

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

DIRECCION DE INVESTIGACION Y DESARROLLO

GERENCIA DESARROLLO

Departamento Química

PROTECCION DE ACERO AL CARBONO EN PLANTAS GS. III FORMACION
DE CAPA PROTECTORA EN SOLUCION SATURADA DE ACIDO SULFHIDRICO
EN AGUA A pH = 4,43

P. Bruzzoni, A.L. Burkart y R. Garavaglia

RESERVADO

abril, 1985

DIRECCION INVESTIGACION Y DESARROLLO
GERENCIA DESARROLLO
DEPARTAMENTO QUIMICA
DIVISION FISICOQUIMICA

PROTECCION DE ACERO AL CARBONO EN PLANTAS GS. III FORMACION
DE CAPA PROTECTORA EN SOLUCION SATURADA DE ACIDO SULFHDIRICO
EN AGUA A $\text{pH} = 4,43$

P. Bruzzoni, A.L. Burkart y R. Garavaglia

RESERVADO

abril, 1985

INDICE

	Pág.
1. INTRODUCCION	3
2. OBJETIVOS DEL TRABAJO	4
3. PARTE EXPERIMENTAL	4
4. DISCUSION DE LOS RESULTADOS	17
5. CONCLUSIONES	22
6. BIBLIOGRAFIA	23
7. AGRADECIMIENTOS	24

RESUMEN

Como complemento de las experiencias de pasivación de aceros al carbono para su utilización en plantas de producción de agua pesada por el proceso GS, se exponen aquí los resultados obtenidos tratando el material con una solución saturada a 2,3 MPa de presión total y 125 °C de temperatura, de H_2S en $NaOH$ 5×10^{-3} M, que alcanzado el equilibrio, tiene pH 4,43.

Se analizan en este trabajo las características, la composición y la adherencia de la capa formada y los datos de velocidad de corrosión.

1. INTRODUCCION

La protección a la corrosión del acero al carbono utilizado para la construcción de la Planta Experimental de Agua Pesada (PEAP), especificado bajo la norma ASTM A 516 Grado 60, se logra por la formación sobre la superficie metálica de una capa pasivante de sulfuros de hierro.

Esta capa se forma por ataque del metal con una solución saturada de H_2S en condiciones de presión y temperatura controladas.

A través de las experiencias previas¹ se estableció que el medio corrosivo, la temperatura, la presión de H_2S , el tiempo de exposición y el pH son los parámetros que regulan las características de la capa que se forma.

En particular se observó que un leve incremento en el pH de la solución "pasivante", respecto del pH de equilibrio de la solución saturada de H_2S en H_2O , es beneficioso pues disminuye la velocidad de corrosión inicial del metal y por lo tanto la cantidad de hidrógeno que penetra en el mismo. Además se observó que las capas de sulfuros que se obtienen poseen las mejores características en cuanto a homogeneidad, compactidad y adherencia al metal base.

Otro factor favorable al incremento del pH de la solución "pasivante" es que disminuye la solubilidad de los sulfuros de hierro en la misma y la variación de la solubilidad de los sulfuros de hierro con la temperatura, favoreciendo la formación de la capa protectora sobre el metal y reduciendo el transporte de materia de una parte a otra de la planta por el desplazamiento de los fluidos de proceso.

En un trabajo anterior¹ se evaluó la formación de capas a pH = 3,38; 3,81; 5,45 y 6,53 y se observó que a pH $\geq$ 5,45 se formó una capa, compuesta por mackinawita (FeS_{1-x} tetragonal) y troilita (FeS , hexagonal). Existe, por lo tanto, un límite al incremento del pH por sobre el cual su efecto deja de ser beneficioso.

Como complemento de la serie de experiencias ya realizada, se llevaron a cabo varios ensayos consistentes en tratar probetas de acero al carbono ASTM A 516 Grado 60 con H_2S en $\text{NaOH } 5 \times 10^{-3} \text{ M}$ a $P = 2,3 \text{ MPa}$ y $T = 125 \text{ }^\circ\text{C}$. El pH de equilibrio en esas condiciones es 4,43, es decir un valor intermedio entre 3,81, donde se forma una buena capa protectora, y 5,45, donde ésto no sucede.

2. OBJETIVOS DEL TRABAJO

La finalidad de este trabajo es establecer con mayor precisión el límite máximo de contenido de álcali en la solución, cuyo efecto sobre la capa de sulfuros de hierro es perjudicial. También se busca conocer los márgenes operativos con que se va a contar en planta para la fijación del pH de la solución con la que se va a llevar a cabo el proceso de pasivación de torres, caños, etc., que van a estar durante el proceso de producción de agua pesada en contacto con el medio corrosivo $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2\text{O}$.

