

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**ESTUDIO DE CORROSIÓN POR EFECTO DE LOS LAVADOS
QUÍMICOS CON ÁCIDO SULFÚRICO EN LOS INTERCAMBIADORES
DE CALOR EN C.V.G BAUXILUM**

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por el Br. Luis G. Marcano S.
Para Optar al Título
de Ingeniero Metalúrgico

Caracas, Mayo de 2010

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

ESTUDIO DE CORROSIÓN POR EFECTO DE LOS LAVADOS QUÍMICOS CON ÁCIDO SULFÚRICO EN LOS INTERCAMBIADORES DE CALOR EN C.V.G BAUXILUM

TUTORA ACADÉMICA: Profa. Maribel Suárez

TUTOR INDUSTRIAL: Ing. Juan Carlos Rojas

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por el Br. Luis G. Marcano S.
Para Optar al Título
de Ingeniero Metalúrgico

Caracas, Mayo de 2010

ACTA

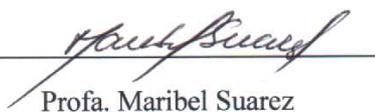
Quienes suscriben, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales, para examinar el Trabajo Especial de Grado titulado:

ESTUDIO DE CORROSIÓN POR EFECTO DE LOS LAVADOS QUÍMICOS CON ÁCIDO SULFÚRICO EN LOS INTERCAMBIADORES DE CALOR EN C.V.G BAUXILUM

Presentado ante la ilustre Universidad Central de Venezuela por el Br. Luis Gabriel Marcano Silva, dejan constancia de lo siguiente:

Hemos leído este trabajo y participado en su discusión, encontrando que el mismo es suficiente en contenido, calidad y extensión para cumplir con todos los requisitos establecidos para optar al título de Ingeniero Metalúrgico.

En fe de lo cual se levanta la presente Acta en Caracas a los 13 días del mes de mayo de 2010.



Prof. Maribel Suarez

Tutora



Prof. Ruth M. Bisbal

Jurado



Prof. Edwain Carrasquero

Jurado

DEDICATORIA

Quiero dedicarle este trabajo a Dios, el ser supremo que me dio la vida, por estar presente en todos los momentos de mi vida y por iluminarme el camino.

A mi madre: Estrella Silva quien siempre estuviste allí apoyándome y brindándome toda tu colaboración y por confiar siempre en mí y en cada una de mis decisiones tomadas, especialmente a ti te dedico este trabajo.

A mi padre: Nelson Marcano que con sus consejos, apoyo y confianza, estoy alcanzando lo que siempre he anhelado. Gracias a mis padres que siempre han estado allí conmigo, contribuyendo en el logro de este trabajo

A mi abuelita Ana Sofía.

A mi novia: Aleska Rosillo que me has apoyado durante estos últimos cuatro años de mi carrera y sé que hoy, mañana y siempre podré contar contigo.

A mis hermanos: Estrella Marcano, Eliseo Marcano, Nelson Marcano, Yumyka Marcano y Sherezade Marcano por sus apoyos incondicionales y por estar siempre allí en ésta etapa tan importante de mi vida.

A mis tíos: Eli Marcano y Dunia Maita, que al igual que toda mi familia sé que siempre cuento y contaré con ustedes.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero agradecer a la empresa C.V.G BAUXILUM, por toda ésta confianza que depositó en mí para que se pudiera alcanzar ésta meta.

A todos los profesores de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales, quienes con sus experiencias y conocimientos me enseñaron todo lo necesario para poner en práctica los conocimientos adquiridos en las aulas de clases, al profesor Edwain Carrasquero, la profesora Sonia Camero y Ruth Bisbal, que estuvieron pendientes en la realización de mi Trabajo Especial de Grado y por el apoyo brindado, Así como también a mi Tutor Industrial: Juan Carlos Rojas, por toda la colaboración durante el trabajo realizado en la empresa, también quiero agradecer al ingeniero Cesar Rubio por su apoyo y ayuda brindada dentro de la empresa.

Quiero agradecer a mi Tutora Académica: Profa. Maribel Suárez, que siempre estuvo allí cuando más la necesité y por toda la confianza que depositó en mí de manera de continuar el trabajo realizado en la empresa y tomar esa decisión de tutorarme, gracias...

Quiero agradecer enormemente a mi novia Aleska Rosillo, que estuvo apoyándome y ayudándome desde el comienzo y el final de mi trabajo. Gracias por haber estado conmigo estos últimos años de mi carrera.

Quiero agradecer a mis Tíos: Eli Marcano y Dunia Maita, por haber estado allí y apoyarme cuando más los necesité.

A mis compañeros de la Universidad por toda su colaboración, especialmente a todos los que se encontraban en el laboratorio de corrosión (Raiza, Luzbeida, Dalitza, Pedro, Alejandro, Nestor) y a todas aquellas personas que amistosamente ofrecieron su colaboración.

RESUMEN

Marcano S. Luis G.

ESTUDIO DE CORROSIÓN POR EFECTO DE LOS LAVADOS QUÍMICOS CON ÁCIDO SULFÚRICO EN LOS INTERCAMBIADORES DE CALOR EN C.V.G BAUXILUM

Tutora Académica: Profa. Maribel Suárez. Tesis, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales. 2010, pág. 114.

Palabras Claves: Corrosión, Ensayos Gravimétricos, Ensayos Electroquímicos, H_2SO_4 , inhibidor, acero ASTM A516, acero ASTM A 210.

En el área 33 (Digestión) de C.V.G BAUXILUM, el proceso BAYER emplea intercambiadores de calor de vapor vivo para incrementar la temperatura del LAD (Licor a Digestión). Estos equipos vienen presentando pérdidas de espesor debido al fenómeno de corrosión que se presentan en las distintas partes de los intercambiadores de calor, como es el caso de los tubos, placa tubular y la carcasa. Este problema de corrosión se ve incrementado durante los lavados químicos con H_2SO_4 (ácido sulfúrico diluido). Para reducir la acción corrosiva de éste ácido es utilizado el inhibidor PC-10 al 1% en peso de H_2SO_4 , sin embargo, este inhibidor no está siendo efectivo durante el proceso.

Este trabajo se desarrollo con la finalidad de conocer el comportamiento del tubo y placa tubular de los intercambiadores de calor ante los distintos medios corrosivos a los cuales están expuestos, como en caso del licor cáustico y ácido sulfúrico y conocer el mejor comportamiento electroquímico para cada material.

Para este estudio se ensayaron muestras (cupones) de acero al carbono de composición química similar a la de los tubos ASTM A-210 y muestras de placa tubular, la cual corresponde con la ASTM A-516 grado 70, éstas muestras fueron evaluadas con diferentes concentraciones de H_2SO_4 al 10%, 12% y 14% , donde por medio de los ensayos de inmersión dinámica, se obtuvo como resultado un notable incremento de las velocidades de corrosión de 81,88 mpy en comparación a los resultados obtenidos en los ensayos de inmersión en soluciones estáticas, con velocidades de corrosión para concentraciones de H_2SO_4 al 14 % de 9,04 mpy, en condiciones ambientales. Para concentraciones al 10% de H_2SO_4 tanto para ensayos estáticos como para ensayos electroquímicos, se pudo conocer que la muestra de cupón que se encontró inmersa a esta concentración con inhibidor, presentó el mejor comportamiento frente a la corrosión, con un potencial de -442,2 mV.

ÍNDICE

ÍNDICE DE TABLAS	viii
ÍNDICE DE FIGURAS	ix
CAPÍTULO I - INTRODUCCIÓN	¡Error! Marcador no definido.
CAPÍTULO II – FUNDAMENTO TEÓRICO	3
2.1 BREVE RESEÑA DE LA PLANTA CVG BAUXILUM	3
2.1.1 Descripción y Funcionamiento de la Empresa	4
2.1.2 Proceso Bayer	5
2.2 INTERCAMBIADORES DE CALOR	8
2.2.1 Intercambiadores de calor de Vapor Vivo	10
2.2.2 Formación de incrustaciones de Silico-Aluminato de sodio sobre las superficies interna de los tubos de los intercambiadores de calor	11
2.2.3 Mantenimiento por limpieza química en intercambiadores de calor	11
2.3 USO DEL ÁCIDO SULFÚRICO	12
2.4 INHIBIDORES	12
2.4.1 Inhibidores de Base Aceite/ Solvente	14
2.4.2 Inhibidores de Corrosión de Base Agua	14
2.4.3 Mecanismo de acción del Inhibidor	14
2.5 CORROSIÓN	15
2.5.1 Efectos de la Corrosión	15
2.5.1.1 Económicos	15
2.5.1.2 Conservación	15
2.5.2 Factores que afectan la velocidad de corrosión	16
2.5.3. Tipos de Corrosión	17
2.5.3.1 Corrosión Uniforme	17
2.5.3.2 Corrosión Picadura	17
2.5.3.3 Corrosión Galvánica	18
2.5.3.4 Corrosión Hendidura	18
2.5.3.5 Corrosión – Erosión	19
2.5.3.6 Corrosión bajo Esfuerzos	21
2.5.4. Clasificación de la Corrosión	23
2.5.4.1 Corrosión Química	23
2.5.4.2 Corrosión Electroquímica	24
2.6 CUPONES DE CORROSIÓN	24
2.6.1 Ventajas de los Cupones	24
2.7 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS	25
2.7.1 Potencial de Corrosión	25
2.7.2 Resistencia de Polarización Lineal	25
2.7.3 Polarización Potenciodinámica	27
CAPITULO III – METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	29
3.1 INSPECCIÓN VISUAL DE LAS INSTALACIONES DE LA EMPRESA	29
3.1.1 Estructura de Operación de la Empresa	29
3.1.2 Descripción del Proceso de los intercambiadores de calor	33
3.1.3 Uso del Inhibidor PC-10	34

3.1.4	Preparación de ácido sulfúrico diluido en planta	35
3.1.5	Muestra Cupón utilizada en Pruebas de Laboratorio	35
3.1.6	Determinación de la velocidad de Corrosión	36
3.2	PREPARACIÓN DE MUESTRAS	36
3.3	CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL	37
3.4	ENSAYOS GRAVIMÉTRICOS	38
3.4.1	Inmersión Estática	38
3.4.2	Inmersión Dinámica	39
3.5	ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS	40
3.5.1	Electrodo de Trabajo	40
3.5.2	Curva de Resistencia a la Polarización Lineal	41
3.5.3	Curva de Polarización Potenciodinámica	42
3.6	ANÁLISIS QUÍMICO DEL INHIBIDOR DE CORROSIÓN PC-10 Y DEL LICOR CÁUSTICO	44
3.7	CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DE LAS MUESTRAS OBTENIDAS MEDIANTE ENSAYOS GRAVIMÉTRICOS Y ELECTROQUÍMICOS	45
CAPITULO IV – RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN		46
4.1	ESPECIFICACIONES DEL INTERCAMBIADOR DE CALOR	46
4.2	INSPECCIÓN VISUAL	47
4.3	DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN	59
4.4	CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL	69
4.4.1	Estudio metalográfico del tubo	69
4.4.2	Estudio metalográfico de la placa tubular	71
4.4.3	Estudio metalográfico del cupón	71
4.5	ENSAYOS GRAVIMÉTRICOS	72
4.5.1	Inmersión Estática.	72
4.5.2	Inmersión Dinámica	75
4.6	ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS	80
4.6.1	Curva de Polarización Potenciodinámica	80
4.7	ANÁLISIS QUÍMICO AL LICOR CÁUSTICO Y AL INHIBIDOR PC-10	88
4.8	CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DE LAS MUESTRAS OBTENIDAS MEDIANTE ENSAYOS GRAVIMÉTRICOS Y ELECTROQUÍMICOS	89
4.8.1	Inmersión Estática	89
4.8.2	Inmersión Dinámica	91
4.8.3	Ensayos Electroquímicos	96
CAPÍTULO V - CONCLUSIONES		98
RECOMENDACIONES		100
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS		101
APÉNDICES		105
APÉNDICE A – DIMENSIONES DEL CUPÓN NALCO UTILIZADO EN LAS PRUEBAS DEL LABORATORIO		106
APÉNDICE B – ESPECIFICACIONES DEL INHIBIDOR DE CORROSIÓN		108
APÉNDICE C – ESPECIFICACIONES DE TUBOS Y PLACA TUBULAR		110

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Propiedades Físicas y Químicas del Ácido Sulfúrico	12
Tabla 3.3. Resultados obtenidos por pérdida de peso en distintos materiales con el uso del inhibidor	35
Tabla 4.1. Composición química de la placa tubular. ASTM A-516 - grado 70	46
Tabla 4.2. Composición química del tubo. ASTM A-210 – grado A1	46
Tabla 4.3. Resultados de los lavados químicos a partir de la inmersión estática durante el lavado realizado al Intercambiador de calor E33-101/102 B.	59
Tabla 4.4. Resultados de los lavados químicos a partir de la inmersión estática durante el lavado realizado al intercambiador de calor E-33-72 A.	61
Tabla 4.5. Resultados de los lavados químicos a partir de la inmersión estática durante el lavado realizado al intercambiador de calor E-33-1/2 B	62
Tabla 4.6. Resultados de los lavados químicos a partir de la inmersión estática durante el lavado realizado al intercambiador de calor E-33-101/102 A	63
Tabla 4.7. Resultados de los lavados químicos a partir de la inmersión estática durante el lavado realizado al intercambiador de calor E-33-1/2 A	65
Tabla 4.9. Resultados de los lavados químicos a partir de la inmersión estática durante el lavado realizado al intercambiador de calor E-33-101/102 B	66
Tabla 4.11. Resultados obtenidos en los ensayos de Inmersión Estática.	72
Tabla 4.12. Resultados obtenidos en los ensayos de Inmersión Dinámica	76
Tabla 4.13. Potencial de corrosión y densidad de corriente de corrosión de los cupones sin inhibidor de corrosión a diferentes concentraciones de ácido sulfúrico	80
Tabla 4.14. Potencial de corrosión y densidad de corriente de corrosión de los cupones con inhibidor de corrosión a diferentes concentraciones de ácido sulfúrico	82
Tabla 4.15. Potencial de corrosión y densidad de corriente de corrosión de la placa tubular con inhibidor de corrosión a diferentes concentraciones de ácido sulfúrico	84
Tabla 4.16. Potencial de corrosión y densidad de corriente de corrosión de las placas tubular sin inhibidor de corrosión a diferentes concentraciones de ácido sulfúrico.	86
Tabla 4.17. Resultado obtenido por el método de Espectrofotometría de Absorción Atómica del Licor Cáustico	88
Tabla 4.18. Resultados obtenidos por la técnica de Espectrofotometría de Absorción Atómica del Inhibidor PC-10	89

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Ubicación física de C.V.G. BAUXILUM C.A.	3
Figura 2.2. Esquema representativo del proceso Bayer.	7
Figura 2.3. Observación del taponamiento que se produce en los tubos de los intercambiadores de calor, reportada por Ranjbar.	9
Figura 2.4. Aspecto de los depósitos de silicatos en los intercambiadores de calor, reportada por Ranjbar.	9
Figura 2.5. Representación de los tres tipos de velocidades críticas debido al flujo.	21
Figura 2.6. Representación de la emisión acústica debido a la corrosión erosión que se presentan en las muestras	21
Figura 2.7. Curva típica de Resistencia a la Polarización Lineal.	26
Figura 2.8. Curva típica de Polarización Potenciodinámica.	28
Figura 3.1. Intercambiadores de calor de vapor vivo. Etapa I.	32
Figura 3.2. Intercambiadores de calor de vapor vivo. Etapa II.	32
Figura 3.3. Diagrama de entradas y salidas de flujos de licor cáustico de un intercambiador de calor de vapor vivo.	33
Figura 3.4. Dimensiones del cupón Nalco usado en pruebas de laboratorio.	36
Figura 3.5. Representación del cupón utilizado en pruebas de laboratorio después del corte realizado.	37
Figura 3.6. Microscopio óptico utilizado para observar las muestras.	38
Figura 3.7. Montaje experimental de los ensayos de inmersión estática: a) Muestras inmersas en distintas concentraciones de H ₂ SO ₄ b) Muestras inmersas en licor cáustico.	39
Figura 3.8. Montaje Experimental utilizado durante los ensayos de inmersión dinámica	40
Figura 3.9. Electrodo de Trabajo: a) Montaje de muestras una vez preparada la mezcla. b) y c) Muestras Embutidas en frío.	41
Figura 3.10. Montaje Experimental de los Ensayos Electroquímicos: a) Potenciostato y celda de vidrio, b) Celda de polarización.	43 43
Figura 3.11. Espectrofotómetro de absorción atómica utilizado para la ejecución del ensayo.	44
Figura 3.12. Microscopio Electrónico de Barrido (M.E.B.) marca Hitachi, modelo S-2400.	45
Figura 4.1 a), b) y c) Corrosión en placa tubular de un intercambiador de calor de vapor vivo a) vista general, b) vista lateral aumentada y c) vista frontal aumentada	47
Figura 4.2 a) y b) Corrosión en Placa Tubular del Enfriador de Condensado: a) vista superior de la placa tubular, b) vista aumentada.	48
Figura 4.3 a) y b) Corrosión de la Placa tubular del enfriador de condensado: a) placa tubular en condiciones de entrega, b) placa tubular en condiciones finales	49
Figura 4.4 a), b) y c) Daños por corrosión producto de los lavados químicos: a) placa tubular en condiciones de entrega, b) placa tubular o haz de tubos del intercambiador de calor de vapor vivo, c) placa tubular o haz de tubos del enfriador de condensado.	50
Figura 4.5 a) y b) Corrosión en los Tubos de los intercambiadores de calor: a) vista general de los tubos, b) vista aumentada.	52

Figura 4.6. Corrosión observada en la parte externa de la carcasa de un intercambiador de calor: a) vista general de la carcasa, b) vista en detalle, debido al aumento realizado.	53
Figura 4.7 a) y b) Distintos sectores donde se presenta el fenómeno de corrosión en la parte interna de la carcasa de un intercambiador de calor.	54
Figura 4.8 a) y b) Diferentes zonas donde se produce pérdida de espesor en la carcasa del intercambiador de calor producto del fenómeno de corrosión.	55
Figura 4.9 a) y b) Diferentes zonas donde se observa las fallas por corrosión en la carcasa de un intercambiador de calor de vapor vivo por efecto de los lavados químicos.	56
Figura 4.10 a) y b) Diferentes zonas del intercambiador donde se observan internamente el desgaste de la carcasa por efecto de los lavados químicos por efecto de los lavados químicos.	57
Figura 4.11 a) y b) Diferentes zonas donde se presentan los daños por corrosión erosión en la parte interna de la carcasa del intercambiador de calor.	58
Figura 4.12. Gráfica donde se representa el comportamiento del cupón en soluciones provenientes del lavado químico realizado al equipo mediante ensayos de inmersión estática.	60
Figura 4.13. Gráfica donde se representa el comportamiento del cupón en soluciones provenientes del lavado químico realizado al equipo mediante ensayos de inmersión estática.	61
Figura 4.14. Gráfica donde se representa el comportamiento del cupón en soluciones provenientes del lavado químico realizado al equipo mediante ensayos de inmersión estática.	62
Figura 4.15. Gráfica donde se representa el comportamiento del cupón en soluciones provenientes del lavado químico realizado al equipo mediante ensayos de inmersión estática.	64
Figura 4.16. Gráfica donde se representa el comportamiento del cupón en soluciones provenientes del lavado químico realizado al equipo mediante ensayos de inmersión estática.	65
Figura 4.18. Gráfica donde se representa el comportamiento del cupón en soluciones provenientes del lavado químico realizado al equipo mediante ensayos de inmersión estática.	67
Figura 4.19. Gráfica donde se representa el comportamiento del cupón en soluciones provenientes del lavado químico realizado a los distintos equipos mediante ensayos de inmersión estática.	68
Figura 4.20. Fotomicrografías del tubo de acero atacada con nital al 3% a 200X: a) y b) sección lateral del tubo, c) y d) sección frontal del tubo, e) y f) sección transversal del tubo.	70
Figura 4.21 a) y b) Fotomicrografías de la sección transversal de la placa tubular atacada con nital al 3% a 100X y 200X, respectivamente.	71
Figura 4.22 Fotomicrografías del cupón de acero, atacada con nital al 3% a 100X y 200X, respectivamente.	71
Figura 4.23. Gráfica donde se representa el comportamiento del cupón de corrosión en diferentes concentraciones de H_2SO_4 con inhibidor durante el ensayo de inmersión estática.	74
Figura 4.24. Gráfica donde se representa el comportamiento del cupón de corrosión sin inhibidor durante el ensayo de inmersión dinámica realizada a temperatura ambiente y a 50°C.	76

Figura 4.25. Representación del comportamiento del cupón de corrosión con inhibidor durante el ensayo de inmersión dinámica realizada a temperatura ambiente y a 50 ° C.	77
Figura 4.26. Comparación gráfica de las curvas de polarización potenciodinámica de las muestras de cupón inmersas a distintas concentraciones de H ₂ SO ₄ sin inhibidor.	81
Figura 4.27. Comparación gráfica de las curvas de polarización potenciodinámica de las muestras de cupón inmersas a distintas concentraciones de H ₂ SO ₄ con inhibidor.	83
Figura 4.28. Comparación gráfica de las curvas de polarización potenciodinámica de las muestras de placa tubular inmersas a distintas concentraciones de H ₂ SO ₄ con inhibidor.	85
Figura 4.29. Comparación gráfica de las curvas de polarización potenciodinámica de las muestras de placa tubular inmersas a distintas concentraciones de H ₂ SO ₄ sin inhibidor.	87
Figura 4.30. Fotomicrografía obtenida por M.E.B del Cupón inmerso en una solución de H ₂ SO ₄ al 14% con inhibidor en condiciones estáticas a 1000X.	90
Figura 4.31. Fotomicrografía obtenida por M.E.B de Cupón inmerso en una solución de H ₂ SO ₄ al 10% con inhibidor a 50°C en condiciones dinámicas a 1000X.	93
Figura 4.32. Fotomicrografía obtenida por M.E.B de la morfología superficial y microanálisis químico por E.D.S. del cupón inmerso en una solución de H ₂ SO ₄ al 12% con inhibidor a temperatura ambiente y en condiciones dinámicas, a) Fotomicrografía a 1000X y b) Fotomicrografía a 80X.	94
Figura 4.33 a) y b) Fotomicrografía obtenida por M.E.B del cupón inmerso en una solución de H ₂ SO ₄ al 14% con inhibidor a 50°C en condiciones dinámicas: a) Fotomicrografía a 1000X y b) Fotomicrografía obtenida por M.E.B del cupón, a 1000X con electrones secundarios.	95
Figura 4.34. a) y b) Fotomicrografía obtenida por M.E.B del Cupón inmerso en una solución de H ₂ SO ₄ al 14% con inhibidor durante los ensayos electroquímicas: a) Fotomicrografía a 1000X y b) Fotomicrografía a 3000X.	97

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

CVG BAUXILUM, ubicada en la zona industrial Matanzas, Estado Bolívar, es una Empresa que se encarga de la explotación de los yacimientos del mineral de bauxita en la zona de Los Pijiguaos y transformar ésta por medio del proceso Bayer, en alúmina de grado metalúrgico. Tanto la bauxita como la alúmina constituyen la principal materia prima para la obtención de aluminio primario, teniendo como meta un crecimiento en la industria nacional satisfaciendo la demanda de bauxita y alúmina en forma competitiva y rentable. ^[1,2]

Uno de las áreas más importantes de empresa es la de digestión, donde la bauxita es atacada por un licor cáustico que disuelve algunos de los compuestos químicos presentes en este mineral (principalmente la alúmina); para ello el licor que llega a digestión (LAD) debe ser precalentado por una serie de intercambiadores de calor de procesos con temperaturas desde 90 ° C hasta 110 ° C con vapor de proceso proveniente de los recipientes de expansión antes de entrar al intercambiador de calor de vapor vivo para calentar el licor fuerte hasta los 170° C, temperatura requerida para que ocurra la disolución de la alúmina contenida en el mineral de bauxita al entrar en contacto con el licor cáustico en el digestor líder. Actualmente se están observando fallas por corrosión en los intercambiadores de calor de vapores vivos (I.V.V) del área 33 “Digestión”, debido a los lavados químicos con ácido sulfúrico que se les realizan para remover el contenido de silicato de sodio que se encuentra adherida en las paredes internas de los tubos.

Los lavados químicos son de gran importancia para el proceso debido a que aseguran el rendimiento satisfactorio del área, mejorando así su eficiencia térmica, sin embargo, los lavados químicos realizados están reduciendo la vida útil de los tubos de los intercambiadores de calor, lo cual puede traer como consecuencia fallas catastróficas en diferentes zonas del equipo debido al fenómeno de corrosión que se presenta.

El objetivo principal de esta investigación es estudiar el fenómeno de corrosión en los intercambiadores de calor por efecto de los lavados con ácido sulfúrico, y evaluar además, la eficiencia del inhibidor de corrosión PC-10 utilizando diferentes medios corrosivos como: licor cáustico y ácido sulfúrico. De igual modo, se evaluó la susceptibilidad a la corrosión de las muestras de acero al carbono para placa tubular y tubos ASTM A-516 grado 70 y ASTM A-210 grado A1 respectivamente, haciendo uso de técnicas electroquímicas como (resistencia a la polarización lineal y polarización potenciodinámica, permitiendo calcular la velocidad de corrosión y determinar las zonas activas/pasivas del material para las diferentes condiciones experimentales, las muestras previamente se caracterizaron por la técnica de M.E.B y E.D.S, luego de los ensayos electroquímicos, a fin de evaluar los productos de corrosión formados y el daño generado.

CAPÍTULO II

FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1 BREVE RESEÑA DE LA EMPRESA CVG BAUXILUM

C.V.G. Bauxilum C.A. Operadora de Alúmina, pertenece al grupo de empresas tuteladas por la Corporación Venezolana de Guayana. Por tratarse de una empresa estatal, sus acciones no se negocian libremente en la Bolsa ni en los mercados internacionales, y sus mecanismos de financiamiento deben ser aprobados por el estado venezolano.

Se encuentra ubicada al sur-oriente del país (Figura 2.1), en la Zona Industrial Matanzas, Avenida Fuerzas Armadas, frente a la Empresa C.V.G Venalum C.A., abarcando una área de 841.000 kilómetros cuadrados, en Puerto Ordaz, Estado Bolívar; sobre el margen del Río Orinoco a 350 kilómetros del Océano Atlántico y a 17 kilómetros de su confluencia con el Río Caroní.^[1,3]

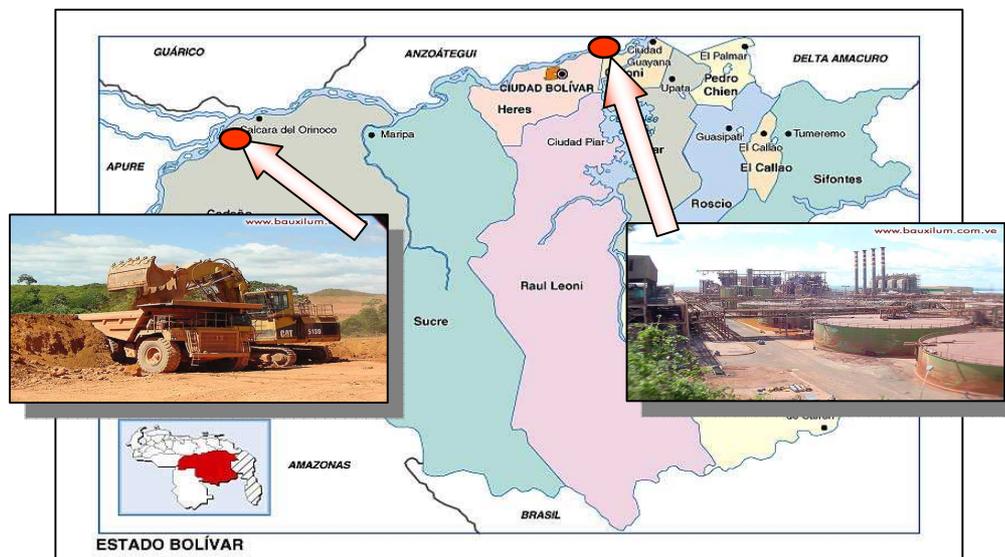


Figura 2.1. Ubicación física de C.V.G. BAUXILUM C.A.^[1]

Como se observa en la Figura 2.1 antes señalada C.V.G. BAUXILUM C.A. fue ubicada estratégicamente ya que gracias a su cercanía con las fuentes hidráulicas para la generación de energía eléctrica, a la disponibilidad del gas natural proveniente de los campos petroleros de oriente venezolano y por último la conexión fluvial con los mercados mundiales la empresa se permite el aprovechamiento de numerosos yacimientos de mineral bauxita.

2.1.1 Descripción y Funcionamiento de la Empresa

El proceso de extracción, almacenamiento, carga y transporte de la bauxita se desarrolla en tres áreas básicas: Mina, Área de Homogeneización (Pie de Cerro) y Área de Almacenamiento y Embarque (El Jobal).

En general la infraestructura para la extracción y procesamiento de la bauxita fue diseñada para una producción de 6 Millones t/año abarcando: 1) mina; 2) estación de trituración; 3) cinta transportadora (soportada por 2 cables) de 4,5 Km de longitud con una capacidad de 1.600 t/hr, y con una trayectoria descendente de 650 m; 4) vía férrea de 52 Km; 5) estación de manejo con una correa transportadora de 1,5 Km y 3.600 t/h de capacidad y un terminal con un cargador de gabarras; 6) flota de gabarras para la transportación a través del Río Orinoco.

El proceso de producción de la bauxita se inicia con la explotación de las minas a cielo abierto, después de removida y apilada la capa vegetal para su posterior reforestación. La bauxita es extraída directamente de los diferentes bloques de la mina, con el objeto de obtener la calidad requerida del mineral. Las operaciones de la mina son controladas y planificadas por intermedio del programa MINTEC "Medsystem".

En la estación de molienda la bauxita es transferida a través de un transportador de placas hasta el molino, que reduce el mineral a una granulometría menor a 100 mm para su transporte y mejor manejo. Una vez que el material es triturado, es transferido al sistema de la correa transportadora de bajada la cual está soportada por 2 cables de acero y posee una longitud de 4,2 Km, donde posteriormente el mineral de bauxita es utilizado para obtener

alúmina de alta pureza a partir de un proceso que se lleva a cabo en la empresa CVG Bauxilum, el cual se conoce como Proceso Bayer, donde a partir de bauxita se obtiene la alúmina grado metalúrgico.^[4]

2.1.2 Proceso Bayer

Según Kamali Kannangara y colaboradores ^[5], el proceso de Bayer se utiliza para separar la alúmina a partir del óxido férrico en el mineral de bauxita por disolución de la alúmina y la filtración de óxido férrico, seguidas por la precipitación de hidróxido de aluminio como trihidrato, donde la bauxita es la mena de aluminio más importante pero sólo contiene entre un 30 y un 54% de aluminio (expresado como Al_2O_3), siendo el resto una mezcla de sílice, óxidos de hierro y dióxido de titanio. El aluminio de la bauxita se encuentra normalmente formando hidróxidos, $\text{Al}(\text{OH})_3$, o mezclas de hidróxidos y óxidos, $(\text{AlO}(\text{OH})_2)$.

En el proceso Bayer, primero se tritura la bauxita y luego se lava con una solución caliente de hidróxido sódico (Soda Cáustica), NaOH . La soda cáustica disuelve los minerales de aluminio pero no los otros componentes de la bauxita, que permanecen sólidos. Según B. I. Whittington y colaboradores ^[6], la temperatura del proceso Bayer en el área Digestión, es función de la tipología de las bauxitas, cuando la bauxita es del tipo gibbsitica, es decir, trihidratadas, la temperatura se mantiene por el orden de los 160°C , mientras que para las bauxitas boehmítica o diaspórica, es decir, monohidratadas, se requieren temperaturas en el proceso alrededor de los 250°C . Además realizaron un estudio donde el efecto de reacción condiciona en la composición del producto de desilication (DSP) formado por medio de la simulación de ciertas condiciones durante el proceso Bayer, ellos observaron que en los licores cáustico se encontraban presentes ciertas impurezas como: NaCl , Na_2SO_4 y Na_2CO_3 , las cuales tienen un efecto perjudicial sobre la eficiencia del proceso Bayer.

De acuerdo con la literatura, N. Zwingmann y colaboradores ^[7], haciendo referencia con los tipos de bauxitas, dicen que en la industria de la alúmina, la cantidad de bohemita se calcula mediante la medición del Al_2O_3 presente en las bauxitas, es decir, que en la etapa donde ocurre la disolución de la bauxita (Digestión), donde la temperatura requerida en el proceso está comprendida entre $(100-150^\circ\text{C})$, considerándose bajas para que ocurra la disolución de la bauxita del tipo gibbsitica

y el caolín, mientras que para las bauxitas del tipo bohemítica y el caolín puedan ser disueltas en digestión, se requieren de mayor temperatura durante el proceso (235-260 ° C) y a una mayor presión en comparación con los procesos de disolución de las bauxitas gibbsíticas.

Las reacciones químicas que ocurren en esta etapa, llamada "digestión" para el caso de la gibbsita ó trihidratos de alúmina que se encuentra contenida en la mena de bauxita, son las siguientes:



Una vez culminado el proceso de digestión de la bauxita, se retiran de la solución los sólidos no disueltos, primeramente esto se lleva a cabo en un decantador seguido de unos filtros para eliminar los últimos restos de impurezas presentes en el hidróxido de aluminio. Los sólidos recogidos en el decantador, llamados "lodo rojo", se tratan para recuperar la soda cáustica no reaccionada, que se recicla al proceso.

La solución de Al(OH)_4^- , ya libre de impurezas, se precipita de forma controlada para formar hidróxido de aluminio puro. Para favorecer la cristalización se opera a baja temperatura y se "siembra" la solución con partículas de hidróxido de aluminio, llevándose a cabo por medio de la siguiente reacción.



La solución de soda cáustica libre de aluminio se concentra en unos evaporadores y se recicla al comienzo del proceso. Por último, el hidróxido de aluminio obtenido, se calienta a unos 1050°C, en una operación llamada "calcinación", para convertirlo en alúmina, liberando vapor de agua al mismo tiempo. En la Ecuación (2.4), se observa la reacción final para la obtención de alúmina.



Posteriormente, la alúmina obtenida se utiliza principalmente para producir aluminio mediante electrólisis. En la Figura 2.2 Se puede observar un esquema representativo del proceso Bayer.

