

ESPECIFICACIONES DE "CARGA PESADA" PARA MÁQUINAS DE REFRIGERACIÓN POR ABSORCIÓN

1. Descripción general sobre la durabilidad de las máquinas de absorción

1.1 Purga

1.1.1 Gases generados internamente

1.1.2 Uso del Paladio

1.1.3 Reducción de capacidad por purga insuficiente o por falta de estanqueidad al aire exterior.

1.1.4 Funciones de la purga automática

1.2 Temperatura de la solución y corrosión.

1.3 Efectos del inhibidor de corrosión.

1.4 Problemas relacionados con el inhibidor: ácido crómico.

1.5 Factores del envejecimiento de la máquina.

1.5.1 Factor de ensuciamiento sobre el interior de los tubos

1.5.2 Deterioro del intercambiador de solución.

1.6 ¿Cómo se deteriora el absorbedor?

1.7 Tipos de corrosión.

2. Deterioro por "envejecimiento" de la máquina.

2.1 Historia previa

2.2 Problemas asociados con operación a "carga pesada".

3. Concepto de "carga pesada".

4. Especificaciones.

1. Descripción general sobre la durabilidad de las máquinas de absorción

1.1 Purga

1.1.1 Gases generados internamente

1.1.2 Uso del Paladio

1.1.3 Reducción de capacidad por purga insuficiente o por falta de estanqueidad al aire exterior.

1.1.4 Funciones de la purga automática

1.2 Temperatura de la solución y corrosión.

1.3 Efectos del inhibidor de corrosión.

1.4 Problemas relacionados con el inhibidor: ácido crómico.

1.5 Factores del envejecimiento de la máquina.

1.6 Factor de ensuciamiento sobre el interior de los tubos

1.7 Deterioro del intercambiador de solución.

2. Deterioro por "envejecimiento" de la máquina.

2.1 Historia previa

2.2 Problemas asociados con operación a "carga pesada".

3. Concepto de "carga pesada".

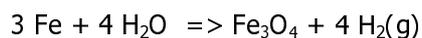
4. Especificaciones.

1. Descripción general sobre la durabilidad de las máquinas de absorción

1.1 Purga

1.1.1 Gases generados internamente

En las máquinas de absorción que usan sales+H₂O como materia de trabajo (por ejemplo LiBr+H₂O) se produce un gas internamente debido a una reacción que se muestra más abajo. El gas es hidrógeno H₂ y es generado incluso si la máquina es completamente estanca al aire exterior. La cantidad que se genera es aproximadamente de 100 cm³/h por cada 340 kW de frío (en el caso de usar ácido crómico como inhibidor).



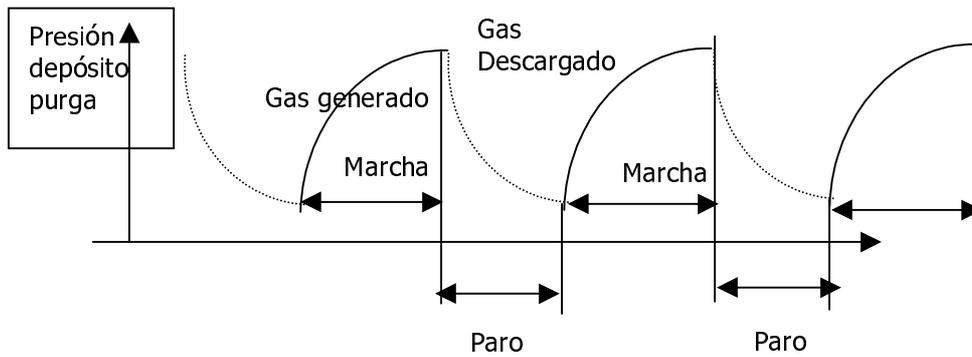
La cantidad de aire que consigue entrar en la máquina debe ser no mayor que $2 \cdot 10^{-5}$ cm³/s (0.072 cm³/h), valor tomado como estándar, antes de rellenar la máquina con la solución. Este valor es un valor extremadamente pequeño y está por debajo de una milésima de la cantidad de gas que se genera internamente, como se dijo más arriba. El producto Fe₃O₄ se genera como un recubrimiento protectorio sobre la superficie de hierro, evitando la corrosión.

