

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2014, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Agrietamiento de la fundición gris en el servicio de Ácido Sulfúrico

David F. Mardero Iturralde^a, Martín Duarte Guigou^b

Abstract

It is noteworthy that the annual global sulfuric acid production now exceeds 200 million tons. For many years, the building material of the piping acid production plants was gray cast iron and continues to be used today in many of the units. In a plant with these characteristics, an equipment for reducing emissions of sulfur dioxide was installed, treating the gases emitted in an ejector-venturi with hydrogen peroxide. The dilute sulfuric acid generated in this process is used for dilution in the production plant of concentrated acid. During the use of hydrogen peroxide in controlling plant emissions, failures in gray iron parts occurred in pipelines 98.5% sulfuric acid at temperatures between 60°C-80°C. These fittings (elbows, tees, etc.) were in service after many years with ductile iron pipes. These elements were replaced with parts that were available and a study was made of the failure. It was noted in the examination of damaged parts, a situation of graphitic corrosion. Such corrosion may be caused by the presence of small amounts of hydrogen peroxide in the acid. It is remarkable that this phenomenon occurs only in gray iron, given the hygroscopic nature of the graphite and the possible interconnectivity of these structures. This situation does not occur in nodular iron, as demonstrated in practice, where ductile iron pipe was not altered. Laboratory tests on acid marked a slight increase in reducing substances against potassium permanganate. The introduction of a change in control process emissions caused not provided catastrophic failure due to a phenomenon of corrosion in elements that for over twenty years had functioning properly.

Keywords: corrosion, cracking, sulphuric acid, cast iron.

Resumen

Es de destacar que la producción mundial anual de ácido sulfúrico actualmente supera los 200 millones de toneladas. Durante muchos años, el material de construcción de las canalizaciones de ácido en las plantas de producción fue la fundición gris y actualmente se sigue utilizando en muchas de las unidades. En una planta con estas características, se instaló un equipo para la reducción de las emisiones de dióxido de azufre tratando los gases emitidos en un eyector venturi con peróxido de hidrógeno. El ácido sulfúrico diluido generado en este proceso es utilizado para la dilución en la planta de producción del ácido concentrado. Durante el período de utilización de peróxido de hidrógeno en el control de emisiones de la planta, se dieron fallas en piezas de fundición gris, en las canalizaciones de ácido sulfúrico 98,5% a temperaturas entre 60°C a 80°C. Dichos accesorios (Codos, tees, etc.) estaban en servicio luego de muchos años junto a cañerías de fundición dúctil o nodular. Estos elementos fueron sustituidos por repuestos que estaban

^a Académico Ing. Quím. Director Técnico de Industria Sulfúrica S.A.

^b Dr. en Ciencia de Materiales, Ing. Electromecánico. Profesor en la Universidad Católica del Uruguay y Responsable del Laboratorio de Nuevos Materiales en Tubacero S.A.

disponibles y se realizó un estudio de las falla. Se observó en el examen de las piezas dañadas, una situación de corrosión grafitica. Dicha corrosión pudo verse acelerada con la presencia de pequeñas cantidades de peróxido de hidrógeno en el ácido. Es de destacar que este fenómeno se da sólo el los hierros grises, dado el carácter higroscópico del grafito y la posible interconectividad de dichas estructuras. Esta situación no se da en los hierros nodulares, como se demostró en la práctica, donde la cañería de fundición dúctil no fue alterada. Los controles analíticos en el ácido marcaban un ligero aumento en sustancias reductoras frente al permanganato de potasio. La introducción de un cambio en el proceso de control de emisiones, produjo una falla catastrófica no prevista a causa de un fenómeno de corrosión en elementos que por más de veinte años venían funcionando adecuadamente.

Palabras-claves: corrosión, Agrietamiento, Ácido Sulfúrico, fundición gris.

