quad (\text{Ec.3.9})$$

Donde:

Q = Calor transferido (kj/h)

m_A = Flujo másico del agua (kg/h)

CP = Capacidad calorífica del agua (4,1868 kj/kg °C)

T_S = Temperatura de salida del agua (°C)

T_E = Temperatura de entrada (°C)

T1A

El flujo másico del agua se obtiene de la siguiente manera:

$$m_A = \rho \cdot \dot{V} \quad (\text{Ec. 3.10})$$

Donde:

ρ = Densidad del agua (998,55 kg/m³) [10]

\dot{V} = Flujo volumétrico del agua (m³/h)

Teniendo en cuenta que el flujo volumétrico que circula a través de los intercambiadores es igual al caudal de recirculación del agua de enfriamiento (M), se tiene:

$$\dot{V} = M = 1,14 \text{ m}^3/\text{h}$$

Sustituyendo en la ecuación 3.10 se obtiene entonces:

$$m_A = 998,55 \cdot 1,14$$

$$m_A = 1138,35 \text{ kg/h}$$

Ahora tomando las temperaturas para la primera lectura de la tabla 3.13, para el intercambiador A-IN01, se tiene que:

$$T_E = T_{1A} = 88 \text{ }^\circ\text{F} = 31,10 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$T_S = T_{2A} = 98 \text{ }^\circ\text{F} = 36,70 \text{ }^\circ\text{C}$$

Sustituyendo en la ecuación 3.9 y considerando la capacidad calorífica del agua constante, se obtiene lo siguiente:

$$Q = (1138,35) \cdot (4,1868) \cdot (36,70 - 31,10)$$

$$Q = 26689,85 \text{ kJ/h}$$

De igual forma se calcula el calor para las otras lecturas de la tabla 3.13 y de igual forma se emplea la ecuación 3.9 para determinar el calor del intercambiador A-IN02, los valores obtenidos se reportan en la tabla C.6.

3.7.7.2 Cálculo del coeficiente de transferencia de calor de cada intercambiador

El coeficiente de transferencia de calor para cada intercambiador, se determina mediante la ecuación que define la transferencia de calor global, siendo esta mostrada a continuación:

$$Q = U \cdot A \cdot \Delta T_{ml} \quad (\text{Ec. 3.11})$$

Donde:

Q = calor transferido (kJ/h)

U = coeficiente global de transferencia de calor (kJ/h m² °C)

A = área de transferencia de calor (m²)

ΔT_{ml} = temperatura media logarítmica (°C)

En este caso no se conocen los datos de diseño de los intercambiadores y es imposible determinar el área de intercambio de calor de los mismos, por lo cual, se determina el coeficiente global de transferencia de calor por el área de intercambio, quedando la ecuación 3.11 de la siguiente forma:

$$U \cdot A = \frac{Q}{\Delta T_{ml}} \quad (\text{Ec. 3.12})$$

Observando la figura (3.7), se tiene que la temperatura media logarítmica para cada intercambiador queda de la siguiente forma:

Intercambiador A-IN01:

$$\Delta T_{ml} = \frac{(T_{3C} - T_{1A}) - (T_{2C} - T_{2A})}{\ln\left(\frac{(T_{3C} - T_{1A})}{(T_{2C} - T_{2A})}\right)} \quad (\text{Ec.3.13})$$

Intercambiador A-IN02:

$$\Delta T_{ml} = \frac{(T_{2C} - T_{2A}) - (T_{1C} - T_{3A})}{\ln\left(\frac{(T_{2C} - T_{2A})}{(T_{1C} - T_{3A})}\right)} \quad (\text{Ec. 3.14})$$

Ahora tomando las temperaturas para la primera lectura de la tabla 3.13, se tiene:

$$T_{1A} = 88 \text{ } ^\circ\text{F} = 31,10 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$T_{2A} = 98 \text{ } ^\circ\text{F} = 36,70 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$T_{3A} = 110 \text{ } ^\circ\text{F} = 43,30 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$T_{1C} = 134 \text{ } ^\circ\text{F} = 56,70 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$T_{2C} = 128 \text{ } ^\circ\text{F} = 53,30 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$T_{3C} = 122 \text{ } ^\circ\text{F} = 50,00 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Sustituyendo ahora en la ecuación en la ecuación 3.13, se tiene que, la temperatura media logarítmica para el intercambiador A-IN01 queda de la siguiente forma:

$$\Delta T_{ml} = \frac{(50,00 - 31,10) - (53,30 - 36,70)}{\ln\left(\frac{(50,00 - 31,10)}{(53,30 - 36,70)}\right)}$$

$$\Delta T_{ml} = 17,73 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Tomando la primera lectura del calor transferido para el intercambiador A-IN01, en la tabla C.6, se tiene que:

$$Q = 26689,85 \text{ kJ/h}$$

Sustituyendo estos valores en la ecuación 3.12 se obtiene lo siguiente:

$$U \cdot A = \frac{26689,85}{17,73}$$

$$U \cdot A = 1505,76 \text{ kJ/h } ^\circ\text{C}$$

De igual forma se calcula el coeficiente de transferencia global por el área de transferencia para el intercambiador A-IN02, los resultados se reportan en la tabla C.7

3.7.7.3 Cálculo de la eficiencia de cada intercambiador

Para determinar la eficiencia de cada intercambiador se utilizará la siguiente ecuación:

$$\varepsilon = \frac{\text{Tranferencia de calor real}}{\text{Máxima transferencia de calor posible}} \quad (\text{Ec. 3.15})$$

Donde:

ε = eficiencia del intercambiador

De otra forma:

$$\varepsilon = \frac{\Delta T(\text{Fluido mínimo})}{\Delta T \text{ Máximo en el intercambiador}} \quad (\text{Ec.3.16})$$

Por lo tanto el porcentaje de eficiencia será:

$$\% \varepsilon = \frac{\Delta T(\text{Fluido mínimo})}{\Delta T \text{ Máximo en el intercambiador}} \bullet 100 \quad (\text{Ec.3.17})$$

Para determinar el fluido mínimo, es necesario multiplicar el flujo másico por la capacidad calorífica de cada una de las corrientes que fluyen en el intercambiador, por lo tanto se tiene:

Para el agua de enfriamiento:

$$m_A = 1138,35 \text{ kg/h}$$

$$C_p = 4,1868 \text{ kJ/kg } ^\circ\text{C}$$

Por lo tanto:

$$m_A \bullet C_p = (1138,35) \bullet (4,1868)$$

$$m_A \bullet C_p = 4766,04 \text{ kJ/h } ^\circ\text{C}$$

Para el agua de calentamiento se utiliza primero la ecuación 3.10 para determinar el flujo másico. Tomando el flujo volumétrico del agua de calentamiento de la tabla C.5 y sustituyendo entonces en la ecuación antes mencionada queda:

$$m_{Ac} = (998,55) \bullet (1,91)$$

$$m_{Ac} = 1907,23 \text{ kg/h}$$

Entonces:

$$m_{Ac} \bullet C_p = (1907,23) \bullet (4,1868)$$

$$m_{Ac} \bullet C_p = 7985,19 \text{ kJ/h } ^\circ\text{C}$$

Observando los valores anteriormente calculados, se puede decir que el agua de enfriamiento es el fluido mínimo.

Ahora tomando las temperaturas para la primera lectura de la tabla 3.13, para el intercambiador A-IN01, se tiene que:

$$\Delta T (\text{Fluido mínimo}) = T_{2A} - T_{1A}$$

$$\Delta T (\text{Máximo en el intercambiador}) = T_{2C} - T_{1A}$$

Sustituyendo entonces en la ecuación 3.14, queda:

$$\% \varepsilon = \frac{(36,70 - 31,10)}{(53,30 - 31,10)} \cdot 100$$

$$\% \varepsilon = 25,23$$

De igual forma se determina el porcentaje de eficiencia para el intercambiador A-IN02, los valores obtenidos se muestran en la tabla C.8

3.7.7.4 Cálculo del calor disipado por la torre de enfriamiento

El calor transferido en la torre de enfriamiento se determina mediante la siguiente ecuación:

$$H = m_A C_p (T_E - T_S) \quad (\text{Ec.3.18})$$

Donde:

H: calor transferido en la torre (kcal/h)

m_A : flujo másico de agua (kg/h)

C_p : capacidad calorífica del agua (kJ/kg °C)

T_s : temperatura de salida del agua (°C)

T_E : temperatura de entrada del agua (°C)

Tomando las temperaturas de la tabla 3.14, para la primera lectura y considerando la capacidad calorífica del agua constante e igual a 4,1868 kJ/kg °C, se tiene que:

$$m_A: 1138,35 \text{ kg/h}$$

$$C_p: 4,1868 \text{ KJ/kg } ^\circ\text{C}$$

$$T_E: 43,00 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$T_s: 33,00 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Sustituyendo ahora estos valores en la ecuación 3.18, se obtiene lo siguiente:

$$H = (1138,35) \cdot (4,1868) \cdot (43,00 - 33,00)$$

$$H = 47660,44 \text{ kJ/h}$$

De igual forma se repite el procedimiento para las otras lecturas de la tabla 3.14, los valores obtenidos se reportan en la tabla C.9.

3.7.7.5 Cálculo de la eficiencia de la torre

Para determinar la eficiencia de la torre de enfriamiento se utiliza la siguiente ecuación:

$$Eficiencia = \frac{(T_E - T_S) \cdot 100}{(T_E - T_W)} \quad (\text{Ec. 3.19})$$

Donde:

T_E : temperatura de entrada del agua a la torre (°C)

T_S : temperatura de salida del agua de la torre ($^{\circ}\text{C}$)

T_w : temperatura de de bulbo húmedo del aire ($^{\circ}\text{C}$)

Tomando las temperaturas la tabla 3.14, para la primera lectura se tiene que:

$$T_E = 43,00 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$T_S = 33,00 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$T_w = 30,00 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

Sustituyendo las temperaturas en la ecuación 3.19, se obtiene:

$$Eficiencia = \frac{(43,00 - 33,00) \bullet 100}{(43,00 - 30,00)}$$

$$Eficiencia = 76,92 \%$$

3.7.8 Determinación del área de exposición de los cupones de corrosión

Para determinar el área de exposición de un cupón de corrosión se debe hacer referencia a las dimensiones del mismo, las cuales son mostradas en la figura 3.8.