La reacción anterior es muy vigorosa durante la puesta en marcha primera de la máquina (lo que se conoce como operación de envejecimiento). Debido a que la cantidad de gas generado es importante se hace necesario el uso de una bomba de vacío para extraer periódicamente dicho gas. Se puede comprobar de que se trata de H₂ acercando una llama a la salida de la bomba de vacío y viendo una pequeña llamarada debida a la combustión del hidrógeno. A medida que la temperatura de la solución aumenta la generación de hidrógeno también. Por ejemplo, un aumento de 10 °C hace que la cantidad de hidrógeno se doble.

1.1.2 Uso del Paladio

Existen dos métodos usados comúnmente para purgar el Hidrógeno y las trazas de aire que penetran -inevitablemente- en la máquina: usando una bomba de vacío (manual o automática) y el uso de celdas de paladio. El uso del metal llamado paladio se basa en que el hidrógeno es tan pequeño que penetra a través de la red cristalina del paladio cuando la temperatura de dicho metal se eleva. La celda de paladio posee una resistencia eléctrica que lo mantiene caliente. Precisamente por esta razón, este método no tiene efecto sobre el aire.

La capacidad de la celda de paladio se determina por el uso diario de la máquina (Se asume 10-12 horas al día). Las condiciones de operación incluyen la difusión del hidrógeno a través de la celda cuando la máquina está parada. El hidrógeno es recogido por efecto venturi en el absorbedor (lugar dónde se acumula el hidrógeno generado en TODA la máquina, debido a que es arrastrado por el vapor de agua y el hidrógeno es gas incondensable y tampoco se absorbe sobre la solución), y se acumula en un pequeño depósito de purga en contacto con la celda. La figura de abajo muestra la evolución de la presión en dicho depósito (siempre por debajo de la P atmosférica). La resistencia de la celda de paladio debe estar activada aunque la máquina no esté produciendo frío.

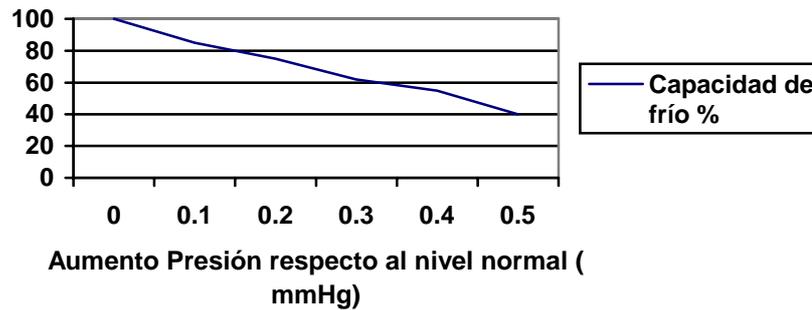


De la figura se concluye que purgar de esta forma no será suficiente cuando la máquina opera las 24 horas del día ("carga pesada"), incluso aunque la máquina sea totalmente estanca. De acuerdo con esto se requiere una bomba de vacío auxiliar.

1.1.3 Reducción de capacidad por purga insuficiente o por falta de estanqueidad al aire exterior.

Incluso una pequeña reducción del nivel de vacío de la máquina puede producir reducciones significativas de la capacidad de refrigeración.