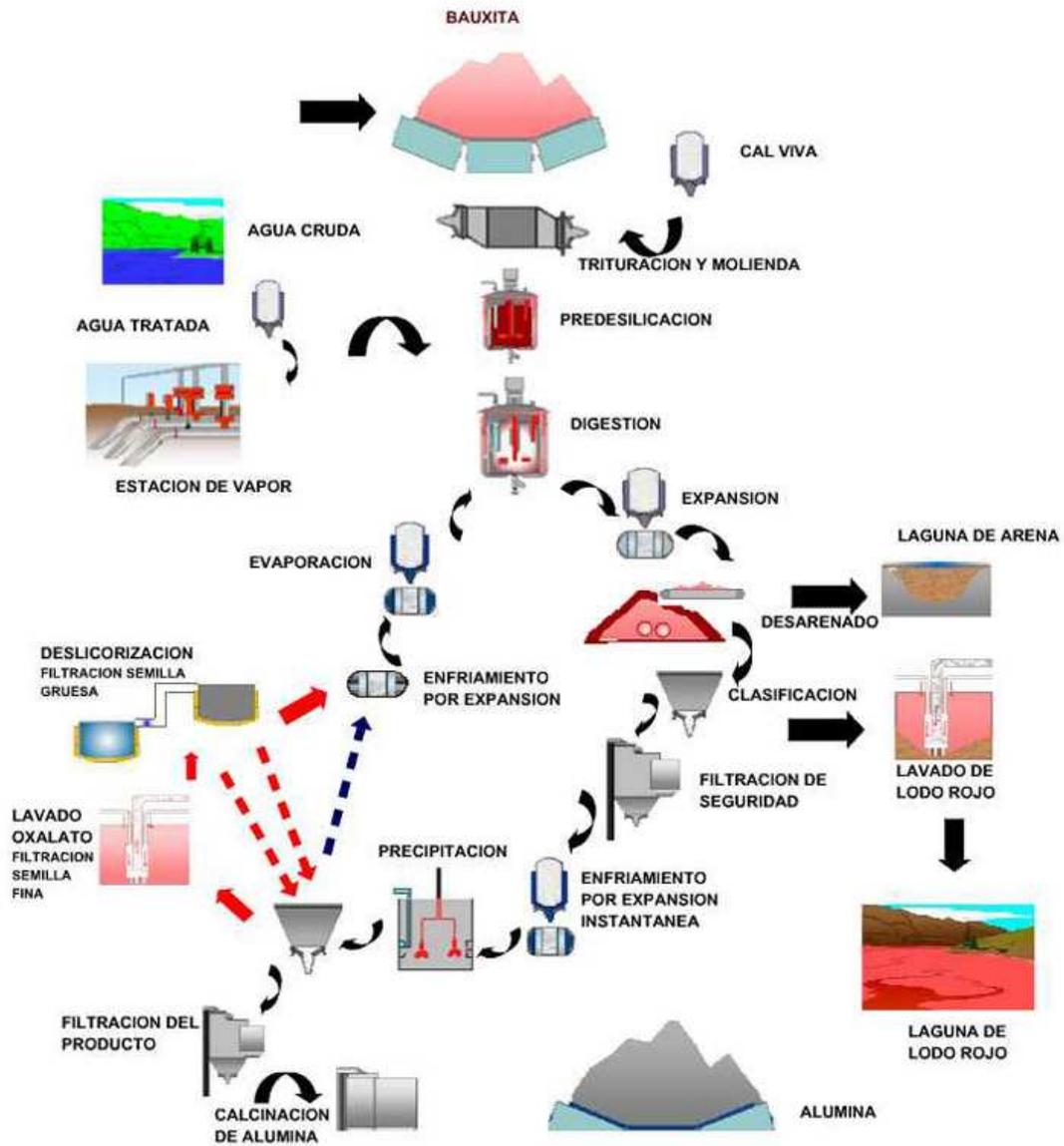


Figura 2.2. Esquema representativo del proceso Bayer.^[1]

2.2 INTERCAMBIADORES DE CALOR

Los intercambiadores de calor del tipo carcasa y tubos son dispositivos en el que la transferencia de calor tiene lugar entre dos corrientes de fluido a través de una pared que los mantiene físicamente separados, es decir, un generador de calentamiento indirecto.^[8]

Según Ranjbar ^[9] un intercambiador de calor consiste en un límite sólido, buen conductor, que separa dos fluidos que se intercambian energía por transmisión de calor. Además, realizó un estudio del efecto del flujo, el cual provocó la falla de un intercambiador de calor de tubos, debido a la corrosión erosión, donde el material usado en los tubos de los intercambiadores de calor fueron de aleaciones de cobre y debido a la circulación de agua proveniente de la torre de refrigeración, la cual contiene gran cantidad de barro, arenas y partículas finas las cuales forman una capa aislante dentro de los tubos hasta obstruirlos, provocando el taponamiento de ellos tal como se observa en la Figura 2.3. Mientras que en la Figura 2.4 se observan partículas de diferentes tamaños, las cuales obstaculizaban la placa tubular debido a los sedimentos formados, donde las aguas de recirculación contenían altas cantidades de sólidos disueltos. Como conclusión, se detectó que la circulación de agua contiene una cantidad de material de gran tamaño extraños, TDS, y los compuestos de calcio, dio lugar a extensos de partículas y las incrustaciones de cristalización dentro de tubo, mientras que la velocidad de circulación de agua era demasiado baja, causando solución de los depósitos dentro de los tubos. Flujo inducido por la erosión y adelgazamiento de los tubos fue la principal causa de la falla.

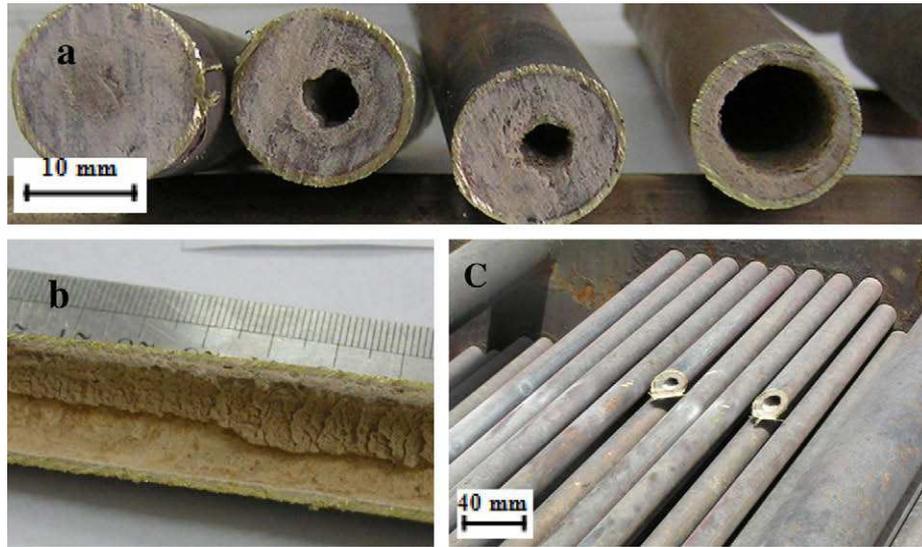


Figura 2.3. Observación del taponamiento que se produce en los tubos de los intercambiadores de calor, reportada por Ranjbar.^[9]

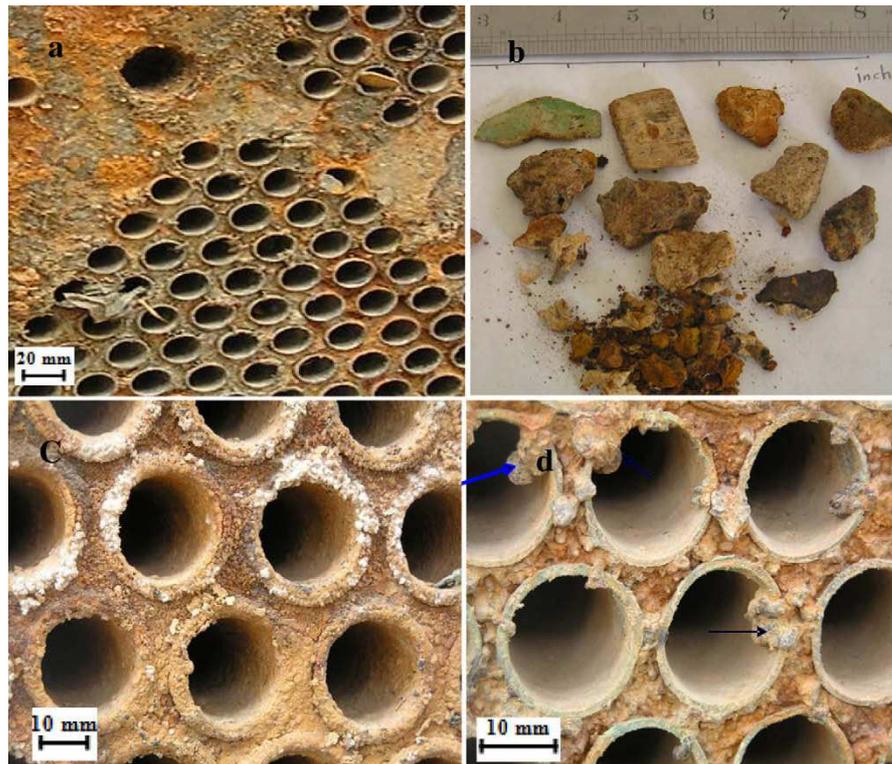


Figura 2.4. Aspecto de los depósitos de silicatos en los intercambiadores de calor, reportada por Ranjbar.^[9]

2.2.1 Intercambiadores de calor de Vapor Vivo

Los intercambiadores de vapor vivo son utilizados para la obtención de alúmina, se encargan de elevar la temperatura del licor que entra a digestión (LAD), hasta la temperatura requerida, para que ocurra el proceso de disolución de la alúmina contenida en el mineral de bauxita se lleve a cabo. La carcasa y tubo de los intercambiadores de calor generalmente se construyen de un haz de tubos redondos montados en un armazón cilíndrico. El aporte de energía al fluido calefactor se suministra a partir del combustible (gasolina) en la caldera, esta energía permite producir agua caliente o vapor de agua (vapor vivo).

Estos intercambiadores de calor han sido diseñados para que operen a una velocidad máxima de 1,2 (m/seg), en operación normal con tubos limpios. Durante la ejecución del proceso Bayer.^[2]

Este ciclo de limpieza permite remover las incrustaciones de sólidos y silicatos en las paredes internas de los tubos, para asegurar un rendimiento térmico satisfactorio y garantizar una temperatura de salida de licor de 160-190°C.^[10]

Muchas refinerías de bauxita utilizan lo que se conoce como “el proceso de Bayer” en la producción de óxido de aluminio (alúmina), un proceso que implica una solución cáustica fuerte. Durante el proceso Bayer, la solución cáustica pasa a través de una serie de intercambiadores de calor de proceso, con la finalidad precalentar la solución antes de entrar a los intercambiadores de calor de vapores vivos y alcanzar la temperatura requerida y necesaria para que ocurra la disolución de la bauxita y obtener así el hidrato de alúmina.^[11]

2.2.2 Formación de incrustaciones de Silico-Aluminato de sodio sobre las superficies interna de los tubos de los intercambiadores de calor

Se ha encontrado que los licores sobresaturados en SiO_2 cuando ocurre un incremento en la temperatura del proceso se favorece la precipitación de silico-aluminato, este se deposita en las superficies metálicas, formando capas densas y compactas.

La sílice en el estado de cuarzo, no está prácticamente disuelta cuando el ataque se hace a una temperatura de 180°C como en el caso de las bauxitas de trihidrato. Por el contrario, a partir de los 200°C se disuelve y precipita en el estado de silico-aluminato.^[12]

En las áreas térmicas la parte de los intercambiadores de calor por donde fluye el licor se forman incrustaciones de productos de desilicación, carbonatos o los dos. La desilicación se acelera con temperaturas más altas por lo tanto se espera que en los intercambiadores de calor de mayor temperatura formen incrustaciones de tipo son más rápidas. Los productos de desilicación se disuelven más efectivamente cuando circula una solución de 12% en peso de H_2SO_4 . La posibilidad de formación de incrustaciones de oxalatos es mayor en los intercambiadores de calor de menor temperatura. El procedimiento de lavado químico (de ácido o agua) en una de las áreas térmicas generalmente implica como primer paso el drenado de los intercambiadores de calor a ser lavado químicamente a los sumideros de área.^[2]

2.2.3 Mantenimiento por limpieza química en intercambiadores de calor

Los intercambiadores de calor han sido diseñados para permitir operaciones de limpieza (con el fin de disolver escamas depositadas en las paredes internas de los tubos) sin ocasionar reducciones de espesor. Los intercambiadores de calor son lavados cada 30 días, ya que el trabajar a una mayor temperatura las reacciones de desilicación se ven favorecidas, produciéndose las incrustaciones de sodio-aluminio.^[12]

Según Omar y Nesic (2006).^[13] Durante el proceso, quedan depositados partículas sólidas en los tubos de los intercambiadores de calor, lo cual reduce la eficiencia térmica del calor y si no se controla, se puede reducir o incluso detener por completo el flujo a través de los tubos haciéndolos inoperables, para evitar este inconveniente, el flujo de caustica es interrumpido por una solución inhibida de ácido fuerte que se distribuye a través de los intercambiadores de calor, con la finalidad de remover los depósitos de sólidos que se encuentran adheridos en los tubos.

2.3 USO DEL ÁCIDO SULFÚRICO

El ácido sulfúrico se utiliza en la planta para remover principalmente las incrustaciones de sílice depositadas en los tubos de los intercambiadores de vapor de proceso y en los intercambiadores de vapor vivo. Éste es un ácido fuerte, agente oxidante y deshidratante, se comercia en una mezcla al 98% con agua (18 molar).^[2]

Tabla 1.1. Propiedades Físicas y Químicas del Ácido Sulfúrico.^[2]

Peso molecular	98 g/mol
Punto de ebullición (760 mmHg)	270°C
Peso específico (agua =1)	1,84 g/cm ³
Punto de fusión	3°C
Presión de vapor a 20°C	menor de 0,001 mmHg
Solubilidad en agua, g/100 de a 20°C	Miscibles en todas las proporciones

2.4 INHIBIDORES

Los inhibidores son mayormente usados en las industrias químicas para proteger a los materiales de los medios agresivos, los aceros al carbono son ampliamente usados para la construcción en muchas industrias debido a sus excelentes propiedades mecánicas y su bajo costo, sin embargo uno de los problemas que presenta estos materiales es el ataque que sufren al entrar en contacto con ambientes ácidos, disminuyendo su tiempo de vida útil, es por ello

que se usan los inhibidores, con la finalidad de pasivar el material ante el medio. Los inhibidores poseen un gran campo de aplicación en las industrias, como: procesos decapantes, ataques ácidos, para la eliminación de cascarilla, limpieza industrial, acidificación de pozos, industrias petroquímicas, etc. Existen varios métodos para la prevención de la corrosión en estos casos, dependiendo de su aplicación se encuentran los inhibidores orgánicos e inorgánicos, siendo éste uno de los métodos económicos y prácticos para la prevención de la corrosión. ^[14 – 16]

Son sustancias químicas que se agregan en pequeñas concentraciones a un ambiente o medio para disminuir la velocidad de corrosión, para evitar el paso de la corriente los inhibidores se agregan a menudo a las soluciones, especialmente en sistemas circulantes como unidades de refrigeración, radiadores de automóviles entre otros. Son eficaces debido a su influencia de control sobre las reacciones catódicas o anódicas. El empleo de inhibidores no se limita solo al control de la corrosión del hierro y el acero, sino que con frecuencia, son eficaces con el acero inoxidable y otros materiales de aleación. ^[12]

En algunos casos, la cantidad de inhibidor que se encuentra presente es fundamental, ya que una pequeña diferencia puede dar como resultado un ataque localizado o de picaduras, con la consecuencia de que los resultados son todavía más destructivos que si no se encontrara presente el inhibidor. ^[12]

En la industria el ácido sulfúrico es uno de los métodos más comúnmente utilizados para quitar las capas de herrumbre de la estructura metálicas en los servicios de limpieza en estructuras tales como calderas e intercambiadores de calor. Los inhibidores en estos casos actúan eliminando la capa de óxido de hierro formado y previenen la disolución del metal. En los últimos años se ha desarrollado una gran cantidad de inhibidores para aceros al carbono que son menos agresivos para el metal y el ambiente.

2.4.1 Inhibidores de Base Aceite/ Solvente

Los inhibidores de este tipo se basan en la formación de barreras protectoras para prevenir el contacto del agua con las superficies metálicas. Estos materiales se utilizan directamente del contenedor sin la necesidad de diluirlo o prepararlos para su uso, para piezas que necesitan una protección a largo plazo (meses hasta años) o algunos almacenados en condiciones ambientales severas.^[2]

2.4.2 Inhibidores de Corrosión de Base Agua

Los inhibidores de corrosión base agua funcionan modificando las características de las superficies del metal para disminuir su susceptibilidad a la formación de oxidación y la corrosión, normalmente se venden concentrados y requieren ser diluidos con agua, haciéndolos menos costosos que la mayoría de los productos de base aceite/ solvente. Pueden prevenir efectivamente la corrosión para largos periodos de tiempo (desde semanas hasta meses) bajo condiciones razonables de almacenaje en planta y embarque protegido.^[2]

2.4.3 Mecanismo de acción del Inhibidor

Existen diferentes mecanismos de acción de los inhibidores, los cuales van a depender de las características inherentes de los mismos al interacción con la superficie a proteger. Algunos inhibidores forman una película que interfiere esférica y eléctricamente con cualquier proceso de electrodo por lo que la velocidad de corrosión disminuirá apreciablemente. Otros disminuyen la reactividad del metal cambiando las propiedades catalíticas de la superficie metálica respecto a una o varias reacciones de electrodo. Y por último se tienen las que forman una monocapa con el centro de una carga en el plano externo de Helmholtz con el resto de las moléculas orientadas hacia la capa difusa.^[12]

2.5 CORROSIÓN

La corrosión se define como el deterioro o destrucción de un material debido a su reacción con el medio ambiente que lo rodea. Para que esta se dé es necesario el contacto directo entre el material y el medio agresivo. Por lo que la corrosión se ha transformado en un tópico de interés mundial debido principalmente a: El uso Creciente en todas las áreas de la tecnología, el uso cada vez más frecuente de materiales muy específicos y costosos en campos tecnológicos de punta (aeroespacial, nuclear, etc), ambiente cada día más contaminado (agua, aire, suelo), el uso de materiales de menor espesor y costo y a la Conciencia social cada vez más presente y aguda en cuanto a seguridad y protección ambiental se refiere.^[17]

2.5.1 Efectos de la Corrosión

2.5.1.1 Económicos

Debido a los efectos de la corrosión, aumentan los costos de mantenimiento y los costos de reparación y reemplazo, además involucra costos de protección para evitar éste fenómeno. Por otro lado, se generan grandes pérdidas de producto, debido a las fugas y contaminación existentes.

Los efectos de la corrosión, provocan paradas de planta no previstas disminuyendo la eficiencia de los equipos, lo cual ocasionan retrasos que afectan la producción de la empresa, lo que ocasiona que se incrementen los costos de descontaminación, es por ello que se exigen sobrediseños de los equipos, debido a los daños producidos por la corrosión.

2.5.1.2 Conservación

La corrosión que se presenta en los equipos puede ser perjudicial hasta provocar pérdidas de vidas humanas y además genera alta contaminación en el ambiente.

Los equipos dañados por efectos de la corrosión disminuyen su eficiencia, por lo que requieren de mayor energía para su funcionamiento y eso ocasiona altos costos a la empresa, además, genera la necesidad de tener materia prima adicional para la reparación de los equipos.^[2]

2.5.2 Factores que afectan la velocidad de corrosión

Con frecuencia en las industrias de procesos, debido a múltiples razones (mejorar la calidad de un producto, incrementar la producción, trabajar a carga reducida, etc); es necesario cambiar los valores de una o varias variables. Es importante entonces conocer que efectos tendrán esos cambios sobre la velocidad de corrosión, ya que es muy posible que donde no se habían presentado nunca problemas severos de corrosión, comiencen a aparecer causando problemas de producción e incrementando sustancialmente los costos.

- Efecto del oxígeno y otros oxidantes.
- Efecto de la velocidad.
- Efecto de la temperatura: la temperatura tiene influencia sobre casi todas las velocidades de reacción; no es entonces sorprendente que juegue un papel importante en los procesos de corrosión. Generalmente pueden presentarse dos casos, el primero se observa un incremento en la temperatura que va asociado a un aumento inmediato de la velocidad de corrosión, mientras que el segundo, un aumento de la temperatura parece no tener mucha influencia hasta que alcanza cierto valor, a partir del cual se presenta un rápido incremento de la velocidad de corrosión. Esto es frecuente en materiales que se encuentran en su estado pasivo, donde el aumento de la temperatura (lo que usualmente se traduce en aumento de poder oxidante del medio) hace que el material pase a su estado transpasivo, en el que es fácilmente corroído.
- Efecto de la concentración del agente corrosivo: Es muy común que materiales que exhiben pasividad, no se vean afectados por la concentración de agente corrosivo dentro de rangos relativamente amplios y es solo a valores muy altos de dicha concentración que la velocidad de corrosión se incrementa rápidamente.^[17]

2.5.3. Tipos de Corrosión

2.5.3.1 Corrosión Uniforme

Es la forma más común de corrosión. Se caracteriza normalmente por una reacción química o electroquímica la cual procede uniformemente sobre toda la superficie expuesta o sobre una gran extensión del metal. El metal puede disminuir sus dimensiones, lo cual se traduce en pérdida de resistencia mecánica. Aunque este tipo de corrosión representa un gran porcentaje de material perdido en términos de toneladas / año, no es de mucho peligro, desde el punto de vista técnico, ya que la vida del equipo puede ser estimada, con cierto grado de confiabilidad, sobre la base de ensayos de laboratorio y de planta, sobre los materiales a usar, en los mismos ambientes. Ejemplo de este tipo de corrosión: acero expuesto a la superficie, acero de tuberías, carros, barcos, tanques de almacenaje, etc.

Una de las formas para prevenir este tipo de corrosión es realizando una escogencia del material más adecuado y de mayor resistencia a estos ambientes tan severos, además del buen uso y escogencia de los inhibidores, de manera de proteger mucho masa al material expuesto; otros de los métodos de proteger los materiales es con el uso adecuado de pinturas ó recubrimientos en el sustrato y el uso de protección catódica es un buen método para proteger los materiales ante este tipo de corrosión.^[17, 18]

2.5.3.2 Corrosión Picadura

Es una forma localizada de corrosión, en la cual, la corrosión es muy grande en una determinada parte, en comparación con el resto del material expuesto al medio corrosivo, esto conduce a la formación de un pequeño hueco, picada o picadura. Los sitios picados o picaduras representan puntos ánodos. Este tipo de corrosión es muy destructivo para las estructuras de ingeniería si provoca perforación del metal.^[17,18]

2.5.3.3 Corrosión Galvánica

Este tipo de corrosión se presenta cuando dos metales o aleaciones diferentes se unen eléctricamente en presencia de un electrolito (por ejemplo, una solución conductiva). La corrosión galvánica es quizás una de las formas más estudiadas y reportadas en la literatura.

Cuando dos metales se ponen en contacto, se establece una diferencia de potencial entre ellos, lo que resulta en un flujo de electrones desde el menos noble hacia el más noble. El flujo de electrones es suplido por una reacción de disolución anódica que ocurre en el metal noble. Estos electrones son consumidos en el cátodo (metal más noble), que de esta forma se protege y cualquier corrosión en el significativamente e incluso se detiene.^[17,18]

2.5.3.4 Corrosión Hendidura

Este tipo de corrosión consiste en el ataque localizado sobre una parte del metal que se encuentra en pequeñas cavidades o resguardo del resto del fluido.

Los daños por corrosión se presentan específicamente en las juntas remachadas y empacaduras defectuosas presentes en los equipos. En ciertas zonas del equipo, la corrosión hendidura se hace presente mediante una mala aplicación de recubrimientos, es decir, recubrimientos porosos, debido a que la porosidad incrementa la permeabilidad, los sucios ó depósitos sobre la superficie del metal también ayudan a la formación de éste tipo de corrosión, mas sin embargo, una de las formas en las que comúnmente se presenta este tipo de corrosión es por el contacto entre metal y no metal y por la aparición de fisuras en los equipos.

El espacio necesario para que esto ocurra, debe ser lo suficientemente grande para admitir el fluido, pero suficientemente pequeños para que no haya recirculación del mismo. Algunos autores sostienen que el espacio debe ser alrededor de 1/8 pulgada, aunque la tecnología actual permite hacer medidas en hendiduras de 25 – 100 μm^2 .^[17,18]

2.5.3.5 Corrosión – Erosión

Este tipo de daño resulta debido al ataque del metal por un movimiento entre el líquido o fluido corrosivo y la superficie del metal. Generalmente, el líquido lleva partículas sólidas las cuales erosionan el metal y luego, el medio corrosivo, corroe el metal fresco. El daño aparece como canales, formas onduladas, valles, etc.^[17,18]

Meyer y Atrens ^[19] Utilizaron la prueba *impinging-jet*, la cual consiste en un sistema diseñado por ellos para que por medio de un chorro líquido que incida sobre la muestra de acero al carbono, la cual se encuentra influenciadas por las películas de óxido o por la corrosión del producto en la interfaz del material con la solución Bayer y de esta manera estudiar el mecanismo de la erosión-corrosión de la solución de soda cáustica a altas temperaturas utilizadas en un sitio de la planta de Bayer. Cuando el chorro del líquido quedó sumergido bajo condiciones controladas, los tipos de daños observados revelaron que la presencia de partículas sólidas que se encuentran contenidas en el licor de Bayer no tenía efecto significativo en la erosión de las tasas de corrosión.

Rihan y Nesic ^[11], realizaron estudios de corrosión erosión del acero 1020 inmerso en soluciones de cáustica caliente, con concentraciones de 2,5 M de NaOH a una temperatura de 160°C y con velocidades de 0,32 y 2,5 m/s, los cupones utilizados fueron puestos en ciertas regiones donde se presentaban distintos régimen de fluidos en los tubos. Debido a que los datos recolectados a largo plazo, han indicado que el daño por corrosión localizado en algunos sectores de intercambiadores de calor, de cabecera y en los tubos, parecían estar relacionados con el flujo. Como resultados de la investigación, se observó que los tubos sufren un mayor desgaste por corrosión erosión al entrar en la tubería, debido a que a la entrada la velocidad del fluido es mucho mas turbulento, mientras que en la salida se observó un régimen del fluido mucho mas estable, donde la velocidad de corrosión fue mayor a la entrada, pero fue reducida debido a la formación de una capa pasiva sobre la superficie del metal, protegiéndolo ante el ataque directo con cáustica caliente.

Según Ferrer y colaboradores ^[20] en las plantas de ácido sulfúrico concentrado, las fallas por corrosión erosión de las tuberías de acero al carbono son comunes, pero siempre y cuando se obtenga una velocidad de flujo crítico, se encontrará presente una capa de sulfato ferroso (FeSO_4) que protege el metal contra la corrosión, mientras que por encima de esta velocidad crítica, la capa se vuelve inestable y la corrosión se activa puede conducir a la pérdida rápida del material metálico, sin embargo, numerosos factores pueden actuar sobre esta velocidad crítica. Además realizaron estudios basados en la emisión acústica de transiciones activas pasivas durante corrosión por erosión del acero al carbón en soluciones de ácido sulfúrico concentrado. Es conocido que en condiciones de estancamiento, el acero al carbono o los aceros de baja aleación no son ampliamente corroídos por el ácido sulfúrico concentrado del 94-98 %. A temperatura ambiente, las velocidades de corrosión son siempre inferiores a 0,5 mm por año. Esto se debe a la rápida formación de un sulfato ferroso (FeSO_4) como capa protectora estable. La explicación de la eficiencia protectora de este tipo de capa se da en otros lugares, mientras que en condiciones dinámicas hay una gran cantidad de casos de problemas industriales que muestran que ésta propiedad no siempre es preservada, observaron además que el espesor del metal en las proximidades de los cordones de soldaduras ha disminuido significativamente en comparación con el espesor en otras áreas, siendo esto típico del fenómeno de corrosión erosión. Se comprobó que en condiciones dinámicas, tal como se ha demostrado en estudios anteriores por Ferrer y colaboradores ^[20] que la transición activa-pasiva puede ser fácilmente determinada por la técnica de emisión acústica, donde se observa la evolución del registro acústico la cual se encuentra en función de la velocidad del flujo presentado para tres períodos distintos (velocidades críticas superiores, inferiores e intermedia), tal como se observa en la Figura 2.5. Lo cual causa destrucción del material debido al fenómeno de corrosión erosión. En la Figura 2.6. Se observa un ejemplo del registro calculado con la ayuda del sensor usado, el cual detectó el ruido que presentan las distintas muestras de un acero al carbono con concentraciones de 94% de H_2SO_4 , debido a la evolución del hidrógeno presente en la solución.

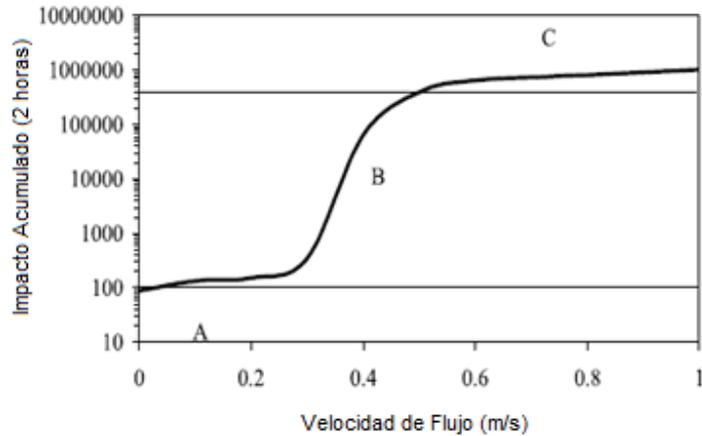


Figura 2.5. Representación de los tres tipos de velocidades críticas debido al flujo.^[20]

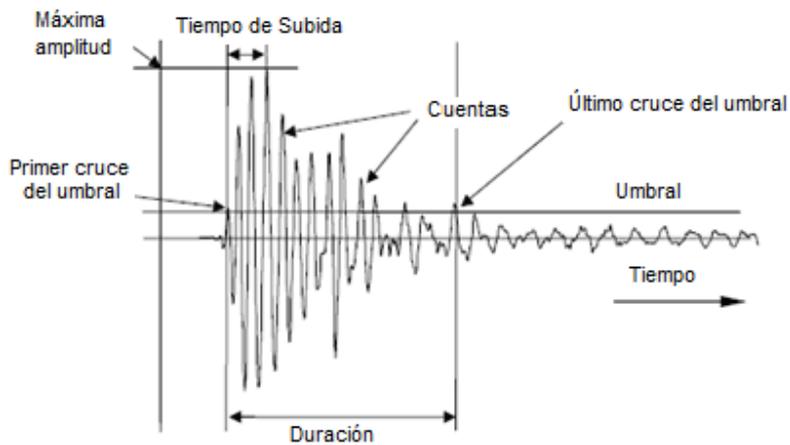


Figura 2.6. Representación de la emisión acústica debido a la corrosión erosión que se presentan en las muestras.^[20]

2.5.3.6 Corrosión bajo Esfuerzos

Es un ataque electroquímico ayudado por las tensiones internas luego de una deformación en frío. Las tensiones internas o externas aplicadas son las correspondientes a presiones o esfuerzos que se presentan en las uniones de estructuras, punto de aplicación de cargas, etc, las tensiones internas o residuales provienen de deformaciones plásticas del material en su trabajo en frío, calentamiento o refrigeraciones no uniformes, tratamientos térmicos incorrectos, soldaduras, etc.

Para que aparezca la grieta es necesaria la presencia de un medio corrosivo específico para cada material, frecuentemente el agente corrosivo sólo produce un ataque superficial si no existen tensiones.

La corrosión con tensiones de los aceros normales en soluciones de NaOH puede citarse como un elemento típico del que se observa en relación al requerimiento del medio (fragilidad caustica). El agrietamiento no se observa en concentraciones por debajo del 5% y superado este nivel a temperaturas cercanas a la ebullición. Por ello la incidencia de este fenómeno sobre estructuras de acero ferríticos en contacto con NaOH no es tan frecuente como se podría pensar, si tenemos en cuenta solamente la tensión y la composición del medio.^[17,18]

Le y Ghali^[21] estudiaron la corrosión bajo tensión en soluciones de aluminato cáustica durante el proceso Bayer, donde la influencia de las impurezas (SO_3^{-2} , SO_4^{-2} , AlO_2^- y especies orgánicas) que se encuentran presentes en el licor cáustico durante el proceso Bayer, genera corrosión bajo tensión en los aceros ASTM A516, ellos realizaron un estudio donde se evaluó un ritmo lento de pruebas para determinar los esfuerzos bajo tensión que sufre el material. Los resultados que ellos muestran es que todas estas impurezas presentes en el licor cáustico, es decir, los iones de aluminatos, tienen un efecto muy importante en cuanto a la susceptibilidad del acero al carbono A516 incrementando así su fragilidad más del 25% de la obtenida con soluciones preparadas de NaOH sin la presencia de iones de aluminatos; observaron además por medio de la inspección realizada a los equipos, la revelación de numerosas grietas paralelas, las cuales se presentaban con mucha frecuencia en los equipos que operan a presión, también observaron que la aparición y propagación de las grietas fueron observadas en zonas muy cercanas a los cordones de soldaduras, las cuales son afectadas por el calor, observándose muchos esfuerzos en el metal base hasta provocar la fractura debido a la propagación de las grietas.

En otras investigaciones realizadas, Le y Ghali^[22] estudiaron el comportamiento electroquímico debido al fenómeno de corrosión bajo tensión en recipientes de acero a presión durante las soluciones Bayer calientes. Ellos utilizaron placas de acero al carbono A516 grado 70, las cuales fueron sumergidas en distintos medios electrolíticos (2.25 M NaOH), (3.58 M

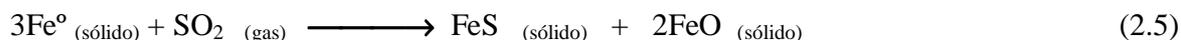
NaOH + 0,67 M AL₂O₃•3H₂O), (La solución de Bayer que contiene 3,58 M NaOH, 0,67 M AL₂O₃ • 3H₂O, 0,46 M de Na₂CO₃, 0,02 M Na₂SO₄ y algunas impurezas de carbono orgánico), donde el pH de los electrolitos, medida a 25°C, fueron de 13,80, 13,92 y 13,94. Ellos, una vez culminados sus ensayos, observaron la presencia de una película de óxido férrico Fe₃O₄ en el material.

2.5.4. Clasificación de la Corrosión

Los diferentes tipos de corrosión, puede servir como una forma de clasificación de la corrosión; sin embargo, no sería muy útil para estudiar en forma sistemática la corrosión, ya que el mismo mecanismo químico de ataque puede verse en un material corroído uniformemente o que ha fallado por corrosión por fatiga, etc. Debido a esto se prefiere clasificar a la corrosión, por motivos didácticos, atendiendo a la naturaleza intrínseca de la misma en: Corrosión Química y Corrosión Electroquímica.^[23]

2.5.4.1 Corrosión Química

Ocurre en ambientes no-electrolíticos, los cuales son en la, mayoría de los casos, gases secos. Este tipo de corrosión obedece las leyes de la cinética de las reacciones químicas heterogéneas. Ejemplo:



La corrosión seca a temperatura ambiente es muy lenta. La presencia de humedad cambia el cuadro drásticamente.

Ejemplo: El acero al carbono no es atacado por el gas cloro seco a temperatura ambiente, sin embargo, el cloro húmedo es extremadamente corrosivo y ataca a la mayoría de los metales y aleaciones.^[23]

2.5.4.2 Corrosión Electroquímica

Ocurre en medios electrolíticos, es decir, en presencia de especies químicas cargadas, iones y hay transferencias de electrones. Ejemplo: La corrosión del acero en presencia del agua.



