

TR 11: AR 9200085

~~CNEA~~

GTCN-DP-315

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

DIRECCION INVESTIGACION Y DESARROLLO

GERENCIA TECNOLOGIA DEL COMBUSTIBLE NUCLEAR

DEPARTAMENTO DESARROLLO DE PROCESOS

PROTECCION DE ACEROS AL CARBONO EN PLANTAS DE FABRICACION
DE AGUA PESADA POR EL METODO GS. X.
CONTROL DEL CONTENIDO DE HIERRO COMO FINAL DE LA PASIVACION

Enrique A. ROJO

GTCN-DP-315

DIRECCION DE INVESTIGACION Y DESARROLLO

GERENCIA DE TECNOLOGIA DE COMBUSTIBLES NUCLEARES

DEPARTAMENTO DESARROLLO DE PROCESOS

PROTECCION DE ACEROS AL CARBONO EN PLANTAS DE FABRICACION DE
AGUA PESADA POR EL METODO GS. X.
CONTROL DEL CONTENIDO DE HIERRO COMO FINAL DE LA PASIVACION

Enrique A. ROJO

I N D I C E

	Pag.
RESUMEN	3
INTRODUCCION	4
PARTE EXPERIMENTAL	7
RESULTADOS Y DISCUSION	11
CONCLUSIONES	15
BIBLIOGRAFIA	16
GRAFICOS Y TABLAS	19

RESUMEN

Este trabajo forma parte de una serie sobre el comportamiento del acero al carbono como material de construcción de plantas de agua pesada por el método GS.

En el presente trabajo se informa sobre el estudio de la concentración de hierro durante la pasivación en el líquido pasivante.

Al comienzo de esta durante el tiempo que se forma el sulfuro más soluble, es decir la mackinawita la concentración de hierro alcanza algo más de 10 ppm. Luego de algunos días ésta comienza a descender hasta estabilizarse debajo de las 0,1 ppm. Este proceso que ocurre a los 9 a 11 días indica que la pasivación ha terminado, y existe sobre el hierro una capa de pirita o pirotita-pirita.

Entre los valores obtenidos y los previsibles por las solubilidades de los sulfuros de hierro, existen algunas diferencias cuya explicación se intenta.

A pesar de estas dificultades el procedimiento es perfectamente adecuado para juzgar el final de la pasivación.

1. INTRODUCCION

Los aceros al carbono, que forman parte principal de las plantas de agua pesada que operan por el método GS, (intercambio bitérmico H_2S/H_2O), están protegidas de la corrosión que éste medio produce, por una capa de sulfuros de hierro formada previamente a la puesta en marcha de la planta.

Los detalles del procedimiento para lograr esta capa han sido publicados en una serie de informes cuya lista completa aquí proporcionamos (1-12).

En pocas palabras el procedimiento consiste en que la planta llena de agua a 130 °C es presurizada progresivamente con H_2S hasta alcanzar una presión final de 1,2 MPa en el término de una semana. El tiempo que debe transcurrir desde el comienzo de la introducción del H_2S , varía con el pH y otros factores entre 7 y 19 días (13). En las condiciones que nosotros hemos estudiado se han hallado tiempos de entre 9 y 14 días aproximadamente.

Durante este periodo la mackinawita, el sulfuro más soluble que se forma al comenzar el ataque del H_2S sobre el acero va pasando a los cada vez menos solubles, la troilita, pirrotita y finalmente por lo menos en parte a pirita.

La diferencia de solubilidad entre mackinawita y pirita es mayor de dos órdenes de magnitud (14) a la temperatura de 130 °C.

Por lo tanto aún con errores relativamente grandes es posible la determinación de un procedimiento adecua-

do para estimar el final del proceso.

El procedimiento que hemos descripto es por su duración un tanto costoso y resulta de interés reducir el tiempo al mínimo posible, y asegurar al mismo tiempo la calidad de la capa formada.

Una manera de realizar el control del proceso de pasivado consiste en colocar probetas del mismo material de la planta sumergidas en el líquido pasivante, extraerlas luego de un tiempo adecuado y comprobar por difracción de rayos X, o microscopia electrónica de barrido la composición de la capa hasta observar su transformación, a pirita o pirrotita-pirita.