1.0 Introducción

La producción de ácido sulfúrico supera actualmente los 200 millones de toneladas anuales. (1) En todas las plantas se requiere un sistema de circulación de ácido de aproximadamente 98% de concentración y a temperaturas que pueden alcanzar los 120° C. Las bombas y cañerías para operar en estas condiciones, dependiendo de las velocidades de flujo de diseño, se construyen en fundición gris, fundición nodular o maleable. Recientemente se han introducidos aceros inoxidable austenísticos especiales, desarrollados para este uso particular, que permiten utilizar velocidades superiores del fluido y espesores de pared menores. (2) Existen actualmente un número importante de plantas de producción que utilizan la fundición gris para las cañerías o los accesorios. (3) Esta opción da un muy buen resultado de duración, siendo muy resistentes a las variaciones indeseadas o accidentales en los valores de temperatura, concentración que se pueden producirse por fallas en los controles de proceso o causadas en paradas de planta prolongadas. Los materiales nuevos, principalmente los aceros inoxidables austenísticos con alto contenido de silicio son menos permisivos o tolerantes a estas variaciones, considerando además la utilización de espesores de pared menores. (3) En la construcción de nuestras unidades de producción, por razones prácticas y de suministro, se utilizan cañerías de fundición maleable y accesorios de fundición gris de fabricación local, obteniéndose una adecuada eficacia.

2.0 Antecedentes

La empresa dispone en funcionamiento dos unidades de producción de ácido sulfúrico de 100 toneladas por día (TPD) de capacidad, utilizando azufre sólido como materia prima. Los procesos para la producción del ácido consisten en: (a) fusión y combustión de azufre, (b) cuatro etapas de catálisis y (c) simple absorción. (5) La absorción del trióxido de azufre, proveniente de la etapa de catálisis, se realiza en una torre rellena contra ácido sulfúrico 98,5% que aumenta su concentración. El ácido a la salida de dicha torre se diluye con agua para mantener la concentración inicial y el ácido generado es enviado a los tanques de almacenamiento como producción, previo enfriado. Con este tipo de instalación se alcanzan conversiones de azufre a ácido sulfúrico superiores al 98% estableciéndose como límite de emisión, según la autoridad ambiental de nuestro país, de 13 Kg de SO₂ por tonelada de H₂SO₄ fabricada, para unidades de menos de 300 TPD de capacidad (6). Las unidades de producción que utilizan la doble absorción, mejoran la conversión superando el 99% con emisiones del orden del 3 Kg SO₂ por tonelada de H₂SO₄. Como método alternativo para la reducción de la emisión de una planta de simple absorción, a valores similares a una de doble absorción, se han probado diferentes sistemas de

tratamientos de los gases emitidos (7) (8) (9). En este caso se optó por la utilización de peróxido de hidrógeno para la reducción de las emisiones de dióxido de azufre ya que tiene la ventaja de que no genera un nuevo producto y el ácido diluido producido se puede agregar con el agua de dilución en la planta de producción. Además se cuenta con proveedores del peróxido en la cercanía debido al desarrollo de la industria de pasta de celulosa en la región.

3.0 El proceso

Se hicieron ensayos a escala piloto y luego se instaló un eyector-venturi en una planta de ácido sulfúrico de simple absorción de 100 toneladas por día (TPD) de capacidad en ácido sulfúrico 98,5%. Dicho equipo, (Ilustración 1) ubicado al final del proceso de producción catalítica de ácido sulfúrico, se instaló con el propósito de controlar las emisiones de SO₂ en situaciones transitorias como pueden ser las puestas en marcha, situaciones accidentales en fallas de los mecanismos de control de proceso, o de deterioro de algún elemento que forma parte del equipamiento. Se establece la concentración de las emisiones de dióxido de azufre que no se desea superar y el sistema de control se encarga de dosificar la solución de peróxido, depositado en el tanque de dosificación, alimentado desde el depósito de recepción del producto de 50 toneladas de capacidad. Esta posibilidad de control de emisiones, no es posible en una unidad exclusivamente de doble absorción sin tratamiento final.

Luego de la puesta en marcha de la Unidad N° 1 de producción de ácido sulfúrico, después de un período de mantenimiento, se detectó una baja eficiencia en la conversión principalmente de la 4ta. etapa de conversión. Con esta situación, la conversión de SO₂ a SO₃ era inferior a la prevista, por lo cual la emisión del dióxido era superior a la permitida por la reglamentación legal vigente. (13 Kg SO₃ por tonelada de H₂SO₄) (5) La pérdida prematura de actividad del catalizador, fue luego confirmada por el proveedor del mismo, con ensayos de las muestras extraídas en el mantenimiento. Dicho fenómeno se produjo antes del tiempo estimado de vida útil de dicho catalizador, por lo cual aún no se había previsto su reposición. Mientras se estudian las causas de dicha desactivación se decide sustituir todo el catalizador, utilizando en una de las etapas un tipo diferente con algunas características especiales (Catalizador a base de pentóxido de vanadio con promotores de sales de cesio) para mejorar la conversión final de la planta de simple absorción. (8) Para poder continuar la producción de la planta, a la espera de la recepción del nuevo catalizador y cumpliendo con los parámetros de emisión establecidos por el organismo de control, la capacidad de producción de la planta se debía mantener entre un 75 a 80% de su capacidad nominal. (100 TPD) Para mejorar esta situación se puso en funcionamiento el eyector-venturi con peróxido para controlar las emisiones.