Reducción en la capacidad de frío

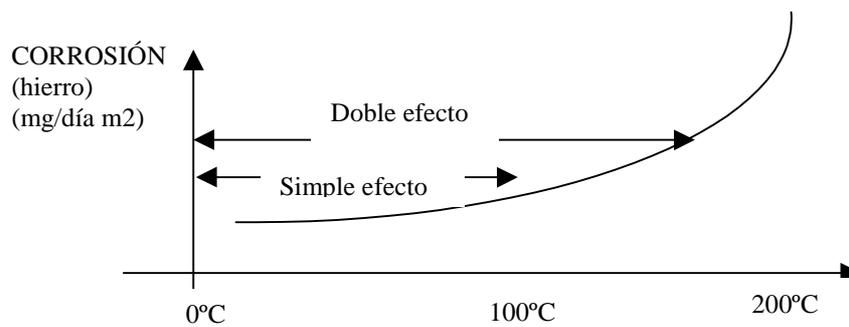


1.1.4 Funciones de la purga automática

La purga automática se consigue combinando la celda de paladio y una bomba de vacío. Un programador activa la bomba de vacío varias veces al día , vaciando el depósito de purga. La purga suele arrastrar algo de agua, que , a pesar del balasto de la bomba de vacío acaba contaminando el aceite y la bomba pierde efectividad. Así el aceite debe ser cambiado cada 1 ó 2 meses - dependiendo del uso de la máquina -. La bomba no debe ser usada cuando la máquina funciona en modo calefacción ya que arrastraría mucho agua.

1.2 Temperatura de la solución y corrosión.

Los sistemas de absorción, en el caso de simple efecto tienen unos problemas de generación de hidrógeno y de corrosión moderados. Los problemas crecen con ciclos dobles y triples como muestra la figura. En el simple efecto la temperatura máxima no suele superar los 100 °C y en el doble efecto los 160°C (pudiendo llegar localmente a 170-180°C). La diversidad de los metales usados agrava el problema.



Por lo tanto cualquier reducción en la temperatura interna aumenta la durabilidad de la máquina. Eso hace que se usen tubos aleateados (aumenta el UA y se reduce el salto de temperaturas para la misma carga térmica) o el uso de manguitos cerámicos en los extremos de los tubos.

Parece ser que el uso de otro ácido (que contiene molibdeno -líquido verde- en lugar de cromo -líquido amarillo-) como inhibidor evita la corrosión local llamada en inglés "pitting".

1.3 Efectos del inhibidor de corrosión.

Una pequeña cantidad de inhibidor se añade a la solución para promover la reacción del punto 1 generar más capa protectora sobre las partes metálicas (Fe). El inhibidor es un oxidante que tras ser consumido se precipita.

Cuando la máquina tiene muchos metales distintos encontrar un inhibidor y una concentración que proteja todos los metales es difícil.

El consumo del inhibidor aumenta cuando:

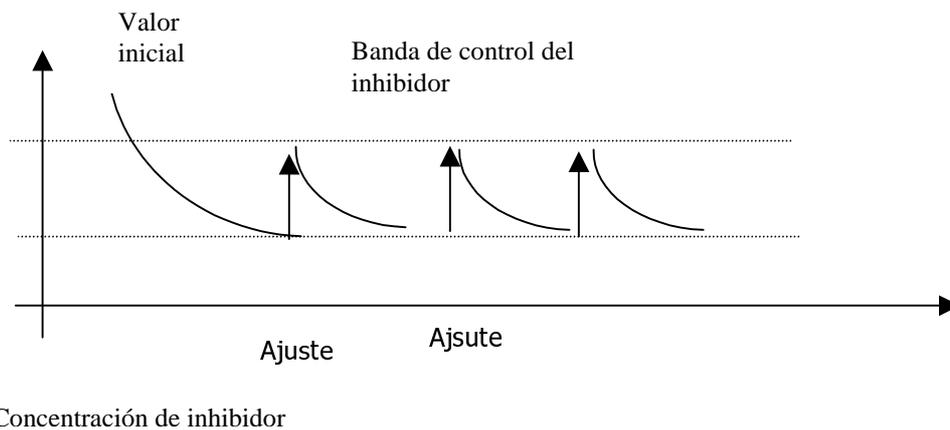
- la temperatura de la solución es alta
- se pierde estanqueidad y entra O₂ del aire.
- Los intervalos de operación son más largos.

Cuando se ha llegado a una concentración mínima crítica del inhibidor aparecen los siguientes síntomas:

- "Pitting", corrosión local aparece rápidamente.
- La solución tiene un aspecto muy sucio (El hierro y el cobre en forma de óxidos hacen que la solución tome un color marrón cada vez más oscuro llegando a ser en casos graves incluso negro).
- La cantidad de hidrógeno generado es anormalmente alta.