Este método a pesar de ser directo ha sido objetado por no proporcionar información exacta y confiable (15). Sobre las causas por la cual falla el método no se proporciona ningún detalle adicional.

Otro inconveniente de este método lo constituye el hecho de tener que disponer de un sistema de extracción de probetas sumergidas en fase líquida, construida ex-pro-feso para esta ocasión. Un sistema de este tipo no ha sido previsto en la planta de Atucha. El mismo debería ser construido especialmente para esta oportunidad.

Un método de control alternativo que evita estos inconvenientes es la determinación de hierro disuelto en el agua con la que se realiza la pasivación, previa eliminación del H₂S.

Como ya hemos mencionado existe una diferencia entre las soluciones de la mackinawita, el sulfuro que primero

se forma y el de la pirita que constituye por lo menos parte del producto final. No existe ninguna dificultad para la obtención de la muestra, cualquier muestreador de acero inoxidable que resista la presión resultará adecuado.

Como la muestra es abundante resultará conveniente emplear muestreadores de 200 o 300 ml para la realización de duplicados.

El único antecedente que figura en la bibliografía (15) es el trabajo de T. Andreeff y D'Alves, en el cual se menciona que previamente al agregado de H₂S, es decir agua a 130 °C la concentración de hierro es de 6,3 mg/l, luego del agregado de H₂S oscila en valores próximo a 5,9 mg/l para luego disminuir. Finalmente entre el noveno y el décimo día la concentración baja a 0,2 mg/l.

Teniendo en cuenta estos escasos antecedentes se decidió que era conveniente estudiar el contenido de hierro disuelto en el líquido en el que se realiza la pasivación, comprendiendo el trabajo la influencia del incremento de presión y la presencia de una gran cantidad de acero inoxidable, tal como sucede en realidad en la planta.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Las experiencias se realizaron empleando el reactor ya utilizado en las de calibración de celdas de hidrógeno, Fig 1. Este consta de un recipiente de 4,6 litros de capacidad fabricado con un caño de acero ASTM A 333 G 6 (diámetro 15 cm y espesor 10 mm), a éste se soldó una chapa de acero común para cerrar un extremo y una brida similar a las de la planta (WNR ASTM A 105 serie 300) en el otro extremo. Esta se abulona con 12 espárragos a una brida ciega, maquinada a partir de una plancha de 25 mm de espesor de acero ASTM A516 G 60.

El cierre de la brida se efectúa con una junta de teflon de 3 mm de espesor. El caño posee orificios por los que se conecta un manómetro de presión, una termocupla de hierro-constantan y un tubo pescante por el que se retiran las muestras. La carga de H₂S se realiza por la válvula próxima al manómetro, indicada como Nro. 6 en Figura 1.

Fue necesario el empleo de este recipiente, que está en el límite de lo que se puede manejar en el laboratorio debido a la gran cantidad de H₂S, por los volúmenes de muestra necesarios. En los análisis se emplea un volumen de 50 ml y en el lavado del tubo de salida unos 10 a 20 ml por muestra obtenida es decir casi 1 litro por operación. De esta manera el volumen libre inicial de 300 a 400 ml se incrementa a 1,3 a 1,4 litros. Esta superficie que va quedando expuesta sufre una pasivación en fase gaseosa, como se

ha explicado en trabajos anteriores se produce en estas circunstancias una capa que es mucho menos adherente que la formada en fase líquida, si bien los sulfuros son los mismos.

Aún en este caso y como motivo de precaución se procedió a no agitar la solución durante el pasivado.

En el caso de experiencias a 2 MPa se realizó una sola agitación al principio para disolver la gran cantidad de H₂S presente.

Cuando se realizaron experiencias con incrementos de presión no se agitó en ningún momento. simplemente se incorporó una presión algo mayor que la necesaria, registrándose luego de algunas horas la presión de equilibrio alcanzada.

Las muestras fueron obtenidas por un tubo de acero inoxidable (no dibujado) de unos 25 cm de largo y 1/8" de diámetro colocado en el extremo libre de la válvula No. 4 de la Fig.1. La apertura de la válvula se realizó muy lentamente y sumo cuidado para permitir que en este trozo de tubo la muestra tenga tiempo de enfriarse y evitar proyecciones por el desgase del H₂S (10 ml/minuto).