Se mantuvo funcionando la planta de producción desde finales de diciembre del año 2010 hasta agosto del 2011 durante 230 días. (Tabla 1) Para producir las 1.910 toneladas adicionales se consumieron 180 toneladas de peróxido de hidrógeno al 100% y se cumplió con la normativa ambiental vigente de emisiones corroboradas además con medida de calidad de aire en la zona (9)

4.0 Resultados y discusión

Durante el período de utilización de peróxido de hidrógeno en el control de emisiones de la planta, se dieron fallas en piezas de fundición gris en las canalizaciones de ácido sulfúrico 98,5% a temperaturas entre 60°C a 80°C. Dichos accesorios (Codos, tees, etc.) estaban en servicio luego de

muchos años junto a cañerías de fundición dúctil o nodular. Estos elementos fueron sustituidos por repuestos que estaban disponibles y se realizó un estudio de las fallas.

En la Tabla 2 se establece el balance de masa del lavador y de la torre de absorción de la planta de producción de ácido sulfúrico, cuando funciona el lavado de gases con peróxido y se utiliza en la dilución el ácido diluido producido. (Ilustración 2)

Es de destacar que el control de laboratorio de la cantidad de sustancias reductoras en el ácido, se realiza periódicamente con una solución de permanganato de potasio, porque es una de los requerimientos que se debe cumplir según las especificaciones del producto. (12) Este ensayo de laboratorio mide, entre otras sustancias reductoras frente el permanganato de potasio, el peróxido de hidrógeno. No se detectaron variaciones destacables de estos valores mientras se utilizaba el sistema de lavado y siempre dentro de los valores establecidos por los requisitos de la especificación. (Máximo de sustancias reductoras 0,05 % en peso expresado en oxígeno) Por lo cual, con el sistema de lavado funcionando, según balance de masa y mediciones en planta, la presencia de peróxido de hidrógeno en el ácido que circula por la torre de absorción no supera el 0,006%, no modificándose en forma detectable un cambio con valores habituales en los oxidantes. Respecto las fallas de los accesorios en fundición gris, se envió para su estudio las piezas dañadas al proveedor de las mismas. En la Ilustración 3 se muestran las piezas de cañería de fundición gris de mm 140 de diámetro que fallaron, donde se aprecia un agrietamiento muy importante. En una de ellas se observa la extracción de una probeta para los ensayos.

Dicha corrosión pudo verse acelerada con la presencia de pequeñas cantidades de peróxido de hidrógeno en el ácido según lo confirman las mediciones y el balance de masa del proceso. Se dan fenómenos similares de agrietamiento de la fundición gris, siempre con ácido sulfúrico 98,5% de concentración, cuando una pieza de dicho material se conecta a un equipo de inoxidable con protección anódica. La protección anódica aumenta la capacidad de oxidación del ácido produciendo el agrietamiento. (13) El mismo efecto se da con el óleum (ácido sulfúrico fumante) en cuyo servicio no se puede emplear la fundición gris por el trióxido de azufre que actúa como oxidante que produce agrietamientos violentos (3). En estos casos se utiliza la fundición dúctil o nodular.

En las situaciones en que la corrosión gráfica es responsable de la pérdida (o transformación en un cuerpo poroso de hojuelas de grafito) de partes relevantes de la pared de la tubería o accesorio, una reducción de la resistencia mecánica del componentes será inevitable. Por lo tanto, no es inusual que se presenten extensas fracturas acompañando al fenómeno, como puede observarse en este caso.

5.0 Ensayos.

En las probetas que se extrajeron de las piezas dañadas se efectuó pulido con placas de resina embebida en diamante para el desbaste inicial (no lubricado) y se pulió con alúmina de granulometría media de 1 μ m (en base oleosa). Posteriormente se efectuaron observaciones a ampliaciones de 100, 200, 500 y 800 aumentos por medio de un microscopio metalográfico Olympus CK 40M. Las imágenes fueron adquiridas por medio de una cámara digital Olympus DP-12 con acoplamiento calibrado para la obtención de escala en la imagen. Se obtuvieron imágenes del perfil de la pieza en la zona de falla y en las zonas correspondientes a las sub-superficies tanto interiores como exteriores del caño. (Ilustración 5, Ilustración 6 e Ilustración 7).