3. PARTE EXPERIMENTAL

La técnica y los equipos utilizados fueron ampliamente descritos y comentados en publicaciones anteriores^{1,2}.

Para obtener $\text{pH} = 4,43$ a $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $2,3\text{ MPa}$ de presión total, se parte de una solución $5 \times 10^{-3}\text{ M}$ de NaOH en agua.

La evaluación de los sulfuros de hierro formados se realizó por difracción de rayos X y mediante observación al microscopio electrónico de barrido con analizador EDAX acoplado que permite el análisis elemental semicuantitativo de los cristales.

Los resultados obtenidos pueden verse en Tabla 1.

Tabla 1

Exp. N°	Tiempo de exposición (días)	P (MPa)	T (°C)	pHeq	Pérdida peso (mg Fe)	Velocidad de corrosión (g.m ⁻² .d ⁻¹)	Velocidad de corrosión (mm.y ⁻¹)	Peso capa de sulfuros (mg FeS)	Fases May	Min	Erosión (g.m ⁻²)
1	4	2,4	125	4,43	---	---	---	---	P	M	---
2	4	2,3	125	4,43	---	---	---	---	P		---
3	10	2,4	125	4,43	88,8 95,4	3,94 4,24	0,19 0,20	145,4 152,6	Py	P	---
4	10	2,5	125	4,43	79,8 86,6	3,84 4,17	0,17 0,19	133,9 140,1	P	Py	---
5	10	2,5	125	4,43	89,0 79,6 69,2	4,28 3,83 3,33	0,19 0,17 0,15	135,7 124,4 110,5	P	Py	1,64 0,29 0,19

Se realizaron primeramente dos experiencias de cuatro días de duración cada una, en las cuales se formaron capas compactas y homogéneas de pirrotita hexagonal y sólo en la primera de ellas fue detectada en el diagrama de difracción de rayos X, la presencia de una pequeña proporción de mackinawita. Aspectos de las capas pueden verse en la Fig. 1.

La observación al microscopio de las probetas pasivadas muestra los cristales de pirrotita hexagonal (Fe_{1-x}S , $x \geq 0,085$), de tamaño entre 10 y 30 nm provenientes tanto de transformación de troilita, FeS hexagonal, en fase sólida como de precipitación y crecimiento a partir de mackinawita tetragonal. En ningún sector pueden observarse cristales de mackinawita.

Se realizaron a continuación tres experiencias de diez días de duración en condiciones similares a las realizadas a otros valores de pH^1 .

En la primera (Exp. N°3) se produjo un resultado singular: se formó una capa compacta cuyo constituyente principal era pirita y en menor proporción pirrotita hexagonal.

En las micrografías obtenidas con el microscopio electrónico de barrido (Fig. 2), se pueden apreciar los cristales de pirita (FeS_2 , cúbico) en forma de cubos de vértices truncados de 5 a 10 μm de lado. En la Fig. 2a se observan cristales de pirrotita de 50-100 μm corridos bajo la arandela y los cristales mucho más pequeños de pirita en la zona expuesta.

En la experiencia N°4 se formó una capa de pirrotita y pirita, aspectos de la cual pueden verse en la Fig. 3. Se observan dos zonas bien diferenciadas: una, de mayor extensión, forma-

da por una base de pequeños cristales de pirrotita sobre los cuales hay una capa compacta de cristales de pirita de mayor tamaño.

La otra zona consiste en realidad en "manchones" distribuidos en varias partes de la probeta de cristales de pirrotita hexagonal en forma de placas hexagonales formadas a través de un proceso de nucleación y crecimiento. El tamaño varía de 1 a 20 μm de lado.

Por difracción de rayos X se puede estimar una composición media de pirrotita 70 %, pirita 30 %.

La última experiencia de esta serie (Exp. N° 5) muestra una capa de cristales en forma de placas hexagonales de pirrotita de 10 a 20 μm . Nuevamente se formaron placas de pirrotita en vez de prismas hexagonales lo que indica que predomina el mecanismo de precipitación, nucleación y crecimiento sin formarse previamente troilita. Se detectó por difracción de rayos X la presencia de pirita en pequeña proporción (5 a 10 %), que no llega a verse en las micrografías (Fig. 4).

Los valores de pérdida de peso, peso de capa de sulfuros de hierro y velocidad de corrosión son comparables, o incluso mejores, a las obtenidas a $\text{pH}_{\text{eq}} = 3,81$. En Fig. 5 se puede ver que la velocidad media de corrosión a los 10 días decrece a medida que el pH es menos ácido.

En las dos últimas experiencias se realizaron ensayos de erosión mecánica en agua siguiendo la técnica antes descrita¹. Los resultados de pérdida de peso son muy bajos comparados con experiencias a otros valores de pH, indicando una adecuada adherencia de la capa.