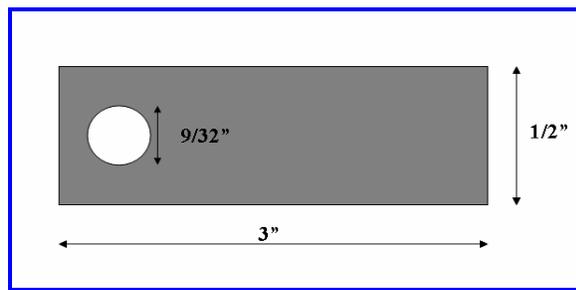


Figura 3.8. Dimensiones de un cupón de corrosión

Observando la figura 3.8, se tiene que, el área de exposición al medio corrosivo será dos veces la comprendida por las dimensiones $\frac{1}{2}$ "x 3" menos la formada en ambas caras por el círculo de $\frac{9}{32}$ " de diámetro, todo esto despreciando el área formada por los bordes del cupón, por lo tanto, la ecuación para determinar el área de exposición de un cupón de corrosión quedará de la siguiente forma:

$$a = 2 \cdot \left(L_C \cdot A_C - 2\pi \cdot \left(\frac{d}{2} \right)^2 \right) \quad (\text{Ec. 3.20})$$

Donde:

a = área de exposición del cupón (pulg²)

L_C = largo del cupón (pulg)

A_C = alto del cupón (pulg)

d = diámetro del orificio del cupón (pulg)

Se tiene entonces que:

$L_C = 3$ pulg

$A_C = 0,50$ pulg

$d = 0,28$ pulg

Sustituyendo estos valores en la ecuación 3.19, queda:

$$a = 2 \cdot \left(3 \cdot 0,50 - 2\pi \cdot \left(\frac{0,28}{2} \right)^2 \right)$$

$a = 2,75$ pulg²

3.7.9 Cálculo de la velocidad de corrosión

Para determinar la velocidad de corrosión, se utiliza la ecuación 2.25, siendo esta la siguiente:

$$mpy = \frac{22,3 \cdot P}{\rho_m \cdot a \cdot t} \quad (\text{Ec.2. 25})$$

Donde:

P = peso inicial – peso final (mg).

ρ_m = densidad del metal (g/cm^3).

a = área de exposición del cupón (plg^2).

t = tiempo (días).

22,3 = factor de conversión.

Para el admiralty se tiene:

$$\rho_m = 8,17$$

Para el acero 1010 (acero al carbono), se tiene:

$$\rho_m = 7,85$$

Ahora tomando los pesos inicial y final del cupón de admiralty, de la tabla B.18, y sustituyendo en la ecuación 2.25, para un tiempo de exposición de siete días, se obtiene:

$$mpy = \frac{22,3 \cdot (12236,70 - 12231,90)}{8,17 \cdot 2,75 \cdot 7}$$

$$mpy = 0,68$$

De igual forma se determina la velocidad de corrosión en todos los cupones utilizados en las pruebas, los resultados obtenidos son mostrados en la tabla C.30

CAPITULO IV

DISCUSIÓN DE RESULTADOS, CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1 Discusión De Resultados

4.1.1 Caracterización del agua de reposición del sistema de enfriamiento de la refinería

El agua de reposición que alimenta el sistema de enfriamiento de la refinería El Palito consiste básicamente en una mezcla de los ríos Aroa y Sanchón, por lo cual, para obtener una mayor reproducibilidad de las propiedades fisicoquímicas de dicha mezcla, el personal encargado, procedió a muestrear directamente las líneas de suministro de las piscinas de las torres de enfriamiento. Las muestras fueron trasladadas en contenedores desde la refinería (Pto. Cabello) hasta la planta de LIPESA (El Tigre), siendo recibidos un total de cuatro lotes de agua, cabe destacar que, para evitar el estancamiento del agua por largos períodos de tiempo, dichos lotes fueron enviados de acuerdo a los requerimientos del estudio.

Para llevar a cabo la caracterización del agua se tomaron muestras de cada uno de los contenedores recibidos, para posteriormente realizar los análisis fisicoquímicos que se muestran en las tablas 3.3, 3.4, 3.5 y 3.6, tomando los valores promedios reportados en dichas tablas, se tiene que la dureza total del agua varía entre 154,80 y 164,25 ppm, estando estos valores comprendidos dentro de la clasificación para aguas duras, teniendo esto como consecuencia directa, la formación de incrustaciones de carbonato de calcio y otras sales en las superficies de intercambio de calor de los equipos de un sistema de enfriamiento. Este

comportamiento es debido principalmente a la solubilidad inversa que posee el carbonato de calcio y otras sales de dureza. Por otro lado, si se observan los valores de pH obtenidos se puede notar que los mismos varían entre 7,58 y 7,68, considerándose estos como normales para aguas naturales superficiales.

Con respecto al contenido de sílice en el agua analizada, se puede notar que éste varía entre 14,80 y 15,60 ppm, por lo cual, es poco probable que se produzcan precipitaciones de compuestos que contengan este elemento, debido a que la concentración mínima para que esto ocurra son 175 ppm. En cuanto a los cloruros, se puede notar que la concentración, en el agua estudiada, se encuentra entre 25,70 y 27,40 ppm, por lo tanto, se puede considerar como baja (<300 ppm), indicando así, que el agua no presentará problemas de corrosión por cloruros, por otro lado, las concentraciones bajas también indican la ausencia de biocidas clorados en el agua. Tomando en cuenta todo lo anterior, se puede decir que el sílice y los cloruros son las especies químicas más solubles en el agua analizada y estos pueden emplearse como patrón para monitorear los ciclos de concentración.

La conductividad y los sólidos totales disueltos están estrechamente relacionados, y en la literatura técnica se indica que, para aguas naturales, la concentración de los sólidos totales disueltos es aproximadamente 75% del valor de la conductividad [10]. La concentración de los sólidos totales disueltos en aguas naturales normalmente se encuentra entre 25 y 500 ppm como CaCO_3 . Con respecto a la conductividad, se tiene que, ésta puede variar desde cero para agua destilada hasta más de 10000 para el agua de mar. Observando las tablas 3.3, 3.4, 3.5 y 3.6, se puede notar que la conductividad del agua de la refinería se encuentra entre 369 y 380 $\mu\Omega/\text{cm}$, por lo cual, se puede decir que tanto los sólidos disueltos como la conductividad se encuentran dentro de los rangos normales. Es importante tener en cuenta que altas concentraciones de sólidos disueltos pueden contribuir con la formación de depósitos y corrosión.

El contenido de hierro obtenido en los análisis del agua proveniente de la refinería El Palito, fue de 0,01 ppm, considerándose normal, ya que, los compuestos de hierro se encuentran en muy bajas concentraciones en aguas naturales superficiales y muchas veces la presencia de hierro puede ser debida a corrosión en las tuberías de suministro. Al igual que el hierro, el cinc también se encuentra en muy bajas concentraciones en aguas naturales (<1 ppm), debido principalmente a su poca solubilidad, por lo cual, los resultados obtenidos del análisis (0,03 a 0,05 ppm), también se encuentran dentro de los rangos normales. Concentraciones mayores de cinc pueden ser indicativas de contaminación de la fuente natural con productos provenientes de la actividad minera, o corrosión debido a su utilización en tuberías de acero galvanizado.

Con los resultados de los análisis también se calculó el índice de Langelier obteniéndose que el mismo varía entre -0,09 y 0,01, determinado a 30 °C y de 0,11 a 0,21, determinado a 40 °C, por lo tanto, se puede decir que la tendencia del agua es ligeramente corrosiva a 30 °C y ligeramente incrustante a 40°C, teniendo también una tendencia medianamente corrosiva a esta última temperatura, según se puede observar en la tabla 3.1.

Al observar los resultados de los análisis microbiológicos del agua de la refinería (tabla 3.7), se puede decir que, la población de microorganismos presentes no evidencia contaminación microbiológica severa, sin embargo, estos microorganismos pueden proliferar bajo las condiciones de operaciones normales de un sistema de enfriamiento, ya que la velocidad de flujo del agua y las altas temperaturas, permiten una mayor difusión de oxígeno, con lo cuál, las bacterias aeróbicas tienen las condiciones ideales para incrementar su población, por otro lado, los equipos y tuberías proporcionan a las bacterias corrosivas, superficies a las cuales adherirse y alimentarse. Debido a todo lo anterior es importante el monitoreo de las especies bacterianas más problemáticas, como lo son: las bacterias formadoras de

limo (SLYM), bacterias sulfato reductoras (SRB) y bacterias reductoras de Hierro (IRB).

4.1.2 Establecimiento de las condiciones de operación en el sistema de enfriamiento piloto

Las condiciones de operación simuladas en el sistema de enfriamiento piloto se muestran en la tabla 3.9, y estas corresponden en primer lugar a la temperatura máxima promedio del agua que entra a las torres de la refinería (105 a 115 °F). La temperatura máxima de calentamiento del agua de recirculación, en el sistema de enfriamiento piloto, es regulada mediante la manipulación de los controles del banco de resistencias (figura D.28, anexo D). Para determinar el caudal de purga y el caudal de reposición en el sistema de enfriamiento piloto, se consideró una diferencia de temperatura promedio de 10 °C, entre el agua de entrada a la torre y la piscina o tanque de recirculación. Las condiciones simuladas también incluyeron los siete ciclos de concentración, ya que, de esta forma operan las torres de la refinería, tal como se puede observar en la tabla 3.10. Los ciclos de concentración en el sistema piloto fueron controlados mediante la manipulación de la válvula de purga (VA20, Figura 3.3). El caudal del agua de recirculación fue fijado en 5 gpm, esto con la finalidad de obtener una velocidad lineal de 2 a 3 ft/s, siendo ésta una condición de operación muy común en la mayoría de los sistemas de enfriamiento, ya que, cuando el agua de recirculación se desplaza a velocidades lineales inferiores a 2 ft/s, se favorece la formación de depósitos en tuberías y equipos, esto es debido principalmente, a que las bajas velocidades permiten el asentamiento de los lodos sobre las superficies metálicas del sistema. Por otro lado, las velocidades lineales altas (superiores a los 5 ft/s), favorecen la corrosión por cavitación. Por todo lo anteriormente descrito, un rango de velocidad lineal del agua de 2 a 3 ft/s, es considerado como adecuado para operar en un sistema de enfriamiento y prolongar la vida útil de los equipos que conforman dicho sistema, por supuesto esta condición de

operación siempre estará comprometida con los requerimientos térmicos del sistema, teniendo en cuenta que existen ocasiones en las cuales se requiere un mayor caudal de agua para poder enfriar los equipos de intercambio de calor.

