

Publicado DS# 028-1/15

AR 9000012

~~CNER~~

D-DP-FPP-110

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

DIRECCION INVESTIGACION Y DESARROLLO

GERENCIA DESARROLLO

DEPARTAMENTO DESARROLLO DE PROCESOS

PROTECCION DE ACEROS AL CARBONO EN PLANTAS G.S.

VI. EFECTOS DE LA EXPOSICION AL MEDIO AMBIENTE DE LAS
CAPAS PROTECTORAS DE SULFUROS Y POSTERIOR TRATAMIENTO
EN CONDICIONES DE PLANTA.

O.A. Lires, C.A. Delfino y E.A. Rojo

1989

DIRECCION INVESTIGACION Y DESARROLLO
GERENCIA DESARROLLO
DEPARTAMENTO DESARROLLO DE PROCESOS
DIVISION FISICOQUIMICA DE PROCESOS

PROTECCION DE ACEROS AL CARBONO EN PLANTAS GS.
VIJ EFECTOS DE LA EXPOSICION AL MEDIO AMBIENTE DE LAS
CAPAS PROTECTORAS DE SULFUROS Y POSTERIOR TRATAMIENTO EN
CONDICIONES DE PLANTA.

O.A.Lires, C.A.Delfino y E.A. Rojo.

RESUMEN

Se estudia el efecto que tienen el aire húmedo y el agua sobre las capas protectoras de sulfuros de hierro formadas sobre los aceros al carbono con que están construídas las torres de la P.E.A.P., así como la posterior regeneración de dichas capas en condiciones de operación de planta.

Estas experiencias tienen importancia para determinar la resistencia de la capa protectora durante las paradas de la planta y su exposición al aire y humedad del ambiente.

1.- INTRODUCCION.

La obtención de capas protectoras de sulfuros de hierro sobre la superficie de aceros al carbono, que forman parte de plantas productoras de agua pesada por el método GS, es necesaria debido a la fuerte agresividad del medio H_2S-H_2O con el que operan.

En la ex Div. Fisicoquímica se ha venido estudiando desde hace varios años la forma de producir dichas capas, sobre los aceros que se utilizarán en la P.E.A.P. 1 al 6.

En las oportunidades en que es necesario realizar una parada y apertura en este tipo de plantas, las capas protectoras quedan expuestas a la acción de la humedad, proveniente de un lavado previo y del oxígeno de la atmósfera.

Los sulfuros de hierro reaccionan dando como productos principales de reacción óxido férrico y azufre, además de pequeñas cantidades de productos oxisulfurados solubles en agua (ácidos politiónicos de fórmula general $H_2S_xO_6$ donde x varía entre 2 y 6) 7 Y 8.

También en informes anteriores 2 Y 5 se indicó el efecto que tenía la cascarilla de fabricación sobre la formación de capas pasivantes. Esta cascarilla está compuesta por residuos calcinados y óxidos de hierro (hematita, magnetita, wustita) y oxihidróxidos producidos por acción atmosférica (lepidocrocita $\alpha-FeO(OH)$). En estos casos se encontró que se obtenían buenas capas protectoras con solución saturada de H_2S en H_2O a 2.5 MPa y 125 °C, de pH 3,38.

El objeto de este trabajo es estudiar la posibilidad de la regeneración de las capas dañadas por la apertura de torres, considerando que su composición, relieve superficial, y adherencia no corresponde a la de la cascarilla de fabricación.

2.- PARTE EXPERIMENTAL.

Se sometieron al proceso de "pasivación" (formación de capas protectoras de sulfuros de hierro) 8 probetas de acero al carbono ASTM 516 Grado 60. Las condiciones de trabajo fueron: temperatura 130°C, presión 2 MPa de H₂S, período 11 días ².

Sobre las probetas así tratadas se realizaron los estudios habituales de difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido (MEB), para el control de calidad de la capa obtenida.

Posteriormente se tomó un grupo de 4 de estas probetas y se las colocó por un período de 2 meses en un ambiente saturado de humedad (grupo I). Las 4 probetas restantes fueron colocadas durante el mismo tiempo en un ambiente saturado de humedad y se las roció diariamente con agua destilada (grupo II). Se registró el aumento de peso de cada una de las probetas ocasionado por la corrosión de las mismas.

Se fijó un período de exposición de 2 meses a la atmósfera húmeda por considerarlo un tiempo razonable para la parada y apertura de las torres de planta.