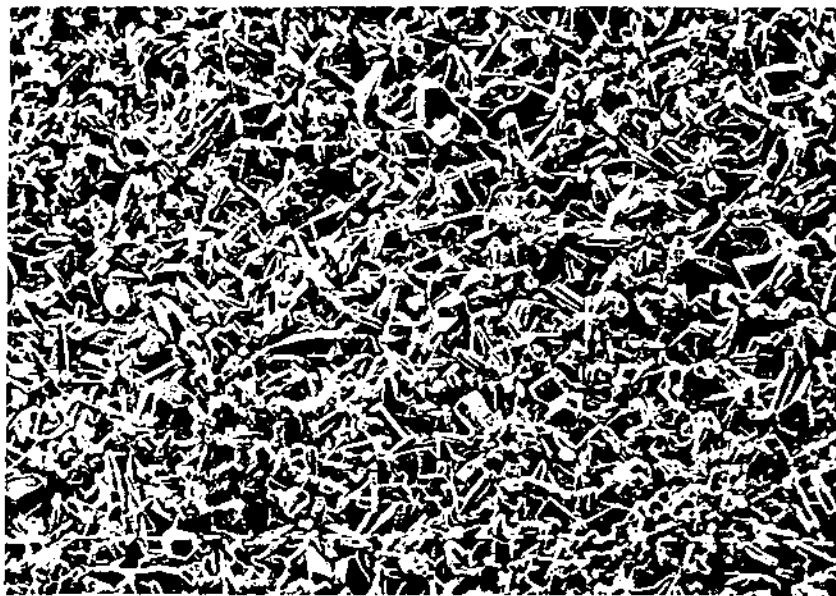
Figura 1



a)

1 div. = 10 μ m

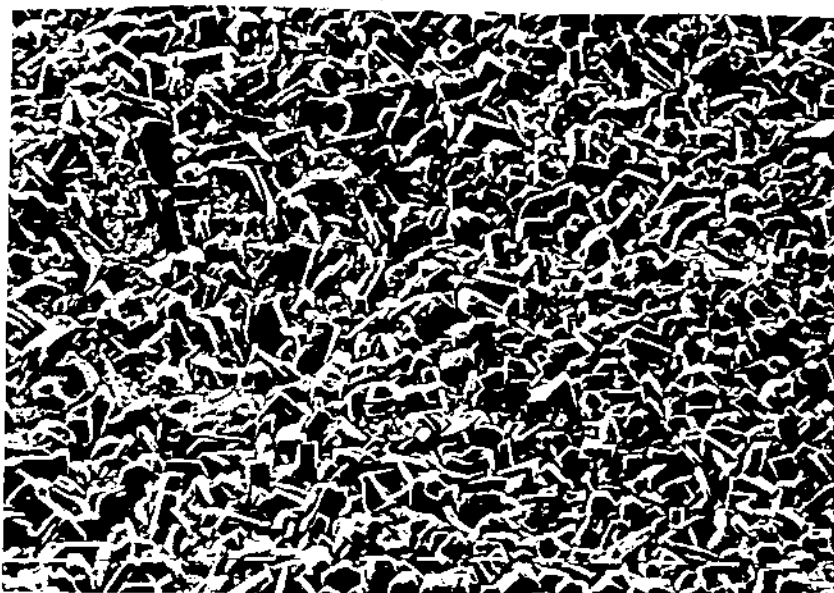
a) Exp. N°1 cristales pirrotita hexagonal formando capa muy compacta



b)

