

TRU: BR. 2300032

CNEA

D-Q-FQ-106

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

DIRECCION INVESTIGACION Y DESARROLLO

GERENCIA DESARROLLO

Departamento Química

PROTECCION DE ACEROS AL CARBONO EN PLANTAS G.S.

VI. INFLUENCIA DEL PROCESO CITROSOLV.

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

1988

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

PROTECCION DE ACEROS AL CARBONO EN PLANTAS GS.
VI. INFLUENCIA DEL PROCESO CITROSOLV.

O. A. Lires, A. L. Burkart, C. A. Delfino, E. A. Rojo.

RESUMEN

Se estudió el efecto sobre la pasivación de aceros al carbono tratados por el proceso CITROSOLV, de decapado y pasivado de cañerías de acero inoxidable de la Planta Experimental de Agua Pesada.

1. - INTRODUCCION.

Desde hace varios años la Div. Fisicoquímica viene estudiando la "pasivación"¹ de los aceros al carbono de la Planta Experimental de Agua Pesada(1 a 5).

Para las partes construidas con acero inoxidable, las especificaciones de planta indican un tratamiento de pasivación con ácido nítrico. La firma Astra propone, en sustitución del procedimiento anterior, realizar el decapado de las cañerías construidas con este material con un proceso de nombre comercial CITROSOLV de PFIZER cuyo representante en el país es la firma Halliburton.

Este procedimiento consiste en el uso de una solución decapante de ácido cítrico y el posterior pasivado con una solución de nitrito de sodio.

Cualquiera sea el método seleccionado, deberá realizarse con la planta ya montada. Las soluciones deberán circular por circuitos construidos tanto con piezas de acero inoxidable como de acero al carbono, pues la aislación de estas últimas aumentaría excesivamente el costo de la operación.

Según datos bibliográficos, el proceso CITROSOLV provocaría la formación de magnetita sobre los aceros al carbono. Este óxido de hierro, entre otros, forma parte de la cascarilla de fabricación de los caños (4), conociéndose parcialmente su influencia sobre la formación de las capas protectoras de sulfuros.

Se desconoce el efecto que produciría una capa de magnetita pura, por lo cual se decidió estudiarlo realizando una posterior "pasivación" del material según el método que se viene estudiando en la Div. Fisicoquímica.

1. Por pasivación de aceros al carbono entendemos la formación de una capa de sulfuros de hierro (pirrotita-pirita) que los protegen de la acción corrosiva del H₂S.

2. - PROCESO CITROSOLV. CONSIDERACIONES GENERALES.

Se puede considerar al proceso CITROSOLV como una operación en dos etapas. La primera está constituida por la acción sobre el metal, a una temperatura de 92 °C, de una solución inhibida de ácido cítrico al 3% llevada a pH 3,5 con hidróxido de amonio (REACTIVO A). Cuando esta etapa concluye lo cual se determina por análisis químico de hierro disuelto, se eleva el pH a 9 o 10 mediante el agregado de hidróxido de amonio (REACTIVO B). La segunda etapa consiste en el agregado, con burbujeo intermitente de aire, de una solución de nitrito de sodio al 0.5% (REACTIVO C); que pasiva la superficie del metal al formar una fina capa de magnetita.

Al ensayo del proceso CITROSOLV realizado en laboratorios de la Div. Fisicoquímica asistió personal de: por la CNEA:

Div. Corrosión, Dto. Materiales.
Dto. Garantía de Calidad, Proyectos Agua Pesada.
Sec. Materiales, Dto. Ingeniería, Proyectos Agua Pesada.
Div. Fisicoquímica, Dto. Química.

por los contratistas:

Halliburton
Astra

Las probetas ensayadas fueron, en el caso de acero al carbono trozos de cañería, y en el caso de aceros inoxidables trozos de cañerías con cordones de soldaduras. Esas últimas serán evaluadas por el Dto. Materiales.

En vasos de precipitados de 2 litros, provistos de agitación mecánica, se colocaron las probetas junto con la solución decapante (REACTIVO A). Mediante un baño termostático se calentaron durante 4 horas a 92°C ± 1°C. Posteriormente, en lugar del agregado del REACTIVO B, las probetas se lavaron con agua destilada. Finalmente se sumergieron en el REACTIVO C cuyo pH se había ajustado previamente a pH 9 y a la temperatura de trabajo. Se desconectó el baño termostático y mientras se enfriaba se burbujeó aire, en forma intermitente, en la solución. Al cabo de aproximadamente 1 hora la temperatura bajó a 40°C

y se consideró concluida la operación.

Las probetas de acero al carbono presentan luego de este tratamiento, una capa uniforme de magnetita de color gris perla.

La modificación del procedimiento original fue sugerida por personal de la Div. Corrosión.

3. - ENSAYOS DE PASIVACION.