Para simular la metalurgia del sistema de la refinería, se emplearon cupones de corrosión de acero 1010 y admiralty, tomando en consideración que la mayoría de los equipos de intercambio de calor de uso industrial, están fabricados con estas aleaciones.

Después de establecer las condiciones de operación requeridas para llevar a cabo el estudio en el sistema de enfriamiento piloto, se realizó una prueba preliminar con la finalidad de observar si dichas condiciones de operación podrían ser mantenidas por períodos de tiempo prolongados. Adicionalmente, con la realización de la prueba preliminar también se determinaría si era necesario realizar alguna modificación en la configuración original del sistema de enfriamiento piloto (figura 3.3), ya que, se tenía la duda de que el sistema de calentamiento de la unidad piloto, conformado principalmente por un banco de resistencias eléctricas, fuese adecuado para cumplir con las exigencias del estudio, tomando en cuenta que, los resultados de los análisis determinaron que el agua de la refinería es un agua dura, teniendo esto como consecuencia la formación de incrustaciones en las resistencias antes mencionadas.

Para iniciar la prueba preliminar se estableció como tratamiento químico 50 ppm de L-270, que es un producto multifuncional, dispersante de iones metálicos y el mismo está formulado a base de copolímeros y fosfonatos, tal como se muestra en la tabla 3.2; el L-270 fue fijado como tratamiento inicial, ya que, es un producto que ha proporcionado excelentes resultados en el tratamiento de otros sistemas de enfriamiento, siendo dosificado en dichos sistemas en forma continua y en un rango de concentraciones de 50 a 100 ppm.

Los datos recopilados durante la prueba preliminar son mostrados en la tabla B.1 (anexo B), es importante mencionar que la concentración de cloruros fue tomada como patrón para monitorear los ciclos de concentración del agua de recirculación, durante todo el transcurso de la prueba, por otro lado, el sistema de enfriamiento se opero en ausencia de purga hasta que se lograrán los cinco ciclos de concentración, esto con la finalidad de alcanzar los siete ciclos de concentración más rápidamente, tomando en cuenta que este modo de operar permite un ahorro considerable de tiempo y también permite racionar el agua empleada en la prueba.

En la figura D.1 (Anexo D), se puede observar la variación de la concentración de la dureza cálcica durante toda la prueba, en esta figura se puede notar como la concentración de la dureza cálcica permanece prácticamente constante entre el primer y el segundo día de prueba, leyendo la tabla B.1 (anexo B), se observa que el aumento es de apenas 7 ppm para el segundo día de operación, esto es indicativo de que existen problemas de precipitación de carbonato de calcio formando depósitos, en las superficies de intercambio de calor, en este caso en las resistencias eléctricas del sistema de enfriamiento, continuando con la figura D.1, se puede notar como la dureza cálcica llega a una concentración máxima de 380 ppm el quinto día para luego descender a 356,6 ppm (tabla B.1), el último día de prueba, esto también evidencia la precipitación de carbonato de calcio en el sistema.

Si se observa la figura D.4, se puede notar que los ciclos de concentración por dureza cálcica están muy por debajo que los ciclos de concentración por cloruros y los ciclos de concentración por conductividad, existiendo una desviación de 35,5 % de los ciclos de concentración por dureza cálcica, con respecto a los ciclos de concentración por cloruros (especie química patrón), para el sexto día de operación.

Tomando en cuenta la figura D.2, se puede notar como la concentración de hierro aumenta llegando a un máximo de 4 ppm el sexto día de operación, esto es

indicativo de corrosión en el sistema de enfriamiento piloto. Por otro lado, en la figura D.3, se observa la fluctuación del residual del L-270, es importante resaltar que dicho residual fue monitoreado a través de la medición de fosfonatos. En la figura antes mencionada se nota como el residual del producto disminuye gradualmente, de una dosis inicial de 50 ppm, hasta 40 ppm, el primer día de prueba, esto es debido principalmente a la forma de actuar del producto, inicialmente se produce la formación de una película protectora sobre las superficies metálicas, por lo cuál, es lógico que se produzca una disminución del residual de L-270 al inicio de la prueba, sin embargo la sucesiva disminución el segundo y tercer día de operación, indican que el producto se está consumiendo muy rápidamente, dentro del sistema, debido principalmente a la dispersión del carbonato de calcio y otras sales de dureza precipitadas. El aumento del residual el cuarto día de operación (figura D.3), es debido a un choque de refuerzo de 50 ppm, que se realizó con la finalidad de mantener un residual alto de producto en el agua de recirculación del sistema, para así evitar, lo mayor posible, la formación de incrustaciones en las resistencias de la unidad piloto, sin embargo si se continúa observando la figura D.3, se nota que el residual de L-270 continúa disminuyendo hasta llegar a un mínimo de 30 ppm el sexto día de operación, lo cual evidencia el alto consumo del producto. Estos altos consumo de producto representan una condición problemática.

Ahora bien, si se observa la figura D.5, se nota como la temperatura máxima de calentamiento disminuye a lo largo de la prueba llegando a un mínimo de 93 °F, esto es indicativo de la pérdida de la capacidad de calentamiento de las resistencias eléctricas, debido principalmente al aislamiento térmico producido por la formación de incrustaciones sobre la superficie de dichas resistencias.

Todo lo anteriormente descrito, indicó que se estaban produciendo precipitaciones de carbonato de calcio y otras sales, con la consecuente formación de incrustaciones en las resistencias eléctricas de la unidad piloto, y que dichas

precipitaciones aumentaban a medida que transcurría la prueba, debido a esto se decidió parar la prueba para observar el estado de las resistencias.

El estado de las resistencias después de transcurridos seis días de operación puede verse en la figura D.30, en dicha figura, se puede observar como las incrustaciones de carbonato de calcio cubren toda la superficie de la resistencia.

4.1.3 Modificación del sistema de enfriamiento piloto

Después de realizar la prueba preliminar se comprobó la necesidad de modificar el sistema de enfriamiento piloto para continuar con el estudio, esta modificación consistió básicamente en incorporar dos intercambiadores de calor (figura D.25), en los cuales el agua de recirculación fluye en contracorriente con agua precalentada por el banco de resistencia de la unidad piloto, se incorporó además, un tanque de almacenamiento para el agua del sistema de calentamiento y una bomba de recirculación para dicho sistema. Esta modificación evita que el agua de recirculación entre en contacto directo con las resistencias eléctricas y se repita lo ocurrido durante la prueba preliminar. Por otro lado, el agua empleada en el sistema de calentamiento es agua con baja dureza, por lo cual, no genera incrustaciones de carbonato de calcio al estar en contacto con la superficie caliente de las resistencias, sin embargo, dicha agua posee un pH bajo, pudiendo causar problemas de corrosión, debido a esto el sistema de calentamiento fue tratado con 10000 ppm de L-131, que es un producto especialmente formulado para sistemas cerrados.

Una vez modificado el sistema de enfriamiento piloto se procedió a medir el volumen total, obteniéndose un valor de 132,8 L, lo que representa un incremento de 12,3 L, con respecto al volumen del sistema original, se puede decir que la mayoría de este volumen adicional es ocupado por los intercambiadores de calor incorporados.

Para realizar la evaluación térmica del sistema de enfriamiento piloto se tomaron lecturas de temperatura para el agua fría y el agua caliente a la entrada y salida de cada intercambiador, con dichas temperaturas se determinó el calor transferido en cada intercambiador de calor, obteniéndose 23639,58 kJ/h para el intercambiador A-IN01 y 28048,17 kJ/h para el intercambiador A-IN02. Como se puede notar el calor transferido en el intercambiador A-IN02 es mayor que el calor transferido en el intercambiador A-IN01, y esto puede ser debido, a la configuración de funcionamiento de estos equipos, observando la figura 3.7, se puede notar que el agua caliente entra primero en el intercambiador A-IN02 y luego pasa al intercambiador A-IN01, esto trae como consecuencia que las diferencias de temperaturas del agua, a la entrada y salida, sean mayores en el intercambiador A-IN02, lo que se traduce en una mayor transferencia de calor, con respecto al otro intercambiador. En concordancia con lo anteriormente expuesto, al determinar los coeficientes de transferencia globales por área de transferencia, para cada intercambiador, se obtiene 1294,23 kJ/h °C para el A-IN01 y 1757,59 kJ/h°C para el A-IN02, siendo mayor el coeficiente global de transferencia para este último, estos resultados también llevan a pensar, que tal vez, el intercambiador A-IN02 se encuentra en mejor estado que el A-IN01, proporcionado el primero una superficie más limpia para la transferencia de calor.

Al calcular la eficiencia de cada intercambiador se obtuvo, 22,47% para el A-IN01 y 28,32% para el A-IN02, lo cual era de esperarse ya que la transferencia de calor en este último es mayor con respecto al primero. Teniendo en cuenta los valores de eficiencia obtenidos, se puede decir que los mismos son bastante bajos, y esto puede ser debido al deterioro que tienen los intercambiadores, ya que, los mismos cuentan con bastantes años de servicio y por otro lado, antes de ser instalados en la unidad piloto, dichos intercambiadores estuvieron un largo período de tiempo sin funcionamiento, lo que contribuyó con el deterioro de éstos. Sin embargo, a pesar de la baja eficiencia, la operación de los intercambiadores de calor es suficientemente

adecuada para cumplir con las exigencias del estudio, lográndose temperaturas de calentamiento que se encuentran dentro del rango previsto (40 a 45 °C).