1 div. = 10 μ m

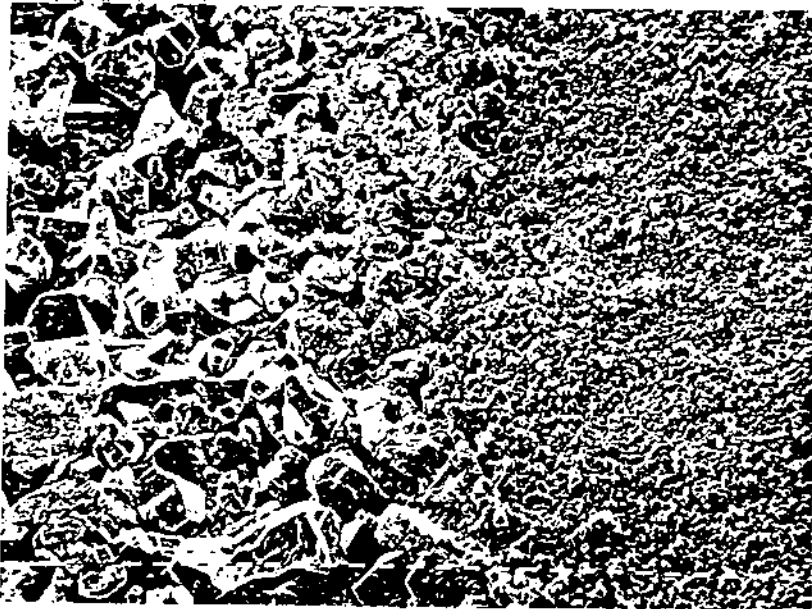
b) Exp. N°1 vista general de la capa



c)
1 div. = 10 μm

c) Exp. N°2 vista general de la capa

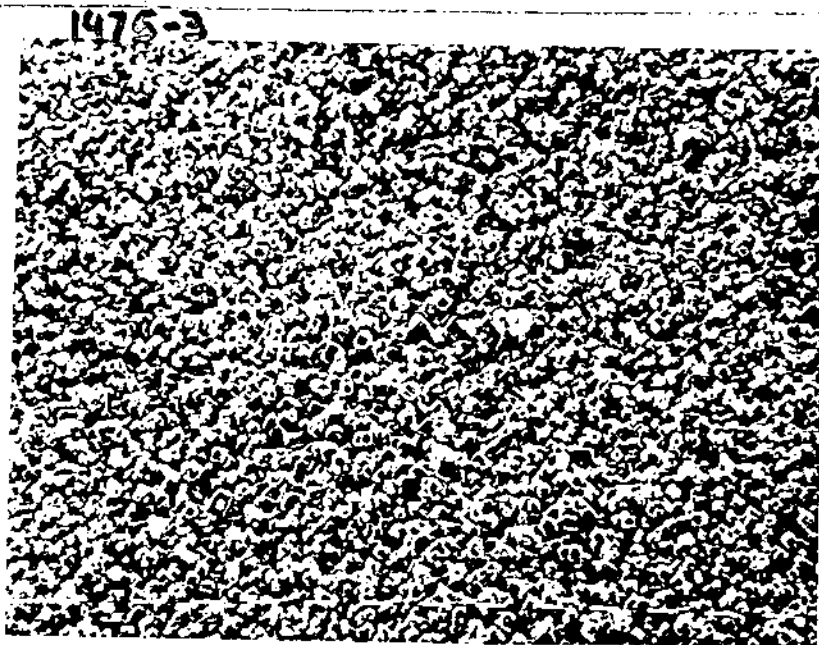
Figura 2



a)

1 div.= 10 μ m

- a) Parte izquierda: zona cubierta por una arandela de teflon bajo la cual se formó pirrotita hexagonal.
Parte derecha: zona expuesta cubierta de cristales de pirita cúbicos.



b)

1 div.=10 μ m

- b) Aspectos de la capa de pirita sobre acero ASTM A516 Grado 60 (Exp. N°3).



c)

1 div. = 10 μm

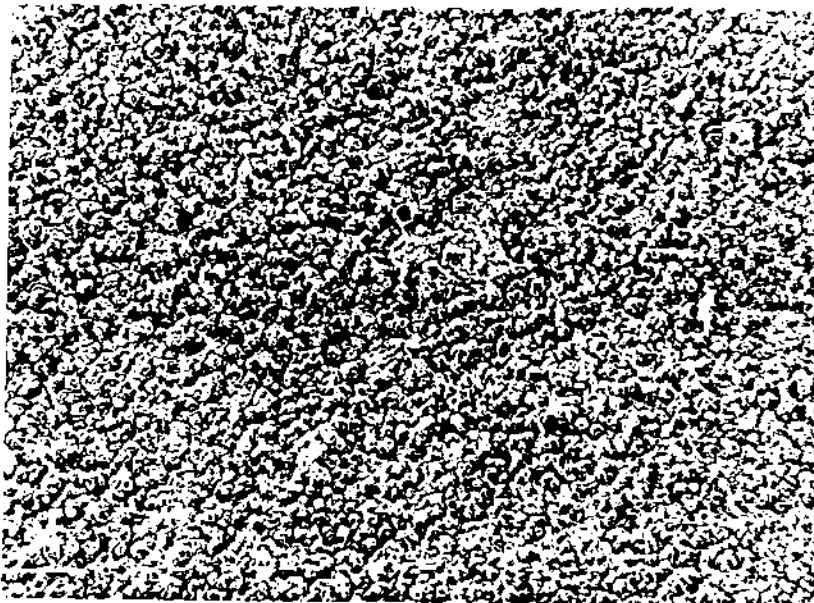
c) Aspectos de la capa de pirita sobre acero ASTM A 516 Grado 60
(Exp. N°3)