Las muestras fueron filtradas por Millipore de 8 u con ayuda de un pequeño filtro adosado a una jeringa. Se pasó luego una corriente de nitrógeno saturado de agua para eliminar el H₂S.

El filtrado de las muestras es necesario debido a que las muestras salen muy turbias especialmente los primeros días luego del agregado de H₂S. Probablemente se tra-

te de mackinawita que como sabemos tiene mala adherencia sobre el metal y se desprende de este con facilidad. Su solubilidad es mucho mayor, 10 a 15 veces a baja temperatura que a 130 °C, de esta manera su permanencia en la solución haría que se disuelva más al bajar la temperatura, alterando de esta manera los resultados.

Las concentraciones de hierro se determinaron por dos métodos, hasta concentraciones de 0,1 mg/l se empleó un método fotométrico con ácido tioglicólico, para concentraciones menores se utilizó un método de absorción atómica con atomización electrotrémica.

Se realizaron tres tipos de experiencias :

1) Presión constante de 2 MPa.

En este caso fue necesario reponer la presión ya que ésta disminuía por el sacado de muestras, que como hemos visto representan un volumen considerable.

2) Presión incrementándose a 1,2 MPa.

Los agregados de presión se realizaron sin agitación, agregando un exceso de H₂S y esperando a que se estabilice la presión. Se tardó una semana en llegar a 1,2 MPa.

3) Agregado de acero inoxidable hasta alcanzar la proporción de 3:1 con el acero al carbón.

Se agregaron recortes de acero inoxidable 316 hasta alcanzar la proporción requerida. En estas operaciones se empleó incremento progresivo de presión.

El cilindro de acero fue arenado en toda su superficie interna luego de cada operación. Se consideró que luego del arenado la superficie estaba limpia y solo era necesario eliminar el polvo, que se realizó por un lavado con agua unos minutos antes de iniciar la operación.

En cada operación se introdujeron probetas de acero al carbono A333 G6 con el objeto de comprobar la calidad de la capa obtenida por difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido.

Un resumen de las operaciones es el siguiente :

- 1) Arenado del equipo.
- 2) Lavado con agua.
- 3) Colocado de probetas o acero inoxidable si corresponde.
- 4) Armado del equipo.
- 5) Prueba de pérdidas con nitrógeno.
- 6) Llenado con agua dejando 300 a 400 ml a 130 oC.
- 7) Desgasado al vacío durante 30 minutos con bombeo intermitente.
- 8) Calentado a 130 oC.
- 9) Sacado de muestras antes de comenzar (22 horas después del punto 8).
- 10) Agregado de H₂S todo junto o en pequeñas proporciones según corresponda.
- 11) Cada 24 horas sacado de muestra.
- 12) Filtrado.
- 13) Pasado de nitrógeno.
- 14) Análisis hasta hallar valores constantes.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

En la Figura 2 podemos observar una selección de curvas obtenidas en tres experiencias que corresponden a las condiciones antes citadas. La cantidad de experiencias fue de nueve, tres en cada condición mencionada, pero el agregado de más curvas haría menos claro su observación ya que prácticamente todos los valores se encuentran entre los límites aquí expuestos.

En la tabla 1 se observan los valores que están representados en la Figura 2.

Podemos ver que luego de una subida de los valores con un máximo a los dos o tres días coincidiendo con el tiempo que la muestra está más turbia, se produce un rápido descenso para luego de nueve a once días llegar a estabilizarse en valores constantes, estos valores son el general del orden de 2,5, órdenes de magnitud menores que los valores máximos alcanzados.

En el mismo gráfico pueden observarse en el margen izquierdo los valores de solubilidad de los sulfuros de hierro a 125 oC. (La mackinawita indicado también el de 25 oC).

En la figura 3 podemos ver la solubilidad de los sulfuros de hierro en función de la temperatura de 25 a 125 oC y en presencia de 1,8 MPa de H₂S.

La falta de coincidencia entre la solubilidad del sulfuro de hierro más soluble la mackinawita y los valores máximos de la curva es difícil de explicar teniendo en cuenta que la diferencia de valores excede el orden de magnitud.