Al determinar el calor disipado por la torre de enfriamiento se obtuvo 47183,84 kJ/h, este valor es cercano al total de la suma del calor transferido en cada intercambiador, lo cual es bastante lógico, ya que, el calor transferido al agua de recirculación, en los intercambiadores, debe ser disipado en la torre de enfriamiento. La diferencia entre el calor transferido en los intercambiadores y el calor disipado en la torre, puede ser debida a las diferencias entre las lecturas de temperatura, ya que, para medir las temperaturas en la torre de enfriamiento se utilizó un termómetro de mercurio, mientras que en los intercambiadores se emplearon termómetros bimetalicos, lo cual puede acarrear pequeñas diferencias en las lecturas proporcionadas. Por otro lado, también hay que considerar las pérdidas de calor ocurridas en las tuberías, ya que las mismas carecen de aislamiento térmico.

La eficiencia obtenida en la torre de enfriamiento fue de 74,16 %, la cual puede ser considerada alta tomando en cuenta las dimensiones de dicha torre, esta eficiencia es muy cercana a las encontradas en las torres de enfriamiento industriales. El relleno juega un papel muy importante en la eficiencia de la torre y en este caso, se tiene que el relleno es bastante compacto, prolongando así, el tiempo de contacto entre el agua caliente y el aire frío ascendente. Por otro lado, se tiene que el ventilador, es de gran tamaño y muy potente, tomando en consideración el tamaño de la torre de enfriamiento, lo cual proporciona un buen flujo de aire contribuyendo de esta forma al incremento de la eficiencia.

4.1.4 Evaluación de productos químicos en el sistema de enfriamiento piloto

Después de concluir las modificaciones del sistema de enfriamiento piloto y realizar la evaluación térmica del mismo, se inicio la etapa de evaluación de

productos químicos, realizándose un total de ocho pruebas. Cada una de estas pruebas se llevó a cabo de acuerdo al procedimiento descrito en el capítulo tres y en la tabla 3.2, se detallan los productos químicos empleados en dichas pruebas, así como también las dosis a las cuales fueron inyectados estos productos en el agua de recirculación del sistema piloto.

Para realizar la primera prueba se decidió emplear el mismo tratamiento utilizado en la prueba preliminar, es decir, 50 ppm de L-270, con la finalidad de realizar una evaluación más completa del producto a la dosis mencionada, tomando en cuenta que la configuración original del sistema piloto no era la adecuada para realizar estudios con aguas de alta dureza, presentándose los problemas descritos anteriormente.

Los datos recopilados durante la primera prueba pueden ser observados en la tabla B.2, mientras que en la figura D.1, se muestra la variación de la dureza cálcica en el agua de recirculación durante la prueba, en esta figura se puede notar como la dureza cálcica tiende a aumentar gradualmente hasta llegar a 394,00 ppm el quinto día de operación, después se incrementa hasta 410,00 ppm el sexto día, para disminuir a 405,00 ppm el séptimo día de operación, es decir, la dureza cálcica aumenta solo 16 ppm entre el quinto y el sexto día de operación y disminuye 5 ppm entre el sexto y el séptimo día de operación, por lo cual, a partir de estos datos se detectan problemas con la solubilidad del carbonato de calcio en el agua de recirculación, tendiendo este último a precipitar. Lo anteriormente expuesto, puede ser sustentado observando la figura D.5, en donde, a simple vista se puede apreciar como los ciclos de concentración por dureza cálcica están muy por debajo de los ciclos por conductividad y cloruros, sirviendo este último como especie química patrón para comparar los ciclos de concentración de las otras especies disueltas en el agua de recirculación. Tomando los valores para el séptimo día de operación, de la tabla C.23, se observa que los ciclos de concentración por dureza cálcica son 3,63,

mientras que los ciclos de concentración por cloruros son 5,69, es decir existe una desviación de 36,20 %, de los ciclos por dureza cálcica en comparación con los ciclos por cloruros, lo cual indica que la dureza cálcica no se está concentrando en igual medida que los cloruros disueltos en el agua de recirculación, esto confirma que se están produciendo precipitaciones de carbonato de calcio, con la consecuente formación de incrustaciones en el sistema. En la figura D.2, se puede observar como la concentración de hierro en el agua de recirculación tiende a aumentar durante el transcurso de la prueba, llegando a un máximo de 15 ppm el sexto día de operación, siendo este último el valor más alto alcanzado, por la concentración de hierro durante todas las pruebas realizadas. Estas altas concentraciones de hierro en el agua de recirculación, sugieren que existe corrosión severa en las tuberías y equipos de la unidad piloto. Ahora bien, observando la figura D.3, se puede notar que el residual de L-270 tiende a disminuir, y esto es debido a la acción dispersante del producto, que en este caso requiere dispersar tanto al carbonato de calcio insolubilizado, como al hierro que resulta del proceso corrosivo. Siguiendo con la figura D.3, el aumento del residual de L-270 el cuarto día de operación, corresponden a un refuerzo de 30 ppm, realizado con la finalidad de aumentar el residual del producto en el agua de recirculación, ya que, los niveles de hierro aumentaban rápidamente, sin embargo, después de realizar este refuerzo se puede notar como continúa disminuyendo el residual del producto.

En la figura D.13, se puede notar como la temperatura de entrada a la torre disminuye a medida que transcurre la prueba, esto es debido a la formación de depósitos en la superficie de transferencia de calor de los intercambiadores, por lo cual, la eficiencia de los mismos se ve disminuida. Las altas concentraciones de hierro, sugieren que gran parte de los depósitos que merman la operación de los intercambiadores, pueden ser debidos a compuestos férricos precipitados, siendo estos productos del proceso corrosivo. Por otro lado, la aparición de espuma de color beige en el tanque de recirculación y acumulación de nata del mismo color en los

bordes de dicho tanque, sugiere la presencia de microorganismos en el agua de recirculación, particularmente de bacterias formadoras de limo (SLYM), en la figura D.31, se puede observar lo descrito anteriormente. Además la rapidez con la que aumentó la concentración del hierro en el agua de recirculación, también es un indicio de ataque microbiológico en este caso de bacterias sulfatoreductoras (SRB) y bacterias reductoras de hierro (IRB), que son las principales especies causantes de corrosión. Debido a lo anterior se realizaron cultivos de estas especies bacterianas y los resultados pueden ser observados en la figura D.22, notándose en ésta, que la población de bacterias formadoras de limo alcanza un valor de 50000 cfu/ml, considerándose como agresiva. Adicionalmente, en la figura D.22, también se puede observar que la población de bacterias sulfato reductoras y reductoras de hierro alcanzan 1000 y 5000 cfu/ml, respectivamente considerándose agresivas también, todo lo anterior evidencia contaminación microbiológica severa en el agua de recirculación.

Con respecto al índice de Langelier determinado para el agua de recirculación, se puede observar en la tabla C.13 (anexo C), que para el séptimo día de operación este índice tiene un valor de 2,58 para 30 °C y 2,78 para 40 °C, demostrando ambos valores una severa tendencia a la formación de depósitos, por parte del agua de recirculación.

La inspección visual del tubo del monitor de depósitos de la unidad piloto, el sexto y el séptimo día de operación, demuestra una gran cantidad de depósitos adheridos al mismo. El tubo una vez desmontado se muestra en la figura D.32, en dicha figura se puede notar las incrustaciones de carbonato de calcio formadas sobre la superficie del tubo, por otro lado, el color rojizo sugiere la acumulación de depósitos de productos de corrosión.

Debido a todo lo anteriormente expuesto, se concluyó la prueba el séptimo día de operación, ya que las condiciones del sistema no permitían continuar con las evaluaciones. Fue necesario realizar una limpieza ácida para remover los depósitos adheridos a los intercambiadores de calor.

Todas las observaciones discutidas anteriormente, evidenciaron que el tratamiento evaluado fue ineficaz, por lo cual, se tomó en consideración aumentar la dosis del producto L-270, para poder dispersar el carbonato de calcio insolubilizado, por otro lado, se decidió emplear un producto inhibidor de corrosión, para proteger las superficies metálicas de la corrosión y dispersar el hierro, además también se consideró necesario utilizar un producto biocida para controlar la proliferación de bacterias en el agua de recirculación.

Para la segunda prueba se aumento la dosis de L-270 a 80 ppm, adicionalmente se utilizó el L-269 como inhibidor de corrosión y el L-2281-C como biocida, ambos en dosis de 60 ppm.

En la figura D.1, se observa como la dureza cálcica aumenta progresivamente hasta el séptimo día de operación llegando hasta 415,00 ppm, para luego disminuir a 385,00 ppm, el octavo día de operación, lo cual evidencia la precipitación de carbonato de calcio, continuando con la figura D.1, se puede observar como el día once de operación, se produce otra disminución de la dureza cálcica, disminuyendo nuevamente el día catorce, lo cuál indica nuevamente la formación de depósitos incrustantes en los intercambiadores de calor, esto también puede deducirse al detallar la figura D.6, nuevamente se nota como los ciclos de concentración por dureza cálcica están por debajo de los ciclos de concentración por conductividad y por cloruros, evidenciándose de esta forma, la precipitación de carbonato de calcio, en este caso se nota que el día ocho de operación los ciclos de concentración por dureza cálcica presentan un 48,35% de desviación con respecto a los ciclos de

concentración por cloruros. Para el día catorce de operación, el porcentaje de desviación de los ciclos por dureza cálcica es de 37,59%, indicando esto que el carbonato de calcio continuo precipitando en el sistema.

Se observan nuevamente altos consumos de L-270, como se muestra en la figura D.3, debido a la disminución del residual hasta un valor crítico de 36 ppm el día cuatro de operación, se realiza un refuerzo de 30 ppm el día cinco de operación y se inicia la inyección continua del producto el día seis, en concordancia con el inicio de la purga del sistema. Aun después de iniciada la inyección continua de L-270, se nota que el residual del producto tiene tendencia a disminuir en el agua de recirculación, es por eso que, se decide realizar otro refuerzo el día once de operación. Todo lo anterior indica que el producto se está consumiendo como consecuencia de la dispersión del carbonato de calcio insolubilizado y la dispersión de los productos de corrosión insolubles.

