RESOLUCIÓN ANALÍTICA DE LA DISTRIBUCIÓN DE CORRIENTE Y POTENCIAL EN UN TUBO DE INTERCAMBIADOR DE CALOR

Víctor Martínez Luaces, Mauricio Ohanian, Mariana Corengia

Núcleo Interdisciplinario de Ingeniería Electroquímica, Espacio Interdisciplinario, UdelaR, Montevideo, Uruguay

victorml@fing.edu.uy, mohanian@fing.edu.uy, corengia@fing.edu.uy

Palabras clave: corrosión, protección catódica, EDO no lineales

RESUMEN

En el presente trabajo se analiza la extensión del acoplamiento galvánico dentro de un sistema de geometría tubular con un flujo de electrolito. La predicción exacta de la distribución de corriente y potencial, involucra la solución de la Ecuación de Laplace para el potencial (*E*) en el espacio tridimensional en coordenadas cilíndricas. Se realizan aproximaciones que permiten suponer una solución unidireccional (en la extensión del tubo, coordenada *z*) y analítica de la forma $E = -\frac{2}{\gamma}\ln\left[\alpha\sinh(\varphi z+\psi)+\beta\cosh(\varphi z+\psi)\right]$ Se presenta la génesis de la obtención de la familia de soluciones propuestas para la EDO y consideraciones respecto a la forma de ajuste de los parámetros involucrados.

INTRODUCCIÓN

Debido a los distintos requerimientos de los materiales utilizados en la construcción de condensadores de plantas de generación de potencia (mecánicos, de transferencia de calor, de confiabilidad o económicos), es común que las distintas partes de dichos equipos estén construidas en distintos materiales. Lo usual es encontrar condensadores fabricados con su caja de acero al carbono, tubos de titanio, acero inoxidable o aleaciones de cobre y placas de tubos de una aleación de cobre distinta. Todos estas aleaciones presentan distintas resistencias a la corrosión electroquímica, y debido a que las mismas se encuentran en contacto eléctrico se induce una severa corrosión bi-metálica [1].

La llamada serie galvánica (listado de metales según su potencial de corrosión en un medio dado) provee una indicación de cuál combinación de metales son susceptibles de generar un par. La velocidad de corrosión no puede ser predicha por los potenciales de corrosión de la serie galvánica, sino que depende de factores geométricos, resistencias a la polarización de las superficie y la relación de áreas de los electrodos. En el caso considerado –condensador de central de generación eléctrica- las condiciones no son satisfechas; evidentemente no habrá una distribución de corriente uniforme y por tanto utilizar los métodos tradicionales de predicción no tiene validez. En el caso del condensador es de esperar altas densidades de corriente galvánica en el contacto caja de condensador/placa de tubos, y en la unión placa de tubos/tubos, cayendo la corriente a valores insignificantes en el tubo a medida que nos alejamos de la placa. En el caso de que haya protección catódica aplicada –en la caja-, se polarizará la placa catódicamente, en tanto su efecto no será visto por el tubo, actuando el mismo, o partes alejadas de él, como ánodo. Dicha corrosión puede ocurrir localizadamente, perforar el tubo y ocasionar el paro de la unidad.

PROCEDIMIENTO Y DESARROLLO

Modelado del problema

Al establecer un balance de cargas en un volumen de control infinitesimal, para analizar la distribución de corriente y potencial dentro de un sistema de geometría tubular con un flujo de electrolito, se puede expresar, que la acumulación es igual a la salida menos la entrada de la especie (flujo, *J*), más un término de generación (*R*). Para la especie genérica *i:*

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla \cdot J_i + R_i \qquad (1)$$

El balance global –para todas las especies –lo podemos escribir como:

$$\frac{\partial \sum_i c_i}{\partial t} = -\nabla \cdot \left(\sum_i J_i\right) + \sum_i R_i \qquad (2)$$

Multiplicando los términos por la carga de la especie (z) y por la constante de Faraday (F), podemos expresar el balance de masa como balance de carga:

$$F\frac{\partial \sum_i z_i c_i}{\partial t} = -\nabla \cdot \left(F \sum_i z_i J_i\right) + F \sum_i z_i R_i \qquad (3)$$

Suponiendo que no haya generación en el volumen de control (en el seno del electrolito) y que consideremos una condición de estado estacionario, (3)

$$\nabla \cdot \left(F \sum_i z_i J_i\right) = \nabla \cdot j = 0 \qquad (4)$$

Siendo j, el vector de densidad de corriente. Expandiendo j en los componentes de transporte correspondientes a migración, difusión y convección (desarrollo de Nernst –Plank [2]) la ecuación (4) la podemos expresar como:

$$\nabla \cdot j = -\nabla \cdot (\chi \nabla E) - \nabla \cdot \left(F \sum_i D_i z_i \nabla c_i\right) + \nabla \cdot \left(F\, v \sum_i z_i c_i\right) = 0 \qquad (5)$$

