

COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE COQUES METALÚRGICOS PARA PROTECCIÓN CATÓDICA

María del Pilar Triviño Restrepo¹ & Nancy Milena González²

1. Directora Grupo de Investigación de Carbones y Carboquímica,

2. Investigadora Grupo de Carbones y Carboquímica

Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia

ptrivino@tunja.uptc.edu.co

Recibido para evaluación: 10 de Septiembre de 2007

Aceptación: 6 de Noviembre de 2007

Entrega de versión final: 29 de Noviembre de 2007

Resumen

La protección catódica por corriente impresa consiste en obligar a la estructura a funcionar como un cátodo en una celda de corrosión, mediante un factor externo de aplicación de potencial a través de una cama anódica. Este trabajo desarrolla el estudio de finos de coque metalúrgico mezclados con aditivos que poseen propiedades eléctricas como componentes de rellenos en camas anódicas en proporciones entre un 30 y 60% en mezcla partícula a partícula, con el fin de reemplazar al coque de petróleo calcinado. Para tal objetivo se evalúa el comportamiento de estos materiales por medio de un proceso de protección catódica por corriente impresa a nivel laboratorio, es decir, en celdas de simulación acelerada para que de ésta manera se pueda establecer la mejor mezcla aplicable a dicho proceso. Los resultados obtenidos muestran comportamientos similares de los coques y aditivos empleados durante el desempeño de la cama anódica al proteger una estructura metálica.

Palabras Clave: Protección catódica, cama anódica, relleno, aditivo, resistividad.

Abstract

Cathodic protection by pressed current consists in forcing a structure to work as a cathode in a corrosion cell, through an external factor of application of potential across an anode bed. This project studies fine metallurgical coke mixed with additives that possess electric properties like backfill components in anode beds in proportions between 30 and 60% in particle to particle mixture, in order to replace the calcined petroleum coke. For such objective the behavior of these materials is evaluated through a process of cathode protection by printed current at a laboratory level, that is to say, in cells of accelerated simulation so that the best applicable mixture for the abovementioned process can be found . The obtained results show similar behaviors in the performance of the anode bed while protecting a metallic structure.

Keywords: Cathodic protection, anodic bed, backfill, additive, resistivity.

1. INTRODUCCIÓN

El coque además de los usos tradicionales en metalurgia puede emplearse como material de relleno en sistemas de protección catódica por corriente impresa, debido a que es conductor y transfiere la corriente del ánodo al electrolito. La eficiencia y desempeño en el tiempo de la cama anódica, está determinada principalmente por el relleno de coque que rodea el ánodo, el cual debe tener apropiadas características fisicoquímicas y brindar una baja resistencia. Un relleno de malas características ocasiona daños al ánodo, taponamiento de la interfase ánodo/relleno aumentando la resistencia, lo que conlleva a la pérdida de eficiencia, disminución de la capacidad para drenar corriente y de esta manera una falla en todo el sistema de protección catódica. Finalmente, se arriesga la integridad de la infraestructura y se generan altos costos por mantenimiento. La industria nacional puede proporcionar un coque que satisfaga plenamente las exigencias de los usuarios, razón por la cual se apunta a desarrollar un mecanismo que permita evaluar el desempeño del coque metalúrgico para el relleno de las camas anódicas en los sistemas de protección catódica por corriente, mejorando sus propiedades electroquímicas útiles para este método de control de la corrosión.

2. DESARROLLO METODOLÓGICO

2.1 . SELECCIÓN DE MATERIAS PRIMAS

Se realiza un muestreo de tres coques obtenidos a partir de diferentes tipos de hornos de coquización:

- CHC (Coque Horno Colmena)
- CHS (Coque Horno Solera)
- CHPV (Coque Horno Paredes Verticales)

Adicionalmente se toma una cuarta muestra de coque de petróleo calcinado importado (CPET) el cual usualmente se emplea en protección catódica por corriente impresa.

Para la consecución de aditivos se seleccionaron dos tipos de muestras con propiedades conductoras de electricidad:

- Antracita Activada (AA): proveniente del municipio de Landazuri (Santander) y pirolizada en horno solera en el municipio de Samacá (Boyacá).
- Pasta Electródica Activada (PEA): Elaborada con materias primas nacionales (antracita, brea y alquitrán) y calcinada en mufla de laboratorio.