Atendiendo al **medio corrosivo**, la corrosión se clasifica en la siguiente forma:

- a) Corrosión Gaseosa o seca.
- b) Corrosión Atmosférica.
- c) Corrosión Líquida.
- d) Corrosión Subterránea.

2.6 CUPONES DE CORROSIÓN

El cupón de corrosión es una herramienta para monitorear la corrosión. Los cupones tienen forma, tamaño y área superficial predeterminados, y están normalmente hechos de un metal de composición similar a la del equipo de proceso. Su peso y preparación superficial se registran antes de su inserción en el flujo de proceso, y después de un periodo fijado de exposición al sistema se pesan nuevamente y se analizan visualmente. El análisis de laboratorio proporciona la velocidad de corrosión (mpy “por sus siglas en inglés”).^[2, apéndice A]

2.6.1 Ventajas de los Cupones

- a) Proveen resultados precisos a un costo razonable.

b) Son simples de utilizar y pueden proporcionar información general, tanto cuantitativa como visual.

c) Los depósitos de incrustación pueden ser observados y analizados.

d) Los cupones son también extremadamente versátiles, ya que pueden ser utilizados en cualquier tipo de ambiente corrosivo.

2.7 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

2.7.1 Potencial de Corrosión

La medición del potencial de corrosión es un concepto relativamente simple y el principio fundamental es muy usado en la industria para monitorear la corrosión y el reforzamiento del acero en concreto y estructuras como tuberías de línea enterradas bajo protección catódica. Cambios en el potencial de corrosión pueden también dar una indicación del comportamiento activo/pasivo en aceros inoxidable. Además, cuando se observa desde el punto de vista de los diagramas de Pourbaix, el potencial de corrosión puede dar una idea fundamental de los riesgos de la termodinámica de la corrosión. El potencial de corrosión es medido con respecto a un electrodo de referencia, el cual es caracterizado por un potencial de media-celda estable. Las mediciones de potencial de corrosión son usualmente clasificadas como un método indirecto e intrusivo.^[23]

2.7.2 Resistencia de Polarización Lineal

La técnica electroquímica de polarización lineal es usada para medir la velocidad de corrosión, usualmente expresada en mpy. La polarización lineal es llamada frecuentemente “Resistencia de Polarización”. Las medidas de polarización pueden ser realizadas muy rápidamente, usualmente en menos de diez minutos. Una excelente correlación puede ser determinada frecuentemente entre la velocidad de corrosión obtenida por polarización lineal y el método convencional por pérdida de masa.

Las medidas de polarización lineal son realizadas por el registro de un intervalo de potencial, el cual es muy cercano al potencial de corrosión E_{oc} . El intervalo del potencial es generalmente 25 mV alrededor el E_{oc} . La corriente resultante es graficada vs. Potencial (Figura 2.7).

La corriente de corrosión, i_{corr} , está relacionada con la inclinación (pendiente) del gráfico y viene dada por la siguiente ecuación:

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{\beta_a \cdot \beta_b}{2,3(i_{corr})(\beta_a + \beta_b)} \quad (2.8)$$

Donde:

$\Delta E / \Delta I$ ó (R_p) = pendiente del gráfico de polarización lineal. Esta pendiente tiene unidades de resistencia, de ahí que, la resistencia de polarización lineal esta en Ohms.

β_a, β_b = pendientes anódicas y catódicas de Tafel (pueden ser determinadas por el gráfico de Tafel).

i_{corr} = corriente de corrosión, en mA

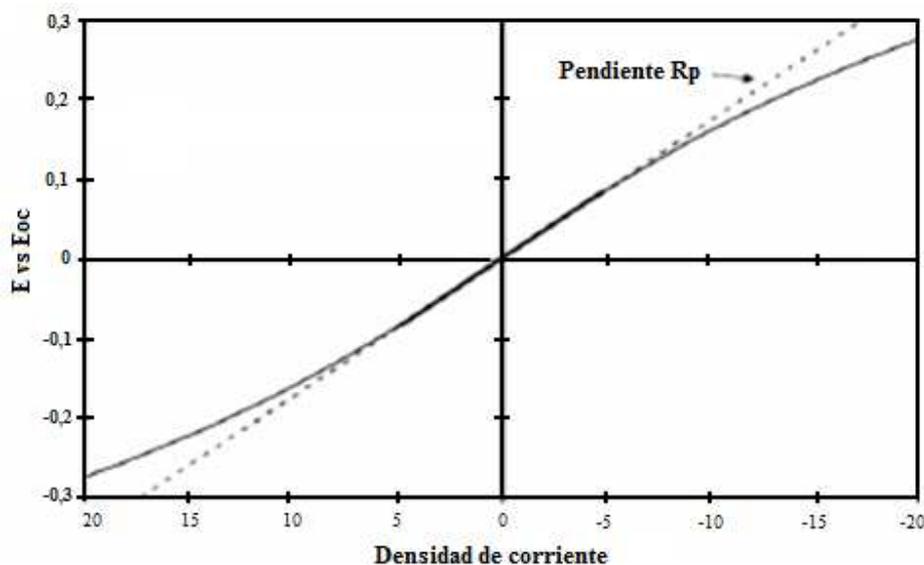


Figura 2.7. Curva típica de Resistencia a la Polarización Lineal.^[23]

Reordenando la ecuación 2.8 se tiene:

$$i_{\text{corr}} = \frac{\beta_a \cdot \beta_b}{2,3(\beta_a + \beta_b)R_p} \quad (2.9)$$

La corriente de corrosión puede ser descrita directamente como la velocidad de corrosión en la siguiente ecuación.

$$V_{\text{corr}} = \frac{0,13 \cdot i_{\text{corr}} \cdot (E \cdot W)}{d} \quad (2.10)$$

Donde:

E. W. = peso equivalente de la especie corroída (g)

d = densidad de la especie corroída (g / cm³)

icorr = densidad de corriente de corrosión (μA / cm²)

2.7.3 Polarización Potenciodinámica

Este método es el más conocido por su rol fundamental en técnicas electroquímicas y en medidas de diagramas de Evans. Uno de los electrodos es usado para polarizar el electrodo de interés. La respuesta de corriente es medida con el cambio de potencial fuera del potencial libre de corrosión. Las diferencias básicas con la técnica de resistencia a la polarización lineal es que los potenciales aplicados para polarizar están normalmente por encima de la centena de milivoltios. Estos niveles de polarización facilitan la determinación de los parámetros cinéticos, tal como la velocidad de corrosión general y las constantes de Tafel. La formación de películas pasivas y el principio de picaduras de corrosión pueden ser identificados por potenciales característicos, lo cual puede ayudar a evaluar completamente los riesgos de sufrir corrosión.

La Figura 2.8. Representa una curva típica de polarización potenciodinámica en la cual se identifican dos regiones: la región catódica donde ocurren los procesos de reducción y la

región anódica donde ocurren los procesos de oxidación. En la región anódica, también se observan las zonas pasiva, transpasiva y la zona de evolución de oxígeno.

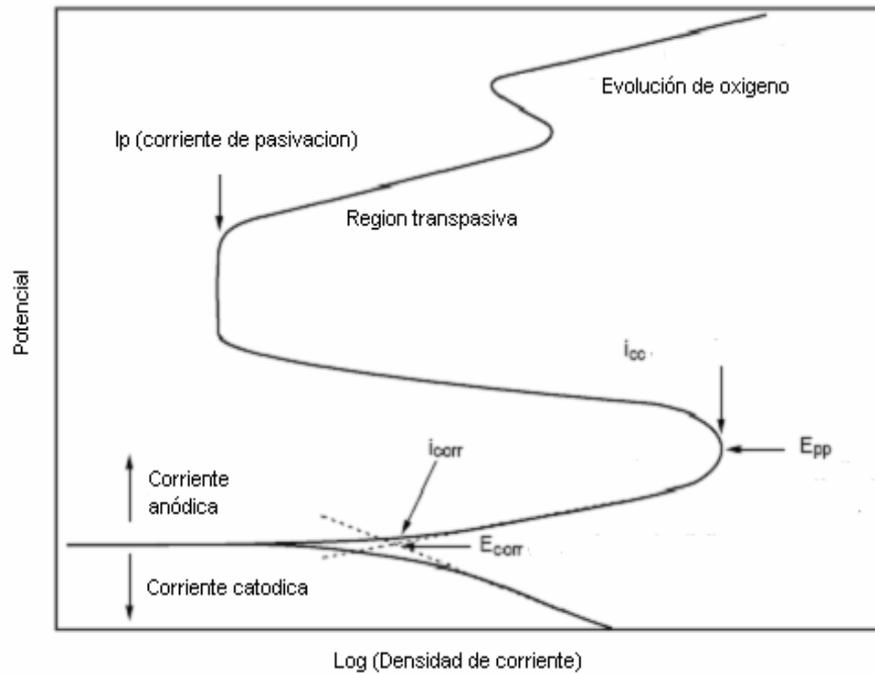


Figura 2.8. Curva típica de Polarización Potenciodinámica.^[23]

CAPITULO III

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

El procedimiento experimental realizado, está dividido en dos etapas, la primera etapa comprende un trabajo de campo llevado a cabo en la Empresa C.V.G Bauxilum, donde se pudo conocer el proceso Bayer, por medio de una inspección visual se detectaron los distintos tipos de fallas que se presentaban y se determinó el área más crítica, además, se realizaron ensayos gravimétricos en el Laboratorio de Control de Calidad de la empresa con las soluciones involucradas en la zona determinada como la más crítica. La segunda etapa del procedimiento experimental abarcó una serie de ensayos que se realizaron en el Laboratorio de Corrosión de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica de la Universidad Central de Venezuela, los cuales fueron necesarios para continuar evaluando el comportamiento de las muestras mediante otras técnicas.

3.1 INSPECCIÓN VISUAL DE LAS INSTALACIONES DE LA EMPRESA

3.1.1 Estructura de Operación de la Empresa

La empresa CVG Bauxilum se encarga de la obtención de alúmina de alto grado a partir del mineral de bauxita mediante la utilización del proceso Bayer (proceso de digestión a alta presión y alta temperatura). La empresa se encuentra dividida en áreas (Tabla 3.1), las cuales se complementan unas con otras de manera de llevar a cabo la producción de la alúmina y asimismo tiene áreas denominadas de servicios, ya que las mismas no intervienen directamente durante el proceso Bayer.

Tabla 3.1. Áreas de Bauxilum Alúmina.^[4]

Etapas	Áreas	Descripción de Etapas
Lado Rojo	Área 16	Muelle y Cintas Transportadoras
Servicio	Área 21	Patio de Distribución de Alta Tensión
Servicio	Área 22	Estación de Transformadores Principales
Servicio	Área 25	Sistema de Distribución de Energía Eléctrica
Lado Rojo	Área 31	Predesilicación
Lado Rojo	Área 32	Trituración y Molienda
Lado Rojo	Área 33	Digestión
Lado Rojo	Área 34	Desarenado
Lado Rojo	Área 35	Clarificación
Lado Rojo	Área 36	Caustificación de Carbonato
Servicio	Área 37	Preparación de Lechada de Cal
Lado Rojo	Área 38	Filtración de Seguridad
Lado Blanco	Área 39	Enfriamiento por Expansión Instantánea
Lado Blanco	Área 41	Precipitación
Lado Blanco	Área 42	Caustificación de Hidratos
Lado Blanco	Área 44	Filtración de Productos
Lado Blanco	Área 45	Calcinación
Lado Blanco	Área 46	Evaporación por Enfriamiento Instantáneo
Servicio	Área 47	Patio de tanques de agua condensada
Servicio	Área 48	Patio de Tanques de Ácido
Servicio	Área 49	Preparación de Flocculantes
Control	Área 51	Sala de Control Central
Lado Blanco	Área 55	Oxalatos
Lado Blanco	Área 58	Lavado de Filtración de Semillas
Servicio	Área 61	Sistema de Generación de Vapor
Servicio	Área 63	Sistema de Generación de Energía
Servicio	Área 65	Torre de Enfriamiento
Servicio	Área 63	Generación de energía
Servicio	Área 65	Torre de Enfriamiento de Agua para Calderas
Servicio	Área 66	Planta de Tratamiento de Agua para Calderas
Servicio	Área 71	Almacenamiento de Bauxita
Servicio	Área 72	Transporte de Bauxita hacia los Molinos
Servicio	Área 73	Patio de Soda Cáustica Fresca
Servicio	Área 75	Manejo de Desechos de Lado Rojo

Servicio	Área 77	Manejo y Almacenamiento de Alúmina
Servicio	Área 81	Sistema de Agua Industrial
Servicio	Área 82	Sistema de Agua Potable
Servicio	Área 83	Sistema de Aguas Fluviales
Servicio	Área 84	Sistema de Aguas de Enfriamientos
Servicio	Área 86	Sistema de Aire Comprimido
Servicio	Área 88	Sistema de Combustible Diesel
Servicio	Área 91	Taller Mecánico
Servicio	Área 92	Taller de Vehículos y Equipo Móvil
Servicio	Área 93	Laboratorio de Equipos
Personal	Área 95	Edificio Administrativo
Personal	Área 98	Vigilancia
Servicio	Área 99	Taller Eléctrico e Instrumentación

Cada una de las áreas (Tabla 3.1) se encuentra bien estructurada en la empresa CVG Bauxilum. Estas poseen dos etapas en cada una de las mismas en las que se lleva a cabo el proceso, siendo la etapa II la imagen especular de la etapa I, esto fue diseñado en la empresa con la finalidad de compensar las paradas de planta debido a los mantenimientos rutinarios a los equipos y chequeos preliminares, de manera que, mientras una etapa se encuentre en mantenimiento, la otra se encuentra en funcionamiento.

Es importante mencionar que este estudio está enfocado a los intercambiadores de calor de vapores vivos que se encuentran en el Área 33 “Digestión”, debido a las frecuentes fallas que se han venido presentando en estos equipos; siendo esta una de las áreas más críticas de la empresa en las cuales el deterioro por corrosión es excesivo y trae como consecuencias gastos innecesarios debido al mantenimiento realizado para reparar los daños. Con el tiempo la velocidad de corrosión se ha incrementado, provocando una serie de fallas, lo cual incrementa el deterioro progresivo de la vida útil de estos equipos, originando la disminución de las horas de operación e incrementando los costos y los recursos necesarios para la ejecución del mantenimiento. Tomando en cuenta la situación económica actual de la empresa, todos los problemas y gastos ocasionados por los intercambiadores de calor de vapor vivo, además de la inseguridad que posee el área debido al estado crítico de operación en el cual se encuentran los equipos, se ha decidido realizar un evaluación de las fallas presentes tanto en los tubos como

en las placas tubulares de los intercambiadores de calor, debido a los distintos fenómenos de corrosión que se hacen presentes en los equipos, por los lavados químicos con H_2SO_4 realizados, lo cual también trae como consecuencia paradas de plantas no previstas, costos de energía y horas hombre. En la Figura 3.1 se muestran los intercambiadores de calor de vapor vivo, correspondientes al Área 33 “Digestión” Etapa I, de la empresa Bauxilum, mientras que en la Figura 3.2 se observan los intercambiadores de calor de vapor vivo, Área 33 “Digestión” Etapa II.



Figura 3.1. Intercambiadores de calor de vapor vivo. Etapa I.



Figura 3.2. Intercambiadores de calor de vapor vivo. Etapa II.

3.1.2 Descripción del Proceso de los intercambiadores de calor

El Área 33 (Digestión) tiene cuatro intercambiadores de calor de vapor vivo (E-33-1 A/B, E-33-101 A/B), con sus respectivos satélites o enfriadores de condensados asociados (E-33-2 A/B, E-33-102 A/B), para precalentamiento de licor cáustico.

Los intercambiadores de calor (E-33-1 A/B, E-33-101 A/B, E-33-2 A/B, E-33-102 A/B), están sometidos a un ciclo continuo de operación y limpieza (campaña), debido a la formación de incrustaciones de silicato de sodio en la parte interna de los tubos. Los intercambiadores de calor en condiciones óptimas de funcionamiento alcanzan un total de siete días continuos de operación y doce horas para limpieza química y mantenimiento rutinario.

En la Figura 3.3 se muestra el diagrama de entradas y salidas de flujos de licor cáustico de un intercambiador de calor de vapor vivo Área 33 “Digestión”, durante la ejecución del proceso Bayer.

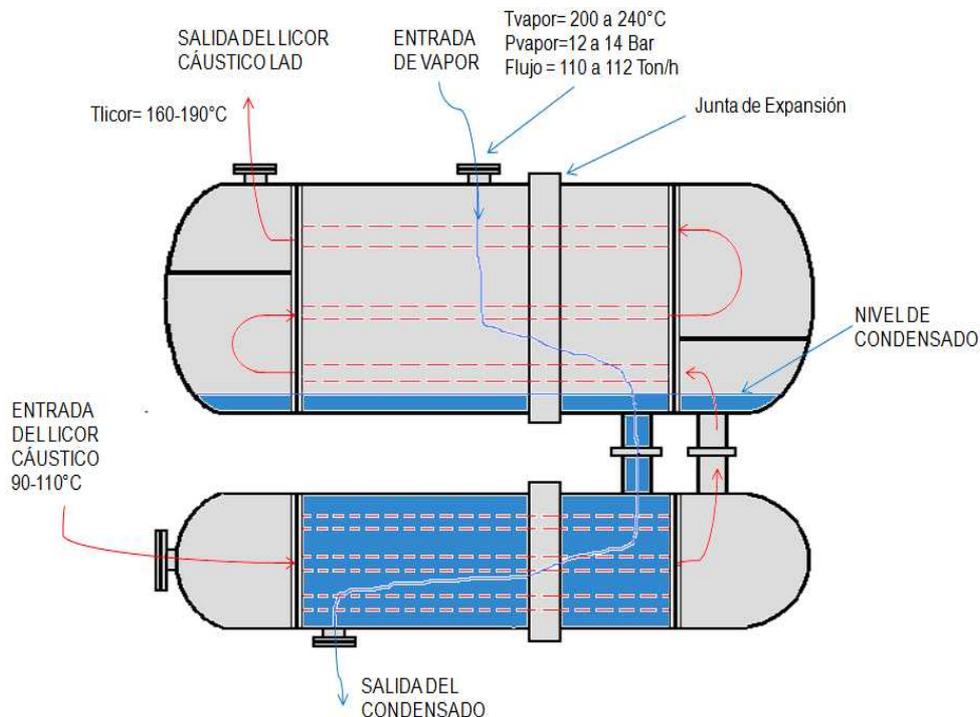


Figura 3.3. Diagrama de entradas y salidas de flujos de licor cáustico de un intercambiador de calor de vapor vivo.

3.1.3 Uso del Inhibidor PC-10

El PC-10 es un inhibidor líquido para ácido sulfúrico que utiliza la empresa CVG Bauxilum, el cuál es estable hasta los 95°C e inhibe el ataque al metal, incrementando la acción limpiadora del ácido y las operaciones de enjuague que siguen. Además, produce una ligera capa de espuma que controla la formación de vapores del ácido cuando está en el proceso de decapado.^[2, 12]

Tabla 3.2. Propiedades físicas y químicas del inhibidor PC-10.^[2, Apéndice B]

Estado Físico	líquido
Color	Ámbar oscuro
Olor	fuerte
Tendencia espumante	ligera
Solubilidad máxima	1,0% por v/v en soluciones ácidas
Viscosidad a 20°C	50±10 cps
Gravedad específica a 20°C	1,485 ± 0,005 g/cm ³
Solubilidad máxima	1,0 % por v/v en sol ácidas
Temperatura de trabajo:	27°C a 95°C
Efecto sobre los metales	Pérdida de metal a 75°C al 1% en ácido sulfúrico al 12% p/v en un año

En la Tabla 3.2 Se puede visualizar claramente que por medio de resultados obtenidos en los ensayos de inmersión estática a diferentes tipos de materiales, el inhibidor posee un mejor comportamiento en ciertos metales, mientras que otros no actúan de la misma manera, sin embargo, se puede observar que independientemente del material, el inhibidor posee una alta efectividad y la pérdida de peso es muy insignificante, lo cual indica que es totalmente efectivo el inhibidor PC-10 para soluciones de H₂SO₄.

Tabla 3.3. Resultados obtenidos por pérdida de peso en distintos materiales con el uso del inhibidor PC-10. [2, Apéndice B]

METAL	mm/año
Acero 1010	0,28
Acero SS 316	0,003
Acero SS 403	2,31
Cobre	0,00
Latón	0,00
Aluminio	1,09

3.1.4 Preparación de ácido sulfúrico diluido en planta

La solución del ácido diluido al 12% se prepara añadiendo 12 m³ de ácido sulfúrico concentrado al 98% a un tanque de ácido diluido llenado al 80 % (160 m³) con agua fresca. Se agregan 139 l de inhibidor PC-10 para minimizar la corrosión en las tuberías de los intercambiadores de calor. La operación de lavado de ácido debe ser cuidadosamente supervisada asegurándose que el inhibidor se encuentre debidamente mezclado y también determinando la acidez de la solución antes, durante y después de cada lavado de ácido. Cuando estas soluciones no tienen la concentración de H₂SO₄ establecida se regeneran agregando ácido y PC-10. [24]

3.1.5 Muestra Cupón utilizada en Pruebas de Laboratorio

Fueron proporcionadas por la empresa CVG. BAUXILUM 5 (cinco) cupones de acero de la misma estructura y composición química de los tubos intercambiadores de calor, con el fin de poder realizar los ensayos de inmersión estática con soluciones de ácido sulfúrico. Estas soluciones se tomaron directamente en los tanques durante el lavado químico, para conocer así la velocidad de corrosión que sufren los tubos de los intercambiadores de calor. En la Figura 3.4 se observa una fotografía de los cupones con sus dimensiones.



Figura 3.4. Dimensiones del cupón Nalco usado en pruebas de laboratorio.

3.1.6 Determinación de la velocidad de Corrosión

Para determinar la velocidad de corrosión se utilizaron los cupones suministrados por la empresa, y las soluciones a evaluar fueron tomadas directamente durante el lavado químico en la línea de drenaje del patio de tanques de los intercambiadores de calor. Estas soluciones fueron identificadas y llevadas al laboratorio, se dejaron reposar alrededor de 20 min, con la finalidad de que los sólidos que se encuentran en suspensión se depositen al fondo del recipiente por decantación. Posteriormente se procedió a pesar los cupones de corrosión, para obtener su peso inicial y luego se realizó el proceso de inmersión estática, introduciendo los cupones en la solución recolectada, y dejándola por 24 horas, una vez pasado el tiempo de inmersión se procedió a lavar el cupón, retirar todos los productos de corrosión, y pesar el cupón una vez secado, y luego, se procedió a realizar los cálculos necesarios para determinar la velocidad de corrosión.^[13, 25, 26, Apéndice A]

ETAPA II:

3.2 PREPARACIÓN DE MUESTRAS

La empresa CVG Bauxilum, suministró muestras del acero provenientes del tubo, placa tubular, para realizar su caracterización, además del licor caustico y del inhibidor PC-10. Se elaboraron cupones de dimensiones, de aproximadamente 1,52 cm x 0,13 cm x 1,22 cm y con la ayuda de un taladro, se les realizó un agujero con la finalidad de que puedan quedar

suspendidas al encontrarse inmersas en los distintos medios agresivos. En la Figura 3.5, se puede observar el cupón y sus dimensiones.

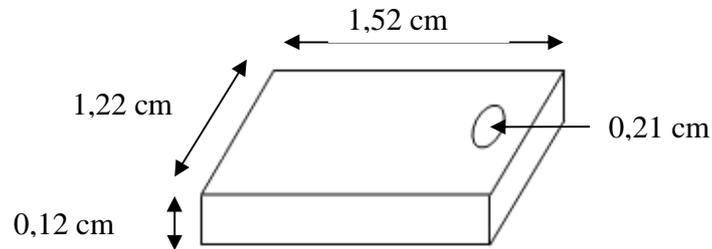


Figura 3.5. Representación del cupón utilizado en pruebas de laboratorio después del corte realizado.

3.3 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

Para realizar la caracterización microestructural las muestras de tubo, placa tubular, y cupón, fueron embutidas en caliente con resina termoendurecible y preparadas metalográficamente siguiendo la técnica convencional de desbaste, pulido y ataque químico. La superficie fue desbastada con papel abrasivo de carburo de silicio (SiC) grados 180, 240, 320, 400, 600, 1200, 1500 y 2000. Luego las muestras se pulieron con alúmina de 0,3 y 0,05 μm utilizando paños de fibra sintética. Posteriormente se procedió al ataque químico con el reactivo Nital (HNO_3) al 3 % durante 6 seg.

La caracterización microestructural se realizó con un Microscopio Óptico marca OLYMPUS, modelo DP12, de manera de determinar la morfología, tamaño y distribución de las fases presentes en las muestras provenientes del tubo, placa tubular y cupón del tubo.



Figura 3.6. Microscopio óptico utilizado para observar las muestras.

3.4 ENSAYOS GRAVIMÉTRICOS

Para evaluar la resistencia a la corrosión de los cupones se realizaron ensayos de inmersión, con los cuales se determinó la pérdida de peso de los mismos en las distintas concentraciones de las soluciones de trabajo.

3.4.1 Inmersión Estática

Este ensayo se realizó según la norma ASTM G31-72 ^[27]. Las muestras fueron sumergidas en vasos de precipitado de 40 ml por 30 días en soluciones diluidas de H₂SO₄ al 10%, 12% y 14% con inhibidor y sin inhibidor; además se realizó la inmersión de muestras en licor cáustico con inhibidor y sin inhibidor. En la Figura 3.7 se observa el montaje experimental de de los ensayos de inmersión estática.

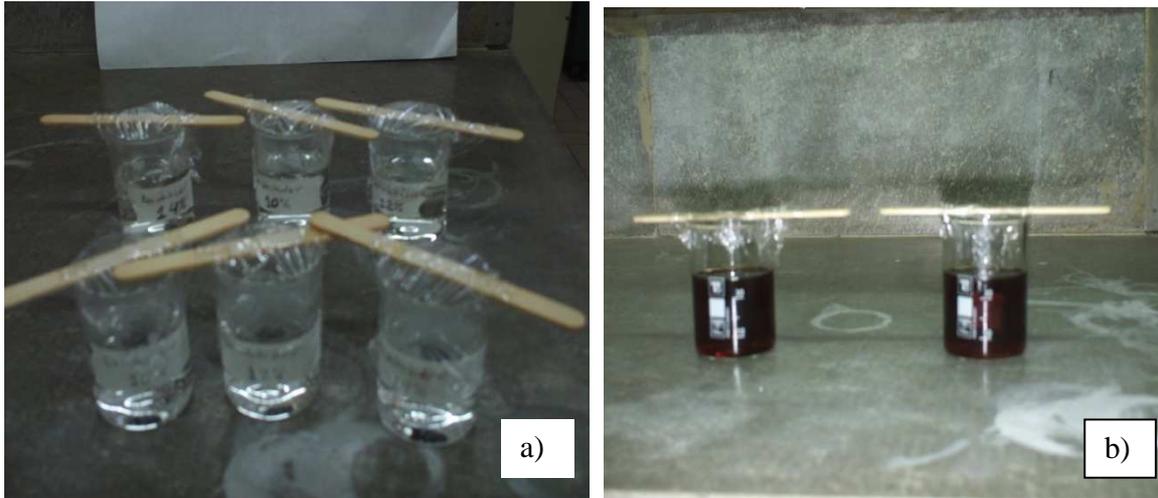


Figura 3.7. Montaje experimental de los ensayos de inmersión estática: a) Muestras inmersas en distintas concentraciones de H_2SO_4 b) Muestras inmersas en licor cáustico.

3.4.2 Inmersión Dinámica

Este ensayo se realizará para simular el lavado químico que se lleva a cabo en la empresa con el objetivo de conocer el comportamiento del tubo al encontrarse inmerso en medios agitados, para ello las muestras previamente desbastadas fueron colocadas en un recipiente de 900 ml y se prepararon diferentes concentraciones de H_2SO_4 al 10%, 12% y 14% con inhibidor y sin inhibidor, además del licor cáustico con inhibidor y sin inhibidor.

El tiempo de duración del ensayo fue de una hora y las temperaturas de trabajo fueron: ambiente y 50 °C. Para generar la turbulencia en la solución, el equipo utilizado fue un agitador mecánico marca THERMOMIX, modelo 1441. En los ensayos realizados a temperatura de 50°C se utilizó una plancha de temperatura, donde la solución de trabajo se introdujo en un baño de sedimentación. Estos ensayos se realizaron por triplicado para cada una de las condiciones establecidas En la Figura 3.8 se observa el montaje experimental utilizado durante la inmersión dinámica.



Figura 3.8. Montaje Experimental utilizado durante los ensayos de inmersión dinámica

3.5 ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS

3.5.1 Electrodo de Trabajo

Se utilizaron como electrodos de trabajo muestras de tubos y placa tubular, con dimensiones de aproximadamente 1,52 cm x 0,13 cm x 1,22 cm, siendo ésta el área de exposición de las muestras una vez sumergidas en la solución de H_2SO_4 .

Cada una de las muestras de tubos y placas fueron soldadas a un alambre de cobre, utilizando como material de aporte estaño, y posteriormente fueron embutidas en frío siguiendo la relación de 100 partes de resina por cada 20 de endurecedor, descritas en procedimiento de preparación de mezcla; posteriormente cada una de las muestras fueron identificadas, almacenadas y guardadas en el Laboratorio de Corrosión por un tiempo mínimo y necesario de 10 horas para que se endurezca la mezcla. En la Figura 3.9 se observan los electrodos de trabajos para la realización del ensayo.



Figura 3.9. Electrodo de Trabajo: a) Montaje de muestras una vez preparada la mezcla. b) y c) Muestras Embutidas en frío.

3.5.2 Curva de Resistencia a la Polarización Lineal

Las muestras de tubo fueron ensayadas mediante la técnica de resistencia a la polarización lineal. Las muestras se introdujeron directamente en la celda de trabajo y se midió el potencial de corrosión a circuito abierto (E_{oc}) por un lapso de 600 seg, antes de realizar los ensayos electroquímicos.

Los ensayos de resistencia a la polarización lineal (R_p) se efectuaron, usando como referencia el procedimiento descrito en la norma ASTM G59-97 ^[28], a un potencial de barrido que va desde $E = -20$ mV a $E = +20$ mV con respecto al potencial a circuito abierto

(Eoc) y con una velocidad de barrido de 0,166 mV. Estos ensayos se realizaron por triplicado para cada una de las condiciones establecidas (concentraciones de 10%, 12% y 14% de H₂SO₄ con y sin inhibidor). El montaje experimental de estos ensayos se observa en la Figura 3.10.

3.5.3 Curva de Polarización Potenciodinámica

Las curvas de polarización potenciodinámica, se realizaron según la norma ASTM G59-97 ^[28], en un potenciostato marca EG&G, modelo 273 A . (Figura 3.10. Potenciostato y Celda de Vidrio), ubicado en el laboratorio de Corrosión y Electroquímica de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica de la Universidad Central de Venezuela. La técnica seleccionada para el estudio fué Polarización Potenciodinámica.

Los ensayos de polarización potenciodinámica se realizaron una vez obtenidos los ensayos de resistencia a la polarización lineal, estos se realizaron por triplicado para cada una de las condiciones establecidas, es decir, para cada una de las concentraciones de H₂SO₄ (10%, 12% y 14%) con inhibidor y sin inhibidor. Estos ensayos se realizaron a temperatura ambiente, con un potencial inicial $E = -250$ mV con respecto al Eoc y un potencial final $E = 1600$ mV con respecto al electrodo de referencia de Calomel Saturado (SCE). La velocidad de barrido de potencial correspondió a 1mV/s; las áreas de exposición de las muestras fueron en cm². Por medio de estos ensayos se determinaron las zonas activas/pasivas de las muestras.

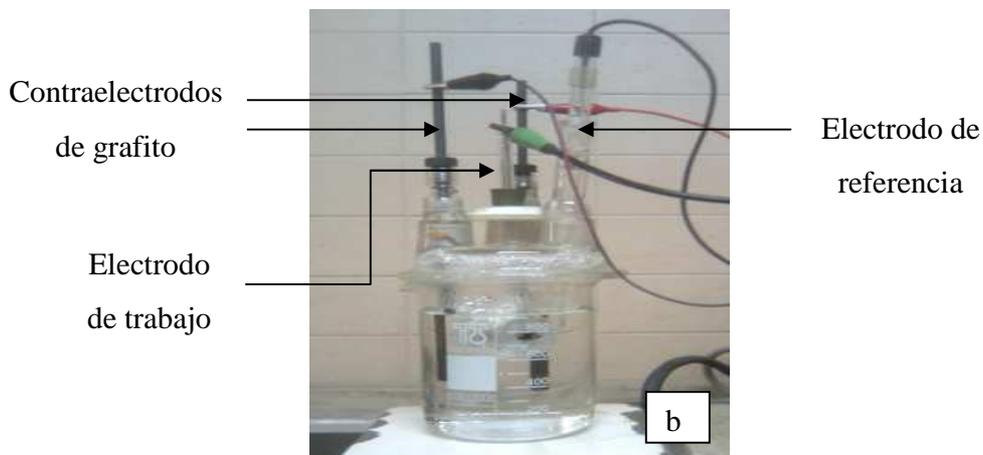


Figura 3.10. Montaje Experimental de los Ensayos Electroquímicos: a) Potenciostato y celda de vidrio, b) Celda de polarización.

El voltaje aplicado en el barrido es ordenado a través de un computador que tiene instalado un programa para este fin mientras que los valores de corriente son adquiridos a través de una tarjeta de adquisición de datos. La muestra es desengrasada, secada y sumergida dentro de la solución de la celda. El electrodo de referencia es colocado a 2 mm aproximadamente de la muestra de trabajo para luego comenzar el ensayo.

Una vez concluido el barrido, a través del computador, se imprime la curva y se almacenan los valores de voltaje y corriente adquiridos, que posteriormente son utilizados en una hoja de cálculo (Excel) y así determinar los valores de potencial, densidad de corriente de corrosión, pendientes de Tafel, potencial de ruptura e inicio y forma de la capa pasiva.

3.6 ANÁLISIS QUÍMICO DEL INHIBIDOR DE CORROSIÓN PC-10 Y DEL LICOR CÁUSTICO

Se realizó el análisis químico al licor cáustico con la finalidad de descartar la presencia del elemento hierro (Fe) en dicha solución, mientras que el análisis químico efectuado al inhibidor de corrosión se realizó con la finalidad de determinar los componentes presentes en esta solución (Na^+ , K^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2}). El análisis químico se realizó en un Espectrofotómetro de absorción atómica, marca PERKIN ELMER modelo AAnalyst 300. El procedimiento experimental se llevó a cabo de acuerdo a los siguientes pasos:

- a) Debido a la cantidad de sólidos que se encontraban en suspensión, la muestra líquida se filtró con la ayuda de un papel de filtro Whatman N° 40 y la solución filtrada se depositó en un vaso de precipitado.
- b) Se tomó una alícuota de 10 ml de la solución filtrada y se añadió agua destilada hasta completar el volumen de aforo de 50 ml de solución.
- c) Se calibró el equipo con muestras patrón, que dependieron de las sustancias a analizar.
- d) Luego de calibrar el equipo, se colocó el tipo de lámpara necesaria, que dependió del elemento a determinar.
- e) Se procedió a la obtención de resultados por medio del equipo, reportando la concentración de cada elemento.