Consideramos la solución como un medio isótropo, por tanto la conductividad iónica (χ) como la difusividad de las especies(D_i), son propiedades homogéneas y por tanto su gradiente es nulo.

$$\nabla \cdot j = -\chi \nabla^2 E - F \sum_i D_i z_i \nabla^2 c_i + \left(F \sum_i z_i c_i\right) \nabla \cdot v + \left(F \sum_i z_i \nabla c_i\right) \cdot v = 0 \qquad (6)$$

Si no se tiene en cuenta el extremo inicial de la tubería (donde el perfil de velocidad no se haya desarrollado) y se considera flujo incompresible, la divergencia de la velocidad es nula, por tanto:

$$\nabla \cdot j = -\chi \nabla^2 E - F \sum_i D_i z_i \nabla^2 c_i + \left(F \sum_i z_i \nabla c_i\right) \cdot v = 0 \qquad (7)$$

En distribuciones de corriente primaria o secundaria [3] el sobrepotencial por transporte es despreciable y no existe gradiente de concentración.

$$\nabla \cdot j = -\chi \nabla^2 E = 0 \qquad (8)$$

De donde

$$\nabla^2 E = 0 \qquad (9)$$

La ecuación obtenida es formalmente la misma que se aplica a la conducción de calor o difusión de masa en estado estacionario. Las soluciones obtenidas para dichos fenómenos pueden ser aplicadas a la resolución del campo eléctrico en un sistema electroquímico (con las condiciones de borde adecuadas). Los procedimientos utilizados para su solución son de tipo analítico, analógicos o numéricos.

El sistema en consideración es el de un tubo de intercambio de calor, por lo cual resulta conveniente expresar a (9) en coordenadas cilíndricas

$$\frac{\partial^2 E}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial E}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2 E}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 E}{\partial z^2} = 0 \qquad (10)$$

Por razones de simetría, se anulan las derivadas con respecto al argumento polar θ (cabe esperar que se anulen). La E.D.P. elíptica a resolver es entonces:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial E}{\partial r}+\frac{\partial^2 E}{\partial z^2}=0 \tag{11}$$

También por razones de simetría, se espera un flujo nulo en el centro del tubo, es decir

$$\left.\frac{\partial E}{\partial r}\right|_{r=0}=0 \tag{12}$$

Para la pared del tubo (i.e., para $r=R$) las condiciones se obtienen a partir de experiencias electroquímicas de laboratorio; el resultado es el vínculo entre la corriente circulante y potencial aplicado (llamadas curvas de polarización). Como aproximación se pueden plantear dos modelos de la condición de frontera lineal y semi-logarítmica [4]:

$$\frac{\partial E}{\partial r}=K\left(E-A\right) \tag{13}$$

o

$$\frac{\partial E}{\partial r}=B'\exp\left(K'\left(E-A'\right)\right) \tag{14}$$

Una manera de simplificar la ecuación (11), es suponer que el potencial en el electrolito varía sólo en una dimensión, la dimensión de avance del flujo. El concepto fue considerado por Frumkin [5] quien identificó las condiciones que deben cumplirse para que el flujo de corriente unidireccional supuesto sea válida en la geometría cilíndrica considerada, en condiciones lineales de polarización. La condición encontrada por Frumkin para ser válido un análisis unidireccional es:

$$r<\frac{2}{\rho K} \tag{15}$$

Donde r es el radio del tubo y ρ es la resistividad del electrolito. Si la condición de frontera es de tipo semilogarítmica como (14) la condición para la consideración de flujo unidimensional es:

$$r<\frac{2}{\rho B'}\left(\frac{E-A'/K'}{\exp\left(\alpha nF\left(E-A'/K'\right)/RT\right)}\right) \tag{16}$$

Siendo α el coeficiente de intercambio electrónico, n el número de electrones intercambiados, R la constante general de los gases ideales [6].