Figura 3



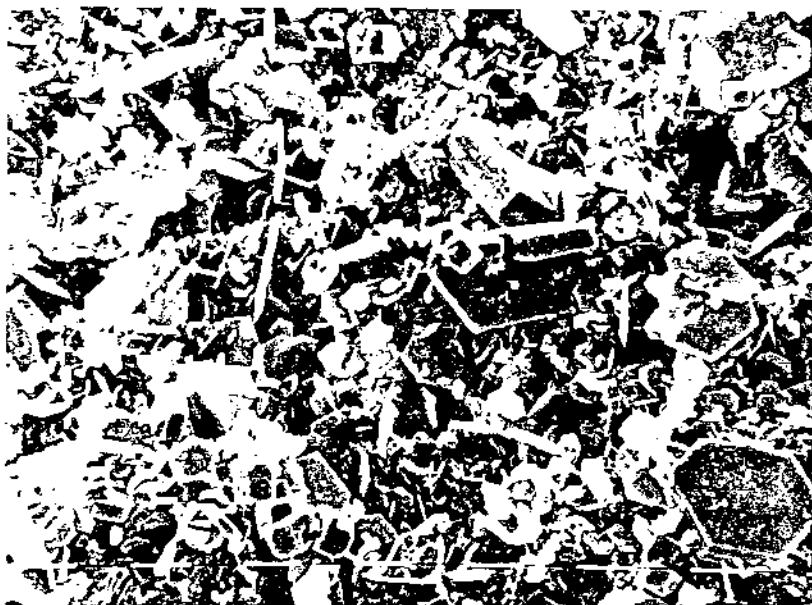
a)
1 div. = 10 μ m

a) Aspectos de la capa de sulfuros de hierro formada por cristales de pirrotita sobre los cuales están los cristales de pirita.



b)
1 div. = 10 μ m

b) Idem anterior, Aspecto General,

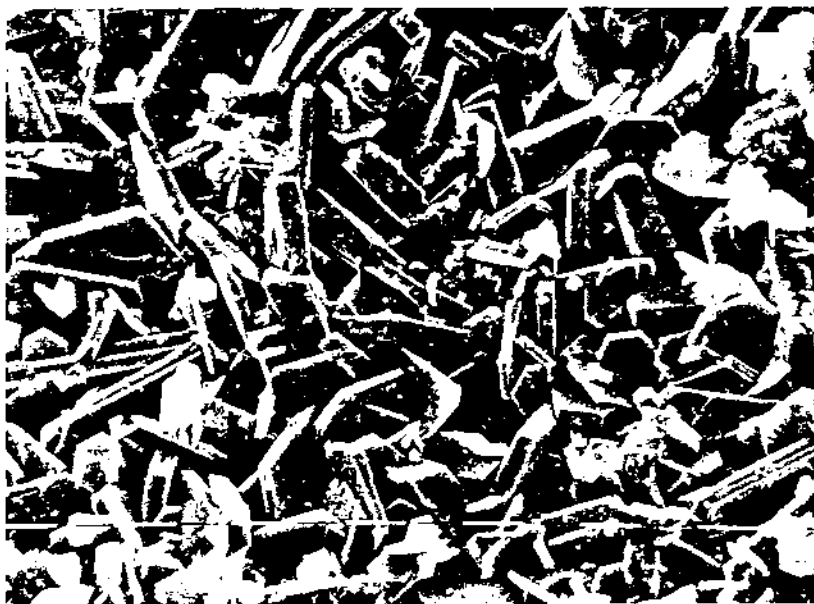


c)

1 div. = 10 μ m

c) Zona de la probeta cubierta por placas hexagonales de pirrotita de diverso tamaño.

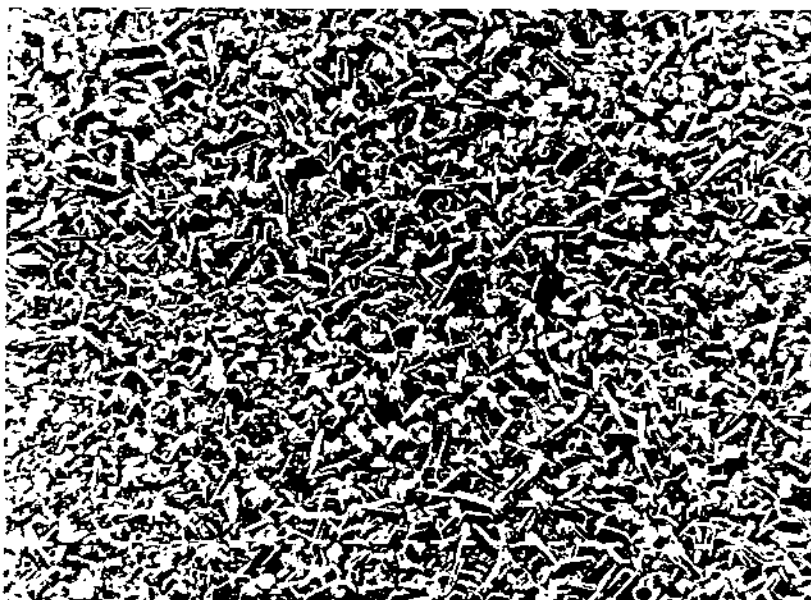
Figura 4



a)

1 div. = 10 μ m
(800 x)

a) Placas hexagonales de pirrotita.