El resultado es; pobre estanqueidad -incluso pérdida de la misma al aparecer poros que conectan con el exterior- baja capacidad de frío, baja eficiencia y vida acortada de la máquina.

Adicionalmente al inhibidor se añade LiOH para corregir el pH de la solución. Un pH básico protege el hierro. (Algo similar a lo que ocurre en calderas de vapor). La cantidad de cromo o molibdeno debe ser analizado una vez al año. Si el tiempo de operación de la máquina aumenta la comprobación debería ser más frecuente (6 meses).



1.4 Problemas relacionados con el inhibidor: ácido crómico.

El cromato de litio (Li_2CrO_4) es una sustancia que no puede ser acumulada en grandes concentraciones en envases abiertos. Un máximo de 0.5 mg/l es el tope. No es el caso de las máquinas de absorción.

Sin embargo se está produciendo un cambio a los molibdatos.

1.5 Factores del envejecimiento de la máquina.

La tabla que sigue muestra los factores que afectan a la capacidad de frío y a la eficiencia de la máquina en el corto y largo plazo:

	Factor	Efecto / sobre
Corto plazo	<ul style="list-style-type: none"> - No estanqueidad - Insuficiente purga - Refrigerante sucio - Ensuciamiento de los tubos por el lado del agua. 	<ul style="list-style-type: none"> - Grande / capacidad frío - Grande / capacidad frío - Pequeño / capacidad frío - Medio / Eficiencia
Largo plazo	<ul style="list-style-type: none"> - Solución muy sucia - Inhibidor consumido - Desgaste bomba solución - Desgaste válvula LCD. 	<ul style="list-style-type: none"> - Grande / eficiencia - Medio / capacidad frío - Medio / capacidad frío - Grande / eficiencia

1.5.1 Contaminación del refrigerante

Aunque lo que se busca es que el refrigerante que se evapora sea agua pura, una pequeña proporción de sal LiBr migra en forma de gotas hacia el condensador y evaporador. El peso específico relativo del agua refrigerante aumenta. Cuando llega a un valor 1.02 (equivalente al agua del mar) o superior la capacidad de refrigeración se reduce considerablemente. Cuando la máquina para el refrigerante es transferido al circuito de solución para su dilución. Sin embargo la operación continúa 24 horas al día puede hacer que el peso específico del refrigerante alcance el valor límite de 1.02 en pocos días. En este caso, la máquina debe disponer de un circuito de recirculación del refrigerante (agua) desde el evaporador al absorbedor que actúe de forma automática.

1.5.2 Ensuciamiento dentro de los tubos

El ensuciamiento, por cal o por partículas, dentro de los tubos que entran en la máquina reduce la eficiencia de la máquina y su capacidad de frío (hasta un 20%).

1.5.3 Deterioro del intercambiador de solución.

Si el intercambiador intermedio de solución se vuelve muy sucio, el "barro" acumulado se adhiere a la superficie y reduce su coeficiente global de intercambio de calor y la eficiencia de la máquina se reduce notablemente. Este elemento es muy importante para que la máquina funcione bien y suele ser un error de diseño en fabricante que intentan escatimar coste a través de su reducción de tamaño.

Caso Doble efecto.

Salida (sol. Concentrada)	Entrada (sol. Concentrada)
	160°C
125 °C (sucio) 110 °C (inicialmente)	
Entrada (Sol. Diluída)	Salida (Sol. Diluída)
	130°C (inicialmente) 110 °C (sucio)
75°C	

El efecto es que la solución procedente del generador no se enfría lo suficiente y la que va del absorbedor al generador no se calienta lo suficiente , provocando un "cortocircuito" de calor desde el generador al absorbedor (esa energía no ha hecho nada útil) y reduce la eficiencia. Es muy difícil en la práctica limpiar ese intercambiador, ya que es interno al ciclo y es una causa de envejecimiento de la máquina.

Así las máquinas que trabajen duro deben poseer un micro filtro en las entradas de ese intercambiador.