En la figura D.2, se puede notar como la concentración de hierro tiende a aumentar a medida que transcurre la prueba, llegando a un máximo de 15 ppm el día 11 de operación, lo cual indica corrosión severa en el sistema, esto se hace más evidente con la inspección visual del tubo del monitor de depósitos de la unidad piloto, el cual se muestra en la figura D.33, observando esta figura se concluye que la corrosión es debida a un ataque microbiológico severo, específicamente de bacterias sulfato reductoras, ya que, la forma de las picaduras presentadas por el tubo del monitor de depósitos, son características de esta bacteria. Por otro lado lo anterior se confirmo con los análisis microbiológicos realizados al agua de recirculación, los cuales se muestran en la figura D.22, en esta se puede observar como la población de SRB es de 100000 cfu/ml considerándose muy agresiva, además se observa como la población de SLYM disminuye hasta 100 cfu/ml, considerándose como poco agresiva.

Cabe destacar que el día siete de operación los ciclos de concentración por cloruros alcanzaron un valor igual a 6,37, considerándose estos muy aproximados a la condición final de operación de siete ciclos de concentración, por lo cual, se instalaron cupones de corrosión para medir la velocidad de corrosión, los resultados del cálculo de la velocidad de corrosión después de siete días de exposición, son mostrados en la tabla C.31, notando que la velocidad de corrosión para el cupón de admiralty tiene un valor de 0,68 mpy, estando este valor comprendido dentro de la clasificación de corrosión leve. En la misma tabla se nota que los valores obtenidos para la velocidad de corrosión en los cupones de acero al carbón son, 13,08 mpy, y 12,36 mpy, para el cupón de la cuponera y para el cupón del monitor de depósitos respectivamente, considerándose estos valores como corrosión severa. Ahora observando los cupones una vez desmontados del sistema (figura D.34), se puede notar como gran parte de la corrosión producida durante la prueba es debida al ataque de bacterias sulfato reductoras, en los cupones, al igual que en el tubo del monitor de depósitos, se observan las picaduras características del ataque de este tipo de bacterias. Por otro lado, los depósitos de color rojizo advierten la gran cantidad de productos de corrosión precipitados durante la prueba, los depósitos en forma de tubérculos observados en los cupones son característicos de la acción de bacterias reductoras de hierro, confirmando el ataque combinado de bacterias sulfato reductoras y bacterias reductoras de hierro, con una mayor incidencia de las primeras, de acuerdo a los análisis microbiológicos.

Todo lo anteriormente descrito, evidencia que el tratamiento seleccionado para realizar la segunda prueba, fue ineficaz para controlar los problemas de incrustaciones de carbonato de calcio, corrosión y contaminación microbiológica en el sistema de enfriamiento piloto, por lo cual se decide cambiar el tratamiento.

Para la tercera prueba se decidió aumentar la dosis de L-270 a 100ppm, aumentándose también las dosis del L-269, y del L-2281-C a 80 ppm cada uno.

En la figura D.1 se observa como la dureza cálcica aumenta solo hasta 205,00 ppm, para posteriormente disminuir hasta 165,00 ppm, en este caso la disminución de la dureza cálcica es debida en mayor parte a precipitaciones de fosfato de calcio. Como se puede apreciar en la figura antes mencionada la tercera prueba apenas duro cuatro días, esto fue debido a que el cuarto día de operación, el agua de recirculación se saturó con fosfato produciéndose precipitaciones de fosfato de calcio, esto se pudo evidenciar con la inspección visual del tubo del monitor de depósitos, el cual se encontraba totalmente cubierto por una capa de color blanco, siendo esto una característica propia de las incrustaciones de fosfato de calcio, las incrustaciones de carbonato de calcio son de una tonalidad beige, mientras que las incrustaciones de fosfato de calcio son totalmente blancas. Es de suma importancia resaltar, que la formación de incrustaciones de fosfato de calcio, es un fenómeno muy poco común en los sistemas de enfriamiento industriales, por lo cual, se considera que la información generada durante el transcurso de la tercera prueba, es de gran valor para el desarrollo de programas de tratamiento químico que incluyan productos a base de fosfato. En este caso la formulación del L-269, contiene fosfatos, a parte de aminas y dispersantes, el fosfato es un excelente inhibidor de corrosión catódico, pero como se pudo comprobar, a altas concentraciones puede producir incrustaciones de fosfato de calcio, en el caso del L-269, 80 ppm, es considerada una dosis alta, ya que, experiencias previas en aguas moderadamente duras, han demostrado que el producto es bastante efectivo a dosis entre 40 y 60 ppm, pero en este caso se está trabajando con agua de alta dureza que tiene una concentración de carbonato de calcio considerable, además hay que tener en cuenta que, debido a la evaporación, la concentración de carbonato de calcio aumenta en el agua de recirculación.

Por otro lado, observando la tabla B.4, se puede notar que la concentración de fosfato el cuarto día de operación es de 31 ppm, este aumento en la concentración de fosfato también puede ser debida a residuos de L-362, este producto es empleado en la limpieza del sistema y también contiene fosfatos, debido a la corrosión severa que

experimento el sistema en la prueba anterior, fue necesario emplear altas dosis de este producto para realizar la limpieza previa al inicio de la tercera prueba. De lo anterior, se puede decir que a concentraciones superiores a 30 ppm el fosfato tiende a combinarse con el calcio para formar depósitos incrustantes.

Con respecto a la concentración de hierro, en la figura D.2, se puede observar como ésta tiende a aumentar hasta 4 ppm, permaneciendo constante entre el tercer y cuarto día de operación, lo cual surge que la corrosión del sistema se mantuvo inhibida debido a la formación de depósitos de fosfato de calcio en la superficie de los intercambiadores de calor y tuberías. Al depositarse fosfato de calcio sobre las superficies crea una capa que impide que el oxígeno disuelto en el agua, llegue hasta las superficies metálicas y se produzcan las reacciones catódicas, siendo estas necesarias para llevar a cabo el proceso corrosivo.

Al observar la figura D.22, se puede notar la disminución de la población de bacterias sulfato reductoras hasta 10000 cfu/ml, aunque en este caso es difícil precisar si la disminución de la población bacteriana es debida al efecto del biocida empleado, ya que, la formación de incrustaciones de fosfato de calcio también influye sobre este punto, debido a que, al depositarse fosfato de calcio sobre las superficies metálicas, impide que las bacterias se adhieran a ellas, viéndose imposibilitadas de realizar su metabolismo, disminuyendo así su proliferación.

Al observar los resultados de los cultivos bacterianos realizados al agua de reposición (tabla B.12), se observó un aumento en la población de todas las especies monitoreadas, por lo cual, se decidió emplear 100 ppm de L-101, en el tanque de reposición y en los contenedores enviados desde la refinería. El L-101 es un biocida, que contiene hipoclorito de sodio como componente activo.

En la figura D.3, se puede observar como el residual de L-270 desciende rápidamente durante el transcurso de la prueba, lo cual sugiere un consumo excesivo del producto, esto pone en evidencia la ineffectividad del L-270 para evitar la precipitación de compuestos de calcio en el sistema, por lo cual, se decidió reformularlo.

Para la cuarta prueba se utilizó la nueva formulación, codificándose provisionalmente como L-270R y se inyectó en una dosis de 100 ppm. Debido a los problemas con la concentración de fosfato experimentada en la tercera prueba, el L-269 fue sustituido, por el L-217RG empleándose en una dosis de 80 ppm, este último es un inhibidor de corrosión a base de cinc. Por otro lado, el L-2281-C se mantuvo como producto biocida, pero aumentando la dosis a 100 ppm, esto fue debido a que la prueba anterior no proporcionó datos suficientes para una evaluación adecuada del producto.

Los datos de operación recopilados durante la cuarta prueba son mostrados en la tabla B.5, es importante mencionar que a partir de esta prueba, se sustituyó la concentración de cloruros, por la concentración de sílice, como patrón para la comparación de los ciclos de concentración, esto se debió, a la utilización de un biocida clorado en el tanque de reposición, por lo cual, la concentración de cloruros en el agua de recirculación se ve afectada, al igual que los ciclos de concentración por cloruros.

La purga del sistema se realizó a partir del quinto día de operación y el caudal de la misma es de 2,5 l/h, que es el caudal correspondiente para ocho ciclos de concentración, esto se efectuó de esta manera, con el objetivo de alcanzar los siete ciclos de concentración en un menor tiempo. Al ser menor el caudal de purga, el agua de recirculación tiende a concentrarse más rápidamente.

Al observar la figura D.1, se puede notar como la concentración de la dureza cálcica tiende a aumentar gradualmente a medida que transcurre la prueba alcanzando 450,00 ppm el séptimo día de operación, permaneciendo prácticamente constante con respecto a la concentración de la dureza cálcica, medida el día anterior. Además al observar la figura D.8, se nota como los ciclos de concentración por dureza cálcica, presentan un retraso con respecto a los ciclos de concentración por conductividad y a los ciclos de concentración por sílice, sirviendo este último como especie química patrón, como fue explicado anteriormente. Se tiene que, para el séptimo día de operación los ciclos de concentración por dureza cálcica son 3,94, mientras que los ciclos por sílice son 7,77, lo que representa una desviación de 49,29%, considerándose este valor como extremadamente alto. Todo lo anterior indica que se están produciendo precipitaciones de carbonato de calcio en el sistema, evidenciando que el producto L-270R, no es efectivo para dispersar las sales de calcio, ni siquiera a una dosis de 100 ppm. Adicionalmente a esto, en la figura D.3, se puede observar la rápida disminución del residual del producto en el agua de recirculación, representando esto un alto consumo del producto, repercutiendo esto en los costos del tratamiento. Debido a todo lo anterior, se decidió optar por otro inhibidor de incrustaciones para las siguientes pruebas.

En cuanto a la concentración del hierro en el agua de recirculación, en la figura D.2, se puede observar como la concentración de hierro tiende a aumentar a medida que transcurre la prueba llegando hasta 9 ppm, el sexto día de operación, para luego experimentar una disminución hasta 7 ppm, el séptimo día de operación, esta disminución es debida a la dispersión de los compuestos de hierro, siendo estos últimos desalojados del sistema por la válvula de purga. Sin embargo las altas concentraciones de hierro sugieren que el sistema esta presentando corrosión, poniendo esto en duda la efectividad del L-217RG, es decir que, el cinc por si solo no es completamente efectivo para mantener inhibido el proceso de corrosión. Cabe destacar que el cinc actúa como un inhibidor catódico, en el agua (medio

electrolítico), este es atraído a la región catódica formando una película adherente de hidróxido de cinc ($Zn(OH)_2$), que se deposita sobre esta región inhibiendo así el proceso corrosivo, ahora bien dicha película es muy sensible y bajo ciertas condiciones tiende a precipitar, dejando desprotegida la región catódica, que es lo que puede estar ocurriendo en este caso.