Figura 3.11. Espectrofotómetro de absorción atómica utilizado para la ejecución del ensayo.

3.7 CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DE LAS MUESTRAS OBTENIDAS MEDIANTE ENSAYOS GRAVIMÉTRICOS Y ELECTROQUÍMICOS

Una vez culminados tanto los ensayos gravimétricos como los electroquímicos de las muestras, éstas fueron llevadas para un posterior análisis en donde se observó y se estudió el producto de corrosión formado en dichas muestras, para este propósito, las muestras fueron identificadas y guardadas en un desecador, para preservarlas de la humedad del medio ambiente.

La caracterización microestructural de las muestras provenientes de los ensayos gravimétricos y electroquímicos, se realizaron a través de la técnica de Microscopia Electrónica de Barrido (M.E.B.) para identificar las características morfológicas, y microanálisis químico por E.D.S para determinar la composición química elemental de los productos de corrosión formados.

La caracterización microestructural se realizó con un Microscopio Electrónico de Barrido (20 kV) marca Hitachi, modelo S-2400 (Figura 3.12), y un Espectrómetro de Rayos X por Dispersión en la Energía (E.D.S).



Figura 3.12. Microscopio Electrónico de Barrido (M.E.B.) marca Hitachi, modelo S-2400.

CAPITULO IV

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados de la inspección en planta como los ensayos en el laboratorio simulando algunas de las condiciones de planta. La inspección y recopilación de datos ha sido una información valiosa al momento de analizar cada una de las fallas observadas en los intercambiadores de calor. Esta evaluación permitió conocer con detalle cada una de las partes en la cuales están conformados los intercambiadores de calor, y por medio de las especificaciones de estos equipos, se conoció la composición química de los tubos y de la placa tubular, siendo éstas las partes de los intercambiadores de calor objetos de este estudio.

4.1 ESPECIFICACIONES DEL INTERCAMBIADOR DE CALOR

Los intercambiadores de calor de carcasa y tubo son diseñados, fabricados y sometidos a pruebas, de acuerdo con las normas Norteamericanas de la asociación de fabricantes de intercambiadores de calor (TEMA) Clase R. ^[29, Apéndice C]

Tabla 4.1. Composición química de la placa tubular. ASTM A-516 - grado 70

Elementos	C max	Si	Mn	P	P
% peso	0,27 - 0,30	0,15 - 0,40	0,85 - 1,20	0,035	0,035

Tabla 4.2. Composición química del tubo. ASTM A-210 – grado A1

Elementos	C max	Si	Mn	S	Cr
% peso	0,18 - 0,22	0,22 - 0,35	0,5 - 0,8	0,05	0,3

De acuerdo a la composición química mostrada en las Tablas 4.1 y 4.2, estos aceros son aceros al carbono hipoeutectoides, donde se encuentran presentes ciertos elementos como el cromo, el cual desempeña un papel muy importante en estos tipos de aceros, debido a que se incrementa su resistencia mecánica; mientras que el grado del acero presente en cada material se debe a la resistencia de esfuerzos máxima que estos poseen.

Estos tipos de aceros al carbono son muy usados en las industrias que requieran recipientes que estén sometidos a altas presiones y altos esfuerzos, como es el caso de los intercambiadores de calor.

4.2 INSPECCIÓN VISUAL

Al realizar la inspección visual a las diferentes áreas problemáticas de la planta y evaluar los informes de las fallas ocurridas en los últimos 10 años se determinó que el área más crítica era el área 33 “Digestión” la cual corresponde a los intercambiadores de calor de CVG Bauxilum. Se procedió a hacer una evaluación visual de las diferentes partes de que consta el equipo, que fueron desincorporados después de la etapa de mantenimiento.

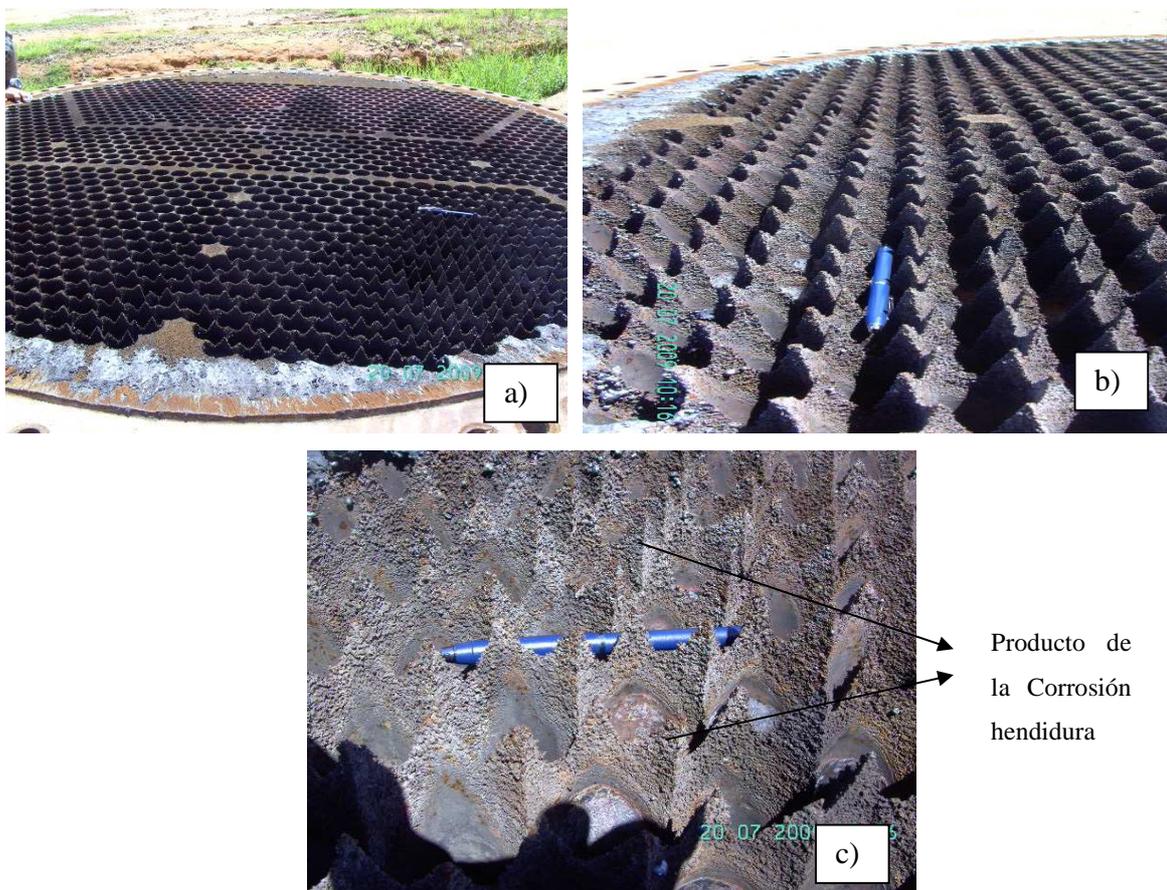


Figura 4.1 a), b) y c) Corrosión en placa tubular de un intercambiador de calor de vapor vivo a) vista general, b) vista lateral aumentada y c) vista frontal aumentada

Se puede observar en la Figura 4.1 a) - c) varias vistas de la placa tubular de los intercambiadores de calor de vapor vivo, esta placa lleva conectados los tubos y donde se presenta la unión de ambos se presenta lo que podría ser corrosión por hendiduras, debido a la presencia del medio electrolítico (Condensado contaminado durante el proceso Bayer ó soluciones diluidas de H_2SO_4) quedando estancado en los espacios confinados donde se unen ambos componentes del intercambiador de calor, generando así especies de picos, los cuales son identificados en la Figura 4.1 c) debido al desgaste de los orificios de la placa donde van incorporados los tubos.

Al observar la Figura 4.1 a), se puede notar que aproximadamente un 50% de la placa tubular sufrió daños por corrosión, lo que quiere decir, que el condensado producto del cambio de fase durante la inyección de vapor de agua no se encuentra totalmente puro y es por ello que los daños en la placa tubular sólo son observables hasta donde se encuentra el detector de nivel de condensado en el intercambiador de vapor vivo.

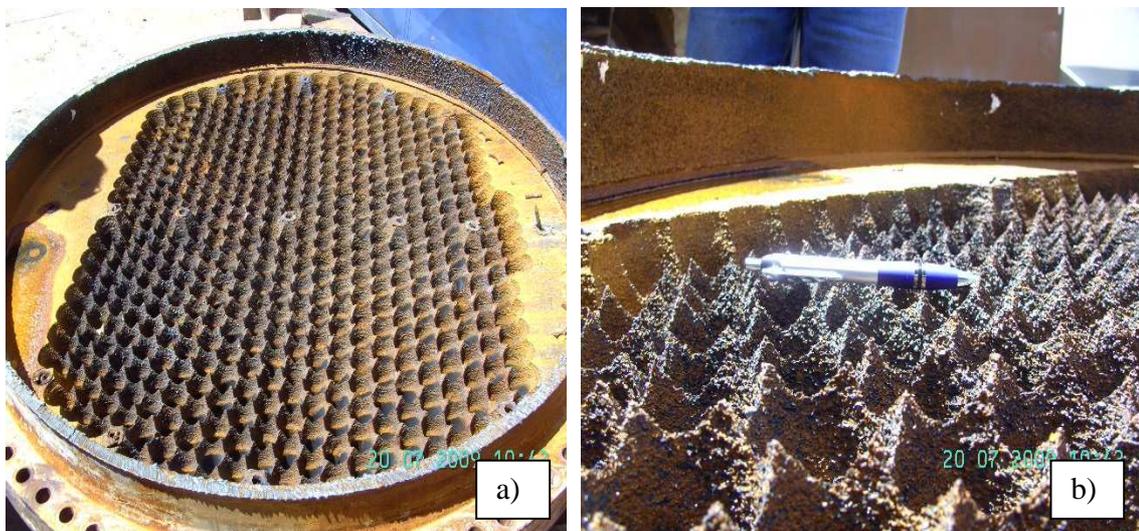


Figura 4.2 a) y b) Corrosión en Placa Tubular del Enfriador de Condensado: a) vista superior de la placa tubular, b) vista aumentada.

En la Figura 4.2 a) y b) Se observa una vista superior y aumentada de la placa tubular del enfriador de condensado totalmente deteriorada, debido a que sufrió un daño probablemente de corrosión por hendidura que puede ser observable con más detalle en la

Figura 4.2 b) donde el deterioro por corrosión que se produjo fue uniforme en toda la placa tubular, esto probablemente es debido al condensado formado en los intercambiadores de vapor vivo, el cual cae por gravedad al enfriador de condensado, afectando a la placa tubular, debido a que los enfriadores de se encuentran inundados con el condensado generado y posteriormente este líquido es enviado a los tanques de almacenamiento para condensado

El desgaste de la placa tubular y deterioro progresivo por corrosión, se debió probablemente al uso de las elevadas temperaturas (170 °C) durante el proceso y a la inadecuada preparación del ácido durante el lavado químico. Uno de los problemas fundamentales que acarrea la placa tubular dañada, es la pérdida del sistema de sello de los tubos, los cuales son acoplados a presión con la placa tubular, lo cual ocasiona que ocurra la mezcla de dos flujos entre el tubo y la carcasa trayendo como consecuencia la contaminación del condensado generado por la inyección de vapor durante el proceso y corrosión de los demás componentes internos del equipo.



Figura 4.3 a) y b) Corrosión de la Placa tubular del enfriador de condensado: a) placa tubular en condiciones de entrega, b) placa tubular en condiciones finales.

En la Figura 4.3 a) y b), se observa el antes y el después de la placa tubular del enfriador de condensado en condiciones de entrega y en condiciones finales, el daño que ha sufrido la placa tubular es totalmente apreciable a simple vista, donde se observa en gran medida la pérdida de material debido al ataque de los distintos medios, como: pase de licor caustico y

contaminación del condensado obtenido por la inyección de vapor durante el proceso, pase de ácido sulfúrico durante el lavado químico, provocando el desgaste de la placa tubular, esto probablemente se debió al ataque del ácido sulfúrico por la presencia de tubos rotos en el intercambiador de calor y la presencia del sulfato ferroso, además de la presencia de iones sulfatos que se encuentran disueltos en la solución de lavado con H_2SO_4 y de la posible presencia del óxido férrico Fe_3O_4 .

En la Figura 4.4, los resultados obtenidos se pueden confirmar con los resultados propuestos por Le y Ghali ^[21], donde demostraron que el licor cáustico a una temperatura de $160^\circ C$ durante la ejecución del proceso Bayer, formaba en la estructura una película de óxido férrico Fe_3O_4 que se deposita en las placas de acero al carbono ASTM A516 grado 70.

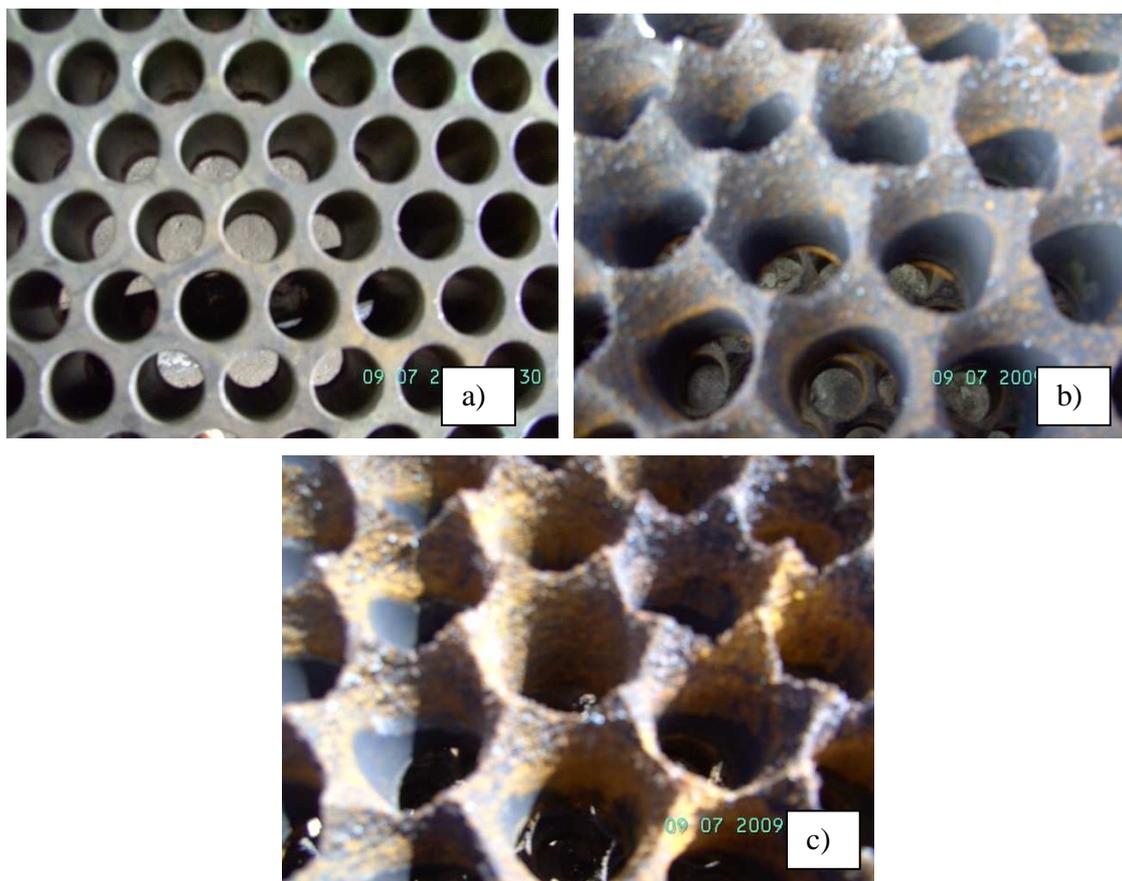


Figura 4.4 a), b) y c) Daños por corrosión producto de los lavados químicos: a) placa tubular en condiciones de entrega, b) placa tubular ó haz de tubos del intercambiador de calor de vapor vivo, c) placa tubular ó haz de tubo del enfriador de condensado.

En las Figuras 4.4 a), b) y c), se observan el antes y el después de la placa tubular del intercambiador de calor de vapor vivo y del enfriador de condensado. El daño por corrosión debido a los distintos medios que circulan por los tubos tanto del enfriador de condensado como el del intercambiador de calor de vapor vivo están generando un ataque por corrosión por hendidura cuando están en contacto la placa tubular y los tubos del intercambiador de calor y del enfriador de condensado. En la Figura 4.4 b) y c) el comportamiento del medio agresivo es el mismo tanto en el enfriador de condensado como en el intercambiador de calor, es decir, la pérdida de material que se observa en la placa tubular la cual era de forma cilíndrica y pasó a tener forma de valles y picos alrededor de cada tubo y se produce la corrosión por hendiduras debido al estancamiento del medio agresivo en esos espacios muy confinados entre la placa tubular y el tubo, de manera que no tenga la posibilidad de recircular cuando se realicen los lavados químicos o cuando esté circulando licor caustico durante el proceso.

Además se corrobora lo obtenido por Ferrer y colaboradores ^[20], donde por medio del estudio que realizaron, hacen referencia de que en los intercambiadores por donde circula ácido sulfúrico concentrado, se forma primeramente una capa protectora de sulfato Ferroso (FeSO_4), la cual se vuelve inestable debido al movimiento del fluido, hasta provocar la destrucción de la capa protectora.

Por medio de la inspección visual realizada a las distintas partes de los intercambiadores de calor, se pudo conocer y detectar ciertas fallas debido a los diferentes medios corrosivos, como: el uso del ácido sulfúrico durante los lavados químicos que se les realizan a los equipos como mantenimiento rutinario y el Licor Cáustico utilizado durante el proceso Bayer para la obtención de alúmina; debido a las diferentes fallas por corrosión que se están presentando en los intercambiadores de calor, provocando el fugas tanto de licor caustico y ácido sulfúrico al lado de la carcasa; es por ellos que se realizaron varios ensayos a escala de laboratorios para demostrar cada una de las hipótesis de las fallas planteadas por el método de inspección visual.

Debido al deterioro progresivo de los tubos, placas tubulares y demás componentes internos de los intercambiadores de calor, los periodos de campaña en cada equipo está por el

orden de los 3,5 días de operación por 12 horas de limpieza y mantenimiento rutinario. Esta situación está generando gastos excesivos en cuanto al mantenimiento del equipo, así como la cantidad de agua desmineralizada utilizada en el proceso (vapor), debido al taponamiento de los tubos rotos, lo cual hace que el consumo de vapor sea mayor para poder alcanzar la eficiencia deseada en los intercambiadores además de una considerable reducción del tiempo de operación de los intercambiaodres de calor lo cual limita el tiempo para reparar y mantener el sistema en forma efectiva.



Figura 4.5 a) y b) Corrosión en los Tubos de los intercambiadores de calor: a) vista general de los tubos, b) vista aumentada

En cuanto a los tubos se observo que la ruptura de los tubos internos pudiera ser producto del desgaste, temperatura y presión a la cual están sometidos en el proceso. En la Figura 4.5 a) y b) se observan los tubos de los intercambiadores de calor presentan a lo largo de la superficie externa una gran cantidad de hoyuelos lo cual probablemente sea corrosión por picadura, como se observa en la Figura 4.5 b), esto se debe probablemente al ataque selectivo que produce en el proceso de lavado con el medio ácido (H_2SO_4), el cual deja partículas más pesadas de material de acero que generan la formación de celdas de aireación, probablemente el lavado químico no se está realizando a la concentración de acidez adecuada y la velocidad de este fluido no es la adecuada, permitiendo así el estancamiento de los productos generados cada vez que se les realiza el mantenimiento el cual ocurre cada 3,5 días, por lo que pareciera que los lavados químicos con ácido sulfúrico están acortando la vida útil de los tubos de los

intercambiadores de calor y estos a su vez son los responsables de los daños producidos en las demás partes de los intercambiadores de calor, debido a que por el único lugar por donde circular los medios agresivos como: licor cáustico durante el proceso y ácido sulfúrico durante el mantenimiento, son a través de los tubos de los intercambiadores de calor.



Figura 4.6. Corrosión observada en la parte externa de la carcasa de un intercambiador de calor: a) vista general de la carcasa, b) vista en detalle, debido al aumento realizado.

En las Figuras 4.6 a) y b) se observa la parte externa de la carcasa de un intercambiador de calor totalmente corroida, siendo las zonas preferencial para producir el ataque localizado las juntas soldadas, afectando así de manera mas severa las juntas remachadas por donde se realiza el cordón de soldadura. El lavado químico con ácido también afecta a los cordones de soldaduras que se les realizan a las carcasas de los intercambiadores de calor, estos vienen de reparaciones previas por daños de desgaste, como se observa en la Figura 4.6 b), la falla ocurre principalmente en el cordón de soldadura lo que implicó la presencia de fugas las cuales fueron generando diversos tipos de ataque corrosivo, podemos entonces decir que este proceso de soldadura aceleró el deterioro de la carcasa disminuyendo su vida útil en vez de incrementarla.

Una vez observado el deterioro de la parte externa de las carcasas de los intercambiadores de calor, se evidencia por medio de la Figura 4.6 b) mostrada en detalle

debido al aumento, que el daño por corrosión es debido a la corrosión por picaduras que se producen en los cordones de soldaduras, en la unión de placas o planchas de acero, debido a que al circular ácido sulfúrico, el cordón de soldadura realizado con la escogencia del electrodo de trabajo no protege lo suficiente como para brindarle a la carcasa del intercambiador de calor mayor resistencia a la corrosión y prolongar de una u otra manera la vida útil del equipo al estar en contacto con el medio ácido.

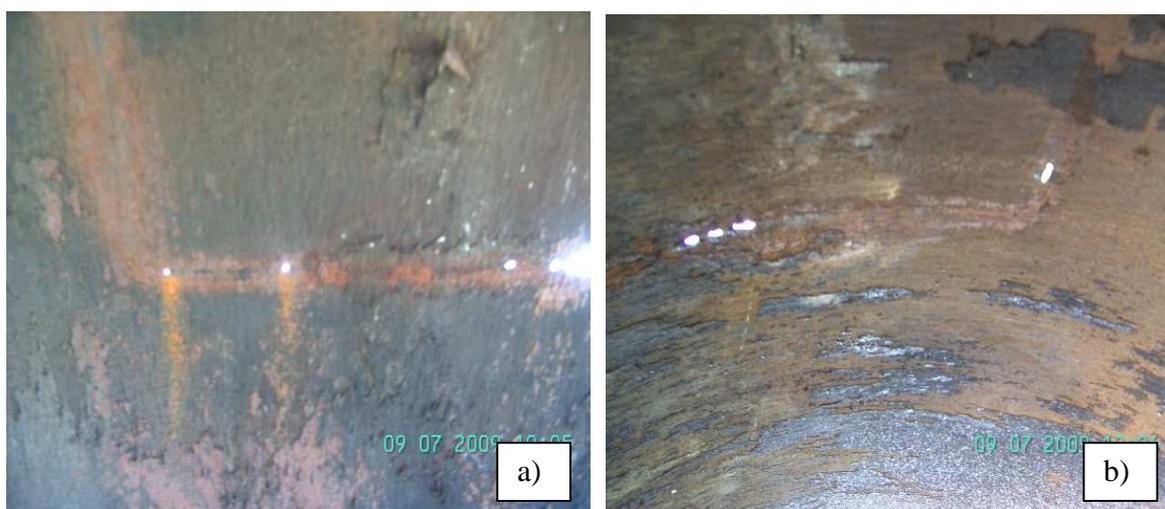


Figura 4.7 a) y b) Distintos sectores donde se presenta el fenómeno de corrosión en la parte interna de la carcasa de un intercambiador de calor.

En la Figura 4.7 a) y b), se observa la parte interna de la carcasa del intercambiador de calor totalmente corroída, debido al daño por corrosión erosión que sufrió el intercambiador de calor producto de los lavados químicos con ácido sulfúrico. Se puede notar claramente por medio de las Figuras 4.7 a) y b), que la superficie que sufre en mayor proporción los daños por corrosión es por donde se realizaron las reparaciones de las placas por soldaduras, es decir, el ácido sulfúrico ataca de manera localizada los cordones de soldaduras remachados provocando una corrosión por picaduras justo en los bordes ó en las zonas donde se realizó la unión de las placas con el material de aporte.

La corrosión erosión que sucede internamente en la carcasa del intercambiador de calor va generando pérdida de material en los cordones de soldadura remachados, mientras que los sólidos que se encuentran en suspensión ayudan a que el desgaste por erosión sea mucho

mas rapido y severo en ciertas zonas de la carcasa provocando pequeños hoyos o agujeros en ciertas partes donde se encuentran depositados los cordones de soldaduras, hasta provocar el fallo del equipo, esto se debe probablemente ataque por picaduras en esas zonas, debido a la capa de silicato que se formó alrededor de toda la carcasa, tal como se observa en la Figura 4.7 b), además se hace presente la formación del oxido y sulfato de hierro que se observa en toda la carcasa.



Figura 4.8 a) y b) Diferentes zonas donde se produce pérdida de espesor en la carcasa del intercambiador de calor producto del fenómeno de corrosión.

En la Figura 4.8 a) y b), se observa la pérdida de espesor que sufrió la carcasa del intercambiador de calor de al menos 5 mm de espesor hasta provocar la ruptura debido a la corrosión que sufre el intercambiador de calor con los lavados químicos con ácido sulfúrico.

El intercambiador de calor se ve afectado por el ataque del ácido sulfúrico, debido probablemente al proceso de corrosión erosión en toda la carcasa y posiblemente por las fugas de soluciones ácidas que se presentan en las bridas de los intercambiadores de calor.



Figura 4.9 a) y b) Diferentes zonas donde se observa las fallas por corrosión en la carcasa de un intercambiador de calor de vapor vivo por efecto de los lavados químicos.

La pérdida de espesor que se produce en la carcasa del intercambiador de calor, hasta provocar la fractura, se puede apreciar con mayores detalles en las Figuras 4.9 a) y b), observándose que para la Figura 4.9 b), la parte externa de la carcasa del intercambiador se encuentra totalmente corroida, debido a los lavados químicos con ácido sulfúrico, el cual se ve afectado y es por ellos que se produjo la ruptura del equipo, esto sólo fue observable en una zona de la carcasa, la cual se apunta como zona “1” en la Figura 4.9 b), además se observó la deposición del ión aluminato, sobre la carcasa del intercambiador de calor, marcada como zona “2”, debido a las fugas de licor cáustico que se presentaba en este equipo, mientras que se identifica como zona “3” la placa de acero colocada durante la reparación del equipo, en donde se observa la película de óxido formada sobre toda la placa. Mientras se realiza el mantenimiento a los equipos, la solución de lavado circula por todas y cada una de las tuberías del intercambiador de calor, pasando por las boquillas de entrada y salida del intercambiador de calor, afectando la carcasa del equipo en la parte externa al presentarse fugas en las boquillas, mientras que la parte interna pudo haber sido afectada por la erosión debido al ataque del medio ácido.

Probablemente de acuerdo a lo observado, la falla en la carcasa fue producto del ataque del ácido sulfúrico y del licor cáustico a la placa, tanto en la parte interna como externa, provocando en la parte interna debido a corrosión erosión la pérdida de material, y en la parte

externa de la carcasa se observa depósitos de alúminatos debido al licor cáustico. Se observó además que durante los lavados químicos y durante el proceso bayer, los equipos presentaban fugas tanto en las entradas como en las salidas de la solución de lavado y licor cáustico, lo cual provoca en ciertas zonas del equipo la disminución del espesor en el intercambiador de calor.

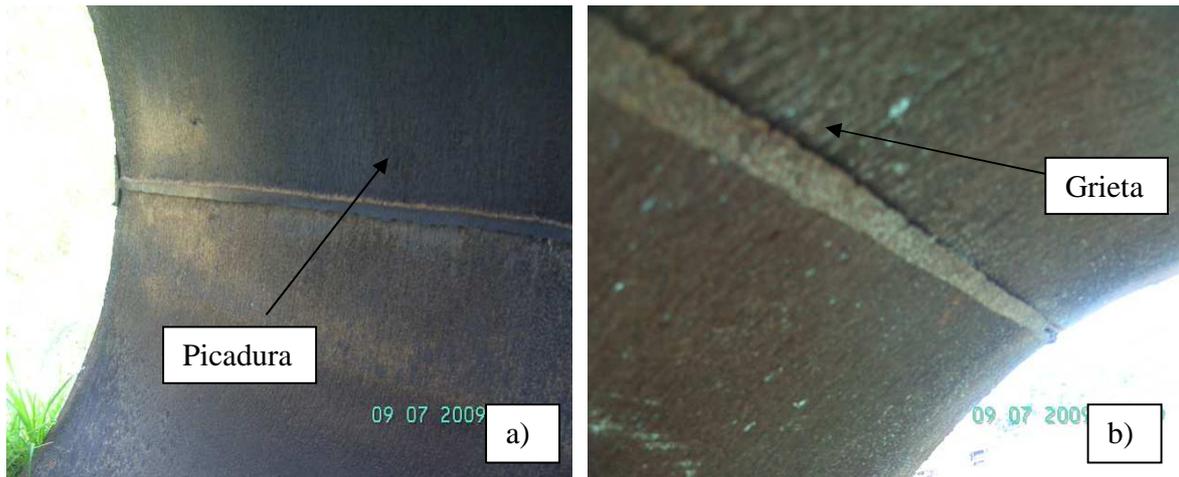


Figura 4.10 a) y b) Diferentes zonas del intercambiador donde se observan internamente el desgaste de la carcasa por efecto de los lavados químicos.

En las figuras 4.10 a), b) se puede observar el daño que sufre en la parte interna de la carcasa del intercambiador de calor, debido al fenómeno de corrosión erosión, provocando la pérdida de material de forma uniforme. En la Figura 4.10 b) se observa que los cordones de soldaduras originales del tubo, estos no sufrieron daño, mientras que en las proximidades de esta, hubo una disminución del espesor, lo cual trajo como consecuencias la aparición de grietas en zonas adyacentes a los cordones de soldadura debido a la velocidad del flujo que provocó corrosión erosión en estas zonas; por otro lado, en la Figura 4.10 a), se observa la aparición de picaduras en ciertos sectores de la carcasa, lo cual probablemente es producto del ataque del ácido sobre la superficie expuesta.

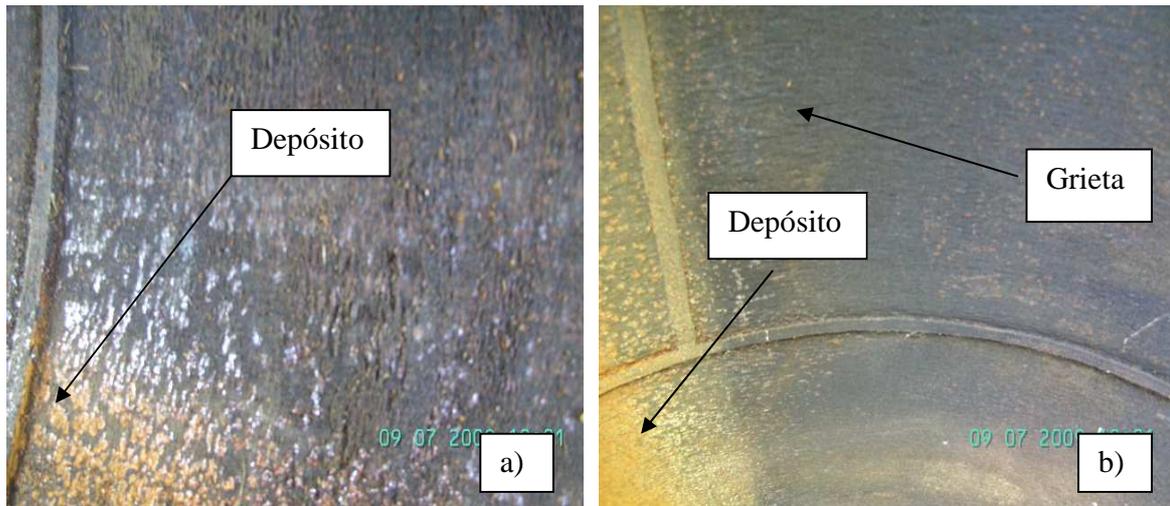


Figura 4.11 a) y b) Diferentes zonas donde se presentan los daños por corrosión erosión en la parte interna de la carcasa del intercambiador de calor.

Las Figura 4.11 a) y b) muestran la parte interna de la carcasa del intercambiador de calor. En las Figura 4.11 a) y b) se observan unos cordones de soldadura todavía intactos, mientras que la carcasa se encuentra totalmente corroida, observándose en ciertos sectores daños por corrosión debido a la erosión del medio, se observa además el agrietamiento de la carcasa y la formación de depósitos de óxido de hierro, estos resultados obtenidos de la evaluación visual se corrobora con los resultados obtenidos por Rihan ^[11], donde sus estudios de corrosión erosión de tubos intercambiadores de calor de aceros al carbono donde se presentaron la aparición de las grietas ó fisuras en la zona afectada por el calor de los cordones de soldadura. Según, Le y Ghali ^[22], estas grietas pueden ser debido a que en los recipientes que están sometidos a presión, con soluciones de aluminato cáustica durante el proceso Bayer, dejan impurezas como producto lo que genera corrosión bajo tensión en los aceros ASTM A516, debido a que los iones de aluminatos provocan una alta fragilidad en el material, por lo que los aluminatos tienen un efecto muy importante en cuanto a la susceptibilidad del acero al carbono A516, este fenómeno se observa en el material como numerosas grietas paralelas, las cuales se presentaban con mucha frecuencia en los equipos que operan a presión, también pueden aparecer y propagarse en zonas muy cercanas a los cordones de soldaduras.

4.3 DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN

Según los resultados obtenidos en los ensayos de inmersión estática por 24 horas realizados en planta con la solución de lavado, se pudo conocer el comportamiento del cupón de tubo, el cual corresponde al material de acero al carbono del tubo ASTM A-210 grado A1, una vez sumergido cada uno de los cupones de tubo en las soluciones recolectadas en los diferentes intercambiadores de calor E-33-1/2 A y B, E-33-101/102 A y B, previamente se midió el pH y se anotó la temperatura de la solución al momento de la toma de las mismas. A continuación se mostraran los resultados de cada uno de los intercambiadores de calor a los cuales se les realizaron operaciones de limpieza y mantenimiento con soluciones de lavado; se calculó la pérdida de peso que sufrieron cada uno de los cupones, conociendo así las distintas velocidades de corrosión en milésima de pulgada por año (mpy).