Finalmente las probetas fueron sometidas, dentro la misma autoclave utilizada para pasivar, a las condiciones de operación de torre fría y caliente 30°C y 130°C respectivamente y 2 MPa de presión de S₂H durante periodo de 15 días. Para cada una de las dos temperaturas de trabajo se procedió de la siguiente forma: se colocó una probeta proveniente del grupo I y otra del grupo II en la fase líquida (H₂O lq - H₂S) y otro par en la fase vapor (H₂O vap. - H₂S).

En la Fig. 1 se muestra un esquema de la autoclave utilizada en las operaciones de obtención y regeneración de la capa protectora. Está construída con acero inoxidable 316, se indican la ubicación de las válvulas de entrada y salida de H₂S, de la termocupla del sistema de medición y regulación de temperatura y la forma de sujetar las probetas tanto en fase líquida como en fase vapor.

3.- RESULTADOS.

Los resultados obtenidos por difracción de rayos X de la capa protectora obtenida inicialmente sobre las 8 probetas en estudio, indicaron la presencia de pirrotita como componente mayoritario y de pirita como minoritario.

En la Fig. 2 se observa una fotografía obtenida por MEB de una de estas probetas en la que se puede constatar la calidad de la capa obtenida.

En la Tabla I se observa el aumento de peso sufrido por las probetas, luego de la formación de la capa protectora de sulfuros, y de la posterior oxidación al ser expuestas al ambiente húmedo, tanto para el grupo I como para el grupo II.

En ambos grupos luego de una exposición de 7 días se pudo apreciar a simple vista la aparición de manchas de óxido. Estas progresaron hasta ocupar, al finalizar esta parte de la experiencia, aproximadamente el 30% de la superficie de las probetas.

La poca adherencia de esta capa de óxidos no permitió un mayor manipuleo de las probetas. Se optó por no analizarlas por difracción de rayos X ni fotografiarlas por MEB para evitar pérdidas excesivas de los óxidos formados, no pudiéndose conocer la composición exacta de la capa.

En la Tabla II se encuentran resumidos los resultados del análisis, por difracción de rayos X, de la composición de la capa obtenida luego del proceso de regeneración.

No obstante la presencia en todos los casos de pirrotita como componente mayoritario, la aparición de sulfuros de hierro más solubles, y por lo tanto menos protectores, (ver tabla III) disminuye la calidad de las capas obtenidas.

En la Fig. 3 se puede apreciar una fotografía obtenida por MEB donde se muestra la capa de una probeta (nro. 32) perteneciente al grupo II regenerada en fase líquida y condiciones de torre fría. Se puede observar que la capa está construida por cristales de troilita, y por cristales de troilita que ya iniciaron su transformación a pirrotita.

En todas las probetas aparece el espectro de difracción de rayos X del Fe α del metal base. Esta especie no estaba presente en los obtenidos luego de la pasivación original. Esto se puede interpretar únicamente como resultado de la disminución o desaparición en zonas de la probeta de la capa protectora, ya sea por erosión o disolución de los sulfuros de hierro preexistentes.

En la Fig. 4 puede observarse, a la izquierda, una probeta que presenta una correcta capa protectora y , a la derecha, una probeta sometida al proceso de regeneración de capa. Esta última es la identificada en las tablas con el número 31, perteneciente al grupo II y regenerada en fase líquida y condiciones de torre caliente.

Pese a ser éstas las condiciones más favorables para la obtención de capas protectoras de buena calidad, a simple vista se nota la falta de homogeneidad y rugosidad de la superficie y al tacto la falta de adherencia.

Estos aspectos, que son comunes para las probetas de ambos grupos y para cualquier condición de tratamiento de regeneración las harían muy susceptibles a los fenómenos de erosión-corrosión.

4.- CONCLUSIONES

En vista de los estudios realizados se puede apreciar que luego de una exposición por un período relativamente prolongado a ambientes húmedos y agua, un tratamiento posterior simulando las condiciones de torre no reconstituyen perfectamente la capa protectora de sulfuros de hierro puesto que en su composición aparecen aquellos de mayor solubilidad.

Si bien este cambio de composición no es muy significativo, sí lo es el adelgazamiento de la capa indicado por la presencia de Fe α , y la rugosidad de la superficie.

Serían necesarios ensayos de erosión - corrosión para una más exacta evaluación de la calidad de la capa regenerada pero los hechos expuestos anteriormente presuponen una mala calidad de la misma.

También sería conveniente el estudio de la influencia de distintos grados de humedad en el aire en contacto con las probetas, a fin de planificar técnicas de aperturas de torres que no involucren necesariamente el uso de aire o nitrógeno secos como el trabajo realizado hasta el momento lo indica.