Observando la figura D.22, se detalla que la población de bacterias permanece prácticamente constante en el agua de recirculación, con respecto a la prueba anterior, presentando un descenso únicamente en la población de bacterias formadoras de limo, esto pone en duda de la efectividad del L-2281-C, para controlar la contaminación microbiológica, por lo cual, se decide cambiar también este producto para las pruebas siguientes. Ahora con respecto al agua de reposición se puede ver, en la tabla B.13, una disminución en la población bacteriana, debido al empleo del L-101, en el tanque de reposición, manteniendo así, controlada la contaminación microbiológica en dicho tanque.

La prueba se detiene el séptimo día de operación, ya que, es evidente que el sistema presenta corrosión y adicionalmente se están produciendo incrustaciones de carbonato de calcio, además, ya se había tomado la decisión de sustituir algunos productos, por lo cual, no tenía caso continuar evaluando estos productos.

Para llevar a cabo la quinta prueba en el sistema de enfriamiento piloto, se decidió reemplazar el L-270R, como inhibidor de incrustaciones, por una nueva formulación, en donde se sustituyeron varias materias primas, el nuevo producto se codificó posteriormente como L-276, es un producto que incluye dentro de su formulación copolímeros de última generación y otros compuestos que representan nuevas tecnologías en cuanto al tratamiento de aguas, siendo este producto totalmente biodegradable. Para controlar la corrosión se decide emplear una combinación de productos, utilizando para ello el L-217RG en una dosis de 40 ppm, y el L-269

también en dosis de 40 ppm, para así complementar un tratamiento combinado fosfato-cinc.

El biocida fue sustituido por un producto codificado como L-2280, que incluye en su formulación isotioazolina, que es un compuesto que ataca la pared celular de las bacterias corrosivas.

Los datos operacionales recopilados durante la quinta prueba son mostrados en la tabla B.6, mientras que la variación en la concentración de la dureza cálcica puede ser observada en figura D.1, en la misma se puede notar, como la dureza cálcica tiende a aumentar durante todo el transcurso de la prueba llegando hasta 505,50 ppm, el quinto día de prueba. Por otro lado, en la figura D.9, se puede observar como los ciclos de concentración por dureza cálcica aumentan de forma más acorde, con los ciclos por sílice y los ciclos por conductividad, lo que indica que las precipitaciones de carbonato de calcio y otras sales de calcio han disminuido notablemente. Sin embargo, aun se nota cierta desviación de los ciclos de concentración por dureza cálcica, con respecto a los ciclos de concentración por sílice, llegando esta desviación hasta 18,30%, el quinto día de operación, representando esté, el porcentaje de desviación, más bajo obtenido durante las pruebas realizadas hasta este momento, lo que indica que el L-276, está siendo efectivo en cuanto a la dispersión de las sales de calcio y otras sales incrustantes, evitando que estas precipiten y formen depósitos incrustantes en las superficies de intercambio de calor del sistema piloto.

Ahora observando la figura D.3, se nota que el residual del producto L-276 en el agua de recirculación, tiende a disminuir a medida que transcurre la prueba llegando hasta 45 ppm, el quinto día de operación, esto indica un alto consumo del producto, sin embargo, se puede evidenciar que el consumo del producto es más uniforme que en las pruebas anteriores. Ahora detallando la figura D.2, se puede notar como la concentración de hierro aumenta, llegando a un máximo de 10 ppm, el

cuarto día de operación y disminuyendo a 9 ppm, el quinto día de operación, esta disminución puede ser debida a que, parte del hierro que se encontraba dispersado, fue desalojado por la válvula de purga. Estos altos niveles de hierro en el agua de recirculación evidencian una vez más, que se está produciendo corrosión en el sistema, lo cual pone en duda la efectividad de los productos inhibidores de corrosión seleccionados, por otro lado, las altas concentraciones de hierro también influyen en el consumo del L-276, ya que el mismo también funciona como dispersante de hierro, lo que indica que parte del producto se está consumiendo en forma de dispersante de los productos de corrosión, mermando así la acción como inhibidor de incrustaciones.

Observando la variación de la población de microorganismos, en el agua de recirculación (figura D.22), se puede notar como la población de bacterias permanece prácticamente constante con respecto a la prueba anterior, detallándose solo un ligero descenso en la población de bacterias formadoras de limo, llegando a un valor menor a 100 cfu/ml, considerándose como no agresiva, por lo cual, se considera que la proliferación de este tipo de bacterias se encuentra controlada, sin embargo, la población de bacterias sulfato reductoras y bacterias reductoras de hierro, están dentro de los niveles de agresividad, deduciéndose que parte de la corrosión evidenciada en el sistema es de origen microbiológico. Debido a lo anterior se comprobó la poca efectividad del biocida seleccionado (L-2280), con respecto al control de la población de bacterias sulfato reductoras y bacterias reductoras de hierro.

Para la sexta prueba se decidió continuar evaluando el L-276, ya que, se comprobó su efectividad en la prueba anterior, se disminuyó la dosis a 80 ppm, con la finalidad de observar si el producto tenía un buen desempeño a dosis inferiores a los 100 ppm. Con respecto al inhibidor de corrosión, se puede decir, que la combinación de productos empleada en la prueba anterior, demostró ser inefectiva, por lo cual, para la quinta prueba se decidió evaluar el L-216T a una dosis de 80 ppm. El L-216T

es un producto que incorpora aspartato térmicamente polimerizado (TPA) y aminas como componentes activos, cabe destacar que el TPA es una tecnología emergente en el tratamiento de la corrosión en sistemas de enfriamiento.

Por otro lado, para controlar la proliferación de bacterias corrosivas en el agua de recirculación, se seleccionó el L-260 a una dosis de 100 ppm, el L-260 es un biocida a base de decil-tío-etano amina, siendo este producto un biocida específico para bacterias corrosivas.

Los datos operacionales generados durante la sexta prueba de evaluación en el sistema de enfriamiento piloto, son mostrados en la tabla B.7, mientras que en la figura D.1, se puede observar la variación de la dureza cálcica durante todo el transcurso de la sexta prueba, en dicha figura se nota como la concentración de la dureza cálcica, tiende a aumentar de una forma gradual hasta alcanzar un máximo de 800,00 ppm el día catorce, desde el día doce hasta el día dieciséis de operación, la concentración de la dureza cálcica se mantuvo estable entre un rango 780,00 a 800,00 ppm, lo que evidencia que no se produjeron precipitaciones de carbonato de calcio durante este período, la variación en la concentración puede ser debida a desajustes en la válvula de purga, debido a que la misma era operada manualmente, si el caudal de purga aumenta, se producirá un efecto de desconcentración del sistema, es decir, la concentración de las especies químicas presentes en el agua de recirculación tendera a disminuir. Adicionalmente en la figura D.10, se nota, como los ciclos de concentración por dureza cálcica, aumentan a la par de los ciclos de concentración por conductividad y los ciclos de concentración por sílice, determinándose un porcentaje de desviación de 15,33%, para el día final de la prueba, representando esto una disminución con respecto a la prueba anterior. Todo lo anterior demuestra que el L-276 mantiene dispersadas las sales de calcio evitando su precipitación. Por otro lado, y continuando con el desempeño del L-276, en la figura D.3, nuevamente se evidencia los altos consumos del producto, observándose residuales muy por debajo

de los 80 ppm, que es la dosis inyectada. Los altos consumos del L-276 pueden ser explicados al observar la figura D.2, donde se observa el aumento de la concentración de hierro hasta un valor de 7,00 ppm, el décimo día de operación, manteniéndose la concentración de hierro alrededor de este valor hasta el final de la prueba, estos altos niveles de hierro sugieren, que parte del consumo del L-276 es debido a la dispersión de los productos de corrosión. Como se indico anteriormente los niveles de hierro evidencian corrosión en el sistema, sin embargo, dichos niveles se mantuvieron estables entre 5,50 y 7,00 ppm, los últimos días de operación, en este caso no se experimento un aumento repentino de los niveles de hierro como sucedió en las pruebas anteriores, lo que indica que el L-216T, esta siendo efectivo al evitar que el proceso corrosivo aumente de forma descontrolada.

Observando la figura D.22, se nota una disminución en la población de bacterias sulfato reductoras hasta 1000 cfu/ml, en el agua de recirculación, sin embargo este valor continua estando dentro del rango de agresividad. Ahora con respecto a la población de bacterias reductoras de hierro, en el agua de recirculación, se puede observar como se mantiene constante en 5000 cfu/ml, manteniéndose en el rango correspondiente a actividad agresiva. De lo anterior se deduce que, gran parte de la corrosión producida en el sistema es de origen microbiológico, evidenciando esto que el biocida empleado en la prueba, no logra reducir de manera significativa la población de bacterias en el agua de recirculación.

Si se observa la figura D.19, se puede notar la disminución repentina de la temperatura de entrada a la torre de enfriamiento, entre el cuarto y el quinto día de operación, esto fue debido a una falla en el sistema de calentamiento, que obligo a apagar el mismo, para llevar a cabo las reparaciones necesarias.

El noveno día de operación se consideró que el sistema se encontraba estable alrededor de los siete ciclos de concentración, por lo cual se procedió a instalar

cupones para medir la velocidad de corrosión, después de siete días de exposición dichos cupones fueron desmontados, por lo cual, el día diecinueve se dio por concluida la prueba.

La velocidades de corrosión determinadas en la sexta prueba pueden ser observadas en la figura D.23, notándose que para el cupón de acero 1010 instalado en la cuponera, se obtuvo una velocidad de corrosión de 7,39 mpy, mientras que para el cupón de acero 1010 instalado en el monitor de depósitos, la velocidad de corrosión determinada fue de 7,32 mpy, estando estos valores comprendidos dentro del rango de corrosión moderada, según la tabla 3.1. Con respecto al cupón de admiralty, se determinó una velocidad de corrosión de 0,11 mpy, estando este valor comprendido dentro del rango de corrosión insignificante para este tipo de aleación. Los valores obtenidos representan una disminución significativa de la velocidad de corrosión con respecto a la segunda prueba, pero sin embargo, todavía se consideran altas para cumplir con los objetivos planteados, que incluyen obtener velocidades de corrosión en el rango de leve a insignificante en todos los cupones. Por lo cual, se tomó la decisión de continuar con la etapa de evaluación de productos químicos.