Estos aditivos se mezclan en proporciones de 30 y 60% combinados partícula a partícula para establecer un parámetro de comparación con un relleno de coque al 100% después de ser sometidos en un sistema de protección catódica por corriente impresa a nivel laboratorio. Los coques se preparan mecánicamente por medio de un proceso de molienda con el fin de obtener finos de coque de tamaño adecuado para ser empleados como relleno en camas anódicas con tamaños de partículas de menos de 3 mm. La muestra CPET, viene en presentación de partículas en tamaños inferiores a 1 mm por lo cual no se hace necesaria una selección granulométrica.

2.1. CARACTERIZACIÓN DE COQUES Y ADITIVOS

Se realiza una caracterización fisico-química de las diferentes muestras por medio de la medición de la resistividad eléctrica, con una caja Müller y un resistómetro Nilsson 400, análisis próximo y contenido de azufre.

3. RESULTADOS

3.1 Resistividad eléctrica de coques, aditivos y mezclas

Los resultados de resistividad eléctrica obtenidos se muestran en detalle en la Tabla 1.

Con estos resultados se selecciona la muestra de coque metalúrgico que presenta un valor similar a la resistividad eléctrica del coque de petróleo; siendo la de CHPV con 39 Ù-cm.

Tabla 1. Resistividad eléctrica de materiales seleccionados

| MUESTRA | ρ ($\Omega\text{-cm}$) |
|-----------|----------------------------------|
| CPET | 30 |
| CHC | 112 |
| CHS | 112 |
| CHPV | 39 |
| AB | Fuera de rango † |
| AA | 35 |
| PEC | Fuera de rango † |
| PEA | 21 |
| M30AA* | 35 |
| M60AA** | 46 |
| M30PEA* | 31 |
| M60PEA ** | 26 |

* Mezcla de coque y aditivo en 30%; ** Mezcla de coque y aditivo en 60%; † Mayor a 1100K Ù-cm

Como se puede observar en la Tabla 1, los aditivos AB (Antracita en Bruto) y PEC (Pasta Electródica Cruda) inicialmente poseían una elevada resistividad eléctrica, la cual se disminuyó sometiéndolas a una activación. En el caso de la muestra AB, se realiza una activación por medio de un proceso de pirólisis y para el caso de la muestra de PEC se lleva a cabo una calcinación, con el fin de obtener una mayor conductividad eléctrica.

3.2 Análisis próximo

Las diferentes muestras de coque y aditivos se caracterizaron, los resultados se describen en la Tabla 2.

Tabla 2. Caracterización química

| MUESTRA | ANÁLISIS PRÓXIMO | | | | S (%) |
|---------|----------------------|--------|--------|--------|-------|
| | H ₂ O (%) | CZ (%) | MV (%) | CF (%) | |
| CPET | 0.24 | 0.87 | 2.29 | 96.6 | 5.75 |
| CHPV | 0.41 | 11.24 | 2.71 | 85.6 | 1.06 |
| AA | 1.59 | 7.52 | 3.69 | 87.1 | 0.71 |
| M30AA | 1.05 | 10.24 | 3.51 | 85.2 | - |
| M60AA | 2.11 | 8.90 | 3.88 | 85.1 | - |
| PEA | 1.55 | 8.59 | 2.81 | 87.0 | 0.72 |
| M30PEA | 0.65 | 10.29 | 2.11 | 86.3 | - |
| M60PEA | 1.38 | 10.04 | 2.75 | 85.8 | - |

3.3. Construcción de celda de simulación acelerada

Para la evaluación de los coques y mezclas se construyó un sistema de protección catódica por corriente impresa, a nivel de laboratorio, descrito en la Figura 1.

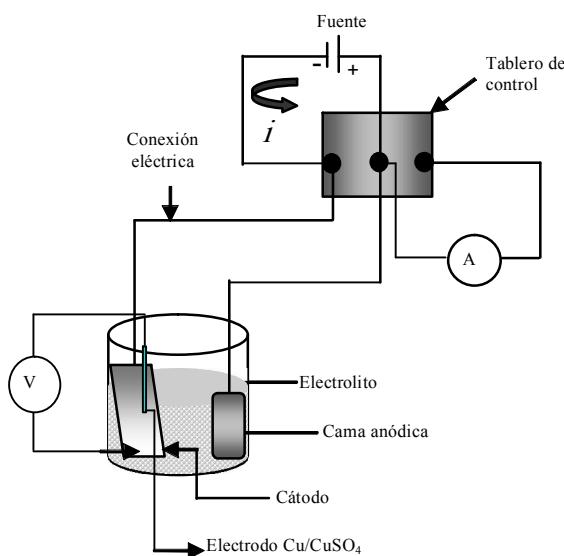


Figura 1. Montaje de celda en laboratorio

3.4. Pruebas de Simulación Acelerada

El monitoreo en las celdas se efectuó durante 360 horas en el cual se consideraron los cambios producidos en: resistencia de la cama anódica, potencial de la estructura respecto al electrodo de referencia Cu/CuSO₄, cambio de pH y conductividad del electrolito. Se evaluaron las camas anódicas de CPET, CHPV, M30AA, M60AA, M30PEA y M60PEA y los resultados obtenidos durante el monitoreo en las diferentes pruebas fueron los siguientes:

Resistencia de las camas anódicas. En éste caso se encuentra que la muestra M30PEA presenta valores muy cercanos a los del coque CPET, (Figura 2).