Tabla 4.3. Resultados de los lavados químicos a partir de la inmersión estática durante el lavado realizado al intercambiador de calor E-33-101/102 B

Primer Lavado	49 ° C	49 ° C	50 ° C	51 ° C	52 ° C
E-33-101/102 B	Muestra inicial	Primera	Segunda	Tercera	Cuarta
Conc. Ácido (%)	10,5	9,6	9,5	9,5	8,9
PESO INICIAL (g)	10,4564 ± 0,0001	10,8798 ± 0,0001	10,7149 ± 0,0001	10,5069 ± 0,0001	10,8983 ± 0,0001
PESO FINAL (g)	10,4414 ± 0,0001	10,8701 ± 0,0001	10,7053 ± 0,0001	10,4973 ± 0,0001	10,8902 ± 0,0001
PERDIDA DE PESO (g)	0,0150 ± 0,0001	0,0097 ± 0,0001	0,0096 ± 0,0001	0,0096 ± 0,0001	0,0081 ± 0,0001
Vcorr (mpy)	12,7	8,2	8,1	8,1	6,9
Vcorr (mm/año)	0,3227	0,2087	0,2065	0,2065	0,1742

En la Tabla 4.3, se puede observar que en el lavado químico realizado al intercambiador de calor, el máximo valor de la velocidad de corrosión fue para la concentración inicial del ácido con un valor de 10,5 % de concentración de H₂SO₄ y una velocidad de corrosión de 12,7 mpy. Una vez iniciado el lavado químico con una concentración de H₂SO₄ al 10,5%, se procedió a tomar muestras de solución de lavado cada 15 minutos hasta completar el ciclo, el cual posee una duración de una hora. La concentración del H₂SO₄ una vez iniciado el lavado fue de 9,6 % obteniéndose una velocidad de corrosión de 8,2 mpy; la segunda muestra se tomó a los 30 mint, donde la concentración del ácido se ve disminuida al igual que la velocidad de corrosión calculada. La cuarta muestra se tomó al

completarse la hora de lavado, se observó que para una concentración de ácido sulfúrico de 8,9 %, la velocidad de corrosión fue de 6,9 mpy, donde se pudo apreciar que la concentración de la solución disminuyó considerablemente debido a que con el transcurso del tiempo, el ácido pierde su acidez debido a la contaminación con las partículas sólidas que se encuentran en la parte interna de los tubos.

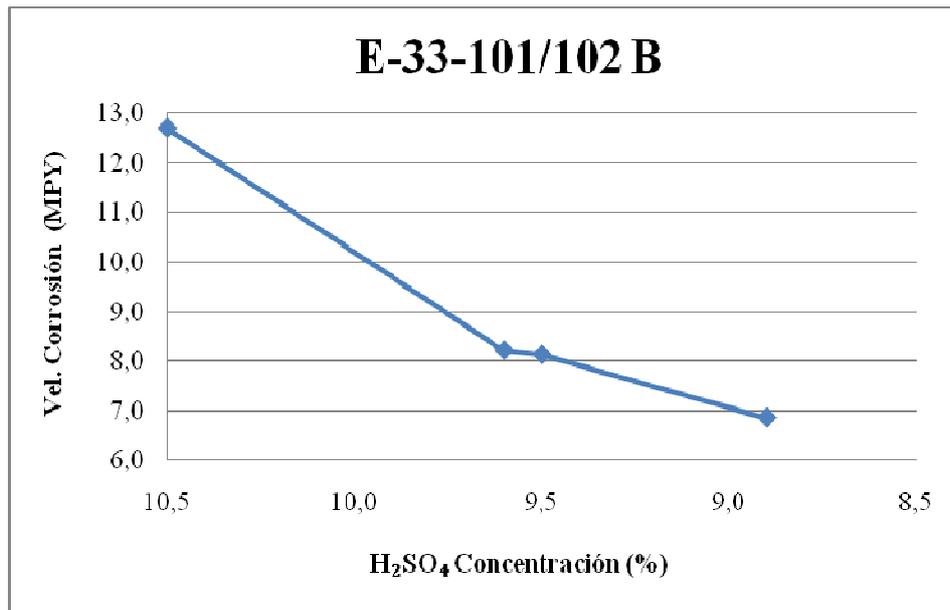


Figura 4.12. Gráfica donde se representa el comportamiento del cupón en soluciones provenientes del lavado químico realizado al equipo mediante ensayos de inmersión estática.

En la Figura 4.12 se puede observar que en la medida que disminuye la concentración de la solución de lavado con H₂SO₄, hay menor pérdida de material y por tanto la velocidad de corrosión va disminuyendo. Se puede observar a partir de la Tabla 4.3 que en la medida que transcurre el tiempo de lavado, por periodos de cada 15 minutos la temperatura aumenta hasta 3 °C al completarse la hora de lavado, debido a la fricción que existe entre el fluido y los tubos, este efecto de la temperatura juega un papel muy importante, debido a que el ácido va perdiendo su efectividad en la medida que transcurre el tiempo de lavado, disminuyendo así su concentración. Los resultados de la velocidad de corrosión obtenidos son tolerables, debido a que se encuentran por debajo del intervalo establecido, lo cual es 10 mpy ó 1mm/año.

Tabla 4.4. Resultados de los lavados químicos a partir de la inmersión estática durante el lavado realizado al intercambiador de calor E-33-1/2 A

Segundo lavado	48 ° C	48 ° C	49 ° C	50 ° C	51 ° C
E-33-1/2 A	Muestra inicial	Primera	Segunda	Tercera	Cuarta
Conc. Ácido (%)	9,5	8,9	8,9	8,9	8,8
PESO INICIAL (g)	10,4840 ± 0,0002	10,8696 ± 0,0001	10,7012 ± 0,0001	10,4938 ± 0,0002	10,8864 ± 0,0001
PESO FINAL (g)	10,4694 ± 0,0002	10,8556 ± 0,0001	10,6925 ± 0,0001	10,4851 ± 0,0002	10,8778 ± 0,0001
PERDIDA DE PESO (g)	0,0146 ± 0,0002	0,0140 ± 0,0001	0,0087 ± 0,0001	0,0087 ± 0,0002	0,0086 ± 0,0001
Vcorr (mpy)	12,4	11,9	7,4	7,4	7,3
Vcorr (mm/año)	0,3141	0,3012	0,1871	0,1871	0,1850

En la Tabla 4.4 se puede observar que en la medida que trascurría el tiempo de lavado químico con H_2SO_4 , la concentración del ácido como solución de lavado disminuye y por lo tanto, la velocidad de corrosión y la pérdida de peso que sufre el cupón disminuyen, es decir, la velocidad de corrosión es directamente proporcional a la concentración del ácido. Se observa que para la muestra inicial, la velocidad de corrosión fue de 12,4 mpy para una solución de lavado que reportó una acidez de 9,5% y al cumplir la hora del lavado, se tomó una muestra de la solución, donde la concentración fue de 8,8 % y la velocidad de corrosión fué de 7,3 mpy.

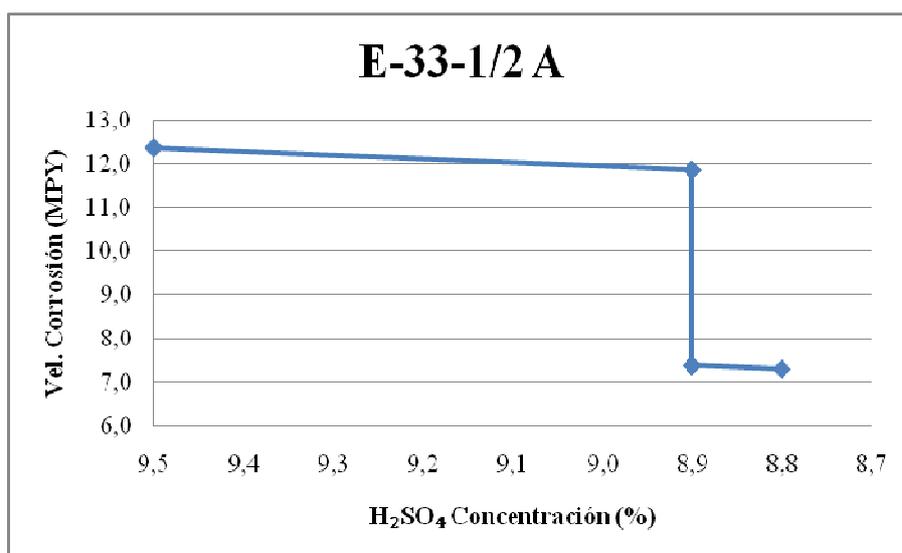


Figura 4.13. Gráfica donde se representa el comportamiento del cupón en soluciones provenientes del lavado químico realizado al equipo mediante ensayos de inmersión estática.

En la Figura 4.13 se puede observar que en la medida que disminuye la concentración del ácido, la velocidad de corrosión también disminuyó, tal como se observa en la Figura 4.13. Cuando la concentración del ácido llegó a 8,9 %, ésta se mantuvo casi constante hasta completar la hora del lavado, es decir que los valores de velocidad de corrosión se encontraron dentro del intervalo, tomando en cuenta el valor de referencia de 10 mpy ó 1 mm/año; siendo estos resultados tolerables al ser realizados por los ensayos de inmersión estática a temperatura ambiente.

Tabla 4.5. Resultados de los lavados químicos a partir de la inmersión estática durante el lavado realizado al intercambiador de calor E-33-1/2 B

Tercer Lavado	49 ° C	49 ° C	50 ° C	51 ° C	52 ° C
E-33-1/2 B	Muestra inicial	Primera	Segunda	Tercera	Cuarta
Conc. Ácido (%)	10,7	9,1	8,1	7,9	7,6
PESO INICIAL (g)	10,4231 ± 0,0002	10,8518 ± 0,0002	10,6885 ± 0,0001	10,4803 ± 0,0001	10,8723 ± 0,0002
PESO FINAL (g)	10,4118 ± 0,0002	10,8475 ± 0,0002	10,6846 ± 0,0001	10,4767 ± 0,0001	10,8690 ± 0,0002
PERDIDA DE PESO (g)	0,0113 ± 0,0002	0,0043 ± 0,0002	0,0039 ± 0,0001	0,0036 ± 0,0001	0,0033 ± 0,0002
Vcorr (mpy)	9,6	3,6	3,3	3,0	2,8
Vcorr (mm/año)	0,2431	0,0925	0,0839	0,0774	0,0710

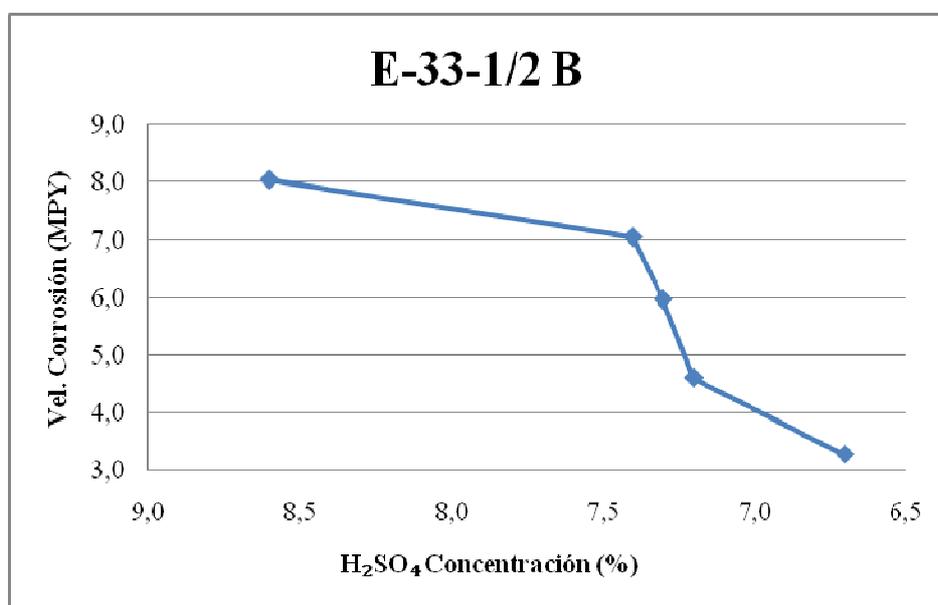


Figura 4.14. Gráfica donde se representa el comportamiento del cupón en soluciones provenientes del lavado químico realizado al equipo mediante ensayos de inmersión estática.

A partir de la Tabla 4.5 se puede observar que en el lavado químico realizado al intercambiador de calor, el máximo valor de la velocidad de corrosión fue para la concentración inicial del ácido con un valor de 10,7 % de concentración de H₂SO₄ y una velocidad de corrosión de 9,6 mpy, sin embargo, en la medida que transcurrió el tiempo de lavado, la concentración del ácido se vio disminuida; al completarse la hora de lavado, se observó que para una concentración de ácido sulfúrico de 7,6 %, la velocidad de corrosión fue de 2,8; lo que quiere decir, que los resultados obtenidos de la velocidad de corrosión que sufren los cupones son admisibles, debido a que se encuentran por debajo del intervalo máximo permitido, el cual es de 10 mpy.

Por medio de la Figura 4.14 se puede observar claramente que la concentración de la solución va disminuyendo en la medida que transcurre el tiempo de lavado al intercambiador de calor, es decir, el ácido se vuelve cada vez menos agresivo y por tanto, la pérdida de peso y la velocidad de corrosión del cupón de corrosión es menor en la medida que disminuye la concentración de la solución de lavado. El comportamiento observado en la Figura 4.14 es debido a que la velocidad de corrosión del cupón disminuye en la medida que la concentración del ácido sulfúrico disminuye.

Tabla 4.6. Resultados de los lavados químicos a partir de la inmersión estática durante el lavado realizado al intercambiador de calor E-33-101/102 A

Cuarto lavado	48 ° C	48 ° C	49 ° C	50 ° C	51 ° C
E-33-101/102 A	Muestra inicial	Primera	Segunda	Tercera	Cuarta
Conc. Ácido (%)	8,6	7,4	7,3	7,2	6,7
PESO INICIAL	10,4348 ± 0,0001	10,4725 ± 0,0002	10,8656 ± 0,0002	10,8428 ± 0,0001	10,6819 ± 0,0001
PESO FINAL	10,4253 ± 0,0001	10,4392 ± 0,0002	10,8374 ± 0,0002	10,8210 ± 0,0001	10,6664 ± 0,0001
PERDIDA DE PESO (g)	0,0095 ± 0,0001	0,0333 ± 0,0002	0,0282 ± 0,0002	0,0218 ± 0,0001	0,0155 ± 0,0001
Vcorr Promedio (mpy)	8,0	7,1	6,0	4,6	3,3
Vcorr Promedio (mm/año)	0,2080	0,1823	0,1544	0,1194	0,0849

Mediante la Tabla 4.6. Se puede detectar que en la medida que trascurría el tiempo de lavado químico con H₂SO₄, la concentración del ácido como solución de lavado disminuye y por lo tanto, la velocidad de corrosión y la pérdida de peso que sufre el cupón disminuyen, es

decir, la velocidad de corrosión promedio es directamente proporcional a la concentración del ácido.

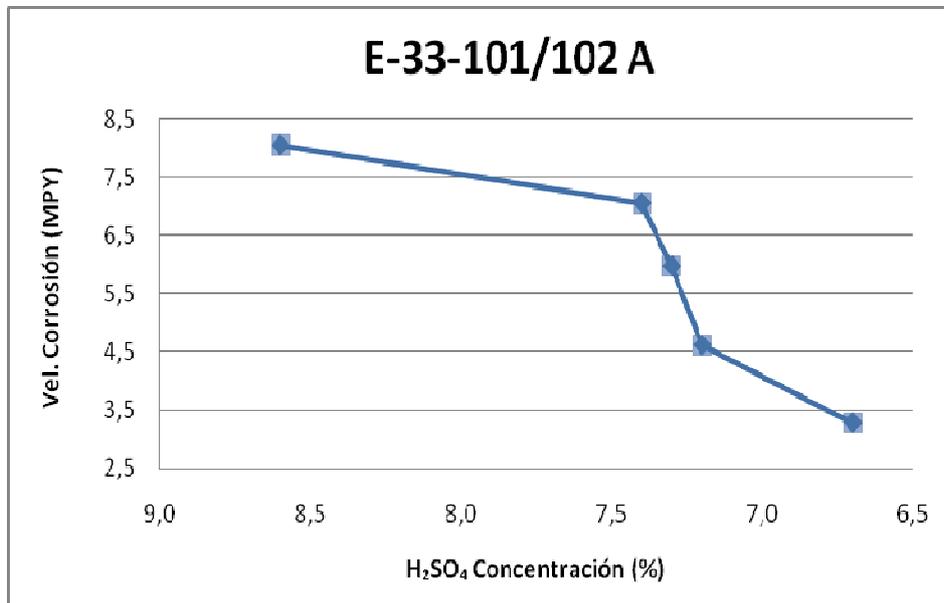


Figura 4.15. Gráfica donde se representa el comportamiento del cupón en soluciones provenientes del lavado químico realizado al equipo mediante ensayos de inmersión estática.

A partir de la Figura 4.15 se pudo conocer el comportamiento del cupón de corrosión durante el lavado realizado al intercambiador de calor. Se puede apreciar que en la medida que transcurre el tiempo de lavado, la velocidad de corrosión y la pérdida de peso del cupón disminuyen en la medida que disminuye la concentración de la solución de lavado.

El máximo valor de la velocidad de corrosión fue para la concentración inicial del ácido con un valor de 10,8% de concentración de H₂SO₄ y una velocidad de corrosión de 8,0 mpy, sin embargo, en la medida que transcurrió el tiempo de lavado, la concentración del ácido se ve disminuida, hasta completarse la hora de lavado, en donde se observó que para una concentración de ácido sulfúrico de 6,7%, la velocidad de corrosión fue de 3,3 mpy; lo que quiere decir, que los resultados obtenidos de la velocidad de corrosión que sufren los cupones son aceptables, debido a que se encuentran por debajo del intervalo máximo permitido, el cual es de 10 mpy.

Tabla 4.7. Resultados de los lavados químicos a partir de la inmersión estática durante el lavado realizado al intercambiador de calor E-33-1/2 A

5to lavado	46 ° C	47 ° C	47 ° C	48 ° C
E-33-1/2 A	Muestra inicial	Primera	Segunda	Tercera
Conc. Ácido (%)	11,1	9,8	9,2	8,8
PESO INICIAL	10,8175 ± 0,0001	10,4328 ± 0,0001	10,8293 ± 0,0001	10,6624 ± 0,0002
PESO FINAL	10,8087 ± 0,0001	10,4245 ± 0,0001	10,8220 ± 0,0001	10,6552 ± 0,0002
PÉRDIDA DE PESO (g)	0,0088 ± 0,0001	0,0083 ± 0,0001	0,0073 ± 0,0001	0,0072 ± 0,0002
Vcorr (mpy)	7,5	7,0	6,2	6,1
Vcorr (mm/año)	0,1893	0,1785	0,1570	0,1549

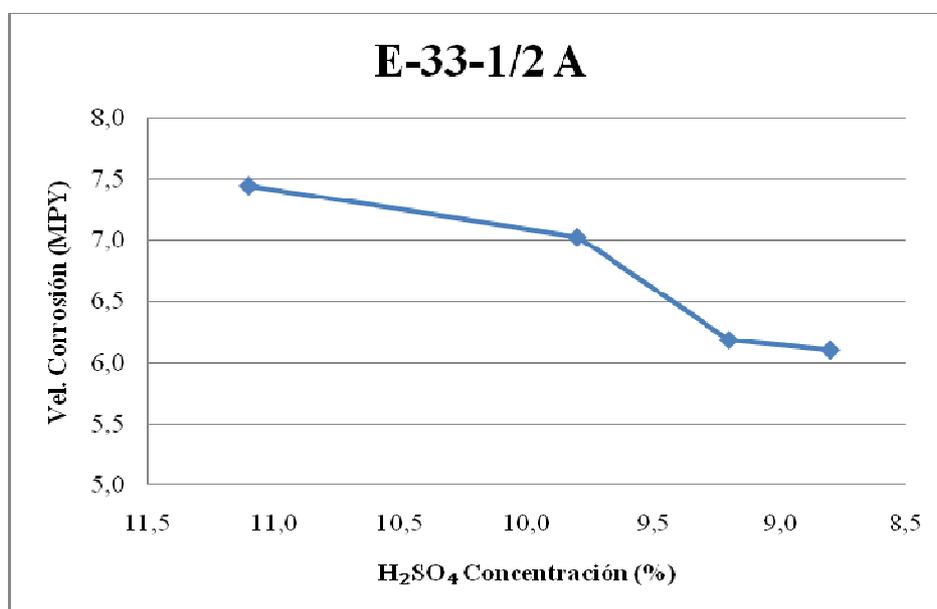


Figura 4.16. Gráfica donde se representa el comportamiento del cupón en soluciones provenientes del lavado químico realizado al equipo mediante ensayos de inmersión estática.

A partir de la Tabla 4.7. Se pueden observar los resultados obtenidos en la medida que transcurre el tiempo de lavado, donde la concentración del ácido disminuye y la velocidad de corrosión obtenida a partir de los cupones de corrosión también disminuye. Antes de comenzar el lavado químico, se tomó la muestra inicial del tanque de lavado a una temperatura de 46°C, donde la concentración de la solución fue de 11,1% y la velocidad de corrosión reportada fue de 7,5 mpy, siendo ésta la concentración inicial los primeros minutos del lavado químico. Cada 15 minutos se tomó una muestra de la solución de lavado y se dejó enfriar un poco para el posterior análisis de inmersión estática realizado en el laboratorio; la primera muestra de

solución tomada arrojó una concentración de ácido de 9,8% y una velocidad de corrosión promedio de 7,0 mpy, para la segunda muestra tomada durante el lavado químico la concentración reportada fue de 9,2% se obtuvo una velocidad de corrosión de 6,2 mpy; al completar los 45 minutos de lavado químico, la concentración reportada fue de 8,8 % y la velocidad de corrosión fue de 6,1 mpy. Debido a que para $\frac{3}{4}$ de horas en comparación con 1 hora de lavado como los anteriores lavados no se aprecia mucha variación en cuanto el desgaste que sufren los tubos de los intercambiadores de calor, solamente se evaluó hasta $\frac{3}{4}$ de horas debido a que la eficiencia del lavado químico se cumple hasta éste periodo. En la Figura 4.16. Se hace una representación del comportamiento del cupón de corrosión con soluciones tomadas durante el lavado químico realizado al intercambiador de calor mediante la inmersión estática. Se observa que la concentración del ácido va disminuyendo en la medida que transcurre el tiempo de lavado y la velocidad de corrosión también disminuye debido a que hay menos pérdida de material. Los resultados obtenidos durante el lavado químico se encuentran dentro del intervalo máximo permisibles, es decir, la velocidad de corrosión obtenida a partir de los cupones es menor a 10 mpy.

Tabla 4.9. Resultados de los lavados químicos a partir de la inmersión estática durante el lavado realizado al intercambiador de calor E-33-101/102 B

6to Lavado	46 ° C	46 ° C	47 ° C	48 ° C
E-33-101/102 B	Muestra inicial	Primera	Segunda	Tercera
Conc. Ácido (%)	9,5	8,5	7,9	7,9
PESO INICIAL	10,6171 ± 0,0001	10,3925 ± 0,0001	10,7838 ± 0,0002	10,7675 ± 0,0001
PESO FINAL	10,6133 ± 0,0001	10,3893 ± 0,0001	10,7814 ± 0,0002	10,7652 ± 0,0001
PERDIDA DE PESO (g)	0,0038 ± 0,0001	0,0032 ± 0,0001	0,0024 ± 0,0002	0,0023 ± 0,0001
Vcorr (mpy)	3,2	2,7	2,0	1,9
Vcorr (mm/año)	0,0817	0,0688	0,0516	0,0495

En la Tabla 4.9. Se observan los resultados del lavado químico obtenido a partir de la inmersión estática con soluciones de lavado tomada durante la limpieza química realizada al intercambiador de calor. Se observa que en la medida que transcurre el tiempo de lavado, la concentración del ácido disminuye y por lo tanto, la velocidad de corrosión también disminuye.

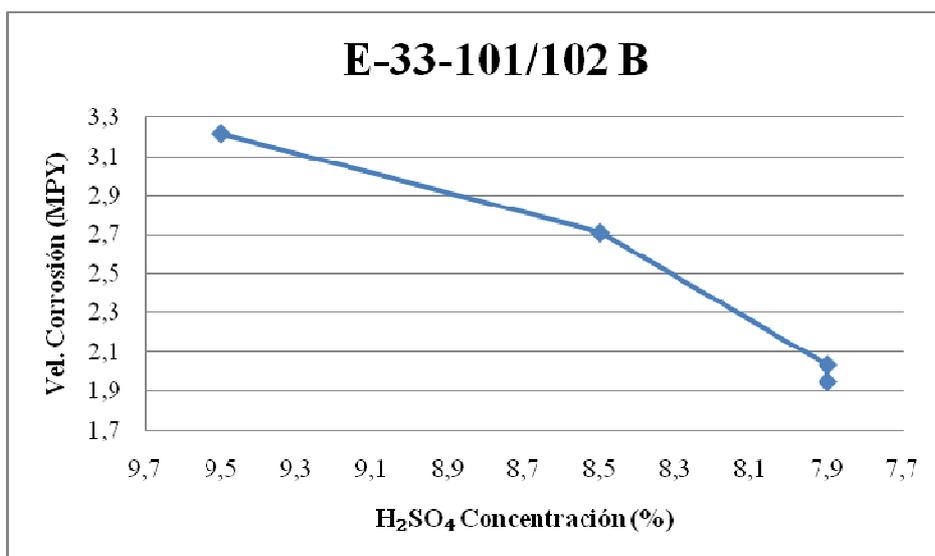


Figura 4.18. Gráfica donde se representa el comportamiento del cupón en soluciones provenientes del lavado químico realizado al equipo mediante ensayos de inmersión estática.

En la Figura 4.18. Se realiza una representación gráfica del comportamiento de los cupones inmersos con soluciones de lavado tomadas durante el lavado realizado intercambiador de calor, por medio de estas soluciones se realizaron los ensayos de inmersión estática, observándose en la Figura 4.18, que para la concentración de 9,5% de H₂SO₄, la velocidad de corrosión fue de 3,2 mpy, mientras que para la primera muestra de lavado tomada a los 15 minutos de haber comenzado el lavado, fue de 8,5% y se obtuvo una velocidad de corrosión de 2,7 mpy; mientras que al culminar el lavado, la concentración del lavado fue de 7,9% y la velocidad de corrosión del cupón fue de 1,9 mpy, lo que quiere decir, que éstos resultados son aceptables, debido a que se encuentran por debajo del intervalo máximo permisibles, el cual es de 10 mpy.

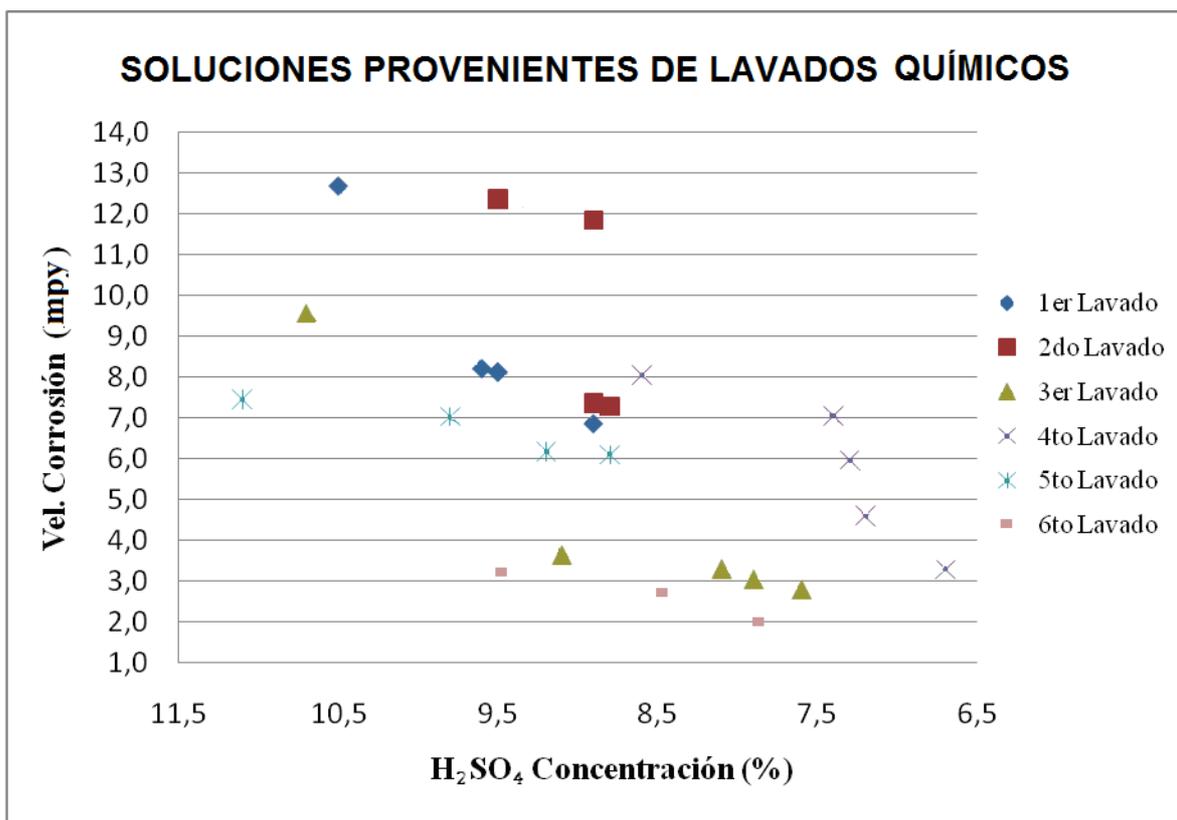


Figura 4.19. Gráfica donde se representa el comportamiento del cupón en soluciones provenientes del lavado químico realizado a los distintos equipos mediante ensayos de inmersión estática.

Al comparar el comportamiento del cupón frente a la corrosión sumergidas en las distintas soluciones de lavados químicos realizados a los intercambiadores de calor de vapores vivos, se puede observar en la Figura 4.19 que el comportamiento de los cupones al estar inmersos en las distintas soluciones de lavados químicos poseen la misma tendencia en donde se ve disminuida la velocidad de corrosión en función de la concentración del ácido, es decir, que independientemente de la concentración con la que se inicie el proceso de lavado químico y en la medida que transcurre el tiempo, la concentración del ácido tiende a disminuir al igual que la pérdida de material que sufren los tubos de los intercambiadores de calor, debido a la presencia de algunos elementos sólidos que contaminan la solución, los cuales se encuentran adheridos en las paredes internas de los tubos, éstos sólidos son silico aluminato de sodio que se forman durante el proceso Bayer. Además se puede observar que el deterioro que presentaron los tubos durante cada uno de los lavados a partir de los primeros 15 minutos se

encuentra en un intervalo de valores inferiores a los 10 mpy, siendo éste el valor máximo permitido.

Al comparar las curvas, se puede apreciar que en algunos lavados químicos realizados el cupón sufrió mayor pérdida de material en comparación con otras soluciones de lavado; mientras que para el primer y segundo lavado, las velocidades de corrosión del cupón fueron muy parecidas a pesar de las distintas concentraciones del ácido, este comportamiento probablemente se debió a la cantidad inadecuada del inhibidor ó por los lavados realizados en distintos equipos, en los cuales unos se encontraban con daños por corrosión mucho más severos que otros, debido a las reparaciones que se les han realizado a los equipos, lo que pudo haber afectado los resultados, debido a que la solución de lavado fue contaminada con el fluido del lado carcasa por la presencia de fugas y tubos rotos en algunos equipos, tal y como se pudieron detectar por medio de la inspección visual que algunos intercambiadores fallaron por las reparaciones realizadas, de manera de poder alargar su tiempo de vida útil.

4.4 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

4.4.1 Estudio metalográfico del tubo

En las Figuras 4.20 a), b), c), d), e) y f) se observan las características de la morfología de la matriz del material bajo análisis, el cual es un acero hipoeutectoide y contiene mayor contenido de ferrita (zonas claras) y menor contenido de perlita (zonas oscuras), en la Figura 4.20 a) y b) se observa la microestructura del área lateral de la muestra, mientras que en la Figura 4.20 c) y d) la microestructura corresponde al área frontal de muestra; por último, se puede apreciar en la fotomicrografía la microestructura del material tomada desde el área transversal del tubo, la cual corresponde a la Figura 4.20 e) y f).

Una vez realizado el estudio metalográfico de la muestra de tubo y comparando todas estas fotomicrografías, se pudo comprobar que independientemente de los cortes realizados en las distintas secciones de la muestra, las características microestructurales fue la misma en todas sus direcciones.

Es importante destacar que las bandas que se observan en todas las fotomicrografías, es producto de la deformación plástica que sufre el material debido al proceso de laminación del acero, las cuales deforman la microestructura del material, observándose la acumulación granos de perlitas en la dirección del plano de laminación.

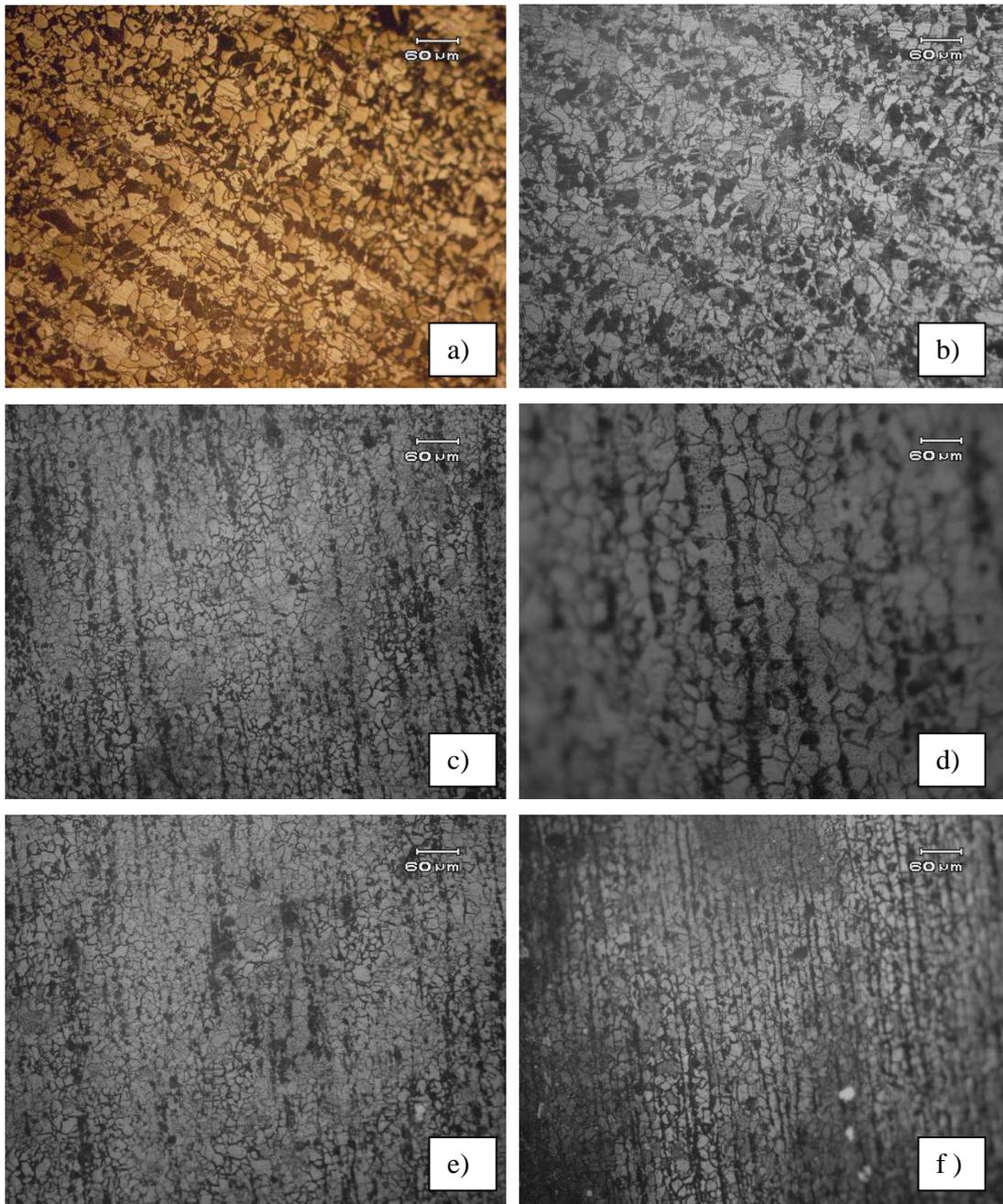


Figura 4.20. Fotomicrografías del tubo de acero atacada con nital al 3% a 200X: a) y b) sección lateral del tubo, c) y d) sección frontal del tubo, e) y f) sección transversal del tubo.