La velocidad de corrosión obtenida para cada uno de los cupones pone en evidencia que el admiralty es más resistente que el acero 1010 o acero al carbono, al tipo de proceso corrosivo que se presentó en el sistema.

En la figura D.35, se puede observar el aspecto general de los cupones, una vez desmontados del sistema, se evidencia la presencia de depósitos de hierro voluminosos, que representa una característica propia del ataque corrosivo debido a bacterias, específicamente bacterias reductoras de hierro (IRB).

Para la séptima prueba se decidió, continuar evaluando el L-276, ya que, fue demostrada su efectividad en las pruebas anteriores, en este caso se disminuyó la

dosis hasta 60 ppm, por otro lado, en la prueba anterior se pudo determinar que el L-216T, es el inhibidor de corrosión que reportado los mejores resultados hasta este punto de las evaluaciones, es por ello que, este producto se incluyó en el tratamiento químico escogido para realizar la prueba. En el caso del L-216T se mantuvo la misma dosis aplicada en la sexta prueba, considerando que, debido a la corrosión de origen microbiológico, no se pudo realizar una valoración adecuada de este producto.

Por otro lado, el biocida escogido para llevar a cabo la séptima prueba fue el L-225, que es un producto a base de sulfato de tetrahidroximetil fosfonio (THPS), siendo este específico para bacterias corrosivas, reportando excelentes resultados en el tratamiento de otros sistemas de enfriamiento.

En la tabla B.8, se pueden observar los datos operacionales recopilados durante la séptima prueba, mientras que en la grafica D.1, se observa la variación de la dureza cálcica, en el agua de recirculación, durante el transcurso de la prueba, nuevamente se nota el aumento gradual de la concentración de la dureza cálcica hasta un valor de 455,00 ppm, el quinto día de operación. Ahora detallando la figura D.11, se puede notar una desviación de los ciclos de concentración de la dureza cálcica, respecto a los ciclos de concentración del sílice, alcanzando un valor de 25,89% de desviación, el quinto día de operación, esta desviación de los ciclos de concentración por dureza cálcica respecto a los ciclos por sílice, puede ser debida a que parte del carbonato de calcio que se encontraba dispersado, pudo ser arrastrado por los productos de corrosión que precipitaron, por lo cual, el carbonato de calcio y otras sales no se concentraron en igual medida que el sílice. Lo anterior se puede comprobar observando la figura D.2, en donde se nota como los niveles de hierro aumentan llegando hasta 7 ppm, el cuarto y quinto día de operación, indicando así que existe corrosión en el sistema. Esto pudo ser evidenciado de manera visual ya que a partir del cuarto día el agua de recirculación se torno bastante turbia, tal como se muestra en las figuras D.36 y D.37, lo que sugiere una gran cantidad de productos de corrosión

precipitados en los equipos y tuberías del sistema piloto. En la figura D.36 se muestra el rotámetro A-RO01, en esta figura, se puede observar el ensuciamiento que tiene este instrumento, por otro lado, en la figura D.37, se detalla el aspecto general del tubo del monitor de depósitos el quinto día de operación, se nota los depósitos voluminosos de hierro adheridos a la superficie, esto es indicativo de un severo ataque microbiológico, específicamente de bacterias reductoras de hierro.

En la figura D.3, se observa una disminución significativa del residual de L-276, siendo esto debido a las mismas razones explicadas en la prueba anterior, es decir el L-276 se está consumiendo como consecuencia de la dispersión de los productos de corrosión, afectando así su desempeño como inhibidor de incrustaciones, influyendo esto también en la desviación que presentan los ciclos de concentración por dureza cálcica respecto a los ciclos por sílice.

Ahora si se detalla la figura D.22, se puede notar la disminución de la población de bacterias sulfato reductoras hasta 100 cfu/ml, entrando este valor en el rango de poca agresividad, lo que demuestra la alta efectividad del L-225, en cuanto al control de este tipo de bacteria, sin embargo, en la misma figura se observa el aumento de la población de bacterias reductoras de hierro hasta un valor de 100000 cfu/ml, estando este valor dentro del rango de mucha agresividad, para este tipo de bacterias, esto comprueba que la corrosión en su mayoría es debida a la actividad de las bacterias reductoras de hierro. Todo lo anterior lleva a pensar que, como consecuencia de la disminución significativa de la población de bacterias sulfato reductoras, las bacterias reductoras de hierro encontraron las condiciones ideales para su proliferación, ya que, la competencia por el alimento y las superficies de adherencia se ve notablemente disminuida.

Lo anteriormente expuesto, demuestra que el biocida empleado (L-225), es un producto con excelentes resultados, en cuanto al control de las bacterias sulfato

reductoras, sin embargo es ineficaz para el control de las bacterias reductoras de hierro.

Para la octava prueba se decidió evaluar los mismos productos empleados en la prueba anterior, incluyendo en el tratamiento el L-108 a una dosis de 50 ppm, este producto es un biocida que contiene ditiocarbamato en su formulación, siendo este específico para combatir la proliferación de bacterias reductoras de hierro.

El L-108 se aplicó mediante choques ínter diarios, en la etapa de arranque y concentración del sistema, para luego ser suministrado cada dos días al estar el sistema estabilizado y operando con siete ciclos de concentración. El tratamiento evaluado en la octava prueba puede ser observado en la tabla 3.2.

En este punto de las evaluaciones, el objetivo principal fue controlar la proliferación de bacterias reductoras de hierro en el agua de recirculación, ya que, se pudo comprobar con la prueba anterior, que la acción de estas bacterias era la principal causa de corrosión en el sistema.

Los datos operacionales recopilados durante la octava prueba pueden ser observados en la tabla B.9. En la figura D.1, se muestra la variación de la concentración de la dureza cálcica durante el transcurso de la prueba, notándose en dicha figura, que la concentración de la dureza cálcica aumenta progresivamente durante el transcurso de la prueba, manteniéndose estable entre 780,00 ppm y 795,00 ppm, a partir del décimo día de operación hasta el final de la prueba, esto demuestra la ausencia de precipitaciones de carbonato de calcio y otras sales sobre las superficies de intercambio de calor.

En la figura D.12, se puede observar como los ciclos de concentración por dureza cálcica aumentan en igual medida que los ciclos de concentración por

conductividad y sílice, presentándose un porcentaje de desviación de 3,30% de los ciclos de concentración por dureza cálcica, en comparación con los ciclos de concentración por sílice, para el último día de prueba, considerándose esto, como aceptable y comprobando que el carbonato de calcio permanece dispersado evitando así la formación de depósitos incrustantes.

Todo lo anterior, evidencia la efectividad del L-276 como inhibidor de incrustaciones, además observando la figura D.3, se nota como el residual del producto se mantiene estable dentro de un rango de 50 a 60 ppm a partir del día cinco, cuando se inicia la inyección continua, hasta el día diecisiete, las fluctuaciones posteriores corresponden al período de optimización de la dosis.

Por otro lado, en la figura D.2, se puede observar la variación de la concentración de hierro en el agua de recirculación, en dicha figura se nota como la concentración de hierro alcanza un valor de 1,20 ppm el cuarto día de operación, para luego disminuir a partir del quinto día de prueba, esto es indicio de que el hierro está siendo dispersado y desalojado del sistema por la válvula de purga. Lo anterior evidencia que el proceso de corrosión se mantuvo controlado durante el transcurso de la prueba, comprobándose así, la efectividad del producto inhibidor de corrosión, en este caso el L-216T. El aumento en el nivel de hierro en el agua de recirculación el día dieciocho de operación, corresponde al período de optimización de dosis.

En la figura D.21, se puede observar la variación de la temperatura de entrada y la temperatura de la piscina de la torre de enfriamiento, en esta figura se nota como la temperatura de entrada a la torre se mantiene entre un rango de 100 °F a 110 °F, esto es indicativo de que la superficie de transferencia de calor de los intercambiadores, se mantuvo limpia durante el transcurso de la prueba.

Con respecto a la actividad microbiológica, en la figura D.22, se puede notar

como la población de bacterias reductoras de hierro descendió significativamente hasta llegar a un valor de 100 cfu/ml en el agua de recirculación, considerándose este valor como poco agresivo, por otro lado, en la misma figura se nota que la población de bacterias sulfato reductoras también se mantienen controlada y alrededor de 100 cfu/ml en el agua de recirculación, considerándose también poco agresiva. Todo lo anterior es evidencia de la efectividad de la combinación de biocidas empleados en la octava prueba.

Como se puede observar en la figura D.12, el día nueve de operación, los ciclos de concentración por dureza cálcica eran 6,86, mientras que los ciclos por conductividad y sílice eran 6,90 y 7,28 respectivamente, por lo cual, se consideró que el sistema se encontraba en equilibrio y se procedió a la instalación de cupones, los cuales fueron retirados el día dieciséis, después de siete días de exposición al agua de recirculación del sistema. La velocidades de corrosión obtenidas pueden observarse en la figura D.23, notándose que la velocidad de corrosión para los cupones de acero 1010 fue de 1,17 mpy y 1,08 mpy, para el cupón de la cuponera y el cupón del monitor de depósitos respectivamente, estando estos valores comprendidos dentro del rango de corrosión insignificante, con respecto al cupón de admiralty, se tiene que la velocidad de corrosión determinada fue de 0,06 mpy, entrando este valor en la clasificación de corrosión insignificante. Todo lo anterior evidencia nuevamente la efectividad del tratamiento.

Después de retirados los cupones, el sistema se mantuvo en operación con la finalidad de realizar una optimización de la dosis de los productos empleados, el día dieciséis de operación después de ser retirados los cupones se bajó la dosis de L-276, hasta 50 ppm, los datos de operación del sistema piloto correspondientes al día siguiente es decir el día diecisiete, demostraron que el sistema continuaba estable y no se presentaron precipitaciones de sales de calcio, por lo cual, se decidió bajar la dosis de L-276 hasta 40 ppm y realizar análisis cuatro horas después de disminuida la

dosis. Este análisis produjo como resultado un descenso en la dureza total y dureza cálcica, por lo cual, se procedió a aumentar la dosis nuevamente hasta 50 ppm, y se consideró esta última como dosis final.