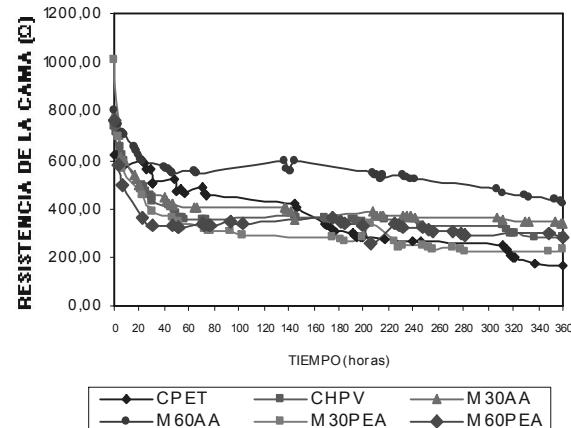


Figura 2. Resistencia de las camas anódicas

Con la muestra CHPV y las mezclas, no se observan cambios marcados, debido a que las variaciones de resistencia son muy cercanas a las presentadas con CPET, lo que quiere decir que es posible emplear como relleno el CHPV o una mezcla de este con PEA en las proporciones mencionadas presentando buenos resultados.

La muestra M60AA presenta valores mayores de resistencia, lo cual no es favorable para un buen desempeño de la cama anódica si se llegase a tomar en cuenta como posible relleno.

Potencial de la estructura Vs. Electrodo de referencia de Cu/CuSO₄. El comportamiento del potencial de protección en las estructuras metálicas es bastante inestable debido a interferencias del medio, más sin embargo estas permanecen protegidas (Figura 3).

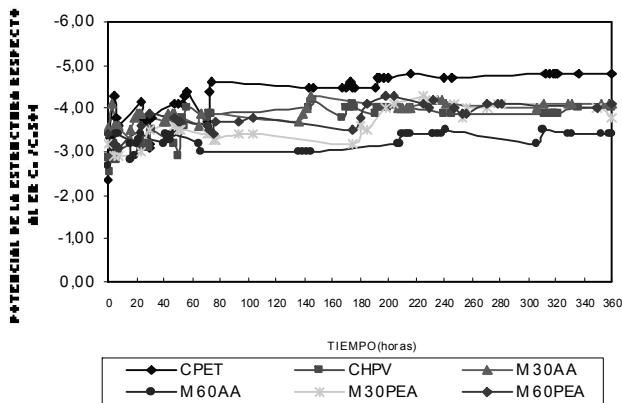


Figura 3. Potencial de la estructura Vs.
ER Cu/CuSO₄

Conductividad y pH del electrolito. En cuanto al comportamiento del electrolito, en el caso de la cama anódica de CPET es posible que por su elevado contenido de azufre se afecte el pH del agua provocando un aumento en la conductividad, por el grado de acidez que se va desarrollando poco a poco. Las camas con mezclas de CHPV y PEA presentan valores muy cercanos de conductividad y de pH (Figura 4).

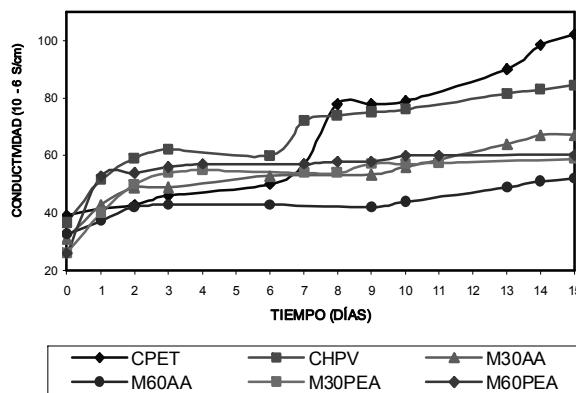


Figura 4. Conductividad del electrolito

Por otro lado, el coque CHPV como relleno en una cama anódica afecta en menor grado, la acidez del electrolito pero disminuye un poco su conductividad; igualmente, si se emplean mezclas de coque con cualquiera de los aditivos a excepción del caso M60AA se presentan conductividades muy similares y se mantiene su pH en aproximadamente 4.0. Las camas anódicas que mayor cambio producen en la acidez del electrolito son la compuestas con pasta electródica aunque tienden a estabilizarse hasta un valor de 4.5 aproximadamente (Figura 5).