Podemos arriesgar dos explicaciones :

1) Es razonable suponer que el material insoluble que se observa durante los primeros días es la mackinawita, finamente dividida, ya que si no se filtra tarda varios días en depositarse. Al extraerse lentamente la muestra y enfriarse el líquido ésta comienza a disolverse (ver Fig.3 solubilidad inversa) proceso que continúa durante el filtrado. Este hecho es coherente con la mayor velocidad de disolución de la mackinawita, que es varias veces mayor que los otros sulfuros de hierro. El desconocimiento del grado de división impide realizar un cálculo para verificar los resultados.

La única manera de evitar sería tener el filtro cerca del cilindro y de ésta manera filtrar antes de descomprimir y en caliente. Esta solución no fue intentada.

2) Otra explicación es que pequeñas partículas pueden pasar el filtro y disolverse posteriormente, aumentando de esta manera el contenido en hierro. Esto es perfectamente posible ya que los valores de solubilidad medidos corresponden a solubilidades bajas y un error de este tipo puede ser causado por partículas que no son visibles fácilmente a simple vista.

Cualquiera de estas dos explicaciones es posible incluso las dos pueden ocurrir al mismo tiempo.

Debe tenerse en cuenta que si bien los valores difieren considerablemente a 125 oC son muy inferiores a la diferencia de solubilidad entre esta temperatura y 25 oC ya que ésta excede los dos órdenes de magnitud, como puede ver-

se en la Figura 2 y Figura 3.

Los valores de solubilidad corresponden a una temperatura de 50 a 60 oC.

Debemos también considerar las dificultades para la determinación de la solubilidad de la mackinawita, en la Figura 3 podemos ver las enormes cotas de error, sobre todo a alta temperatura. Estas determinaciones han sido especialmente cuidadosas tal como se aclara en el texto.

Una mejor coincidencia se produce entre los valores obtenidos y la solubilidad de los sulfuros luego de un periodo de una semana, tiempo en el cual la muestra ha perdido su turbidez completamente. En este momento los valores de hierro se estabilizan descendiendo a valores estables y coincidiendo con los valores de solubilidad de la pirrotita hexagonal.

Aunque la pirita aparece y en algunos casos en forma abundante los valores de solubilidad están muy lejos de ser alcanzados ya que los restos de pirrotita siempre existen, y esto determina la solubilidad a valores más elevados.

Por otra parte la comparación con los datos proporcionados por Andreff es bastante satisfactoria ya que las diferencias no exceden el 100%, teniendo en cuenta las dificultades y complejidad del problema, esta diferencia no resulta excesiva.

La presencia de acero inoxidable no produce ningún cambio apreciable, y no es de esperar que lo produzca en la planta.

Tampoco la experiencia a presión de 2 MPa, comparada a la de elevar la presión lentamente hasta llegar en una semana a una presión de 1,2 MPa , es esencialmente distinta.

En las probetas colocadas en el interior del cilindro se identificó en todos los casos, luego de finalizada la experiencia la capa de pirrotita-pirita tal como era previsible.

4. CONCLUSIONES

Podemos decir que el control de la concentración de hierro en el líquido de pasivación es de interés para controlar la evolución de la pasivación, y resulta de gran ayuda para juzgar su finalización. Cuando se alcanzan valores constantes y menores de 0,1 mg/l en la concentración de hierro, la pasivación está finalizada, y el recubrimiento consta de la capa correcta de pirita o de pirrotita-pirita.

5. BIBLIOGRAFIA

- 1) "Pasivación de aceros al carbono y monitoreo instantáneo de la corrosión en plantas G.S. de Agua Pesada. Antecedentes y ensayos preliminares".
P.BRUZZONI, H.L. BURKART y R.GARAVAGLIA - PQ-Q-FQ-61 (1981).
- 2) "Protección de aceros al carbono en plantas G.S. Condiciones de formación de capas protectoras de sulfuro de hierro".
P.BRUZZONI, H.L. BURKART y R.GARAVAGLIA. PQ-Q-FQ-66 (1981).
- 3) "Protección de aceros al carbono en plantas G.S. II - Influencia del estado de la superficie del material".
H.L. BURKART y R.GARAVAGLIA. PQ-Q-FQ-75 (1983).
- 4) "Protección de aceros al carbono en plantas G.S. III - Formación de capa protectora en solución saturada de H₂S en agua a pH 4.43".
P.BRUZZONI, H.L. BURKART y R.GARAVAGLIA. D-Q-FQ-86 - (1985).
- 5) "Protección de aceros al carbono en plantas GS. IV - Formación de capa protectora de sulfuros de hierro sobre superficies cubiertas de cascarilla de laminación".
H.L.BURKART. D-Q-FQ-92 (1986).
- 6) "Protección de aceros al carbono mediante pasivado - Resumen (1981-1986)". A.H. LAMMIRATO. D-Q-FQ-94 (1986).