1.6 ¿Cómo se deteriora el absorbedor?

El aire o más específicamente el oxígeno es el culpable. El oxígeno conduce a la reacción catódica que "consume" los metales durante la corrosión.

El oxígeno al disolverse en la solución libera electrones que se combinan con el hierro Fe para producir primero óxido de hierro (rojizo) y finalmente un óxido de hierro de color negro.

La entrada continua de aire genera óxido que taponan los orificios del distribuidor y ensucia el intercambiador de solución. Si la entrada de aire se para la máquina funcionará normalmente.

Hay veces que la bomba de vacío proporciona el vacío suficiente para que funcione aunque la máquina tenga un pequeño agujero. Esto es un error, porque el proceso de oxidación cada vez es más fuerte y la máquina acaba por convertirse en una pesadilla.



Richard Levines Associates ©

Los inhibidores más utilizados son o han sido:

- ácido bromídrico (48%)
- hidróxido de litio
- Nitrato de litio (en desuso). Se uso porque el Nitrógeno se reduce a amoníaco y toma parte del hidrógeno que se genera para hacerlo, con lo cual no hacía falta tampoco purgar,pero el amoníaco a la larga resultó ser muy perjudicial para la máquina.
- Cromato de litio (problemas si se libera al medio ambiente)
- Molibdato de litio (el cromato es más efectivo pero no puede lanzarse al medio ambiente sin tratamiento)
- Arsenato de litio. (en desuso)

Los metales ferreos son atacados por condiciones ácidas (bajo pH) mientras que los cuprosos las soportan bien.

Test analíticos para máquinas

Test	Significado
Gravedad especifica/LiBr	Indica el estado operacional del absorbedor
Alcalinidad/pH	Indicador de entrada de aire. Afecta a la corrosión de los metales.
Cobre disuelto	Medida de la corrosión de las tuberías y del bobinado de la bomba encapsulada.
Hierro disuelto / partículas	Medida de la corrosión interna. Indica la cantidad de suciedad interna. Intercambiador intermedio .
Nitrato de litio	Medida de la cantidad de inhibidor.
Amoníaco	Indica cuánto nitrato de litio se ha reducido a amoníaco.Indica cantidad de corrosión del cobre.Indica la posibilidad de corrosión por tensión "stress" y por ello rotura de los tubos de cobre.
Arseniato de litio	Medida de este inhibidor
Cromato de litio	Medida de este inhibidor
Molibdato de litio	Medida de este inhibidor

Ejemplo de análisis:

Aparencia	Líquido negro; limpio tras filtrar
Alcohol octílico	Presente trazas

Sólidos suspendidos	Ligeramente; color negro
Gravedad específica	1.7323
Concentración del LiBr	60.8 %
pH:	11.29
Alcalinidad	0.162 milliequivalentes/mililitro
Cobre disuelto	186.2 ppm
Hierro disuelto	7.6 ppm
Nitrato de litio	261.2 ppm
Amoníaco	35.8 ppm

Comentario:El pH es el normal en las máquinas. La presencia de oxidos de hierro y sobre todo de cobre y el color indica corrosión. El inhibidor es nitrato de litio y todavía hay (eso indica que no hay mucha corrosión), hay cierta cantidad de amoníaco.

1.7 Tipos de corrosión

Ataque Uniforme: el metal se disuelve de forma uniforme.

Ataque galvánico: cuando dos metales distintos se tocan y están inmersos en una solución conductora común uno de ellos se disuelve y se deposita sobre el otro. En el caso de Cu-Fe es el cobre el que se disuelve y se deposita en el hierro.

Ataque por grietas: en las pequeñas angulosidades el fenómeno de corrosión se acelera. Esto es en zonas de conexión de los tubos, en las soldaduras,tec..

Ataque local "pitting": es muy vigorosa y puede producir pequeños poros que a simple vista no se ven.

Ataque intergranular: es parecido a la corrosión galvánica pero a pequeña escala correspondiente a los pequeños granos que forman los metales. Es de menor importancia en general.