FIGURA 1

ESQUEMA DEL AUTOCLAVE UTILIZADA

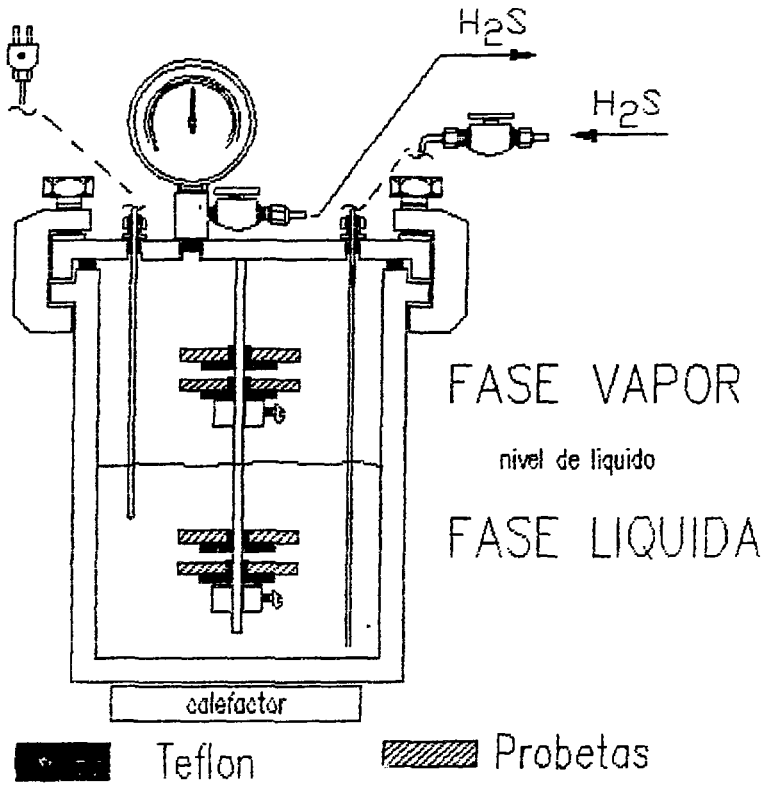


FIGURA 2

CAPA PROTECTORA ORIGINAL FORMADA POR PIRROTITA.



1 div. = 10 μm

TABLA I

VARIACIONES EN EL PESO DE LAS PROBETAS.

Probe.	Grupo	Peso en gramos			Aumento de peso*	Aumento %
		Original	Pasivada	2 meses		
6	I	23,3455	23,4312	23,4534	0,0222	0,09
16	I	22,4265	22,5093	22,5303	0,0210	0,09
18	I	23,2968	23,3800	23,4245	0,0445	0,19
25	I	20,9707	21,0454	21,0938	0,0484	0,23
31	II	24,7077	24,7932	24,8327	0,0395	0,16
32	II	24,7767	24,8641	24,8924	0,0283	0,11
33	II	24,6868	24,7726	24,8127	0,0401	0,16
34	II	24,8654	24,9572	24,9823	0,0251	0,10

* en gramos; de las probetas sometidas al medio húmedo respecto a las pasivadas

TABLA II

COMPOSICION DE LA CAPA LUEGO DE LA REGENERACION.

Probeta	Grupo	Regeneración		Composición	
		Fase	Temp. (°C)	Mayor.	Minorit.
6	I	lq	130	P	Py - T
16	I	lq	30	P	Py - M - T
33	II	lq	130	P	Py - Ma
32	II	lq	30	P	Py - M
25	I	vap	130	P	Py - Ma
18	I	vap	30	P	Py - M - T
31	II	vap	130	P	Py - T
34	II	vap	30	P	Py - M - T