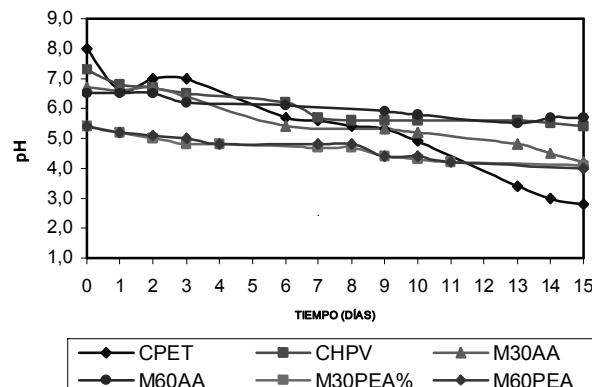


Figura 5. pH del electrolito

Cambio físicoquímico de las camas anódicas. Al realizarse nuevamente análisis inmediatos a las muestras de los diferentes rellenos se presenta una disminución en el contenido de cenizas para todos los casos, posiblemente se disuelven en el electrolito (Agua) elementos como Na, K y Ca. Lo anterior implica la necesidad de emplear coques limpios en este tipo de aplicaciones.

Además de lo anterior, la capacidad de reacción con el electrolito variará el análisis elemental (C, H, N) dependiendo del relleno que se utilice, debido a que algunas materias primas pueden absorber mayor contenido de agua que otras. El porcentaje de C elemental disminuye en todas las muestras probablemente este reacciona con el O₂ presente en el agua formando ya sea CO ó CO₂, lo que justificaría las pérdidas de carbono en las muestras.

El cambio de resistividad eléctrica ($\tilde{\rho}$) en relación con los valores iniciales presenta un aumento mas notorio; el porcentaje de pérdida de material es relativamente muy poco siendo menor al 2% y la tasa de consumo o vida útil de cada uno de los rellenos, es menor del 0.7Kg/A-año en rellenos con CPET, CHPV, M30 PEA y M60PEA presentándose un mayo consumo de material en las muestras de M30AA y M60AA con aproximadamente 3Kg/A-año.

4. CONCLUSIONES

Dentro de los coques metalúrgicos estudiados el que cumple con las características eléctricas necesarias es el producido en horno de paredes verticales, debido a que este maneja temperaturas más altas que otros hornos de coquización y condiciones de trabajo más

estables, lo que favorece un mejor ordenamiento laminar de la estructura interna del coque produciendo a su vez una buena conductividad eléctrica.

El aditivo que mejor comportamiento ofrece en cuanto a resistividad eléctrica es la pasta electródica, viéndose esto de manera favorable en el cambio de resistencia de la cama anódica de las pruebas, presentándose un comportamiento similar al coque de petróleo.

Durante el monitoreo de los dos rellenos de coque, metalúrgico y de petróleo se observa que después de cierto tiempo las dos camas anódicas tienden a presentar valores similares de resistencia eléctrica durante su funcionamiento.

Se recomienda que los coques utilizados para protección catódica, además de una baja resistividad eléctrica deben ser libres de cenizas y azufre.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo financiero al Instituto Colombiano para el Desarrollo de la Ciencia y la Tecnología Francisco José de Caldas, COLCIENCIAS, a la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia y a la Corporación para la Investigación de la Corrosión, CIC.

REFERENCIAS

- [1] Mogollon, E. G. 1999. Obtención a nivel laboratorio de coque metalúrgico para su uso en protección catódica, Universidad Nacional de Colombia. 46 P.
- [2] Otero, E. H. Corrosión y Protección de Materiales Metálicos. Vol. II, Universidad Complutense de Madrid. 450 P.
- [3] Benchérit, G. 1988. Corrosión y Protección Catódica de Estructuras Metálicas Enterradas. Corexco Tecna Compañía Experta en Corrosión. Canadá.
- [4] Morgan, J. 1987. Cathodic Protection. NACE Publication Second edition Huston Texas. pp 65-184.
- [5] P. Serrano. 2005. Teoría y Práctica de Control de Corrosión de Estructuras Subterráneas.