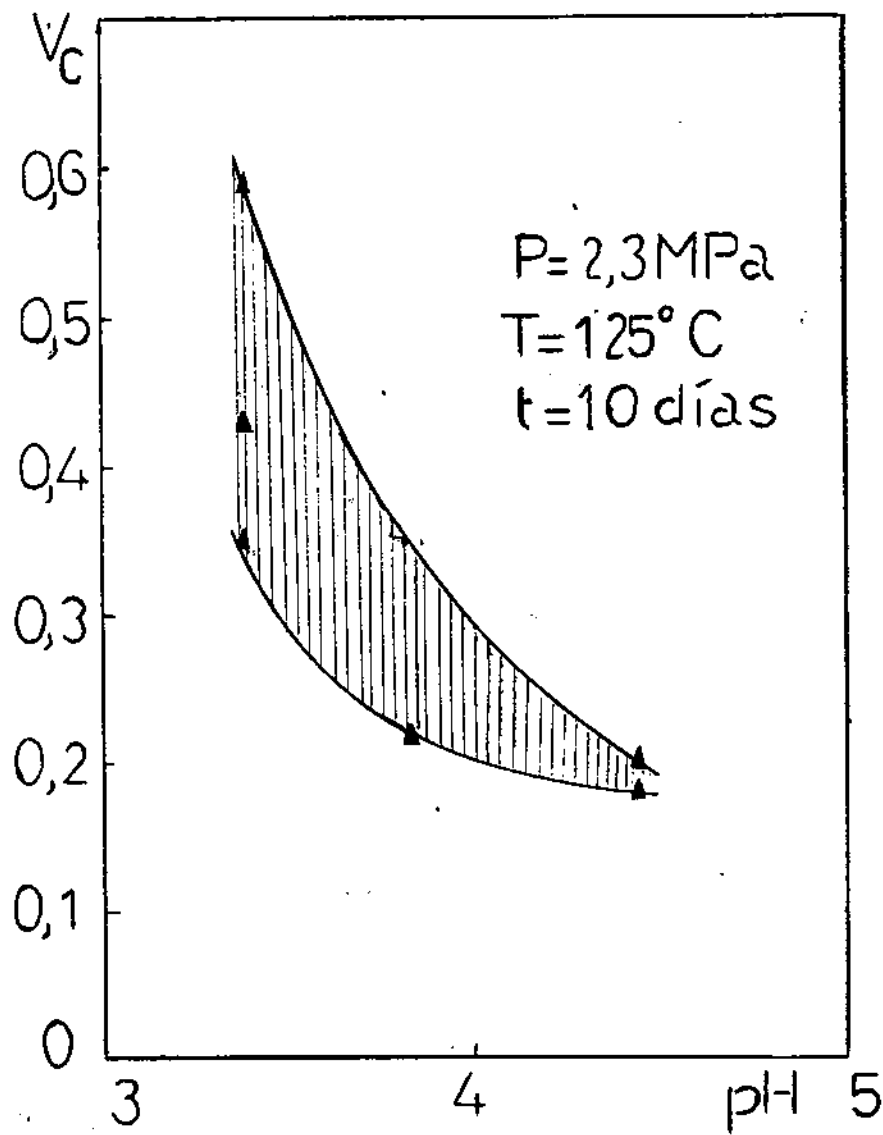
b)

1 div. = 10 μ m
(200 x)

b) Vista general de la capa.

Figura 5

Ambito de velocidades de corrosión (mm.año^{-1}) vs. pH



4. DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Esta serie de experiencias de formación de películas protectoras de sulfuros de hierro sobre acero al carbono por ataque con una solución saturada de H_2S en solución de $NaOH$ $5 \times 10^{-3}M$, 2,3 MPa, 125 °C y pH 4,43, muestra que elevando más de un punto el pH respecto de la solución de H_2S en agua aún se forman capas adecuadamente protectoras y pasivantes para las condiciones de operación de la PEAP.

Esta afirmación se basa en el análisis de los siguientes datos experimentales:

1) Aspecto de la capa

Tanto en los ensayos de cuatro días de exposición como en los de diez días, se formaron capas compactas de cristales de 10 a 30 μm de tamaño. Estas capas cubren toda la superficie expuesta de la probeta en forma muy homogénea.