Las probetas ensayadas fueron de acero al carbono ASTM A 333 Grado 6, de forma rectangular de aproximadamente 40x30x2 mm, obtenidas de paredes de cañerías aplanadas con su cascarilla original en una cara y la otra cara y los bordes maquinados.

La cascarilla de los caños formada durante la fabricación de los mismos, está compuesta por residuos calcinados y óxidos de hierro (magnetita, hematita y wustita). Durante el proceso CITROSOLV ésta se disuelve en forma total o parcial. En el ensayo realizado en el laboratorio se determinó una pérdida de peso del orden de 20 mg/cm².

El ensayo de pasivación se realizó a 130°C y a 2 MPa de presión de H₂S, tal como se ha descrito en informes previos (1 a 4). Se utilizaron dos probetas: una tratada con el proceso CITROSOLV y la otra sin tratar para ser utilizada como blanco.

4. - RESULTADOS.

En las figuras pueden observarse fotografías tomadas por microscopía electrónica de barrido de las probetas pasivadas tratadas y no tratadas con CITROSOLV, tanto de las caras con cascarilla original como de las caras maquinadas.

Las figuras 1 y 2 corresponden a las caras con cascarilla original de las probetas tratadas y no tratadas respectivamente.

Como puede apreciarse, ambas superficies son similares, no muy parejas con capas de cristales super-

puestas y compuestas principalmente por pirrotita hexagonal.

Las figuras 3 y 4 corresponden a las caras maquinadas de las probetas tratadas y no tratadas respectivamente.

Nuevamente se aprecia gran similitud entre ellas, y las capas protectoras resultantes están compuestas principalmente por cristales grandes de pirrotita hexagonal.

El estudio de difracción de rayos X confirma que el componente mayoritario es pirrotita hexagonal, y revela la presencia de pirita. El mismo resultado se observa en ambas caras de las dos probetas.

5. - CONCLUSIONES.

De los estudios realizados por microscopía electrónica de barrido y de difracción de rayos X se puede concluir que el método propuesto por los contratistas, no afecta la formación de la capa pasivante sobre los aceros al carbono.



FIGURA 1: PROBETA TRATADA CON EL PROCESO CITROSOLV
(caño con cascarilla original).

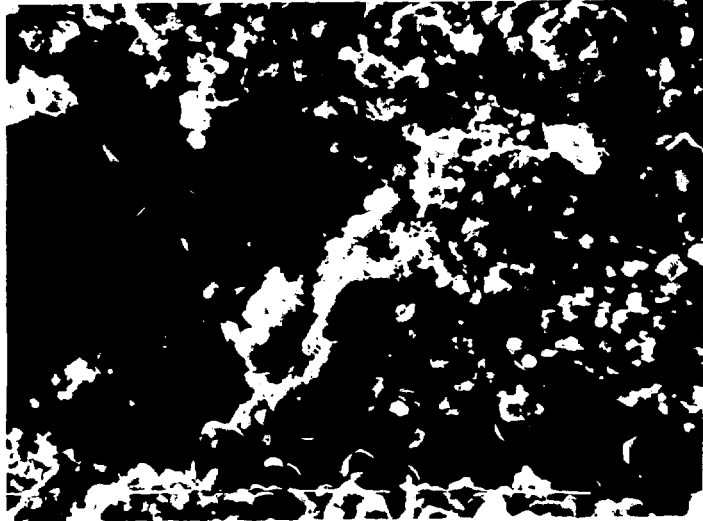


FIGURA 2: PROBETA SIN TRATAR
(caño con cascarilla original).



FIGURA 3: PROBETA TRATADA CON EL PROCESO CITROSOLV.
(cara maquinada)



FIGURA 4: PROBETA SIN TRATAR.
(cara maquinada).

6. - BIBLIOGRAFIA.

1. - Protección de aceros al carbono en plantas GS.
Condiciones de formación de capas protectoras
de sulfuro de hierro.
P. E. Buzzoni; A. L. Burkart; R. Garavaglia (1981)
PQ- -FQ-66.
2. - Protección de aceros al carbono en plantas GS.
II. Influencia del estado de la superficie del
material.
A. L. Burkart; R. Garavaglia (1983)
PQ-G-FQ-75.
3. - Protección de aceros al carbono en plantas GS.
III. Formación de capas protectoras en solución
saturada de sulfuro de hidrógeno en agua a pH
4,4.
P. E. Buzzoni; A. L. Burkart; R. Garavaglia (1985)
D-C FQ-86.
4. - Protección de aceros al carbono en plantas GS.
IV. Formación de la capa protectora de sulfuros
de hierro sobre superficies cubiertas con cas-
carillas de laminación.
A. L. Burkart (1986)
D-Q-FQ-92.
5. - Protección de aceros al carbono en plantas GS.
V. Estudio de la influencia de la presión sobre
la formación de capas protectoras de sulfuros.
C. A. Delfino; O. A. Lires; E. A. Rojo (1987)
D-C FQ-97.