Difusión selectiva: se da en las aleaciones. Por ejemplo los sprays de solución sobre los tubos antiguamente eran de latón (cobre+ zinc). Sin embargo el zinc sufría corrosión y se cambiaron por plásticos.

Ataque por erosión: el goteo de solución sobre una superficie o el movimiento de la solución dentro de la tubería genera también corrosión.

Ataque por tensión mecánica "stress": se genera debido a tensiones internas, por ejemplo durante el enfriamiento de una soldadura. Las grietas son tan pequeñas que no se ven a simple vista.



Corrosión por stress en tubo de cobre del absorbedor.
Richard Levines ©

2. Deterioro por envejecimiento de la máquina

Como se comentó en la sección 1, las máquinas envejecen por el efecto sinérgico de varios factores. Conceptualmente tanto el COP como la capacidad de la máquina se van reduciendo con la vida de la máquina, en una caída en forma de diente de sierra, debido a

que tras el mantenimiento normalmente recupera parte de su COP y capacidad perdida. La vida útil estimada es de alrededor de 15 años.

3. Concepto de "carga pesada"

3.1 Historia

La máquina de absorción para refrigeración/calefacción se ha desarrollado para aplicaciones de aire acondicionado y calefacción, ya que es lo que se muestra más competitivo. Su comercio se inició en 1970. El sistema ha mejorado desde entonces; diseño, estructura, mantenimiento, etc..

En 1989 el número de unidades en Japón era de 3000 unidades. Empezó su uso también en factorías.

Las quejas más frecuentes se referían a;

- baja eficiencia
- problemas de estanqueidad
- baja capacidad

y éstas aparecían sobre todo en aquellas máquinas que trabajan más horas.

En general en éstos casos las compañías proporcionan los planes de mantenimiento que deben seguirse para evitar estos problemas, de acuerdo con su experiencia previa.

3.2 Problemas de la operación a "carga pesada"

- El inhibidor se consume más rápido -A,F
- La solución se vuelve más sucia -B,F
- La cantidad de gas generado internamente excede la capacidad de la celda de paladio. -C,F
- La bomba y/o el quemador se deteriora rápidamente -A
- Problemas de capacidad aparecen cuando no se ha hecho un mantenimiento adecuado y con la cadencia recomendada. -AE
- Corrosión local, especialmente en el generador -DF

Las medidas tomadas más frecuentemente son:

- (A) Aumentar frecuencia de mantenimiento.
- (B) Instalar microfiltros permanentemente
- (C) Instalar un sistema de purga automática
- (D) El tubo de humos se suministra con un manguito cerámico.
- (E) Mediciones del lado del equipo (evitar el ensuciamiento interior de los tubos)
- (F) Seleccionar modelos con capacidad superior (para reducir las temperaturas de la máquina)

3.3 Especificaciones de carga pesada.

¿Cuándo se puede considerar que el cliente va a usar la máquina en carga pesada?. Un estándar es que la máquina funcione durante la época de refrigeración más de 2000 horas.

4. Especificaciones

Las máquinas que trabajen en frío más de 4000 horas al año no tienen garantizado su buen funcionamiento debido a los problemas comentados. Aunque se seleccione una máquina de mayor tamaño, el aumento del caudal de agua de refrigeración (A-C) no bajará lo suficiente la temperatura como para reducir los problemas del hidrógeno.

Las medidas a tomar cuando se considera carga pesada de refrigeración son:

- (1) Medidas contra la radiación procedente del generador (caso doble efecto) mediante el uso de manguitos cerámicos.
- (2) Proporcionar un sistema de purga automático

- (3) Uso de microfiltros.
- (4) Mantener el agua de refrigeración por encima de 15 °C (durante la operación en épocas intermedias)
- (5) Mantener la máquina en un ambiente siempre por encima de 5°C
- (6) Gestión de la calidad del agua refrigerante (absorbedor y condensador). Fundamentalmente la salinidad del agua. Debe evitarse el agua muy salada.
- (7) Ofrecer al cliente un contrato de mantenimiento.

Referencias:

[1] Comunicación personal Ebara-Carrier.

[2] Richard Levine Associates. <http://www.lbdassociates.com/libr/>