- 7) "Recopilación de bibliografía extranjera sobre pasivado de aceros al carbono en plantas de agua pesada. (Sistema GS". A.H. LAMMIRATO y E.A. ROJO.
D-Q-FQ-96 (1987).
- 8) "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 y E.A. ROJO. D-Q-FQ-97 (1987).
- 9) "Protección de aceros al carbono en plantas GS. VI. Influencia del proceso Citrosolv".
O.A. LIRES, A.L. BURZART, C.A. DELFINO y E.A. ROJO.
D-Q-FQ-106 (1988).
- 10) "Protección de aceros al carbono en plantas GS. VII. Efectos de la exposición 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. D-DP-FQP-110-294.
(1989).
- 11) "Protección de aceros al carbono en plantas GS. VIII. Influencia del agregado de oxígeno y azufre".
O.A. LIRES, C.A. DELFINO y E.A. ROJO. D-DP-FQP-113/301
(1990).
- 12) "Protección de aceros al carbono en plantas GS. IX. Efecto de la humedad sobre la oxidación de la capa pasiva".
E.A. ROJO. D-DP-FQP-115/303 (1990).

- 13) "Effect of neutralization on protectiveness of sulfide films on carbon steel".

R.L. TAPPING, D.A. LAVOIE and R.D. DAVISON. Mat. Perf. 22(9) 43-47 (1983).

- 14) "The solubility of iron sulfided and their role in mass transport in girdler-sulfide heavy water plants".

P.H. TEWARI, G. WALLACE and A.B. CAMPBELL - AECL-5910 (1978).

- 15) "High temperature passivation of heavy water plants with from pyrite scale". T. ANDREEEFF B. D'ALVES. Paper 221 Conference Nace : Corrosion 80 - Chicago (1980).