El día dieciséis de operación se disminuyó la dosis de L-216T, hasta 60 ppm, los datos operacionales del sistema piloto correspondientes al día diecisiete, demostraron que los niveles de hierro no aumentaron, por lo cual, se decidió disminuir la dosis hasta 50 ppm, sin embargo, los análisis de hierro del día dieciocho, evidenciaron que se produjo un aumento de la concentración de hierro, que pudo ser debida a la baja dosis de inhibidor de corrosión, por lo cual se aumento nuevamente la dosis del L-216T hasta 60 ppm, considerándose esta última como dosis final.

4.1.5 Elaboración del programa de tratamiento químico para el sistema de enfriamiento de la refinería

El programa de tratamiento para la refinería El Palito, fue elaborado de acuerdo a los resultados obtenidos en la etapa de evaluación de productos químicos.

El programa de tratamiento se muestra en el anexo E, y como se puede observar, se incluyo los productos empleados en la octava prueba, ya que fue, el tratamiento que mejores resultados aportó.

Por otro lado, en el anexo E, se incluye una breve descripción de cada producto, así como también aspectos de seguridad que se deben tener en cuenta al manipular estos producto, se incluyo además, una muestra para el cálculo del requerimiento de productos químicos para cada torre.

En las tablas E.1, E.2 y E.3, se muestra el programa de tratamiento químico para cada una de las torres de la refinería El Palito, en estas tablas se puede observar

que el consumo de productos químicos están calculados por día y por mes, para así facilitar la determinación de los costos mensuales y anuales del tratamiento químico.

4.2 Conclusiones

1. Según el índice de Langelier, el agua de reposición del sistema de enfriamiento de la refinería, tiene una tendencia ligeramente corrosiva a 30°C y ligeramente incrustante a 40 °C .
2. Los parámetros fisicoquímicos del agua de reposición del sistema de enfriamiento de la refinería, están dentro de los rangos normales para aguas naturales superficiales.
3. Las especies bacterianas encontradas en el agua de reposición de la refinería El Palito, pueden causar serios problemas en los equipos del sistema de enfriamiento, si no es controlada la proliferación de las mismas.
4. El agua de reposición de la refinería, aumenta notablemente su tendencia a formar incrustaciones, a medida que se concentra en el sistema de enfriamiento piloto.
5. La configuración original del sistema de enfriamiento piloto, fue inapropiada para trabajar con el agua de reposición de la refinería.
6. La modificación del sistema de enfriamiento piloto, le confiere a este equipo, una mayor versatilidad para trabajar con diferentes tipos de agua.
7. Los intercambiadores de calor del sistema de enfriamiento piloto operan con una eficiencia muy baja, lo que puede ser evidencia del deterioro que tienen los mismos.
8. La torre de enfriamiento del sistema piloto trabaja con una eficiencia considerablemente alta, tomando en cuenta su tamaño, lo que puede ser debido en parte, a un relleno bastante compacto y por otro lado, a las dimensiones del ventilador, permitiendo este último un buen flujo de aire a través de la torre.
9. Gran parte de la corrosión evidenciada durante las pruebas, fue debida a la acción de bacterias corrosivas.

10. El L-276, funciona de forma muy efectiva a dosis bajas, logrando mantener dispersadas las sales de calcio evitando la formación de depósitos incrustantes.
11. Con el uso del este producto L-276, se logró mantener concentraciones de dureza superiores a 1000 ppm, sin que se presentaran precipitaciones de carbonato de calcio.
12. El L-216T, es un inhibidor de corrosión muy efectivo manteniendo las superficies metálicas protegidas de los ataques corrosivos, evidenciándose esto, en los bajos niveles de hierro observados durante la última prueba.
13. La combinación del L-225 y el L-108, es muy efectiva para controlar la proliferación de bacterias corrosivas en el agua de reposición de la refinería.
14. Con la combinación de los productos L-276, L-216T, L-225 y L-108, se logró desarrollar un programa de tratamiento químico efectivo, obteniéndose velocidades de corrosión, relativamente bajas y evitando la formación de incrustaciones, inclusive a altos valores de pH.
15. Con el programa de tratamiento desarrollado, no existe la necesidad de utilizar ácidos para controlar el pH, representando esto un ahorro en los costos operativos y además se evitan las condiciones de riesgo que implican la manipulación de estas sustancias.

4.3 Recomendaciones

1. Se debería estudiar la posibilidad de automatizar un poco más el sistema de enfriamiento piloto, ya que, operar este sistema implica una gran inversión de tiempo.
2. La instalación de una purga automática sería bastante recomendable, ya que, la válvula que regula el caudal de purga se descalibra regularmente.
3. Los intercambiadores de calor se deberían aislar térmicamente para aumentar la eficiencia de los mismos, y por otro lado, las superficies calientes de estos equipos representan una condición insegura para la operación del sistema piloto.

4. La incorporación de una planta eléctrica de emergencia, al sistema de enfriamiento piloto, sería muy beneficioso, ya que, esto permitiría mantener en funcionamiento la unidad en caso de fallar el suministro eléctrico.
5. Se debería realizar una evaluación para seleccionar un fluido diferente al agua para el sistema de calentamiento de la unidad piloto, ya que, se comprobó que la transferencia agua-agua, en los intercambiadores de calor, no es muy eficiente.

**METADATOS PARA TRABAJOS DE GRADO, TESIS Y
ASCENSO:**

TÍTULO	Desarrollo de un Programa de Tratamiento Químico para el Sistema de Enfriamiento de una Refinería
SUBTÍTULO	

AUTOR (ES):

APELLIDOS Y NOMBRES	CÓDIGO CULAC / E MAIL
Donato Ch., Ricardo E.	CVLAC: 13.848.329 E MAIL: ricardonato78@hotmail.com
	CVLAC: E MAIL:
	CVLAC: E MAIL:
	CVLAC: E MAIL:

PALÁBRAS O FRASES CLAVES:

Sistema de Enfriamiento

Tratamiento Químico

Índice de Langelier

Bacterias

Corrosión

Incrustaciones

METADATOS PARA TRABAJOS DE GRADO, TESIS Y ASCENSO:

ÁREA	SUBÁREA
Ingeniería y Ciencias Aplicadas	
	Ingeniería Química

RESUMEN (ABSTRACT):

En este trabajo se realizó un estudio para desarrollar un programa de tratamiento químico efectivo para el sistema de enfriamiento de la refinería El palito. Se utilizó el agua de suministro de la refinería, simulando las principales condiciones operacionales en un sistema de enfriamiento a escala piloto perteneciente a la empresa LIPESA. Se realizaron diversos análisis fisicoquímicos, para caracterizar el agua proveniente de la refinería, observándose que la misma, se encontraban dentro de los parámetros normales para aguas naturales superficiales. También se determinó el índice de Langelier, obteniéndose que a 30 °C, el agua tiene una tendencia ligeramente corrosiva y a 40 °C, tiene una tendencia ligeramente incrustante. Posteriormente se procedió a modificar el sistema a escala piloto para adaptarlo a las exigencias del estudio. Se realizó una evaluación térmica del sistema piloto modificado, observándose que los intercambiadores de calor funcionaban con baja eficiencia, sin embargo, se alcanzaban las temperaturas adecuadas para realizar el estudio. La evaluación térmica también demostró que la torre de enfriamiento del sistema piloto operaba con una eficiencia relativamente alta, siendo esta muy cercana a las encontradas en las torres a escala industrial.

METADATOS PARA TRABAJOS DE GRADO, TESIS Y ASCENSO:**CONTRIBUIDORES:**

APELLIDOS Y NOMBRES	ROL / CÓDIGO CVLAC / E_MAIL				
Matínez de R., Petra	ROL	CA	AS	TU x	JU
	CVLAC:	4.902.046			
	E_MAIL	martinez97@hotmail.com			
	E_MAIL				
Corredor R., Luis A.	ROL	CA	AS x	TU	JU
	CVLAC:	4.265.670			
	E_MAIL	corredorl@lipesa.com.ve			
	E_MAIL				
Moncada de M., Fidelina	ROL	CA	AS	TU	JU x
	CVLAC:	13.366.691			
	E_MAIL	fidelinam@gmail.com			
	E_MAIL				
Lopez, Glorys	ROL	CA	AS	TU	JU x
	CVLAC:	4.784.899			
	E_MAIL	gloryslopez@cantv.net			
	E_MAIL				

FECHA DE DISCUSIÓN Y APROBACIÓN:

2010	04	08
AÑO	MES	DÍA

LENGUAJE. SPA

METADATOS PARA TRABAJOS DE GRADO, TESIS Y ASCENSO:**ARCHIVO (S):**

NOMBRE DE ARCHIVO	TIPO MIME
TESIS. Desarrollo de un programa.doc	Application/msword

CARACTERES EN LOS NOMBRES DE LOS ARCHIVOS: A B C D E F G H I
 J K L M N O P Q R S T U V W X Y Z. a b c d e f g h i j k l m n o p q r s t u v w x y
 z. 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9.

ALCANCE

ESPACIAL: Departamento de Mercadeo. LIPESA (OPCIONAL)

TEMPORAL: 10 meses (OPCIONAL)

TÍTULO O GRADO ASOCIADO CON EL TRABAJO:

Ingeniero químico

NIVEL ASOCIADO CON EL TRABAJO:

Pregrado

ÁREA DE ESTUDIO:

Departamento de Ingeniería Química

INSTITUCIÓN:

Universidad de Oriente Núcleo Anzoátegui

METADATOS PARA TRABAJOS DE GRADO, TESIS Y ASCENSO:**DERECHOS**

De acuerdo al artículo 41 del reglamento de trabajo de grado de pregrado de la universidad de oriente: “Los trabajos de grado son de la exclusiva propiedad de la universidad de oriente, y sólo podrán ser utilizados a otros fines con el conocimiento del consejo de núcleo respectivo, quien deberá participarlo previamente al consejo universitario, para su autorización”

Donato Ch., Ricardo E.

AUTOR

Martínez M., Petra

TUTOR

Moncada, Fidelina

JURADO

López, glorys

JURADO

Salas, Yraima

POR LA SUBCOMISION DE TESIS