4.4.2 Estudio metalográfico de la placa tubular

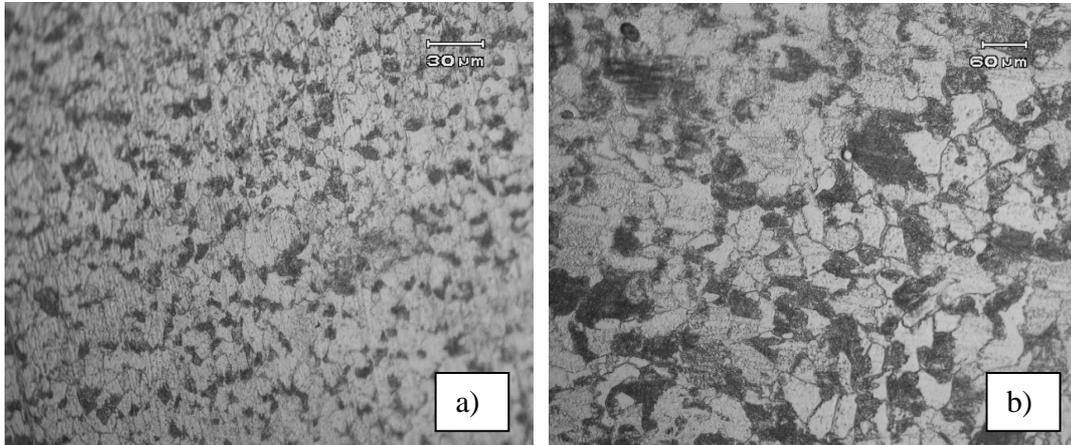


Figura 4.21 a) y b) Fotomicrografías de la sección transversal de la placa tubular atacada con nital al 3% a 100X y 200X, respectivamente.

Las características morfológicas de la matriz del material observado corresponde a la de un acero al carbono hipoeutectoide, muy parecida a la microestructura de la muestra de tubo. En la fotomicrografía se observa una microestructura con zonas claras que corresponden al contenido de ferrita en el material, mientras que las zonas oscuras corresponden al contenido de perlita en el material, en la Figura 4.21 a) y b) se observa la microestructura.

4.4.3 Estudio metalográfico del cupón

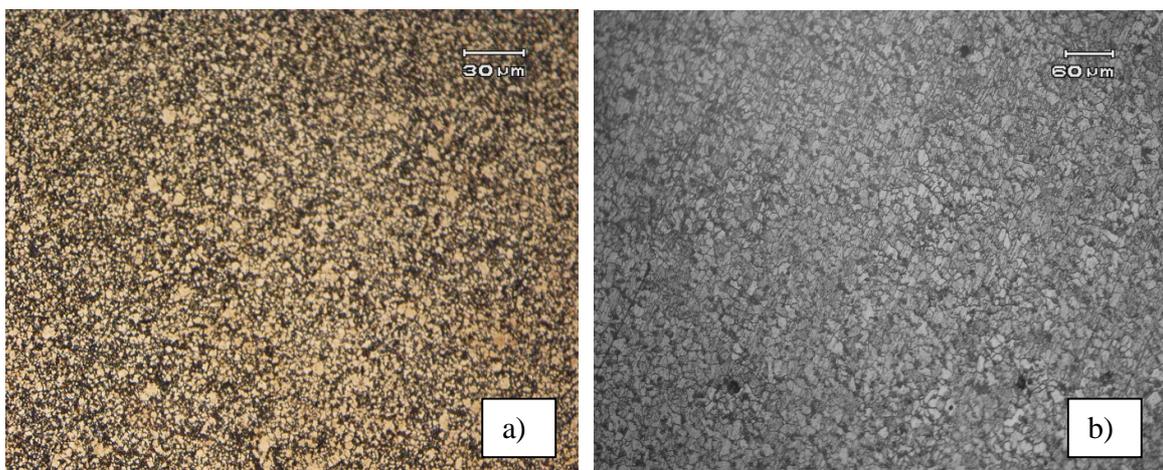


Figura 4.22 Fotomicrografías del cupón de acero, atacada con nital al 3% a 100X y 200X, respectivamente.

En las Figuras 4.22 a) y b), se puede observar que la microestructura del cupón de acero está compuesta de una matriz con zonas claras, la cual corresponde al contenido de ferrita, mientras que las zonas oscuras corresponden al contenido de perlita, esta microestructura es correspondiente a la suministrada por la literatura de un acero de bajo carbono.^[30]

4.5 ENSAYOS GRAVIMÉTRICOS

4.5.1 Inmersión Estática.

Tabla 4.11. Resultados obtenidos en los ensayos de Inmersión Estática.

Muestras	P inicial (g)	P final (g)	Pérdida de Peso(g)	Vc (mpy)	H ₂ SO ₄ Sin inhibidor			H ₂ SO ₄ Con inhibidor			
					10 %	12 %	14 %	10 %	12 %	14 %	
1	1,2808 ± 0,0002	0	-----	-----	X						
2	1,5219 ± 0,0002	0	-----	-----		X					
3	1,4714 ± 0,0002	0	-----	-----			X				
4	1,4993 ± 0,0002	1,4609 ± 0,0002	0,0384 ± 0,0002	8,09				X			
5	1,5103 ± 0,0002	1,4692 ± 0,0002	0,0411 ± 0,0002	8,59					X		
6	1,4784 ± 0,0002	1,4347 ± 0,0002	0,0437 ± 0,0002	9,04							X
7	1,7361 ± 0,0002	1,7338 ± 0,0002	0,0023 ± 0,0002	0,42							
8	1,8010 ± 0,0002	1,7997 ± 0,0002	0,0013 ± 0,0002	0,23							

En la Tabla 4.11, se pueden observar y comparar los resultados de la inmersión estática obtenidos en planta y los obtenidos en el laboratorio. En estos ensayos de inmersión estática fueron realizados por triplicado, es decir, se prepararon diferentes concentraciones de ácido sulfúrico (10 %, 12% y 14%) con inhibidor y sin inhibidor, tal cual como se usa en planta, de manera de obtener un comportamiento al menos muy parecido al que se obtendría en el montaje de la inmersión estática realizada en planta con soluciones de ácido sulfúrico tomadas directamente del patio de tanques de lavados.

Se observa a partir de la Tabla 4.11 los resultados obtenidos durante la inmersión estática de las muestras 1,2 y 3 con concentraciones de H₂SO₄ diluido al 10, 12 y 14% sin el uso del inhibidor; mientras que los resultados obtenidos en las muestras 4, 5 y 6 corresponden

a la inmersión realizada en soluciones de H_2SO_4 al 10, 12 y 14% con el uso del inhibidor. Las muestras de cupones 7 y 8 fueron inmersas en licor cáustico con inhibidor y sin inhibidor durante 30 días.

Al realizar el montaje de inmersión de las primeras tres muestras en soluciones de H_2SO_4 sin el uso del inhibidor PC-10 y una vez culminado el tiempo de prueba, se evidenció el desgaste por corrosión que sufrió el material, observándose solamente el óxido de hierro en el fondo del vaso de precipitado. Las muestras inmersas a distintas concentraciones de H_2SO_4 al 10,12 y 14% con el uso del inhibidor PC-10, no presentaron daños severos, es decir, el inhibidor pasivó el material contra el ataque del ácido de manera eficiente, observándose en las muestras solamente unos productos de corrosión, que posteriormente fueron analizados en el microscopio electrónico de barrido. La muestra inmersa en soluciones de H_2SO_4 al 14% de concentración, presentó una mayor velocidad de corrosión de 9,04 mpy, sin embargo, se pudo observar que para los ensayos de inmersión estática, el inhibidor juega un papel muy importante en cuanto a la protección que éste le brinda a los tubos al estar en contacto en soluciones de ácido sulfúrico, debido a que probablemente se formó una película protectora de FeSO_4 que recubre completamente la superficie del metal y lo pasiva ante el ataque del ácido sulfúrico. Estos resultados son consistentes con los obtenidos por Ferrer y colaboradores.^[20], quienes indican que en soluciones altamente concentradas de H_2SO_4 , totalmente estáticas, es observable la formación de una película de sulfato ferroso (FeSO_4).

Al comparar ambos resultados, tanto en planta como los obtenidos en el laboratorio de corrosión, se puede notar claramente que el comportamiento de las muestras ante el medio corrosivo fueron muy similares, es decir, por ambos métodos el muestreo realizado arrojó resultados de corrosión bastante aceptables, debido a que la velocidad de corrosión se encuentra por debajo del rango establecido, lo cual es de 10 mpy; mientras que para los ensayos de inmersión en licor cáustico con y sin inhibidor, los resultados obtenidos fueron insignificantes en comparación con las soluciones de ácido sulfúrico, debido a que la pérdida de material de los cupones fueron de $0,0023 \pm 0,0002$ y $0,0013 \pm 0,0002$ mg sin inhibidor y con inhibidor respectivamente, lo que quiere decir, que a pesar de ser muy baja la velocidad de corrosión del material al estar inmersos en licor caustico, la efectividad del inhibidor PC-10 se

mantiene, de manera que también forma una película protectora sobre el material y lo protege un poco ante el ataque del medio al que está expuesta la muestra.

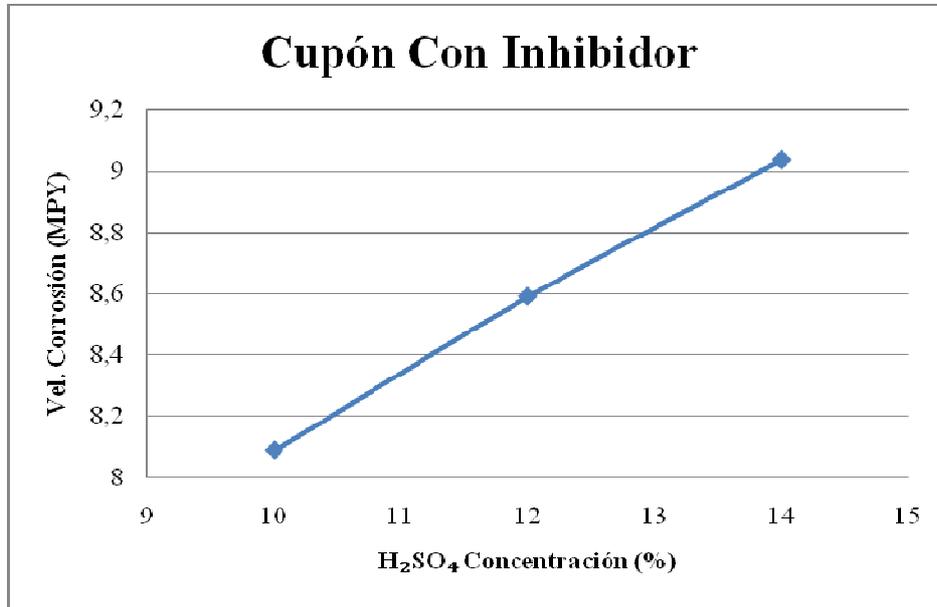


Figura 4.23. Gráfica donde se representa el comportamiento del cupón de corrosión en diferentes concentraciones de H₂SO₄ con inhibidor durante el ensayo de inmersión estática.

Los resultados obtenidos es tal cual lo que se esperaban debido a que para concentraciones de ácido sulfúrico de 10% con inhibidor, se obtuvo mejores resultados de velocidades de corrosión, tal como se observa en la Figura 4.23, mientras que para concentraciones de ácido de 12% y 14% se obtuvieron mayor pérdida de material y por lo tanto mayor es la velocidad de corrosión que sufre el material o en su defecto los tubos; es decir, en la medida que aumenta la concentración, mayor es la pérdida de peso que sufre el material y por lo tanto, mayor es la velocidad de corrosión; ó en la medida que disminuye la concentración del ácido, disminuye también la velocidad de corrosión, debido a que la pérdida de peso que sufre el material es menor. Cabe destacar estos resultados no concuerdan con los obtenidos por Rodriguez ^[2], donde realizaron la evaluaciones para determinar la concentración de lavado con H₂SO₄ optima en la empresa C.V.G Bauxilum, la concentración que concluyeron fue al 12%.

4.5.2 Inmersión Dinámica

El ensayo de inmersión dinámica se realizó con la finalidad de simular a escala de laboratorio, los lavados químicos realizados a los intercambiadores de calor, además de conocer el verdadero comportamiento de los tubos que sufren durante cada mantenimiento de limpieza realizado con soluciones de lavado.

A partir de los ensayos de inmersión dinámica se puede conocer el comportamiento real que sufren los tubos de los intercambiadores de calor, debido a que se participan otras variables durante el proceso, como lo son: la temperatura y la agitación del medio. Durante los lavados químicos el medio agresivo que circula por los tubos de los intercambiadores de calor lo hace por periodo de una hora en un circuito cerrado que va desde los tanques de lavados retornando a los intercambiadores, lo que quiere decir que los tubos están expuestos a la circulación del medio agresivo a una cierta velocidad y a diferentes temperaturas.

En la Tabla 4.12, se pueden observar los resultados obtenidos en los ensayos de inmersión dinámica, donde cada una de las muestras mostraron una altísima velocidad de corrosión al estar inmersos por una hora en las distintas concentraciones de H_2SO_4 con inhibidor y sin inhibidor con temperaturas de trabajo: ambiente y $50^\circ C$.

A partir de la Tabla 4.12, se puede observar que los resultados de la velocidades de corrosión en las muestras de cupón 1, 4 y 7, las cuales se realizaron sin inhibidor a temperatura ambiente son de 82,63; 218,48; 377,99 mpy con concentraciones de H_2SO_4 de 10, 12 y 14% respectivamente; mientras que los resultados obtenidos para las muestras de cupón 10, 3 y 8, las cuales se realizaron sin inhibidor a temperatura de $50^\circ C$ con concentraciones de 10, 12 y 14%, los resultados de velocidad de corrosión fueron de 363,4; 759,79 y 960,98 mpy, respectivamente. En la Figura 4.24 se puede observar el comportamiento de las muestras de cupón sin inhibidor a temperatura ambiente y a $50^\circ C$.

Tabla 4.12. Resultados obtenidos en los ensayos de Inmersión Dinámica

Muestras	P inicial (g)	P final (g)	Pérdida de Peso (g)	Vc (mpy)
1	1,0100 ± 0,0002	1,0095 ± 0,0002	0,0005 ± 0,0002	82,63
2	1,4666 ± 0,0001	1,4662 ± 0,0001	0,0004 ± 0,0001	55,69
3	1,3127 ± 0,0001	1,3078 ± 0,0001	0,0049 ± 0,0001	759,79
4	0,9771 ± 0,0001	0,9759 ± 0,0001	0,0012 ± 0,0001	218,48
5	1,0418 ± 0,0001	1,0410 ± 0,0001	0,0008 ± 0,0001	137,23
6	1,3823 ± 0,0001	1,3821 ± 0,0001	0,0002 ± 0,0001	26,52
7	1,5303 ± 0,0001	1,5275 ± 0,0001	0,0028 ± 0,0001	377,99
8	1,4336 ± 0,0001	1,4269 ± 0,0001	0,0067 ± 0,0001	960,98
9	1,5352 ± 0,0002	1,5343 ± 0,0002	0,0009 ± 0,0002	114,73
10	1,6864 ± 0,0001	1,6834 ± 0,0001	0,0003 ± 0,0001	363,40
11	1,7534 ± 0,0001	1,7527 ± 0,0001	0,0007 ± 0,0001	81,88
12	1,3322 ± 0,0002	1,3319 ± 0,0002	0,0003 ± 0,0002	42,56
13	1,1521 ± 0,0002	1,1520 ± 0,0002	0,0001 ± 0,0002	17,30
14	1,1982 ± 0,0001	1,1980 ± 0,0001	0,0002 ± 0,0001	32,79
15	1,4829 ± 0,0001	1,4828 ± 0,0001	0,0001 ± 0,0001	13,68
16	1,1037 ± 0,0001	1,1035 ± 0,0001	0,0002 ± 0,0001	34,23

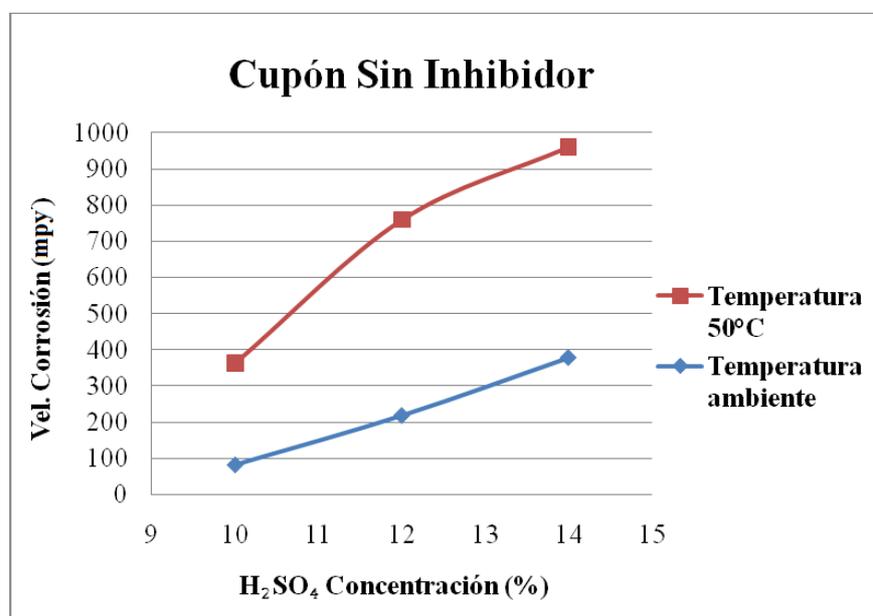


Figura 4.24. Gráfica donde se representa el comportamiento del cupón de corrosión sin inhibidor durante el ensayo de inmersión dinámica realizada a temperatura ambiente y a 50°C.

En la Figura 4.24. Se puede observar que en la medida que aumenta la concentración de H_2SO_4 para el ensayo realizado a temperatura ambiente, la velocidad de corrosión para cada una de las muestras también incrementó, lo que quiere decir, que la velocidad de corrosión es directamente proporcional a la concentración de ácido sulfúrico; éste mismo comportamiento también se observa para el ensayo sin inhibidor con temperatura de trabajo de $50^\circ C$. Se observa además que ocurre un incremento de la velocidad de corrosión al incrementar la temperatura, siendo mayor el incremento de velocidad en las soluciones de ácido sulfúrico al 10%, donde hubo un incremento de un 77%, en el caso de la concentración del ácido al 12 % se incremento en un 71%, siendo menor el incremento en el caso de la concentración de 14% con un incremento de 61% , lo que quiere decir, que para soluciones de ácido sulfúrico sin inhibidor a temperatura ambiente y a temperatura de $50^\circ C$ el mejor comportamiento se observa para las muestras inmersas en soluciones al 10% de concentración.

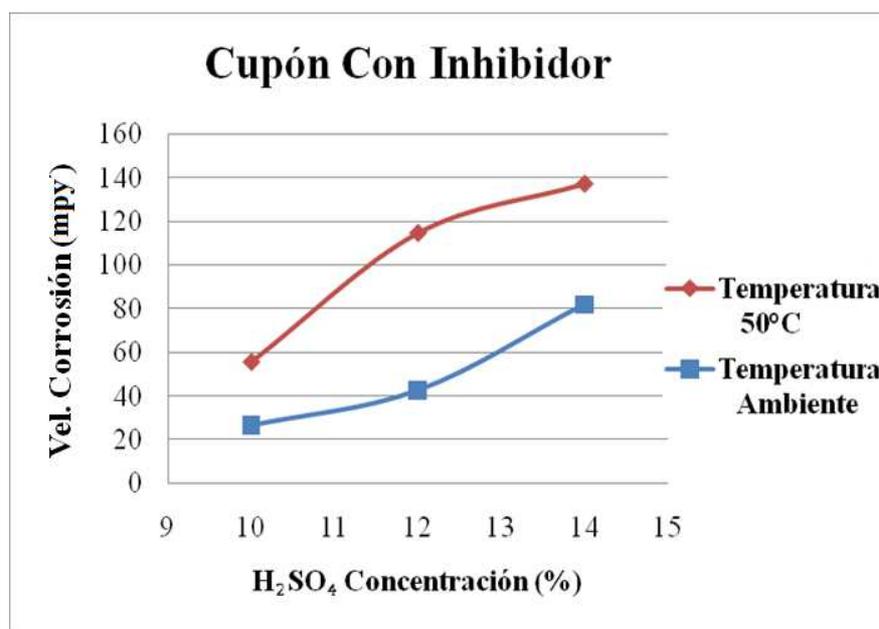


Figura 4.25. Representación del comportamiento del cupón de corrosión con inhibidor durante el ensayo de inmersión dinámica realizada a temperatura ambiente y a $50^\circ C$.

A partir de la Tabla 4.12. Se puede observar que los resultados de la velocidad de corrosión en las muestras de cupón 2, 9 y 5, las cuales se realizaron con inhibidor a temperatura de $50^\circ C$, son de 55,69; 114,73 y 137,23 mpy con concentraciones de H_2SO_4 de 10,12 y 14% respectivamente; mientras que los resultados obtenidos para las muestras de

cupón 6, 12 y 11, las cuales se realizaron con inhibidor a temperatura ambiente con concentraciones de 10, 12 y 14%, los resultados de velocidad de corrosión fueron de 26,52; 42,56; y 81,88 mpy, respectivamente. En la Figura 4.25 se puede observar el comportamiento del inhibidor PC-10 sobre las muestras de cupón a temperatura ambiente y a 50°C.

Se puede observar que para los ensayos realizados a temperatura ambiente, la mejor efectividad del inhibidor sobre las muestras se obtiene para concentraciones de 10%, mientras que para concentraciones de 14% la efectividad se pierde completamente, es decir, el inhibidor no protege al cupón de la misma manera que lo protege cuando se encuentra disuelto en una concentración de H₂SO₄ de 10%.

En los ensayos realizados a temperatura de 50°C, se observa claramente que la mejor protección del inhibidor PC-10 sobre el cupón se obtiene para concentraciones de 10%, arrojando así el valor mínimo observado en la Figura 4.25, debido a que la pérdida de material es menos y por tanto la velocidad de corrosión es menor; mientras que para concentraciones de 12 % de H₂SO₄ se obtiene una velocidad de corrosión bastante alta, lo que quiere decir que hay mayor pérdida de peso debido a que el inhibidor pierde su efectividad para concentraciones de H₂SO₄ de 12% al no poder inhibir de manera eficiente el cupón de corrosión; mientras que para soluciones del 14%, se observa el incremento de la velocidad de corrosión que ocurre en los cupones de corrosión en la medida que incrementa la concentración del ácido.

Al comparar los resultados de los ensayos obtenidos a temperatura ambiente, los cuales se observan en la Tabla 4.12. Se comprueba que el inhibidor si tiene un desempeño bastante eficiente, debido a que la velocidad de corrosión de las muestras sin inhibidor con concentraciones de 10, 12 y 14% de H₂SO₄ son: 82,63; 218,48 y 377,99 mpy, respectivamente; mientras que para las muestras con inhibidor a temperatura ambiente con concentraciones de 10, 12 y 14% de H₂SO₄ fueron de 26,52; 42,56; y 81,88 mpy, observándose que hubo un mayor incremento de la velocidad de corrosión para 12% de concentración del ácido del 63% al incrementar la temperatura; mientras que para soluciones del 10% se obtuvo un incremento del 52% y para concentraciones del 14%, se observó un

menor incremento del 40% en comparación con las dos primeras concentraciones, lo que quiere decir, que si se observa una mejoría en cuanto el uso del inhibidor, sin embargo no es lo suficientemente efectivo, debido a que cada vez que realicen los lavados va a ver una gran pérdida de material, tal como se observa en la Tabla 14; indicando que por cada lavado realizado a los intercambiadores de calor con inhibidor, el desgaste que sufre el tubo es de $0,0009 \pm 0,0002$ g de acero por hora, siendo éste el mejor resultado obtenido en el ensayo de inmersión dinámica con una concentración de H_2SO_4 al 12% a 50 °C.

Los resultados obtenidos en los ensayos de inmersión dinámica a 50°C al igual que los realizados a temperatura ambiente, se observó un gran mejoría con el uso del inhibidor, pero aún así no es la suficiente, es decir, la pérdida de material que se obtiene por cada lavado se puede visualizar en la Tabla 4.12, donde la mayor pérdida de material se obtiene en la muestra N°8 con 14% de H_2SO_4 sin inhibidor, con un valor de $0,0067 \pm 0,0001$ g de pérdida de material por cada lavado realizado al intercambiador de calor, mientras que con el uso del inhibidor, la mayor pérdida de material se obtiene en la muestra 11 con 12% de H_2SO_4 , con un valor de $0,0007 \pm 0,0001$ g lo cual implica una disminución de pérdida de peso de un 89,5% y para el mejor comportamiento que demuestra tener el inhibidor a estas temperaturas de lavado es con la muestra N° 6 en donde se preparó una solución de H_2SO_4 con una concentración de 10% y la velocidad de corrosión que se obtiene es de 26,52 mpy y una pérdida de material de $0,0002 \pm 0,0001$ g ó de, la cuál es bastante alta, debido a que ésta es la pérdida de material que se obtiene por cada hora que dura el lavado.

Cabe destacar que a pesar de la buena eficiencia que demostró tener el inhibidor ante el material en los ensayos de inmersión estática no se comportó de igual manera en los ensayos dinámicos, lo que quiere decir que el inhibidor no está haciendo el efecto que debería ejercer sobre los tubos, debido a que lo que realmente pasa en planta es tal cual a la simulación realizada en los ensayos de inmersión dinámica, es decir, se tomaron en cuenta dos variables muy importante como lo son: la agitación del medio y la temperatura, debido a que la función del inhibidor es de un inhibidor ácido el cual es un solvente y decapante, lo cual permite la generación de capas nuevas de productos de óxidos protectores, que no son resistentes cuando el fluido es circulante.

4.6 ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS

4.6.1 Curva de Polarización Potenciodinámica

Las curvas de polarización potenciodinámica de las muestras de acero al carbono de cupón y placa tubular permitieron conocer el comportamiento electroquímico de los mismos, en las soluciones de H_2SO_4 a diferentes concentraciones, con y sin inhibidor, así como la velocidad de de corrosión a partir de el cálculo de las pendientes Tafel anódicas y catódicas. Los cupones de acero y las muestras de placa fueron expuestos a las distintas concentraciones del medio ácido (10, 12 y 14% de H_2SO_4) con inhibidor y sin inhibidor.

Tabla 4.13. Potencial de corrosión y densidad de corriente de corrosión de los cupones sin inhibidor de corrosión a diferentes concentraciones de ácido sulfúrico

Cupón sin Inhibidor	Ecorr (mV)	icorr (mA)	β_a (mV/Dec)	β_c (mV/Dec)
10% H_2SO_4	-469,3	2,588	262,9	265,4
12% H_2SO_4	-474,5	2,127	312,3	327,4
14% H_2SO_4	-490,5	2,899	222	233,2

En la Tabla 4.13, se observan los resultados obtenidos en los ensayos de polarización potenciodinámica. Para 10% de H_2SO_4 , se obtuvo un Ecorr de (-469,3 mV), el icorr fue de (2,588 mA) y una vez culminado el ensayo, se calcularon las pendientes de Tafel anódicas y catódicas, con valores de (262,9 mV/Dec y 265,4 mV/Dec) respectivamente. Para una concentración de H_2SO_4 de 12%, se obtuvo un Ecorr de (-474,5 mV), un icorr de (2,127 mA) y culminado el ensayo, las pendientes de Tafel anódicas y catódica arrojaron valores de (312,3 mV) y (327,4 mV) respectivamente.

Para la concentración de 14% H_2SO_4 , los resultados del potencial de corrosión, Ecorr es (-490,5 mV), donde la icorr fue de (2,899 mA) y con las pendientes de Tafel anódicas y catódicas se obtuvieron los valores de (222 mV/Dec) y (232,2 mV/Dec) respectivamente.

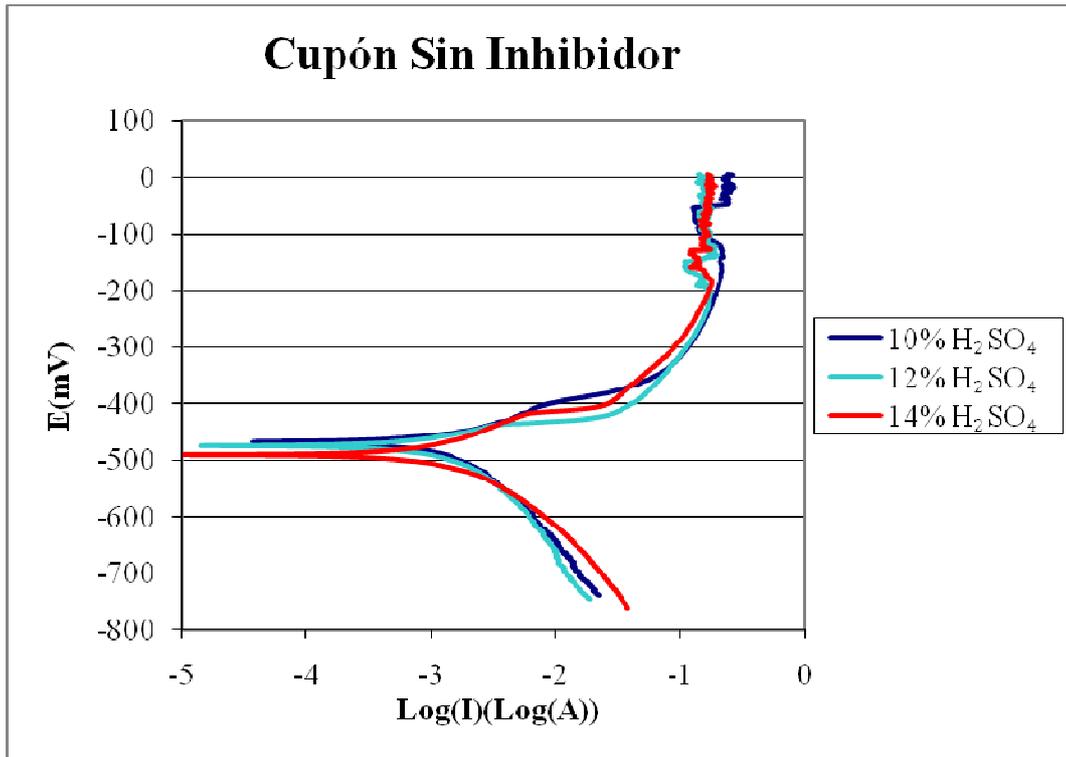


Figura 4.26. Comparación gráfica de las curvas de polarización potenciodinámica de las muestras de cupón inmersas a distintas concentraciones de H_2SO_4 sin inhibidor.

En la Tabla 4.13, se observan los resultados obtenidos en los ensayos de polarización potenciodinámica. Para 10% de H_2SO_4 , se obtuvo un E_{corr} de (-469,3 mV), el i_{corr} fue de (2,588 mA) y una vez culminado el ensayo, se calcularon las pendientes de Tafel anódicas y catódicas, con valores de (262,9 mV/Dec) y (265,4 mV/Dec), respectivamente. Para una concentración de H_2SO_4 de 12%, se obtuvo un E_{corr} de (-474,5 mV), un i_{corr} de (2,127 mA) y culminado el ensayo, las pendientes de Tafel anódicas y catódica arrojaron valores de (312,3 mV/Dec) y (327,4 mV/Dec) respectivamente.

Para la concentración de 14% H_2SO_4 , los resultados del potencial de corrosión, E_{corr} es (-490,5 mV), donde la i_{corr} fue de (2,899 mA) y con las pendientes de Tafel anódicas y catódicas se obtuvieron los valores de (222 mV/Dec) y (232,2 mV/Dec) respectivamente.

Al observar la Figura 4.26. Se puede notar que en la medida que incrementa la concentración del H_2SO_4 sin inhibidor, el potencial de corrosión incrementa negativamente. Se puede notar que la muestra que refleja el mejor comportamiento, es decir, la que posee el comportamiento más noble al encontrarse inmersa en soluciones de ácido sulfúrico, es la obtenida con concentraciones de diluidas al 10% , con un potencial de corrosión de (-469,3 mV), posteriormente se obtuvo para soluciones diluidas de H_2SO_4 al 12% un potencial de corrosión de (-474,5 mV); mientras que para soluciones diluidas de H_2SO_4 al 14% se obtuvo un potencial de corrosión de (-490,5 mV), se presume además la formación de una capa de sulfato ferroso ($FeSO_4$) sobre el material, la cual es destruida, quedando el material expuesto al medio corrosivo. Se observa además el comportamiento catódico obtenido para el material que se encuentra inmerso en soluciones de H_2SO_4 al 10%, se puede observar por medio de la Figura 4.26 que en para soluciones al 14% de H_2SO_4 , la densidad de corriente de corrosión es mayor, donde se observa el comportamiento catódico del material un poco mas desplazado hacia la derecha en comparación con el comportamiento del cupón en soluciones de H_2SO_4 al 10 y 12% de concentraciones; mientras que independientemente de la concentración de las soluciones; mientras que el comportamiento anódico en cada una de las muestras fueron muy parecidos.

Estos resultados corroboran lo establecido por Frédéric Ferrer y colaboradores ^[20], donde hacen referencia a las emisiones a la rápida formación de una película protectora que se hace presente en los aceros al carbono que se encuentran inmersos en altas concentraciones de ácido sulfúrico, siendo ésta película óxido ferroso ($FeSO_4$).