2) Composición de la capa

En las experiencias realizadas, salvo la N° 3, la pirrotita hexagonal es la fase presente en mayor proporción. En las experiencias N°1 y N°2 se detectaron por difracción de rayos X, pirrotita y pirrotita con mackinawita como componente minoritario. En las experiencias N°4 y N°5 la capa está formada por pirrotita y pirita. En la experiencia N°3 se formó casi únicamente pirita.

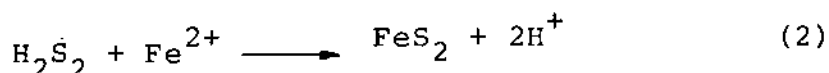
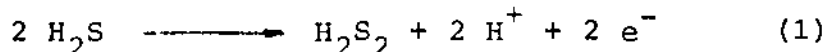
Se verificaron, entonces, los mecanismos de formación y crecimiento de la capa protectora sugeridos por autores canadienses^{3,4}. Estos hallaron que el producto inicial de corrosión es mackinawita que se transforma lentamente en pirrotita y pirita

Cuatro días de exposición de las probetas a la solución saturada de H_2S en $NaOH$ $5 \times 10^{-3} M$ son suficientes para que se transforme la mayor parte de la mackinawita inicialmente formada, así como otras fases poco estables como sulfuro de hierro cúbico y troilita hexagonal, en pirrotita hexagonal.

En las exposiciones de diez días se completa esa transformación y parte de la pirrotita se disuelve dando lugar a la precipitación de pirita.

Un análisis aparte merece la experiencia N°3 donde el componente principal fue pirita. Teóricamente este resultado es óptimo debido a la gran estabilidad química de la pirita así como su baja solubilidad que es además casi independiente de los cambios de pH y la temperatura. Sin embargo la formación masiva de pirita es un caso excepcional que apareció por única vez en la larga lista de experiencias realizadas ^{1,2,5}.

Para la formación de pirita, FeS_2 , es necesaria la oxidación de los aniones sulfuro a disulfuro. Como a pH = 4,43 el H_2S disuelto está casi totalmente sin disociar; las reacciones de oxidación y precipitación son las siguientes:



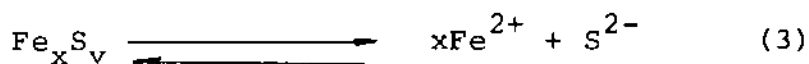
Para que suceda la reacción (1) se necesita un potencial anódico en el sistema o en parte de él, mayor que el producido por los protones. La ausencia de oxígeno y/o Fe^{III} deja como única fuente de potencial oxidante la presencia de zonas anodizadas en los componentes metálicos de la autoclave.

Shoesmith³ observó que eso sucede sobre superficies más nobles que el acero al carbono como son aceros inoxidables o titanio.

La cantidad de pirita que se forma depende de la velocidad de formación del anión disulfuro y de Fe^{2+} . En las condiciones de pasivación utilizadas la velocidad de formación del anión disulfuro es muy baja lo que permite que precipiten y crezcan otras fases menos estables que la pirita, principalmente pirrotita hexagonal.

En general la cantidad de pirita hallada no pasa del 10 % de la capa.

En la experiencia N°3, sin embargo, la velocidad de generación de S_2^{2-} fue tan alta que precipitó fundamentalmente pirita, la menos soluble de las fases de sulfuro de hierro. Se produjo un fuerte descenso de la concentración de Fe^{2+} que alteró el equilibrio de disolución de las fases más solubles que se hubieran formado produciendo su redisolución.



$$K_{ps} = (\text{Fe}^{2+})^x \cdot (\text{S}_2^{2-})^y$$

El equilibrio (3) se desplazó a la derecha.

Por otro lado la menor velocidad de corrosión del acero al carbono en la solución de pH = 4,43 mantiene baja la velocidad de formación de Fe^{2+} y coadyuva a mantener no saturada la solución para los sulfuros de hierro de mayor producto de solubilidad.

Bajo la arandela de teflon, que aísla la probeta del soporte de acero inoxidable, se formó pirrotita hexagonal. La delimitación entre esta zona y la parte expuesta de la probeta se ve perfectamente en la Fig. 2a. Esto indica que la formación de aniones disulfuro, según (1), no se produjo sobre la probeta de acero al carbono sino sobre el acero inoxidable de la autoclave y no pudo difundir en cantidad apreciable a la rendija bajo la arandela de teflon. En esa zona estanca, la concentración de Fe^{2+} se mantuvo elevada tornando estables y permitiendo el crecimiento de los núcleos de pirrotita hexagonal.

2) Pérdida de peso, velocidad de corrosión y peso de la capa de sulfuro

En Tabla I puede observarse que la pérdida de peso y por lo tanto la velocidad de corrosión producida son muy reproducibles y bajas. Para comparar los valores obtenidos con experiencias realizadas a otros valores de pH^1 , se construyó la Tabla II.