Por tanto, verificándose las condiciones (15) o (16), la ecuación de campo (11) resulta en:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial z^2}=0 \tag{17}$$

Bajo estas condiciones, flujo unidireccional en la dirección longitudinal del tubo y que el mismo esté polarizado en sus extremos, el gradiente de potencial eléctrico es paralelo a las paredes y está relacionado con la densidad de corriente (paralela a las paredes del tubo, i_L) que fluye dentro del electrolito, aplicando la ley de Ohm:

$$-\frac{\partial P}{\partial z}=\frac{\partial E}{\partial z}=\pm\rho\, i_L \tag{18}$$

Siendo la relación entre el potencial electrostático en el electrolito (P) y el potencial electroquímico (E) lineal afín. Considerando la ley de Kirchoff en relación al cambio en la densidad de corriente longitudinal en un elemento diferencial de pared del tubo, podemos calcular la densidad de corriente normal a la pared del tubo (i_S):

$$\frac{d\left(i_L\pi r^2\right)}{dz}=-2\pi r\, i_S \tag{19}$$

Combinando (17) y (19) obtenemos que:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial z^2}=\pm\frac{2\rho i}{r} \tag{20}$$

Donde hemos simplificado la notación de la corriente. Finalmente, para la condición de borde en los extremos del tubo podemos asumir condiciones de Dirichlet (potencial constante en los extremos) o de Neumann (variación del potencial nulo en los extremos). En el presente trabajo se asume la condición de Dirichlet. Por otra parte dadas las condiciones de polarización en los extremos, se impone que la derivada segunda del potencial respecto a la variable posicional, sea menor que cero en el intervalo. Se plantea, en consecuencia el siguiente sistema:

$$\begin{cases} \dfrac{\partial^2 E}{\partial z^2} = \dfrac{2\rho i}{r} \\ siendo: \\ \dfrac{\partial E}{\partial r} = -\exp\left(\dfrac{E - A'}{B'}\right) \quad para \quad r = R \\ E = \Phi_1 \quad para \quad z = 0 \\ E = \Phi_2 \quad para \quad z = L \\ \dfrac{\partial^2 E}{\partial z^2} < 0 \quad \forall r, \forall z / z \in [0, L] \end{cases} \tag{21}$$

Solución de la ecuación problema.

Luego de simplificado el modelo original, se tiene una Ecuación Diferencial Ordinaria (E.D.O.), de segundo orden, no homogénea y no lineal, cuyo segundo miembro depende exponencialmente de la función problema. Para atacar analíticamente este problema se comenzó estudiando la E.D.O. a Variables Separables siguiente:

$$\begin{aligned} &\frac{dE}{dz} = C\exp(-\gamma E) \\ &\gamma = \frac{1}{B'} \\ &C = -\frac{2\rho}{R}\exp\left(-\frac{A'}{B'}\right) \end{aligned} \tag{22}$$

Esta ecuación puede visualizarse como una versión mas sencilla (de primer orden) de la ecuación que nos interesa. Separando variables, resulta:

$$\int \exp(-\gamma E)dE = \int Cdz \tag{23}$$

De donde:

$$\frac{\exp(-\gamma E)}{-\gamma} = Cz + cte. \tag{24}$$

O sea

$$\exp(-\gamma E) = Az + B \tag{25}$$

Y finalmente:

$$E = \frac{-1}{\gamma}\ln(Az + B) \tag{26}$$

La solución es en esencia un logaritmo neperiano multiplicado por una constante adecuada. Si bien no tiene por qué repetirse este formato para una ecuación de orden superior, a falta de otro método se podría comenzar por proponer una solución de la forma:

$$E = \lambda \ln[u(z)] \tag{27}$$

Para la E.D.O. de segundo orden (22), resulta

$$\frac{dE}{dz} = \lambda \frac{u'(z)}{u(z)} \tag{28}$$

y derivando una vez más

$$\frac{d^2E}{dz^2} = \lambda \frac{u''(z).u(z) - [u'(z)]^2}{[u(z)]^2} \tag{29}$$

En cuanto al segundo miembro de (22), resulta lo siguiente:

$$C\exp(\gamma E) = C\exp(\gamma.\lambda \ln[u(z)]) = C\exp\left(\ln[u(z)]^{\lambda\gamma}\right) = C[u(z)]^{\lambda\gamma} \tag{30}$$

Igualando (29) y (30) resulta

$$\lambda \frac{u''(z).u(z) - [u'(z)]^2}{[u(z)]^2} = C[u(z)]^{\lambda\gamma} \tag{31}$$