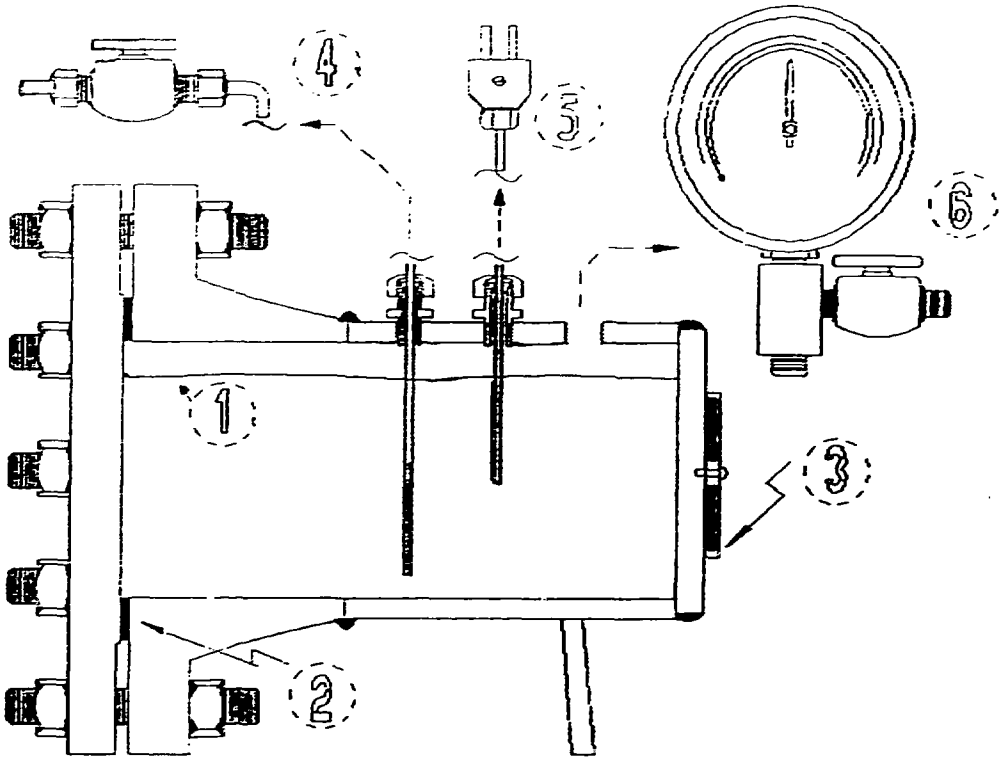
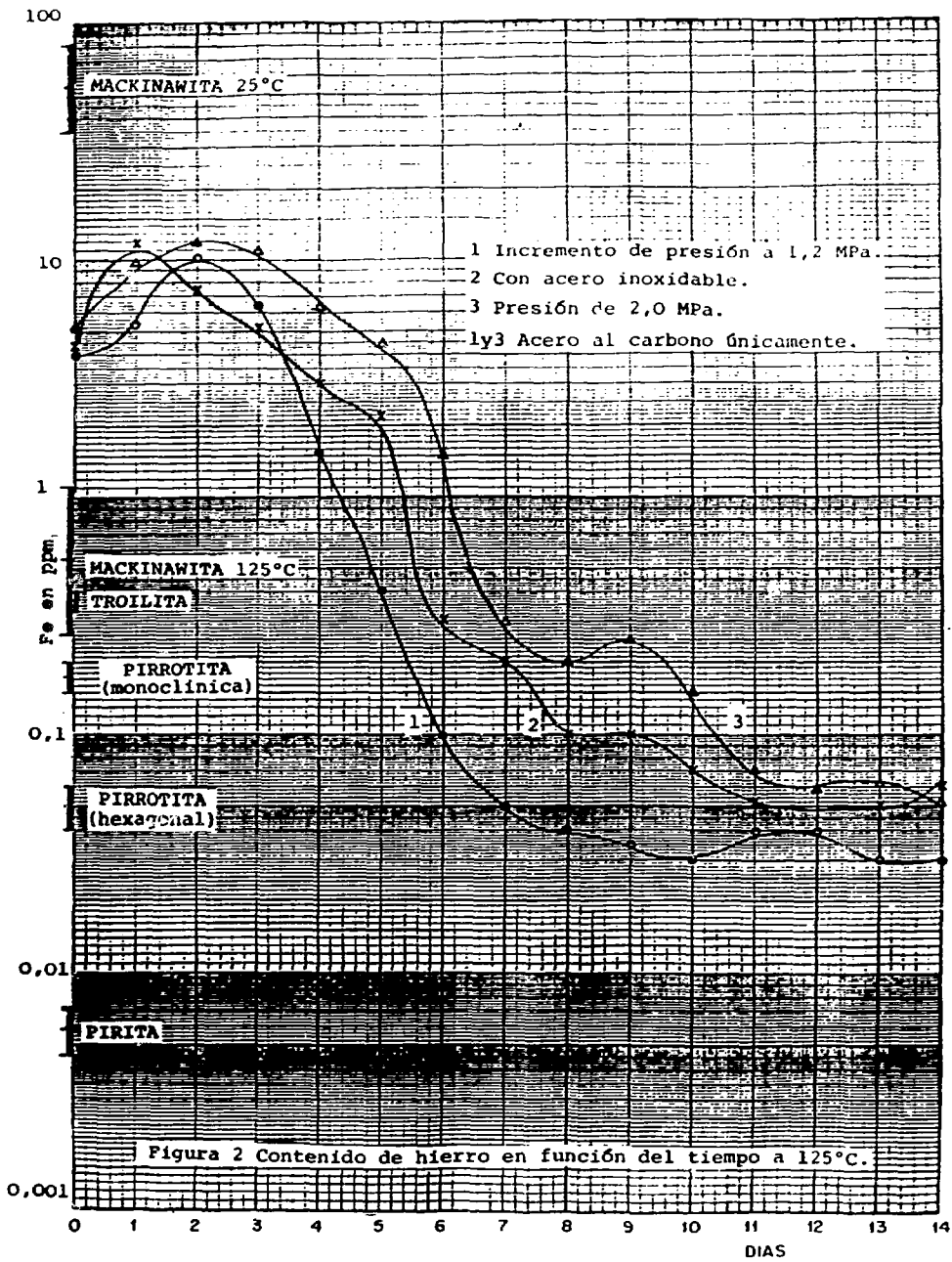
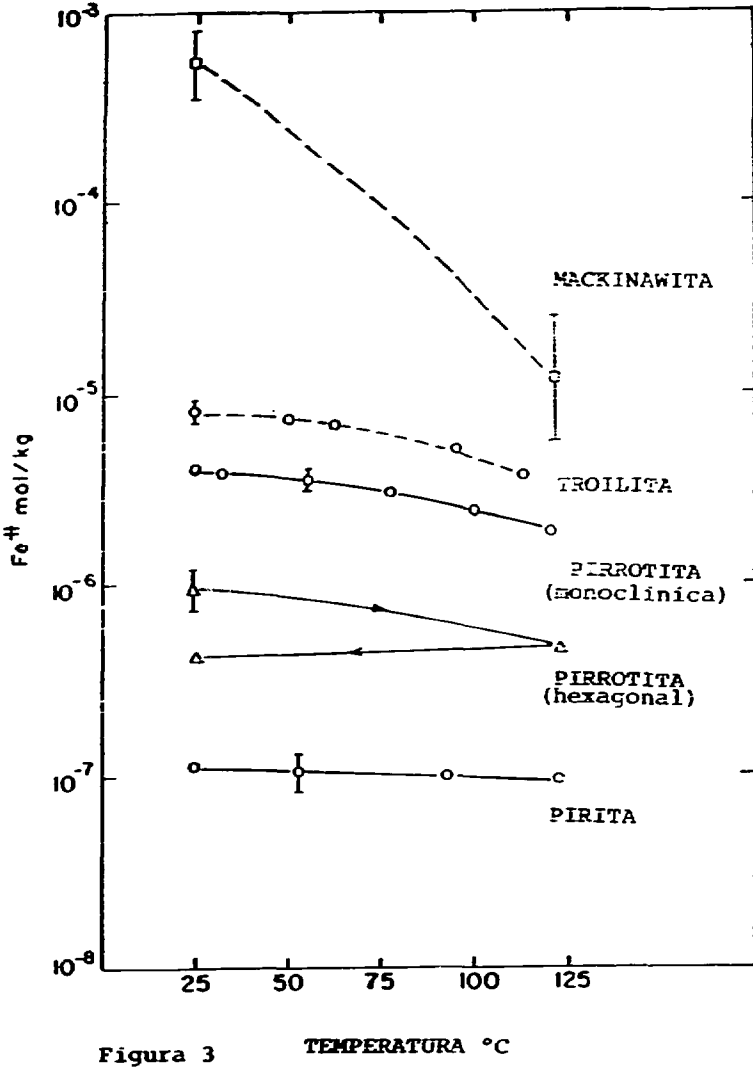


Figura 1 Esquema del reactor

1 Nivel de líquido ; 2 Junta de PTFE ; 3 Plancha calefactora
4 Tubo pescante ; 5 Termocupla ; 6 Manómetro





Solubilidad de sulfuros de hierro a 1,8 MPa de H₂S

CONTENIDO DE Fe EN PPM EN FUNCION DEL TIEMPO

TABLA 1

DIAS	1	2	3
0	4.0	4.2	5.1
1	5.3	12.1	10.0
2	10.5	7.1	12.0
3	6.7	5.2	11.1
4	1.6	3.0	6.5
5	0.4	2.2	4.5
6	0.1	0.3	1.5
7	0.05	0.2	0.3
8	0.04	0.1	0.2
9	0.035	0.1	0.15
10	0.03	0.07	0.15
11	0.04	0.04	0.07
12	0.04	---	0.06
13	0.03	0.05	0.06
14	0.03	0.06	0.05

- 1 INCREMENTO DE PRESION A 1,2 MPa
- 2 CON ACERO INOXIDABLE E INCREMENTO A 1.2 MPa
- 3 A 2.0 MPa DE PRESION