Se puede apreciar que la pérdida de peso en las experiencias a $\text{pH} = 4,43$ es menos de la mitad que en experiencias a $\text{pH} = 3,38$ y $3,81$. Este hecho junto con el elevado peso de la capa de sulfuros, da un valor de retención del 100 % (el valor de retención mayor del 100 % se debe a que se lo calculó con valores medios de pérdida de peso y peso de capa de sulfuros) que es aproximadamente tres veces mayor que en las experiencias realizadas a $\text{pH} = 3,38$ y $3,81$. Se puede esperar entonces que se realiza un proceso de pasivación a $\text{pH} = 4,43$ la cantidad de sulfuros de hierro sueltos va a ser baja disminuyendo su acumulación en sitios determinados en forma de "barros".

Tabla II

Exp. N°	pHeq	Pérdida de peso por probeta (mg Fe)	Peso capa de sulfuros de hierro (mgFeS)	I. Pérdida de peso medio expresado como (mgFe)	II. Peso medio capa de sulfuros (mgFeS)	Retención de hierro:II/I (%)
3	4,43	88,8 95,4	145,5 152,6			
4		79,8 86,6	133,9 140,1	84,1	132,3 134,7	101,9
5		89,0 79,6 69,3	135,7 124,4 110,5			
14 *	3,81	102,5 158,6	65,6 111,8			
16		172,2	112,2	200,6	315,5 109,1	34,6
18		360,0	142,6			
19		120,2 138,0	78,9 90,8			
13 *	3,38	144,4 176,2	79,7 83,1			
15		214,0 197,5	133,9 118,4	175,3	275,5 100,3	36,4
17		270,9	111,130,4			

* Datos publicados en referencia 1

La reducida agresividad de esta solución (baja velocidad inicial) puede ser contraproducente, ya que puede ser insuficiente para formar capas en superficies no totalmente expuestas y limpias como se presentan en la realidad y además se reduce la capacidad de repasivación en zonas donde la capa protectora se haya dañado.

5. CONCLUSIONES

1) A pH= 4,43 se forman capas compactas y homogéneas de pirrotita hexagonal y pirita.

2) La proporción de pirita en la capa es promedio mayor que en capas formadas a valores menores de pH. Alcanzó valores entre 10 y 30 %.

3) El resultado de la experiencia N°3 donde se formó mayoritariamente pirita, debe considerarse un caso excepcional cuyo origen no está aún del todo aclarado.

4) La velocidad de corrosión inicial y la velocidad promedio son menores que a pH más ácido.

5) La proporción de sulfuros de hierro retenidos sobre la probeta respecto del formado es tres veces mayor que a pH 3,38 y 3,81.

6. BIBLIOGRAFIA

1. Bruzzoni, P., A.L. Burkart y R. Garavaglia. "Pasivación de aceros al carbono y monitoreo instantáneo de la corrosión en plantas de agua pesada. Antecedentes y trabajos preliminares". Informe Interno PQ/Q/FQ-61,1981, CNEA.
2. Bruzzoni, P., A.L. Burkart y R. Garavaglia. "Protección de aceros al carbono en plantas GS. Condiciones de formación de capas protectoras de sulfuros de hierro". Informe Interno PQ/Q/FQ-66,1981,CNEA.
3. Taylor, T. Rummery y D. Owen. "Reaction of iron monosulfide solids with aqueous hydrogen sulfide up to 160 °C". J. Inorg. Nucle. Chem. 41, 1683 (1979).
4. Shoesmith, D., T.E. Rummery, M. Bailey y D. Owen. "Electrocrystallization of pyrite and marcasite on stainless steel surfaces". J. Electrochem. Soc. 126 (6),911 (1979). AECL 6282.
5. Burkart, A.L. y R. Garavaglia. "Protección de aceros al carbono en planta GS. II. Influencia del estado de la superficie del material". Informe Interno PQ/Q/FQ-75,1983,CNEA.
6. Tewari, P., G. Wallace y A. Campbell. "The solubility of iron sulfides and their role in mass transport in Girdler-Sulfide Heavy Water Plants. AECL-5960.

7. AGRADECIMIENTOS

- Al Lic. D. Hermida y colaboradores por la realización e interpretación de los diagramas de difracción de rayos X.
- Al Dr. M. Ipohorsky y sus colaboradores por la cesión del microscopio electrónico de barrido y las facilidades para obtener fotografías y análisis por dispersión de rayos X.
- A las autoridades de la Dirección de Proyectos Agua Pesada por el apoyo económico prestado al trabajo.
- A los diversos integrantes de la División Fisicoquímica y el Departamento Química por la ayuda circunstancialmente prestada.-