Tabla 4.14. Potencial de corrosión y densidad de corriente de corrosión de los cupones con inhibidor de corrosión a diferentes concentraciones de ácido sulfúrico

Cupón con Inhibidor	E_{corr} (mV)	i_{corr} (mA)	β_a (mV/Dec)	β_c (mV/Dec)
10% H_2SO_4	-442,4	15,49	400,6	279,4
12% H_2SO_4	-488,9	6,53	441,2	214,0
14% H_2SO_4	-494,7	6,314	267,3	222,4

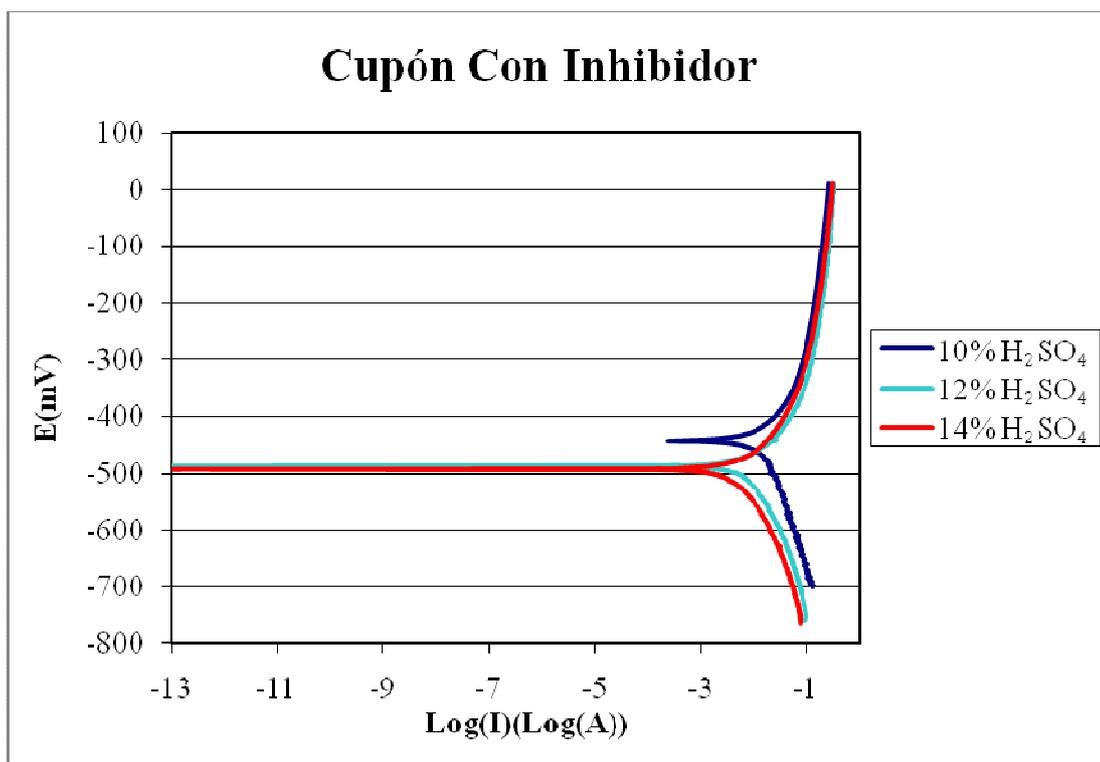


Figura 4.27. Comparación gráfica de las curvas de polarización potenciodinámica de las muestras de cupón inmersas a distintas concentraciones de H_2SO_4 con inhibidor.

La Figura 4.27. Muestra las curvas de polarización potenciodinámicas del cupón de acero al carbono en las soluciones con diferentes concentraciones de H_2SO_4 . Se observó que las densidades de corriente de corrosión de los cupones de acero al carbono en la rama catódica de las curvas potenciodinámicas disminuyeron con el aumento de la concentración del H_2SO_4 con inhibidor. Además, la determinación de los parámetros de corrosión (E_{corr} , i_{corr} , β_a , β_c) proporcionó mayor información sobre el proceso de corrosión en general. La Tabla 4.14. Muestra los potenciales de corrosión (E_{corr}), pendientes de Tafel (β_a y β_c , las cuales representan anódica y catódica, respectivamente) y las corrientes de corrosión (i_{corr}) obtenidos a partir de las curvas de la polarización en las soluciones a diferentes concentraciones H_2SO_4 . Sin embargo, en la rama anódica de las curvas, los valores de densidad de corriente son muy similares, independientemente de la concentración de H_2SO_4 .

El potencial inicial de corrosión se volvió claramente más negativo (-442,4) a (-494,7 mV), es decir, el material es menos noble al aumentar la concentración de H_2SO_4 (10% a

14%), donde en la medida que aumenta la concentración del ácido, mayor es comportamiento activo del material.

Al comparar ambos resultados, se pudo conocer comportamiento del cupón de acero al carbono mediante los ensayos electroquímicos en soluciones de H₂SO₄ al 10%, con inhibidor y sin inhibidor, donde es evidente la gran mejoría que presentó el cupón de acero al carbono al estar presente el inhibidor en las soluciones de ácido sulfúrico, donde se observó que con el uso del inhibidor, se obtuvo un potencial inicial de corrosión de (-442,4 mV) y sin el inhibidor, el potencial inicial de corrosión fue de (-469,3 mV); mientras que para concentraciones mayores 12% y 14%, el inhibidor de corrosión actuó de manera reversible, donde para soluciones del 12% con el uso del inhibidor, se obtuvo un potencial inicial de corrosión de (-488,9 mV); mientras que sin el uso del inhibidor, el potencial inicial de corrosión fue de (-474,5 mV) y para concentraciones de H₂SO₄ de 14%, los potenciales de iniciales de corrosión fueron de (-494,7 mV) y (-490,5 mV) con inhibidor y sin inhibidor respectivamente. Lo que quiere decir que, los resultados obtenidos mostraron un mejor comportamiento para soluciones diluidas de H₂SO₄ al 10% con el uso del inhibidor PC-10 que sin el uso de éste.

Tabla 4.15 Potencial de corrosión y densidad de corriente de corrosión de la placa tubular con inhibidor de corrosión a diferentes concentraciones de ácido sulfúrico

Placa Tubular Con Inhibidor	E_{corr} (mV)	i_{corr} (mA)	β_a (mV/Dec)	β_c (mV/Dec)
10% H ₂ SO ₄	-456	1,603	253	127,5
12% H ₂ SO ₄	-483,1	0,2643	267,1	180,9
14% H ₂ SO ₄	-484,4	0,8861	257,9	177,1

En la Tabla 4.15, se observan los resultados obtenidos en los ensayos de polarización potenciodinámica. Para 10% de H₂SO₄, se obtuvo un E_{corr} de (-456 mV), el i_{corr} fue de (1,603 mA) y una vez culminado el ensayo, se calcularon las pendientes de Tafel anódicas y catódicas, con valores de (253 mV/Dec y 127,5 mV/Dec), respectivamente; mientras que para una concentración de H₂SO₄ de 12%, se obtuvo un E_{corr} de (-483,1mV), un i_{corr} de (0,2643

mA) y culminado el ensayo, se calcularon las pendientes de Tafel anódicas y catódicas, con valores de (267,1 mV/Dec) y (180,9 mV/Dec), respectivamente.

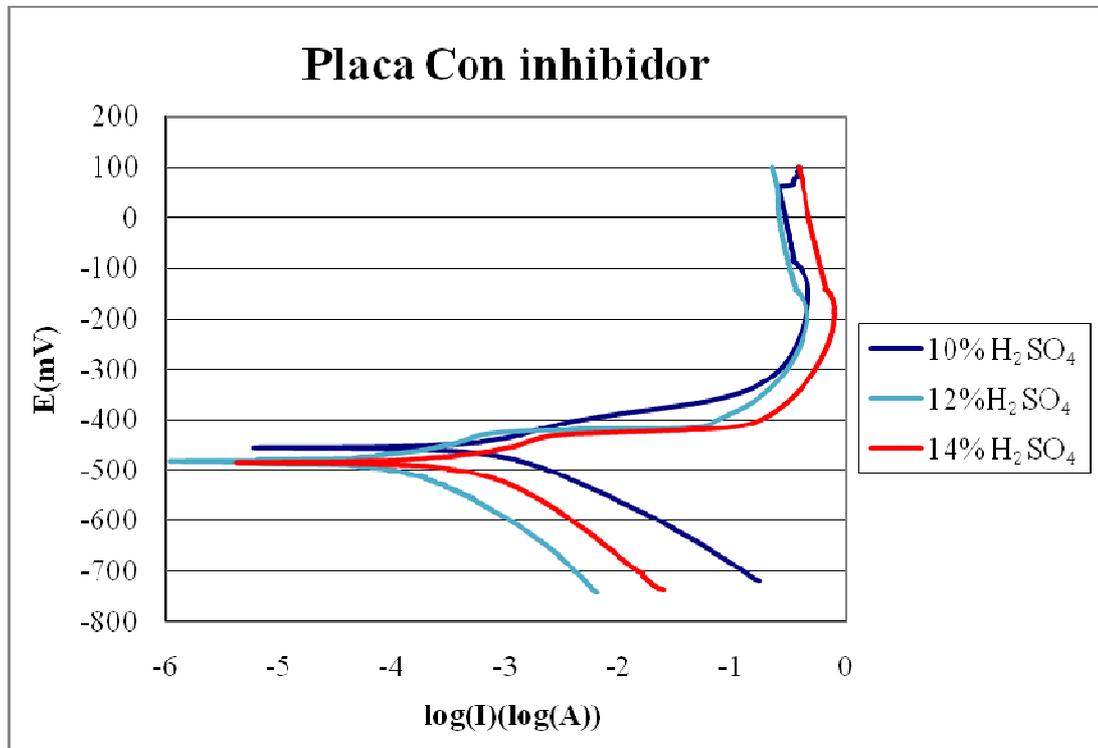


Figura 4.28. Comparación gráfica de las curvas de polarización potenciodinámica de las muestras de placa tubular inmersas a distintas concentraciones de H_2SO_4 con inhibidor.

En la Figura 4.28. Se representa una comparación gráfica de las curvas de polarización potenciodinámicas con muestras de placa tubular inmersa a distintas concentraciones de H_2SO_4 con inhibidor. Se observa que la densidad de corriente de corrosión para concentraciones de H_2SO_4 fue de (1,603 mA); en concentraciones de H_2SO_4 del 14%, la densidad de corriente de corrosión fue de (0,8861 mA); mientras que para concentraciones intermedias de H_2SO_4 al 12%, se obtuvo la menor densidad de corriente de corrosión con valor de (0,2643 mA), tal como se observa en la Tabla 4.15, donde se expresan los resultados obtenidos mediante el ensayo realizado a cada una de las muestras de placas tubular.

Se puede notar que la muestra que refleja el mejor comportamiento, es decir, la que posee el comportamiento más noble al encontrarse inmersa en soluciones de ácido sulfúrico,

es la obtenida con concentraciones de H_2SO_4 diluidas al 10% , con un potencial de corrosión de (-456 mV), posteriormente se obtuvo para soluciones diluidas de H_2SO_4 al 12% un potencial de corrosión de (-483,1 mV); mientras que para soluciones diluidas de H_2SO_4 al 14% se obtuvo un potencial de corrosión de (-484,4 mV), esto se debe posiblemente a la formación de la capa de sulfato ferroso ($FeSO_4$) sobre el material, la cual es destruida, quedando el material expuesto al medio corrosivo. Se observa además el comportamiento catódico obtenido para el material que se encuentra inmerso en soluciones de H_2SO_4 al 10%, donde a un potencial muy positivo se comienza a observar ruidos en la muestra debido al ataque directo que sufre el material debido al medio ácido, esto es debido probablemente por la ruptura de la capa de producto de óxido que se forma sobre el material.

Tabla 4.16. Potencial de corrosión y densidad de corriente de corrosión de las placas tubular sin inhibidor de corrosión a diferentes concentraciones de ácido sulfúrico

Placa Tubular Sin Inhibidor	Ecorr (mV)	icorr (mA)	β_a (mV/Dec)	β_c (mV/Dec)
10% H_2SO_4	-496,3	4,084	365,3	247,6
12% H_2SO_4	-496,1	2,475	330,2	261,5
14% H_2SO_4	-495,0	1,864	370	260,3

En la Tabla 4.16, se observan los resultados obtenidos en los ensayos de polarización potenciodinámica. Para soluciones del 10% de H_2SO_4 , se obtuvo un Ecorr de (-496,3 mV), el icorr fue de (4,084 mA) y una vez culminado el ensayo, se calcularon las pendientes de Tafel anódicas y catódicas, con valores de (365,3 mV/Dec y 247,6 mV/Dec), respectivamente. Para una concentración de H_2SO_4 de 12%, se obtuvo un Ecorr de (-496,1 mV), un icorr de (2,475 mA) y culminado el ensayo, se calcularon las pendientes de Tafel anódica y catódica con valores de (330,2 mV/Dec) y (261,5 mV/Dec), respectivamente, mientras que para la concentración de 14% H_2SO_4 , los resultados del potencial de corrosión, Ecorr es (-495 mV), donde la icorr fue de (1,864 mA) y con las pendientes de Tafel anódicas y catódicas se obtuvieron los valores de (370 mV/Dec) y (260,3 mV/Dec), respectivamente.

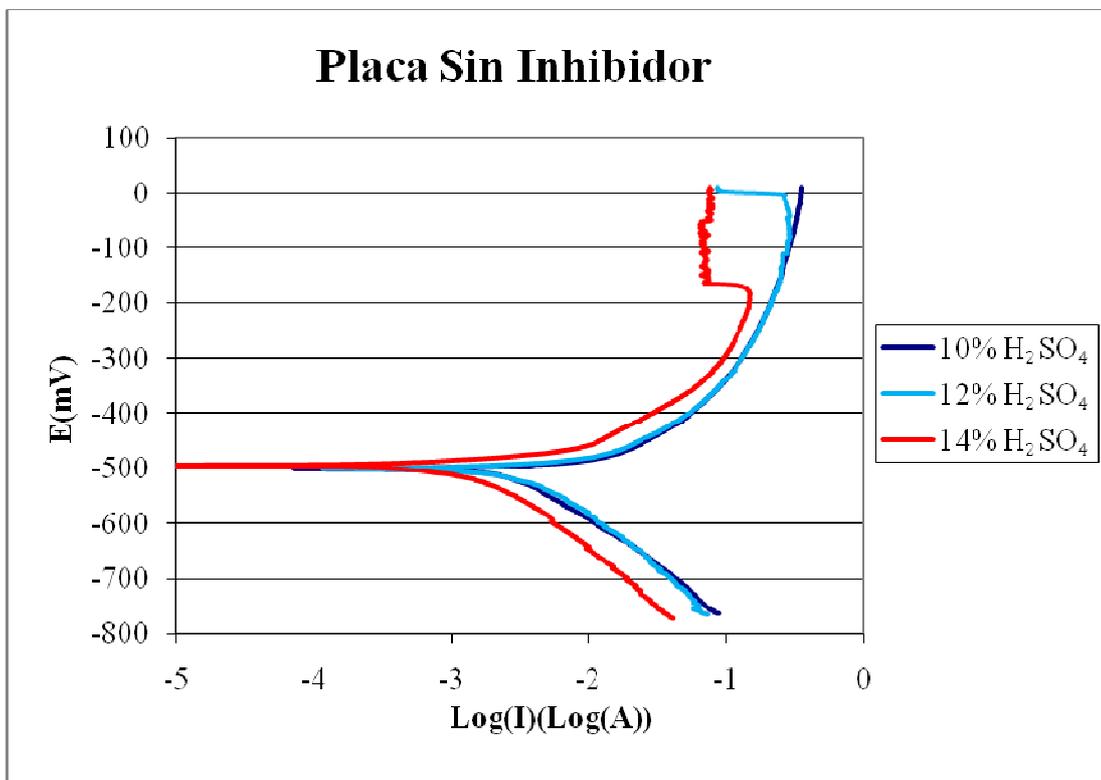


Figura 4.29. Comparación gráfica de las curvas de polarización potenciodinámica de las muestras de placa tubular inmersas a distintas concentraciones de H₂SO₄ sin inhibidor.

En la Figura 4.29. Se puede observar que las muestras de placa tubular inmersas en H₂SO₄ con concentraciones de 10% y 12% sin inhibidor, el comportamiento catódico de estos dos materiales son muy similares al igual que su comportamiento anódico, sin embargo, a partir de la Tabla 4.16, se pudo detectar que el mejor comportamiento del material al encontrarse inmerso en distintos medios agresivos se obtuvo para concentraciones de H₂SO₄ de 14%, además se observó que para esta concentración, la curva de polarización del material se ve muy desplazada hacia la izquierda, esto se debe al obtener la menor densidad de corriente de corrosión. Se observa además un potencial de corrosión muy cercano a las dos primeras muestras. Lo que quiere decir, que la muestra de placa tubular inmersa en H₂SO₄ al 14% mostró un mejor comportamiento, casi insignificante en comparación a las otras muestras que se encuentran inmersas en diferentes concentraciones de H₂SO₄ sin inhibidor, con valores de potenciales de corrosión muy cercano para las tres muestras a pesar de encontrarse inmersas en diferentes concentraciones de H₂SO₄.

Al comparar ambos resultados, se puede observar que con el uso del inhibidor PC-10 en soluciones de ácido sulfúrico a diferentes concentraciones, los resultados obtenidos fueron bastante efectivos, debido a que el comportamiento electroquímico de las muestras, tuvieron un comportamiento mucho más noble en comparación a las curvas de polarización obtenidas con las muestras inmersas en ácido sulfúrico sin el uso del inhibidor.

4.7 ANÁLISIS QUÍMICO AL LICOR CÁUSTICO Y AL INHIBIDOR PC-10

Tabla 4.17. Resultado obtenido por el método de Espectrofotometría de Absorción Atómica del Licor Cáustico

Especie	Fe
Conc. (ppm)	1,384

Con la ayuda de un pH-metro, se conoció la basicidad del Licor Cáustico, donde:

pH licor = 12,97

De acuerdo a este resultado obtenido, la presencia del elemento hierro (Fe) en el licor cáustico es insignificante como para generalizar de que el fenómeno de corrosión erosión es producto del elemento hierro que se encuentra disuelto en la solución, es decir, existe fricción entre los tubos de los intercambiadores de calor y el licor cáustico que circula dentro de ellos, pero debido a la poca cantidad de hierro que se encuentra presente en la solución Bayer, éste elemento que se encuentra presente en cantidades muy bajas, no es el origen de las picaduras observadas en los tubos de los intercambiadores de calor. El licor cáustico posee un pH de 12,97, lo cuál indica que es altamente básico. Por lo que probablemente el proceso de corrosión erosión proviene del proceso de lavado con ácido sulfúrico, el cual no es correctamente regenerado y de una dosificación del inhibidor no adecuada para el proceso.

Mientras que para el análisis químico realizado al inhibidor de corrosión PC-10, se pudieron detectar ciertas sustancias que se encontraban presentes en dicha solución, de manera de conocer como está compuesta la solución. Se detectaron la presencia de algunos elementos como: sodio (Na^{+1}), Potasio (K^{+}), Magnesio (Mg^{+2}), Calcio (Ca^{+2}). Los resultados obtenidos

de las concentraciones expresadas en partes por millón (ppm), de las especies presentes en la solución, pueden ser observados en la Tabla 4.18. Lo que indica probablemente es un inhibidor con tendencia a formar hidróxidos, los cuales precipitan sobre la superficie metálica, generando una capa protectora.

Tabla 4.18. Resultados obtenidos por la técnica de Espectrofotometría de Absorción Atómica del Inhibidor PC-10

Especie	K ⁺	Na ⁺¹	Mg ⁺²	Ca ⁺²
Conc. (ppm)	10,075	63,825	9,1	0,396

4.8 CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DE LAS MUESTRAS OBTENIDAS MEDIANTE ENSAYOS GRAVIMÉTRICOS Y ELECTROQUÍMICOS

Una vez culminado el procedimiento experimental de los ensayos gravimétricos y electroquímicos, todas las muestras obtenidas fueron identificadas y almacenadas en un desecador, para posteriormente ser evaluadas utilizando la técnica de microscopia electrónica de barrido (MEB).

4.8.1 Inmersión Estática

De las muestras obtenidas mediante los ensayos de inmersión estática, solamente se reportó en este trabajo de investigación la muestra con concentración de H₂SO₄ al 14%, siendo ésta la muestra que presentó el mayor daño por corrosión en comparación con las otras dos muestras que se encontraron inmersas en concentraciones de H₂SO₄ inferiores a ésta.

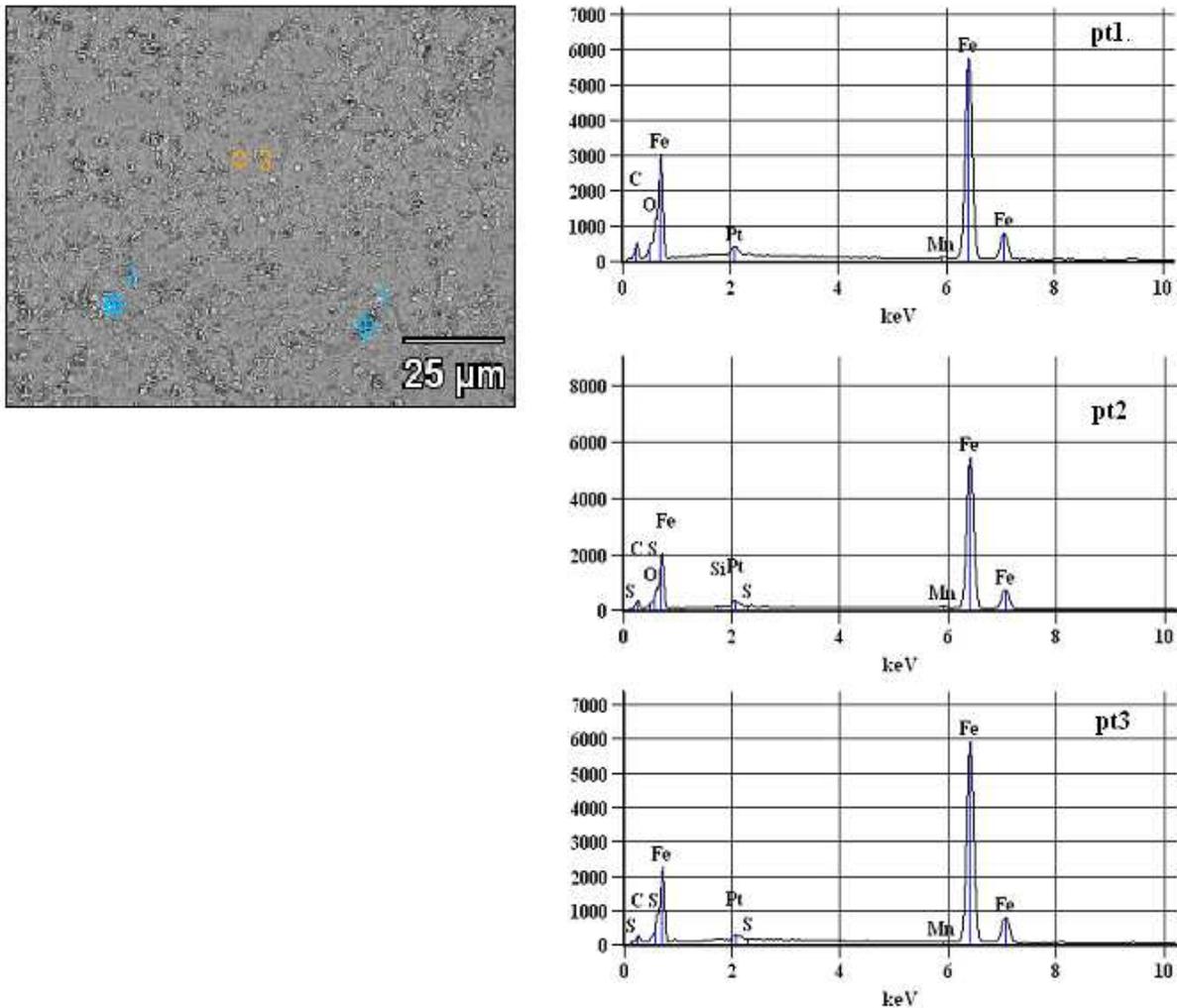


Figura 4.30 Fotomicrografía obtenida por M.E.B del Cupón inmerso en una solución de H₂SO₄ al 14% con inhibidor en condiciones estáticas a 1000X.

La Figura 4.30, muestra la caracterización realizada por M.E.B y E.D.S en las distintas zonas del cupón, el cual se encuentra inmerso en una solución de H₂SO₄ al 14% con inhibidor a temperatura ambiente y en condiciones estáticas. Se puede observar que la composición elemental de la capa de productos formados, se debe a la presencia del elemento oxígeno en ciertas zonas de la muestra; el inhibidor PC-10 demostró tener una alta efectividad en estos ensayos, debido a que el inhibidor de corrosión actuó sobre el material durante todo el tiempo de ensayo impidiendo el ataque del ácido en la muestra. Podemos observar presencia de azufre lo cual probablemente proviene de la formación de una capa de sulfato de hierro, estos resultados concuerdan con los obtenidos en la literatura.^[20]

4.8.2 Inmersión Dinámica

La gran mayoría de las muestras fueron analizadas a través de la técnica de M.E.B y E.D.S, pero debido a que el comportamiento de las muestras ante los distintos medios y condiciones de trabajo fueron muy similares una con otras, solamente fueron reportadas en éste trabajo de investigación las muestras que presentaron comportamientos significativos, estas fueron las que se obtuvieron mediante la realización de los ensayos en condiciones de trabajos mucho más críticas, es decir, las muestras que presentaron mayor pérdida de material con el uso del inhibidor de corrosión PC-10.

La Figura 4.31, muestra la caracterización realizada por M.E.B y E.D.S en las distintas zonas del cupón, el cual se encuentra inmerso en una solución de H_2SO_4 al 10% con inhibidor a $50^\circ C$. Se puede observar que para las distintas zonas del material, hay una alta presencia del elemento oxígeno, tal y como se esperaba, debido a que el hierro es altamente reactivo frente al oxígeno. La velocidad de corrosión calculada en los ensayos realizados a las mismas condiciones (con inhibidor a $50^\circ C$) fue de 55,69 mpy, siendo ésta la mínima velocidad de corrosión. Se observó en los espectros de E.D.S la presencia de azufre lo cual probablemente sea producto de la formación y precipitación de sulfato ferroso ($FeSO_4$) y óxido de hierro, además se observa la presencia de hoyuelos que podrían ser efecto de corrosión por picadura.

La Figura 4.32 a) y b), muestra la caracterización realizada por M.E.B y E.D.S en las distintas zonas del sustrato, representadas como: “pt1, pt2 y pt3”, el cual se encuentra inmerso en una solución de H_2SO_4 al 12% con inhibidor a temperatura ambiente y en condiciones dinámicas, donde se puede observar que para las tres zonas de la muestra hay presencia del elemento oxígeno, debido a que el hierro es altamente reactivo frente éste, se presume la formación de una capa de óxido de hierro en la muestra, independientemente del uso del inhibidor de corrosión PC-10 el cual es un inhibidor de decajado, la velocidad de corrosión fué de 42,56 mpy. En la zona identificada como “pt1”, hay presencia de elementos tales como Mg y K en la muestra, lo cual se debe al uso del inhibidor PC-10, donde, por medio de un análisis de Absorción Atómica se pudo conocer algunos de los componentes que se encuentran presentes en la solución.

La Figura 4.33 a) y b), muestra la caracterización realizada por M.E.B y E.D.S en las distintas zonas del cupón, el cual se encuentra inmerso en una solución de H_2SO_4 al 14% con inhibidor a 50 °C en condiciones dinámicas. La velocidad de corrosión a esta concentración fue de 137,23 mpy, observándose además la presencia de picaduras en la superficie del material.

A pesar de la buena eficiencia que presentó el inhibidor en soluciones dinámicas para estas condiciones de trabajo, con 89,5 % de efectividad, en comparación con los ensayos de inmersión sin inhibidor, las velocidades de corrosión reportadas en cada uno de los ensayos dinámicos son bastante altas, tomando en cuenta que los lavados son de una (1) hora, en comparación con los estáticos, podemos inferir que la eficiencia del mismo disminuye con la velocidad del fluido, por lo que es importante tomar en cuenta este parámetro en el momento de seleccionar este inhibidor. Se evidenció además durante éstas condiciones de trabajo la presencia de picaduras en el material, esto se debió probablemente a la ruptura de la capa de producto de óxido depastida sobre el material.

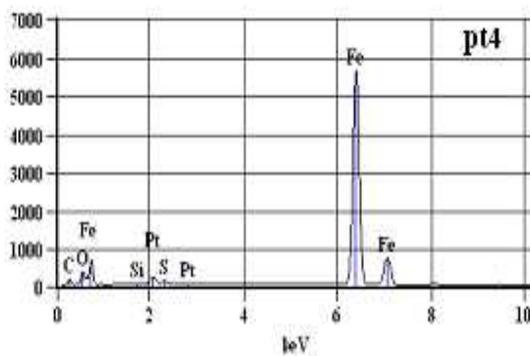
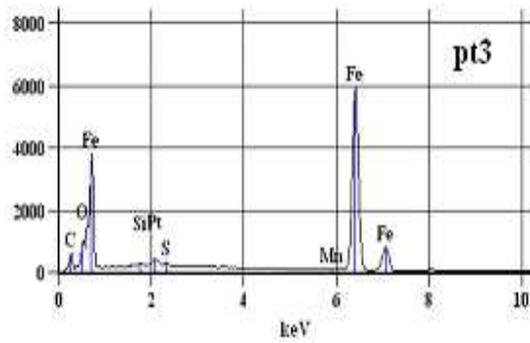
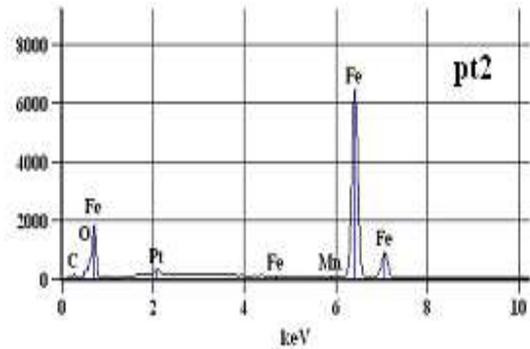
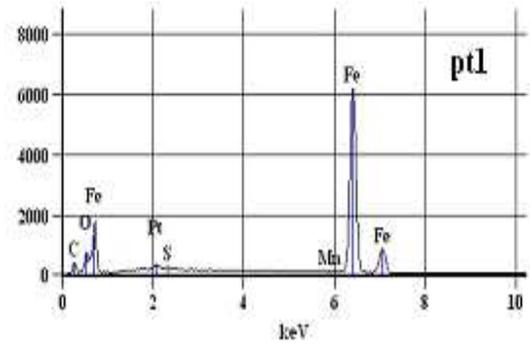
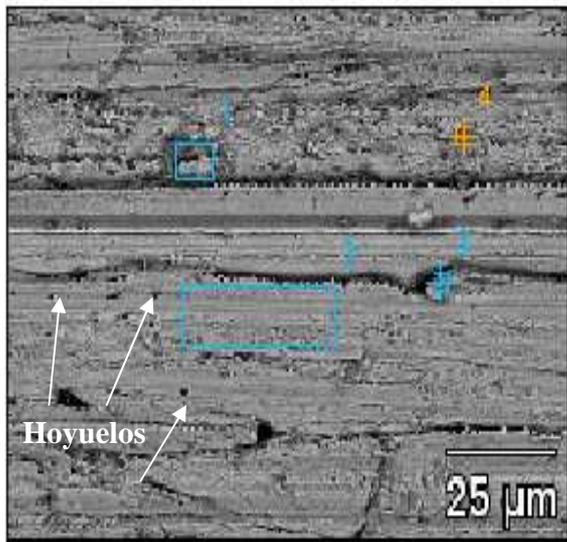


Figura 4.31. Fotomicrografía obtenida por M.E.B de Cupón inmerso en una solución de H_2SO_4 al 10% con inhibidor a $50^\circ C$ en condiciones dinámicas a 1000X.

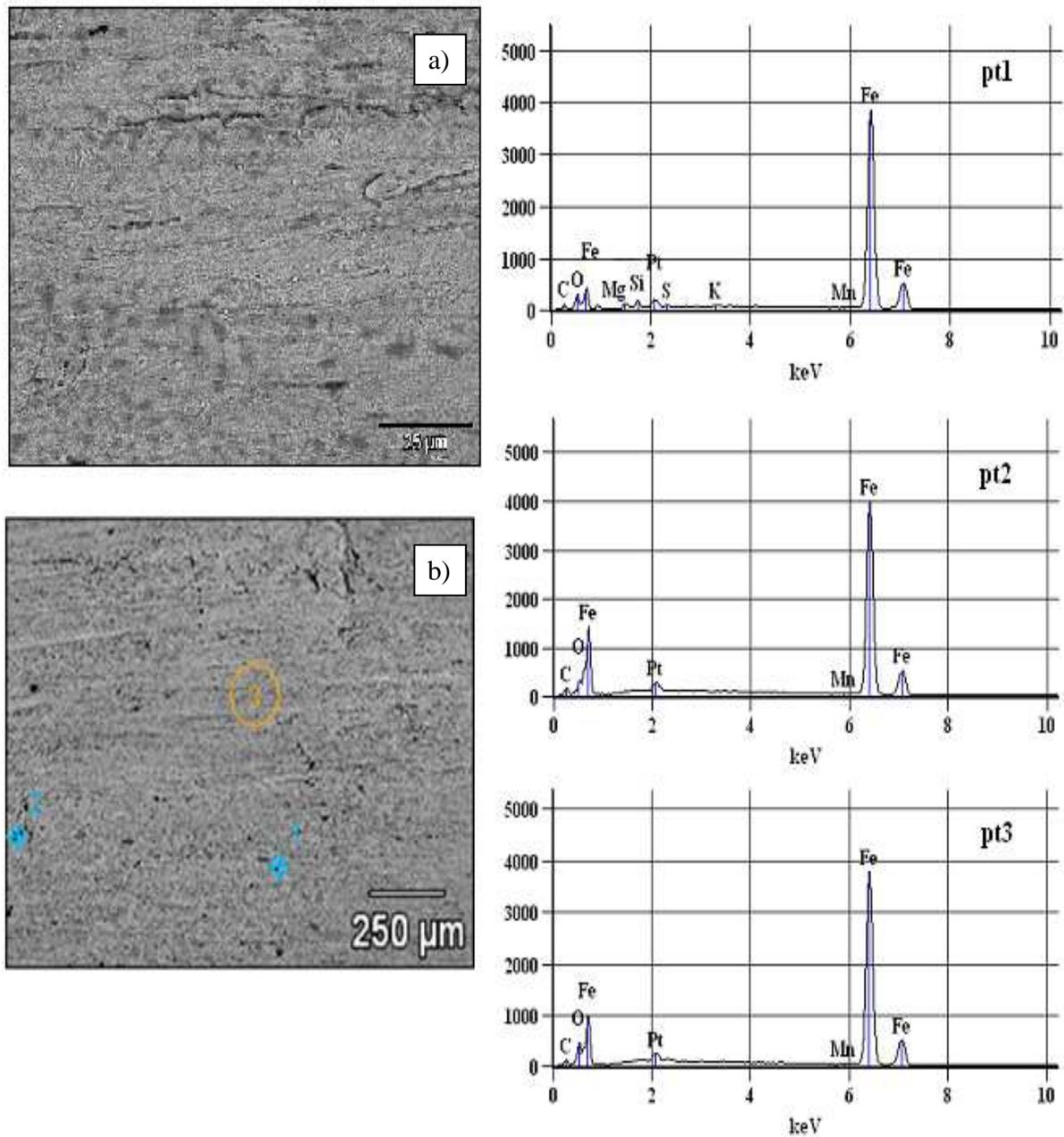


Figura 4.32. Fotomicrografía obtenida por M.E.B de la morfología superficial y microanálisis químico por E.D.S. del cupón inmerso en una solución de H_2SO_4 al 12% con inhibidor a temperatura ambiente y en condiciones dinámicas, a) Fotomicrografía a 1000X y b) Fotomicrografía a 80X.