P: Pirrotita
 Py: Pirita
 T: Troilita

M: Mackinawita
 Ma: Marcasita

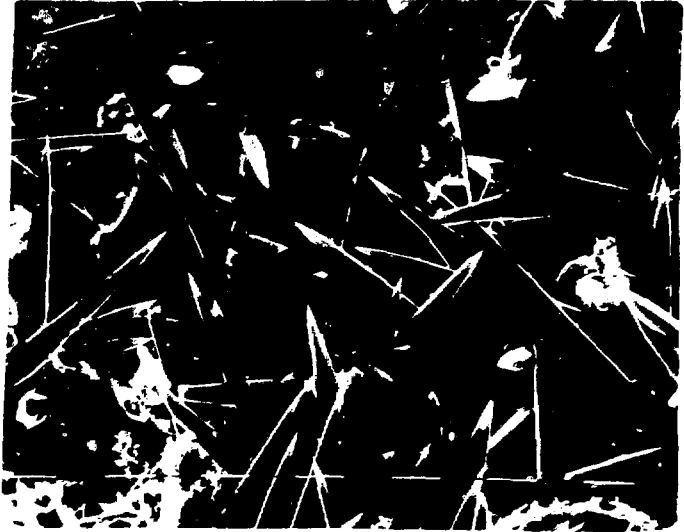
TABLA III

CALIDAD DE LA CAPA PASIVANTE

<u>Calidad</u>	<u>Componente Mayoritario</u>
Muy mala	Mackinawita
Mala	Sulfuro de hierro cúbico
Regular	Troilita
Buena	Pirrotita - Pirita
Muy buena	Pirita

FIGURA 3

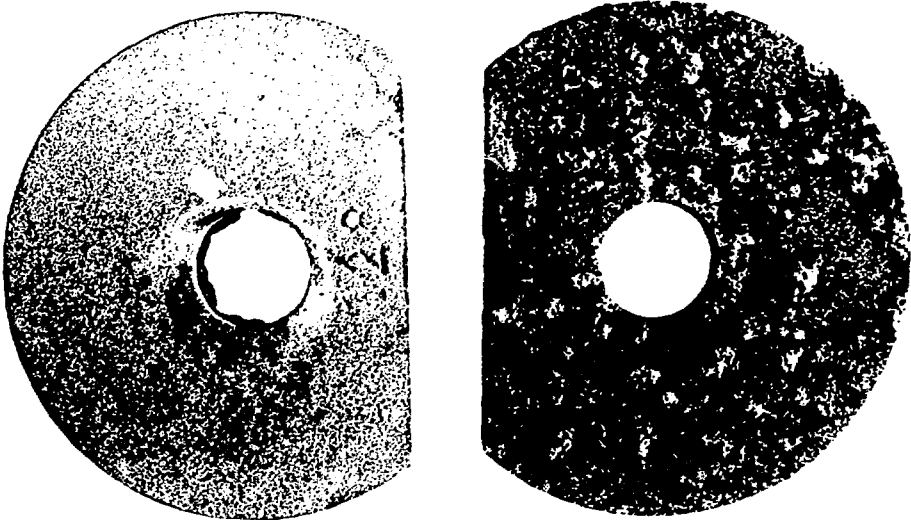
PROBETA REGENERADA EN FASE LIQUIDA Y 30°C.
CRISTALES DE TROILITA Y TROILITA EN
ETAPA DE TRANSFORMACION A PIRROTITA.



1 div. = 10 μ m

FIGURA 4

COMPARACION DE PROBETAS.



IZQUIERDA: CA' PROTECTORA ORIGINAL.
DERECHA: REGE. RADA EN FASE LIQUIDA Y 130-C.

5.- BIBLIOGRAFIA.

- 1.- P. Bruzzoni, A.L. Burkart y R. Garavaglia.
Pasivación de aceros al carbono y monitoreo instantáneo de la corrosión en plantas GS de Agua Pesada. Antecedentes y ensayos preliminares.
PQ-Q-FQ-61 (1981).
- 2.- P. Bruzzoni, A.L. Burkart y R. Garavaglia.
Protección de aceros al carbono en plantas GS.
Condición de formación de capas protectoras de sulfuro de hierro.
PQ-Q-FQ-66 (1981).
- 3.- P. Bruzzoni, A.L. Burkart y G.S. Duffó.
Protección de aceros al carbono en plantas GS.
II. Influencia de la superficie del material.
PQ-Q-FQ-75 (1983).
- 4.- P. Bruzzoni, A.L. Burkart y R. Garavaglia.
Protección de aceros al carbono en plantas GS.
III. Formación de capa protectora en solución saturada de H_2S en agua a pH 4,43.
D-Q-FQ-86 (1985).
- 5.- A.L. Burkart.
Protección de aceros al carbono en plantas GS.
IV. Formación de la capa protectora de sulfuros de hierro sobre superficies cubiertas de cascarilla de laminación.
D-Q-FQ-92 (1986).
- 6.- I.A. Delfino, O.A. Lires y E.A. Rojo.
Protección de aceros al carbono en plantas GS.
V. Estudio de la influencia de la presión sobre la formación de capas protectoras de sulfuros.
D-Q-FQ-97 (1987).
- 7.- R. Garavaglia y G.S. Duffó.
Acidos politiónicos.
D-Q-FQ-82 (1985).
- 8.- G.S. Duffó y R. Garavaglia.
Acidos politiónicos. Efectos sobre los aceros al carbono.
D-Q-FQ-83 (1985).