O sea:

$$u''(z).u(z) - [u'(z)]^2 = \frac{C}{\lambda}[u(z)]^{\lambda\gamma+2} \tag{32}$$

Si se elige la constante λ como $\lambda = \frac{-2}{\gamma}$, resulta:

$$u''(z).u(z) - [u'(z)]^2 = cte. = -\frac{C\gamma}{2} \tag{33}$$

Dado que

$$\cosh^2(z) - \sinh^2(z) = 1 \tag{34}$$

Es inmediato comprobar que la siguiente expresión verifica (33)

$$u(z) = \cosh(z) \tag{35}$$

Con $cte. = 1$

Si tomamos

$$u(z) = \sinh(z) \tag{36}$$

Se verifica (33) para el caso en que $cte. = -1$

Si bien (33) no es una ecuación lineal, proponemos estudiar una posible solución que sea una combinación lineal de (35) y (36):

$$u(z) = \alpha \sinh(z) + \beta \cosh(z) \tag{37}$$

Derivando resulta fácil ver que para esta función

$$u''(z) = u(z) = \alpha \sinh(z) + \beta \cosh(z) \tag{38}$$

Y

$$u'(z) = \alpha \cosh(z) + \beta \sinh(z) \tag{39}$$

Entonces:

$$u''(z)u(z) - [u'(z)]^2 = [\alpha \sinh(z) + \beta \cosh(z)]^2 - [\alpha \cosh(z) + \beta \sinh(z)]^2 \tag{40}$$

Operando resulta:

$$u''(z)u(z) - [u'(z)]^2 = -\alpha^2 + \beta^2 \tag{41}$$

Cambiando el argumento z de las funciones hiperbólicas por $\varphi.z + \psi$ resulta

$$u''(z)u(z) - [u'(z)]^2 = -\varphi^2(\alpha^2 - \beta^2) \tag{42}$$

De (33) y (42) debe cumplirse

$$\varphi^2(\alpha^2 - \beta^2) = \frac{1}{2}C\gamma \tag{43}$$

Con la condición paramétrica (43), la EDO (22) admite soluciones de la forma:

$$E = -\frac{2}{\gamma}\ln[\alpha.\sinh(\varphi.z + \psi) + \beta.\cosh(\varphi.z + \psi)] \tag{44}$$

Conclusiones

a) Aplicación a sistema real:

En la familia de soluciones (44) hay cuatro parámetros a ajustar α, β, φ y ψ, que deben cumplir (43) y son obtenidas a partir de resultados experimentales (14), características del sistema (radio y longitud del tubo, conductividad del medio) y condiciones de borde (21).

Para $r = R$, se deben cumplir las siguientes condiciones:

$$\begin{cases} |\alpha| < |\beta| \\ 2\varphi^2\left[\alpha^2 - \beta^2\right] = \dfrac{-2\rho}{R}\exp\left(-\dfrac{A'}{B'}\right) \\ 0 < \alpha\sinh(\psi) + \beta\cosh(\psi) = \exp\left(-\dfrac{1}{2B'}\Phi_1\right) \\ 0 < \alpha\sinh(\varphi L + \psi) + \beta\cosh(\varphi L + \psi) = \exp\left(-\dfrac{1}{2B'}\Phi_2\right) \end{cases} \tag{45}$$

Si se cumple

$$0 < \alpha < \beta \tag{46}$$

todas las inecuaciones del sistema (45) se verifican trivialmente. Por lo tanto se debe resolver un sistema no lineal de tres ecuaciones, con cuatro incógnitas. Fijando una de las cuatro incógnitas, se puede establecer valores para las restantes y finalmente verificar la doble inecuación (46).

b) Consideraciones finales:

Se pudo resolver el problema planteado, en su versión simplificada, verificando la condición de Frumkin, de manera totalmente analítica. No obstante, dado que se trata de una E.D.O. no lineal, no puede asegurarse que la familia de soluciones obtenidas comprenda todas las posibles soluciones del problema.

REFERENCIAS

[1] Baeckman, W., Schwenk, W., Prinz, W. “Handbook of Cathodic Corrosion Protection”. Gulf Professional Publishing, 1997, pp 27-78.

[2] Zinola, C.F., “Electrocatalysis: computational, experimental, and industrial aspects”, CRC Press, 2010, pp 295-296

[3] Eléments de Génie Électrochimique, F. Coeuret, A. Storck, Lavoisier, 1984, pp169-193

[4] Martínez Luaces, V., Ohanian, M., Corengia, M., Bessonart, K.; Aplicación de métodos semi-numéricos en la resolución de distribución de corriente y potencial en un tubo de intercambiador de calor, EMNUS 2010, Haedo, Argentina (2010)

[5] Astley, D.J., “Use of the microcomputer for calculation of the distribution of galvanic corrosion and cathodic protection in seawater systems”. *Galvanic corrosion*, ASTM STP 978, H. P. Hack, Ed., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1988, pp. 53-78

[6] Astley, D.J., A method for calculating the extent of galvanic corrosion and cathodic protection in metal tubes assuming unidirectional current flow, Corrosion Science, Vo!. 23, No. 8, pp. 801-832, 1983