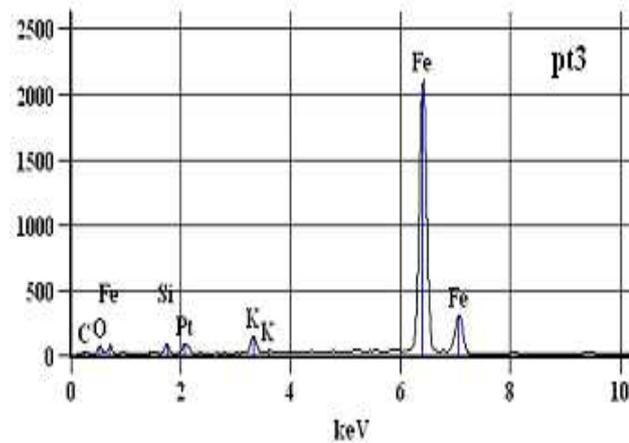
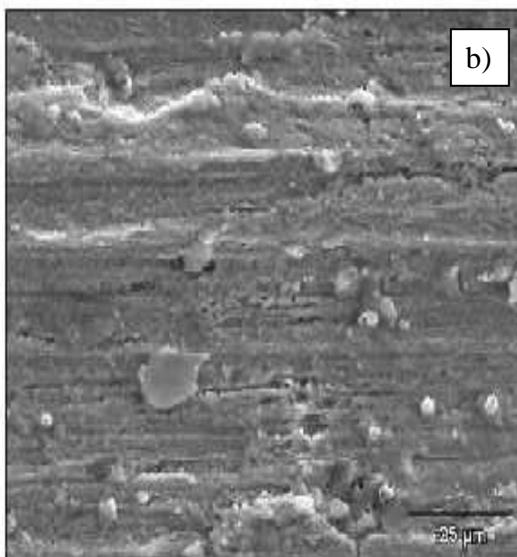
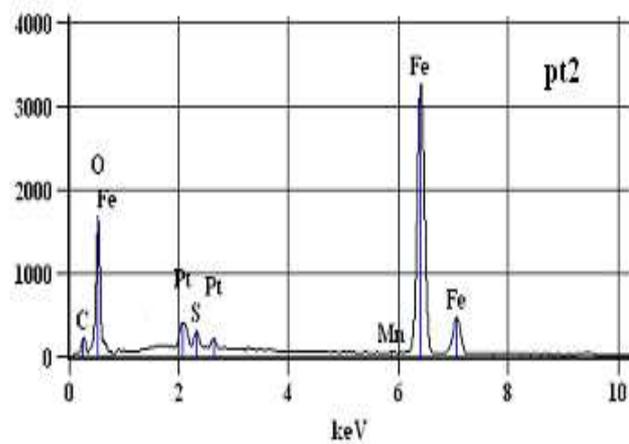
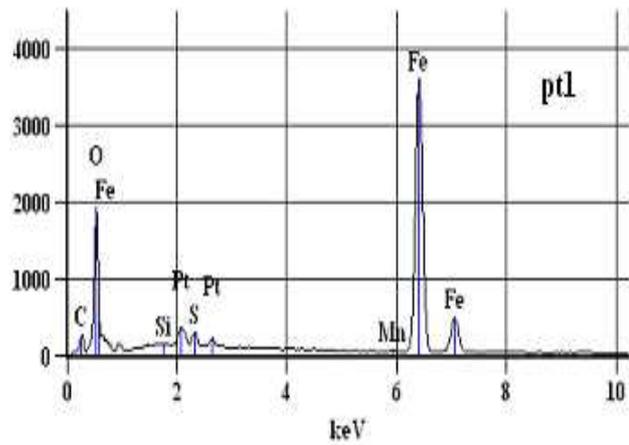
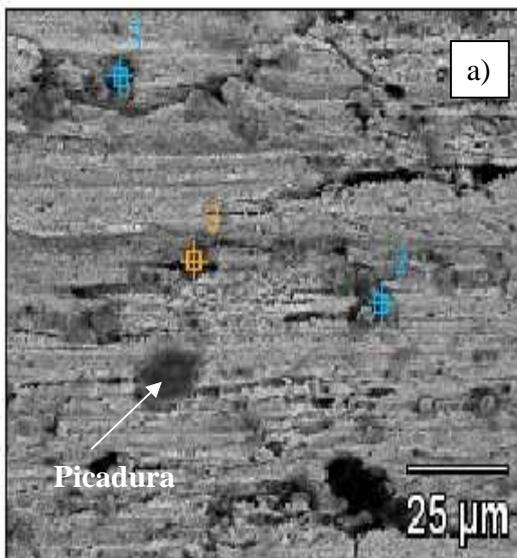


Figura 4.33 a) y b) Fotomicrografía obtenida por M.E.B del cupón inmerso en una solución de H_2SO_4 al 14% con inhibidor a $50^\circ C$ en condiciones dinámicas: a) Fotomicrografía a 1000X y b) Fotomicrografía obtenida por M.E.B del cupón, a 1000X con electrones secundarios.

4.8.3 Ensayos Electroquímicos

Las muestras obtenidas una vez culminados los ensayos electroquímicos, fueron analizadas mediante la técnica de M.E.B. la muestra reportada en este trabajo de investigación fue del material del tubo (Cupón) el cual se encontraba inmerso en soluciones de H_2SO_4 al 14%, donde se pudo apreciar que todas las muestras observadas presentaban comportamientos muy similares, se seleccionó ésta muestra, debido a que las condiciones de trabajo utilizadas en ella fueron mucho más críticas que para las muestras con concentraciones del 10 % y 12 % de H_2SO_4

La Figura 4.34, muestra la caracterización realizada por M.E.B y E.D.S en las distintas zonas del cupón, el cual se encuentra inmerso en una solución de H_2SO_4 al 14% con inhibidor en condiciones electroquímicas. En esta muestra en específico, se observó la presencia de una capa de productos en todo el material. Esta muestra en estudio demostró tener el peor comportamiento en los ensayos electroquímicos en comparación con los ensayos realizados con concentraciones inferiores, debido a que presentó el potencial más negativo y la menor densidad de corriente de corrosión. Se mostró en la Figura 4.34 a) y b) que este acero en soluciones de H_2SO_4 es susceptible a sufrir picaduras, como se ha presenciado en los ensayos de inmersión. En la Figura 4.34 b) se puede visualizar las picaduras que se encuentran presente en el material con mas detalles.

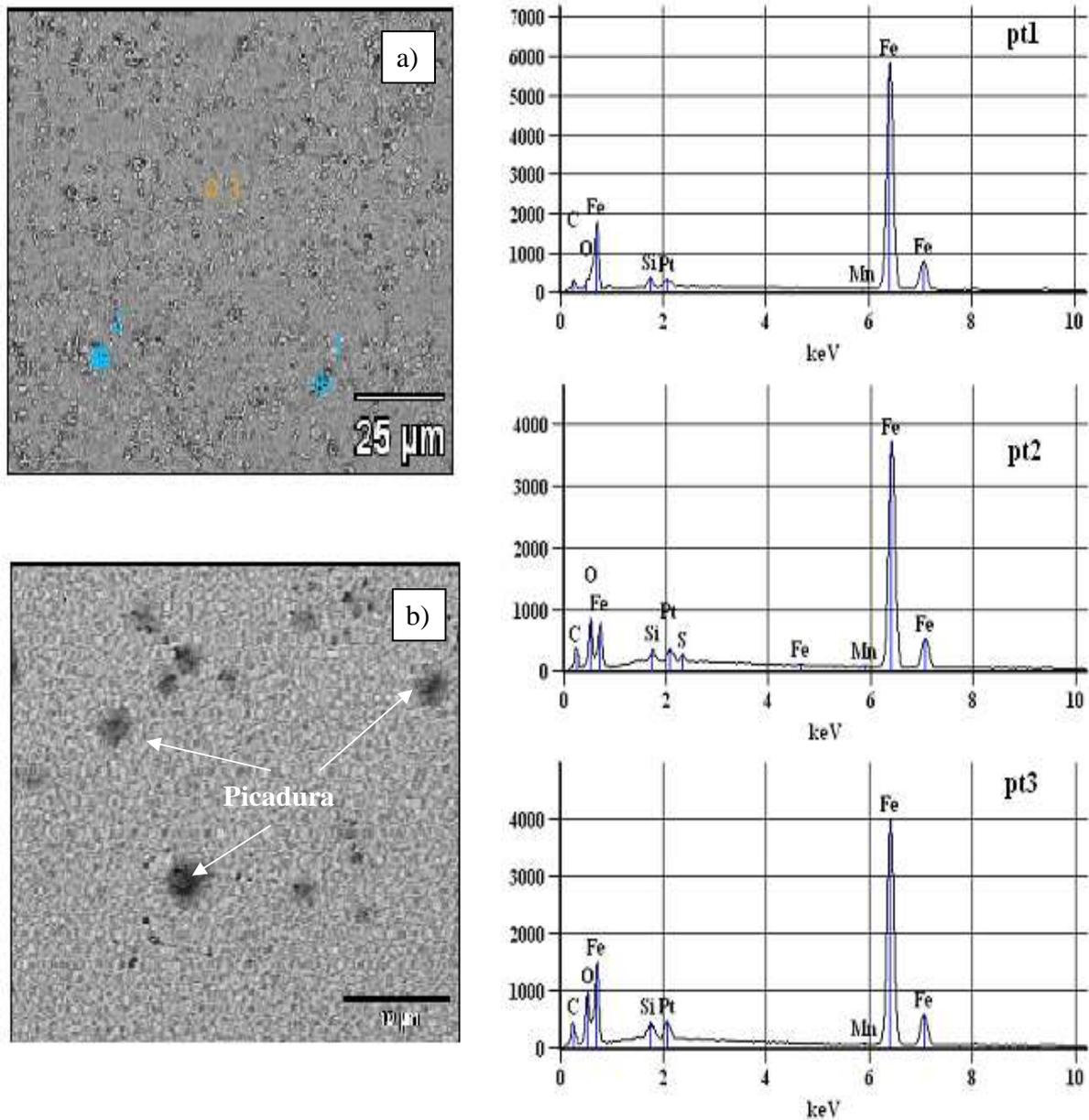


Figura 4.34. a) y b) Fotomicrografía obtenida por M.E.B del Cupón inmerso en una solución de H_2SO_4 al 14% con inhibidor durante los ensayos electroquímicas: a) Fotomicrografía a 1000X y b) Fotomicrografía a 3000X.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES

1) Se pudo conocer por medio de la inspección realizada que los tubos de los intercambiadores de calor presentaron fallas por corrosión por picaduras tanto en la parte interna y externa; mientras que la placa tubular presentó fallas por corrosión por hendidura en las zonas donde ocurre el contacto placa-tubo, debido a los lavados químicos realizados con H_2SO_4 .

2) Se pudo conocer por medio de la inspección visual que el origen de las fallas más severas presentadas en los intercambiadores de calor, se debe a las reparaciones inadecuadas que se les realizan a estos equipos, con el objetivo de querer alargar su tiempo de vida útil, se pudo apreciar que se presentaron fugas, tanto de licor cáustico como de la solución de lavado con H_2SO_4 en los cordones de soldaduras como y en los remaches realizados a la carcasa de los intercambiadores de calos en los talleres de reparación.

3) Por medio de los ensayos de inmersión estática realizados tanto en planta como en el laboratorio de corrosión, se pudo observar la buena eficiencia que posee el inhibidor debido a las condiciones en soluciones estáticas, donde la mayoría de los resultados obtenidos en planta se encontraron por debajo de los 10 mpy; mientras que el máximo valor obtenido en el Laboratorio fue de 9,04 mpy.

4) A pesar de que el inhibidor de corrosión PC-10 demostró tener una efectividad de 89,5 % durante los ensayos de inmersión dinámica; aún así esta solución no es la indicada para proteger el material en soluciones en movimiento, debido a que para concentraciones de 10, 12 y 14 %, las velocidades de corrosión calculadas fueron de 55,69; 137,23 y 114,73 mpy, respectivamente.

5) Se pudo observar por medio de los ensayos electroquímicos que el cupón con potenciales de corrosión de: (-442,4 mV) y (-469,3 mV), correspondientes a las soluciones de

H₂SO₄ con inhibidor y sin inhibidor respectivamente e inmersas en soluciones de ácido sulfúrico al 10%, demostraron tener un comportamiento más noble.

6) La placa tubular con potenciales de corrosión de: (-456 mV) y (-495,0 mV) correspondientes a las soluciones de H₂SO₄ inmersas con inhibidor y sin inhibidor al 10 % y 14% respectivamente, demostraron tener el mejor comportamiento ante la corrosión, mientras que para soluciones al 14 y 10 % de H₂SO₄ con inhibidor y sin inhibidor fueron de (-484,4 mV) y (-496,3 mV), demostró tener el peor comportamiento.

7) Por medio del Análisis Químico realizado al Licor Cáustico, se pudo descartar que el origen de las picaduras en la parte interna de los tubos de los intercambiadores de calor se debe a la poca cantidad del elemento hierro (Fe) que se encuentra presente en la solución, con un valor de 1,384 ppm.

8) Por medio de un Análisis Químico realizado al Inhibidor PC-10, se determinaron parte de los componentes presentes en la solución, como es el caso del: sodio (Na⁺¹), Potasio (K⁺), Magnesio (Mg⁺²), Calcio (Ca⁺²), con valores de 63,825; 10,075; 9,1 y 0,396 ppm respectivamente.

9) Se observó por medio de M.E.B y microanálisis químico por E.D.S, que para los ensayos de inmersión dinámica, la muestra que obtuvo el mejor comportamiento fue 10% de H₂SO₄ con el uso del inhibidor a 50 °C, donde se observó que con la presencia del elemento azufre, hubo se produjo la formación y precipitación de sulfato ferroso (FeSO₄) y oxido de hierro sobre el material.

RECOMENDACIONES

1) Realizar estudios posteriores con diferentes tipos de inhibidores de decapados bajo condiciones de inmersión dinámica a temperaturas superiores a los 50°C, debido a la poca efectividad que presenta en soluciones en movimiento el inhibidor PC-10, durante los lavados químicos con H₂SO₄.

2) Realizar ensayos de inmersión dinámica a nivel de planta, debido a que es allí donde se genera el principal problema en los intercambiadores de calor.

3) Supervisar tanto la preparación del ácido sulfúrico diluido, así como también los lavados químicos que se les realizan a los intercambiadores de calor, tomando en cuenta ciertas variables durante el mantenimiento, como: temperatura, velocidad del flujo, concentración del ácido y tiempo de lavado.

4) Realizar los lavados químicos hasta 45 min, después de este tiempo el ácido pierde su efectividad.

5) Sería interesante conocer el comportamiento de materiales de acero inoxidable bajo condiciones estáticas y dinámicas con soluciones ácidas preparadas a nivel de laboratorio con el uso del inhibidor de corrosión PC-10.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Portal de CVG Bauxilum. <http://tramen.bauxilum.com.ve> [Consulta: 2009, julio 9]
- [2] Rodríguez Nurilca. (2007). **Evaluación del tiempo de efectividad de un inhibidor de corrosión de ácido sulfúrico utilizado en C.V.G Bauxilum.** Instituto universitario de Tecnología del Mar, Ciudad Guayana
- [3] **Sistema de Documentos Internos, CVG BAuxilum.** <http://auyantepuy/sdi> [Consulta: 2009, julio 13]
- [4] Gerencia de Control de Calidad y Procesos (2003). **Manual de Organización. C.V.G. Bauxilum C.A. Operadora de Alúmina.** Ciudad Guayana, Venezuela.
- [5] Craig P., Marshall, Kamali G., Kannangara, Alvarez Rebeca y Wilson, Michael A., (2005). **Characterisation of insoluble charcoal in Weipa bauxite.** Australian Centre for Astrobiology, Department of Earth and Planetary Sciences, Macquarie University, Sydney NSW 2109, Australia.
- [6] Whittington B. I., Fletcher B. L. y Talbot C. (1998). **The effect of reaction conditions on the composition of desilication product (DSP) formed under simulated Bayer conditions.** CSIRO Division of Minerals, AJ Parker CRC for Hydrometallurgy, P.O. Box 90, Bentley, WA 6102, Australia.
- [7] Zwingmann N., Jones A.J., Swash P.M. and Gilkes R.J. (2009). **A method to concentrate boehmite in bauxite by dissolution of gibbsite and iron oxides.** The University of Western Australia, 35 Stirling Highway, Crawley, Australia.
- [8] Gerencia de Control de Calidad y Procesos (2007) **Manual de Operaciones Interalumina. Superintendencia Procesos Lado Rojo.** Ciudad Guayana, Venezuela.

[9] Khalil Ranjbar. (2009). **Effect of flow induced corrosion and erosion on failure of a tubular heat exchanger. Materials Department, Faculty of Engineering, Shahid Chamran University, Ahvaz 61355, Iran.**

[10] Gerencia de proyecto de ingeniería (1999) **Manual de Operaciones Interamericana de Aluminio C.A . Digestión “Área 33”**. Ciudad Guayana, Venezuela.

[11] Rihan Omar, Srdjan Nesic (2005). **Erosion–corrosion of mild steel in hot caustic, Part I—NAOH solution, Corros. Sci.** Department of Mechanical Engineering, University of Queensland, Brisbane, Qld 4000, Australia

[12] Sanchis Natali. (2002). **Evaluación de la eficiencia de lavado químico con ácido sulfúrico en intercambiadores de calor del area de Digestión en CVG Bauxilum.** Unexpo Puerto Ordaz.

[13] Rihan Omar, Srdjan Nesic (2006). **Erosion–corrosion of mild steel in hot caustic, Part II—The effect of acid cleaning Corros. Sci.** Department of Mechanical Engineering, University of Queensland, Brisbane, Qld 4000, Australia

[14] Zhihua Tao, Shengtao Zhang, Weihua Li y Baorong Hou (2009). **Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by some oxo-triazole derivatives.** Corrosion Science Volume 51, Issue 11, Pages 2588-2595.

[15] Ali S.A., Saeed M.T. y Rahman S.U., (2003). **The isoxazolidines: a new class of corrosion inhibitors of mild steel in acidic medium, Corros. Sci.** 45 p. 253.

[16] Hosseini S.M.A., y Azimi A., (2009). **The inhibition of mild steel corrosion in acidic medium by 1-methyl-3-pyridin-2-yl-thiourea.** Corros. Sci. 51 pp. 728–732.

[17] Andérez José M., (2000) **Apuntes de Corrosión**. Universidad de los Andes, Centro de Estudios de Corrosión, Mérida.

[18] Bilurbina A., Luis, Liesa M., francisco, Iribarren L., José I., (1998). **Apuntes de corrosión y protección**.

[19] Meyer U., Atrens A., (1995). **Influence of environmental variables on erosion-corrosion of carbon steel in spent liquor reheaters in Bayer plant**. Department of Mining and Metallurgical Engineering. The University of Queensland, Brisbane. Qrc14072. Australia.

[20] Ferrer Frédéric, Faure Thierry, Goudiakas Jean, Eric Andrés (2001). **Acoustic emission study of active–passive transitions during carbon steel erosion–corrosion in concentrated sulfuric acid**. ATOFINA, CRDE, Water and Corrosion Laboratory Saint-Avold Cedex. France.

[21] Huy H., Le and Ghali Edward, (1990). **The electrochemical behavior of pressure vessel steel in hot Bayer solutions as related to the SCC phenomenon**. Department of Mining and Metallurgy, Laval University, Québec, Canada

[22] Huy H., Le and Ghali Edward, (1993). **Stress corrosion cracking of carbon steel in caustic aluminate solutions of the Bayer process**. Department of Mining and Metallurgy, Laval University, Québec, Canada

[23] Romero Dubraska, Olimpio Franlis. (2009). **Estudio de la susceptibilidad a la corrosión en fluidos corporales simulados de una aleación Ti6Al4V con tratamiento superficial**. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ingeniería.

[24] Gerencia de proyecto de ingeniería (2007)**Manual de Operaciones Interamericana de aluminio C.A . Patio de Tanques de Ácido “Área 48”**. Ciudad Guayana, Venezuela.

[25] Gerencia de Control de Calidad y Procesos (2001). **Manual de Laboratorio de prueba de planta**. C.V.G Bauxilum C.A., Puerto Ordaz, Venezuela.

[26] Norma G1 (1981). **Standard Practice for Preparing, Cleaning and Evaluating Corrosion Test Specimens**.

[27] Norma ASTM G31 (1972). **Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals**.

[28] ASTM G59 (1997). **Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements Annual book ASTM standards**.

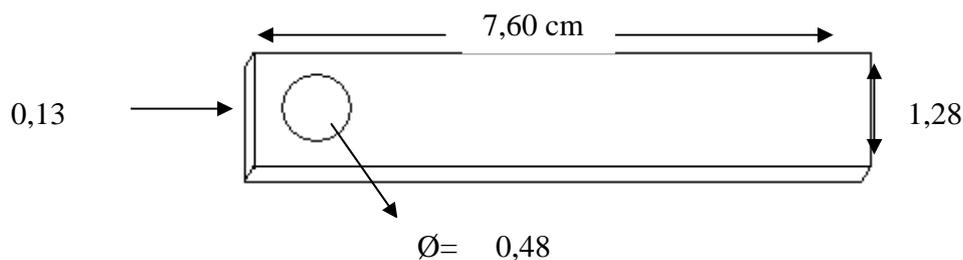
[29] Gerencia de Control de Calidad y Procesos (2007) **Manual de Operaciones y mantenimiento de Intercambiadores de calor de carcasa y tubos**. C.V.G Bauxilum C.A., Puerto Ordaz, Venezuela..

[30] ASM Handbook (2004). **Metallography and Microstructures of Carbon and Low-Alloy Steels Formerly**. Ninth edition, Metals Handbook. Comitite Metallography and Microstructures, Vol 9, ASM Handbook, ASM International, p. 608–626

APÉNDICES

APÉNDICE A

DIMENSIONES DEL CUPÓN NALCO UTILIZADO EN LAS PRUEBAS DEL LABORATORIO



Densidad del Cupón: $7,86 \text{ g/cm}^3$

Área del Rectángulo = $a \times b$

$$\text{Área Circulo} = \frac{d^2 \times \pi}{4} \longrightarrow d^2 = (2r)^2 = 4r^2$$

$$\text{Entonces: Área Circulo} = \frac{4r^2 \times \pi}{4} \longrightarrow \text{Área Circulo: } r^2 \times \pi$$

$$\text{Área Circulo} = \frac{(0,48\text{cm})^2 \times 3,1416}{4} = \text{Área del Circulo: } 0,1809 \text{ cm}^2$$

$$\text{Área Rectángulo: } 7,60\text{cm} \times 1,280\text{cm} = 9,728\text{cm}^2$$

Como el cupón tiene 2 caras, se multiplica el área del rectángulo x 2.

$$\text{Área de los 2 Rectángulos} = (9,728 \text{ cm}^2 \times 2) = 19,456 \text{ cm}^2$$

$$\text{Áreas Laterales} = [2 (1,28\text{cm} \times 0,13\text{cm})] + [2 (0,13\text{cm} \times 7,60 \text{ cm})] = 2,3088 \text{ cm}^2$$

$$\text{Área Cupón} = (19,456 \text{ cm}^2 + 2,3088 \text{ cm}^2) - 0,1809 \text{ cm}^2 = 21,5839 \text{ cm}^2$$

$$21,5839 \text{ cm}^2 \times \frac{1 \text{ plg}^2}{(2,54 \text{ cm})^2} = 3,3455 \text{ plg}^2$$

Factor para que el resultado de los cálculos sea en [(mm plg)/Año] o sea mpy

$$V_c = \frac{mg}{P \left(\frac{g}{cm^3} \right) \times A \left(plg^2 \right) \times n^\circ \left(días \right)} = \frac{mg}{\left(\frac{g}{cm^3} \right) \times \left(\frac{1000 mg}{1g} \right) \times \left(\frac{16,39 cm^3}{1plg^3} \right) \times días \times \left(\frac{1 año}{365 días} \right) \times plg^2} =$$

$$\frac{\frac{mg}{1000 \times 16,39 \times mg \times año}}{365 \times plg} = \frac{\frac{1000 mm plg}{365 \times plg \times 1 plg}}{1000 \times 16,39 año} = \frac{365 \times 1000 mm/plg}{1000 \times 16,39 año}$$

= **22,27** Factor de Conversión a mm plg/ año

Factor de Área para un determinado Cupón

$$FA = \frac{22,27}{Densidad cupón \left(\frac{g}{cm^3} \right) \times Área Cupón plg^2}$$

Fórmula final para calcular % corrosión en mpy es la siguiente:

$$V_c \text{ (Mpy)} = \text{Pérdida de peso del Cupón (mg)} * FA$$

APÉNDICE B

ESPECIFICACIONES DEL INHIBIDOR DE CORROSIÓN

TE DE VENEZUELA C.A.

DISOLV PC - 10

Inhibidor líquido para ácido Sulfúrico.

PRINCIPALES APLICACIONES:

DISOLV PC - 10, es un inhibidor líquido para ácido Sulfúrico, estable hasta los 95° C, además de que inhibe el ataque al metal propiamente dicho, incrementa la acción limpiadora del ácido y las operaciones de enjuague que siguen.

El producto puede ser aplicado en las operaciones de desoxidado (decapado), en procesos industriales. Por la disminución de formación de hierro en el baño de decapado, la acción del producto reduce el consumo de ácido entre un 30 a 40 %. Por esta razón, se reduce la pérdida de metal y la vida del baño de ácido Sulfúrico, bien sea en caliente o frío (temperatura ambiente).

DISOLV PC - 10, produce una ligera capa de espuma que controla la formación de vapores del ácido cuando está en el proceso de Decapado, en caliente, asegurando un fácil enjuague y una protección temporal contra la corrosión inicial.

CARACTERÍSTICAS:

Forma Física:	Líquida
Color:	Ambar oscuro
Olor:	Fuerte
Tendencia Espumante:	Ligera
Solubilidad Máxima:	1,0 % por volumen en sol. ácidas
Enjuagabilidad:	Buena
Biodegradable:	SI (Surfactantes)
Libre de Fosfatos:	No
Concentraciones de Trabajo:	Ver procedimiento de aplicación
Temperatura de Trabajo:	27 a 95° C
Efecto por Ebullición:	Pérdida de efectividad del inhibidor al sobrepasar los 95° C.
pH en solución al 4 %:	1,5 +/- 0,5
Viscosidad a 20°C:	50 +/- 10 cps, Spindle 1 a 60 r.p.m.
Gravedad específica 20° C:	1,485 +/- 0,005 g/ml

Efecto sobre los metales:

Pérdida de metal a 75° C al 1% en Ácido sulfúrico al 10 % en 1 año.

Metal	mm / año
Acero 1.010	0,28
Acero SS 316	0,03
Acero SS 403	2,31
Cobre	0,00
Latón	0,00
Aluminio 1.100	1,09

PROCEDIMIENTO DE APLICACION:

Para preparar la solución de Decapado se utilizan los siguientes pasos:

- Agregar entre el 5 al 10 % del ácido Sulfúrico concentrado al agua ya sea caliente o fría
- Agitar previamente, antes de agregar el **DISOLV PC - 10**, luego proceder a agregar entre el 0,25 % al 1,0 % por volumen al ácido previamente diluido por peso del ácido concentrado.

Para la preparación más eficaz se ha diseñado esta tabla de carga de ácido Sulfúrico y producto basado en 1.000 galones ó 3.785 lts.

Para el ácido sulfúrico concentrado de 66° Baumé = 93,2 % p/v

Litros de Agua	% H ₂ SO ₄	Litros H ₂ SO ₄	Concentración de DISOLV PC - 10 en %.			
			0,2	0,3	0,4	0,5
3.782,4	1	35,2	0,07	0,105	0,140	0,176
3.779,8	2	70,5	0,141	0,211	0,282	0,352
3.777,2	3	105,8	0,211	0,317	0,423	0,529
3.772,1	5	176,4	0,352	0,529	0,705	0,882
3.759,3	10	352,8	0,705	1,058	1,411	1,764

Para el ácido sulfúrico concentrado de 60° Baumé = 77,7 % p/v

3.776,5	1	29,4	0,06	0,09	0,118	0,147
3.768,1	2	58,8	0,118	0,176	0,235	0,294
3.759,6	3	88,3	0,176	0,264	0,353	0,441
3.742,8	5	147,0	0,294	0,441	0,588	0,735
3.700,6	10	294,0	0,588	0,882	1,176	1,476

CONTROL DE LA SOLUCION:

UTILIZAR PROCEDIMIENTO N° 93

NOTAS SOBRE EL USO:

DISOLV PC - 10, es un material de ph ácido el cual debe ser manejado con las medidas de seguridad correspondiente.

En el caso de contacto con los ojos o la piel se deberá, inmediatamente lavar con suficiente agua durante unos quince minutos y en el caso de los ojos solicitar ayuda médica.

APÉNDICE C

ESPECIFICACIONES DE TUBOS Y PLACA TUBULAR

ESPECIFICACION PARA COMPRA DE TUBOS DE HAZ EN CALIDAD A-210 Gr. A1

Características : - Diámetro exterior: 38,1 mm. $\begin{matrix} + 0 \\ - 0,15 \end{matrix}$
- Espesor mínimo : 2,64 mm. $\begin{matrix} + 0,32 \\ - 0 \end{matrix}$
- Longitud : 8.000 mm. $\begin{matrix} + 2 \\ - 0 \end{matrix}$

Material : ASTM A-210 Grado A-1 (modificado)

Tubos acabados en frío ("cold drawn")

Requerimientos adicionales y variaciones a la norma :

1. El acero será realizado por la práctica de grano fino.

2. Contenido en elementos de aleación :

C = 0,18% + 0,22%. Preferible

Como máximo C = $\leq 0,25\%$ (en análisis de producto Al menos en 1 tubo por cada 25 Tns. de acero.)

Si = 0,2% + 0,35%

Mn = 0,5% + 0,8%

P = Máximo de 0,048%

S = Máximo de 0,05%

Cr = Máximo de 0,30%

3. Propiedades mecánicas a temperatura ambiente :

Carga de rotura : 45 + 55 Kg/mm².

Límite elástico : 26 kg/mm². mínimo

Alargamiento en rotura* : 18% mínimo

*El alargamiento en rotura ($l = 5d$) se mide mediante probetas de sección circular cuya distancia entre marcas sea igual a cinco veces el diámetro d.

4. Tratamiento térmico :

Los tubos sufrirán un tratamiento térmico de normalizado a una temperatura no menor de 900°C en una atmósfera protegida. Un estirado normal de 1 en 500 es permitido después de esta operación.

5. Pruebas de corrosión intercrystalina bajo tensión :

Se tratarán muestras de tubos para comprobar su resistencia contra el endurecimiento cáustico y contra la corrosión intercrystalina bajo tensión según MPS-297/14 en la parte que le sea aplicable.

6. Los tubos sufrirán las pruebas mecánicas especificadas en ASTM-Especificación A-450 con la cadencia indicada en la especificación A-210 (ASTM)

7. Acabado :

Los tubos estarán libres de cascarillas, oxidación, etc.

La protección sobre las superficies de los tubos será definida en el pedido.

8. Certificado :

Se requerirá certificado de pruebas del material en fábrica por el suministrador.

Este documento debe de incluir los informes certificados de los resultados actuales de todos los ensayos, tratamientos y pruebas exigidos y deberá ser claramente identificable con el material fabricado.

Este documento deberá estar en poder de Mecánicas Asociadas antes de recibir el material en nuestras instalaciones siendo condición indispensable para la aceptación del mismo.

fecha	realizó	V.º D.º	A B C D E F G H I J K L M N O P Q R S T U V X Y Z																NORMA	vol.			
			ESPECIFICACION TECNICA PARA LA COMPRA DE CHAPA ASTM A-516-Gr.70																		MECANICAS ASOCIADAS		
			rev.	fecha	por	descripcion																MPS-297/7	página
			0	5-2-79	<i>[Signature]</i>	Emitida para compra																	
			1	12-2-79	<i>[Signature]</i>	Modificando punto: 2.3																	

1. REQUERIMIENTOS DEL MATERIAL

- 1.1 La chapa debe suministrarse de acuerdo con la especificación ASTM A-516, Grado 70, en estado tal como se lamina, cuando el espesor sea inferior a 38 mm. o normalizado cuando el espesor sea igual o mayor que 38 mm.
- 1.2 El material se suministrará totalmente calmado al aluminio, será realizado por la práctica de grano fino y tendrá un tamaño de grano austenítico, como se especifica en el parrafo 8.2, de la espec. A-20

2. PRUEBAS

- 2.1 El fabricante emitirá un Informe Certificado de Pruebas que recogerá los siguientes ensayos:
- a) Análisis químico: Certificará la composición química por colada, de acuerdo con la tabla 1 de la especificación A-516, realizándose según se especifica en el punto 7.1 de la especificación A-20.
 - b) Ensayos mecánicos: Por cada chapa laminada se efectuarán los siguientes ensayos de acuerdo con A-20 y A-370:
 - límite elástico
 - resistencia a la tracción
 - alargamiento

2.2 Rotura de probetas

Las probetas de tracción cumplirán con los requerimientos indicados en la tabla 2 de la norma A-516-Gr.70.

2.3 Prueba de corrosión intergranular

Según MPS-297/14, en la parte que sea aplicable.

3. INSPECCION

3.1 Inspección visual

El fabricante realizará la inspección visual de todas las chapas, para detectar cualquier defecto superficial o en los bordes que pudiera existir según el artículo 9 del A-20.

3.2 Acceso a la planta del suministrador

Mecánicas Asociadas, su cliente, o su representante tendrán libre acceso a las instalaciones del suministrador durante la fabricación del material y a presenciar cualquiera de las pruebas que hayan de realizarse.

5-3-74		A B C D E F G H I J K L M N O P Q R S T U V X Y Z				NORMA		vol.	
P.P.		ESPECIFICACION TECNICA PARA LA COMPRA DE CHAPA				MECANICAS ASOCIADAS			
		ASTM A-516-Gr.70				MPS-297/7			
fecha	realizó	rev.	fecha	por	descripción		páginas		
	V. D. O.	0	5-3-74	<i>[Signature]</i>	Emitido para campo				
		1	12-3-78	<i>[Signature]</i>	Modificado parrafo 2.2				
		hoja: 2		de: 2					

4. REPARACIONES

El fabricante de la chapa no esta autorizado a efectuar reparaciones por soldadura, sin la aprobación de Mecánicas Asociadas.

5. CERTIFICACION

El fabricante entregará a Mecánicas Asociadas el Informe Certificado de Pruebas del Material. Este documento debe incluir los informes certificados de los resultados actuales de todos los ensayos y pruebas exigidos, y debe ser claramente identificable con el material fabricado.

Deberá estar en poder de Mecánicas Asociadas con anterioridad a la llegada de las chapas a nuestros talleres, siendo ésta, condición indispensable para la aceptación del mismo.

6. IDENTIFICACION E INSTRUCCIONES DE MARCADO

Para su correcta identificación, cada chapa llevará las siguientes marcas:

- Nombre o sello del fabricante
- Número de colada
- Número de slab
- Número de la especificación y grado

Estas marcas estampadas en dos zonas que disten al menos 305 mm. de los extremos.

7. LIMPIEZA, EMBALAJE Y EMBARQUE

El material deberá ser acondicionado para su transporte, como se indique en la orden de compra.