Las imágenes muestran estructuras características de corrosión gráfica, observable principalmente en la cercana superficie del material expuesto al medio y al fluido; con incidencia prácticamente nula en sectores alejados de las superficies. La corrosión gráfica es una forma de de-aleación que ocurre casi exclusivamente en los hierros colados. Este mecanismo de corrosión

se observa principalmente es los hierros grises, al estar asociadas con la presencia de grafito en forma de hojuelas. El grafito, fuertemente higroscópico, es catódico a la matriz de hierro. De esta forma, su exposición a un electrolito resulta en el ataque selectivo de la matriz de hierro, dejando detrás de sí una masa porosa de hojuelas de grafito, tal como puede verse en la imagen 5 con mayor detalle y en la imagen 7 con una visión más global.

La corrosión grafitica es, por lo general, un fenómeno de muy lento desarrollo, muchas veces observado como resultado de la exposición a suelos con altos contenidos de sulfatos en períodos de 50 años o más (16). Dicha corrosión pudo verse acelerada con la presencia de pequeñas cantidades de peróxido de hidrógeno en el ácido.

Con dos probetas obtenidas de unas de las piezas afectadas por el agrietamiento, se realizaron dos ensayos en el laboratorio, para determinar la pérdida de peso, en dos situaciones diferentes. Una de las probetas se colocó en 500 ml de ácido sulfúrico comercial 98,5% producido en nuestra planta y la otra en el mismo ácido al que se agregó peróxido para llevar las sustancias oxidables aproximadamente a 4×10^{-3} % de O₂. En la Ilustración 4 se muestra el ensayo en el laboratorio y en la Tabla 3 los resultados del mismo. A pesar de la simplicidad del procedimiento utilizado en el ensayo, existe una clara disminución de pérdida de peso en la probeta sumergida en el ácido sulfúrico concentrado con 0,01% de peróxido de hidrógeno. Esto puede indicar la acumulación de productos de corrosión.

6.0 Conclusiones

Es de destacar que con crecimiento de la producción de peróxido de hidrógeno en nuestro país, como consecuencia del desarrollo de la industria de la celulosa, ha aumentado la disponibilidad de este producto a costos accesibles. Se han podido implementar de soluciones basadas en peróxido de hidrógeno para resolver una variedad de tratamientos para emisiones industriales (14) (15) (H₂S, SO₂, óxidos de nitrógeno, olores, etc.)

En nuestro caso particular, se utiliza para el control de las emisiones de SO₂ en una planta de producción de ácido sulfúrico. A pesar de que las cantidades utilizadas del reactivo son muy pequeñas y casi estequiométricas, el residual de peróxido de hidrógeno que pasa al ácido que circula por la planta afectó los elementos de cañerías confeccionados en fundición gris. Es de destacar que estos accesorios estaban con muchos años de servicio y sin signos de deterioro. Un cambio en el proceso con una intervención menor, causa un problema de corrosión con resultados catastróficos, que llevó a cambiar los accesorios de las cañerías de fundición gris a fundición nodular o dúctil. Respecto las fallas de los accesorios se observó en el estudio de las piezas dañadas una situación de corrosión grafitica. (16) Es de destacar que este fenómeno se da sólo en los hierros grises, dado el carácter higroscópico del grafito y la posible interconectividad de dichas estructuras. (17) Esta situación no se da en los hierros nodulares, como se demostró en la práctica, donde la cañería de fundición dúctil no fue alterada.

Existen nuevas limitaciones ambientales en varias regiones, para la emisión de SO₂ en plantas de producción de ácido sulfúrico y en muchos casos se están proyectando equipo lavadores con peróxido de hidrógeno. Es importante en estos casos revisar la existencia de las canalizaciones y sustituir todos los elementos de fundición gris por otro material para evitar este agrietamiento, difícil de prevenir, que produce importantes pérdidas de un producto muy corrosivo causando serios problemas de seguridad. Estos agrietamientos casi explosivos están dados por la acumulación de productos a causa de la corrosión grafitica. Por la experiencia anteriormente descrita y los efectos de corrosión grafitica por la presencia de peróxido de hidrógeno en

cantidades muy bajas y, mientras no existan estudios que establezcan límites máximos para el oxidante, es prudente y recomendable no utilizar fundición gris frente esta situación.

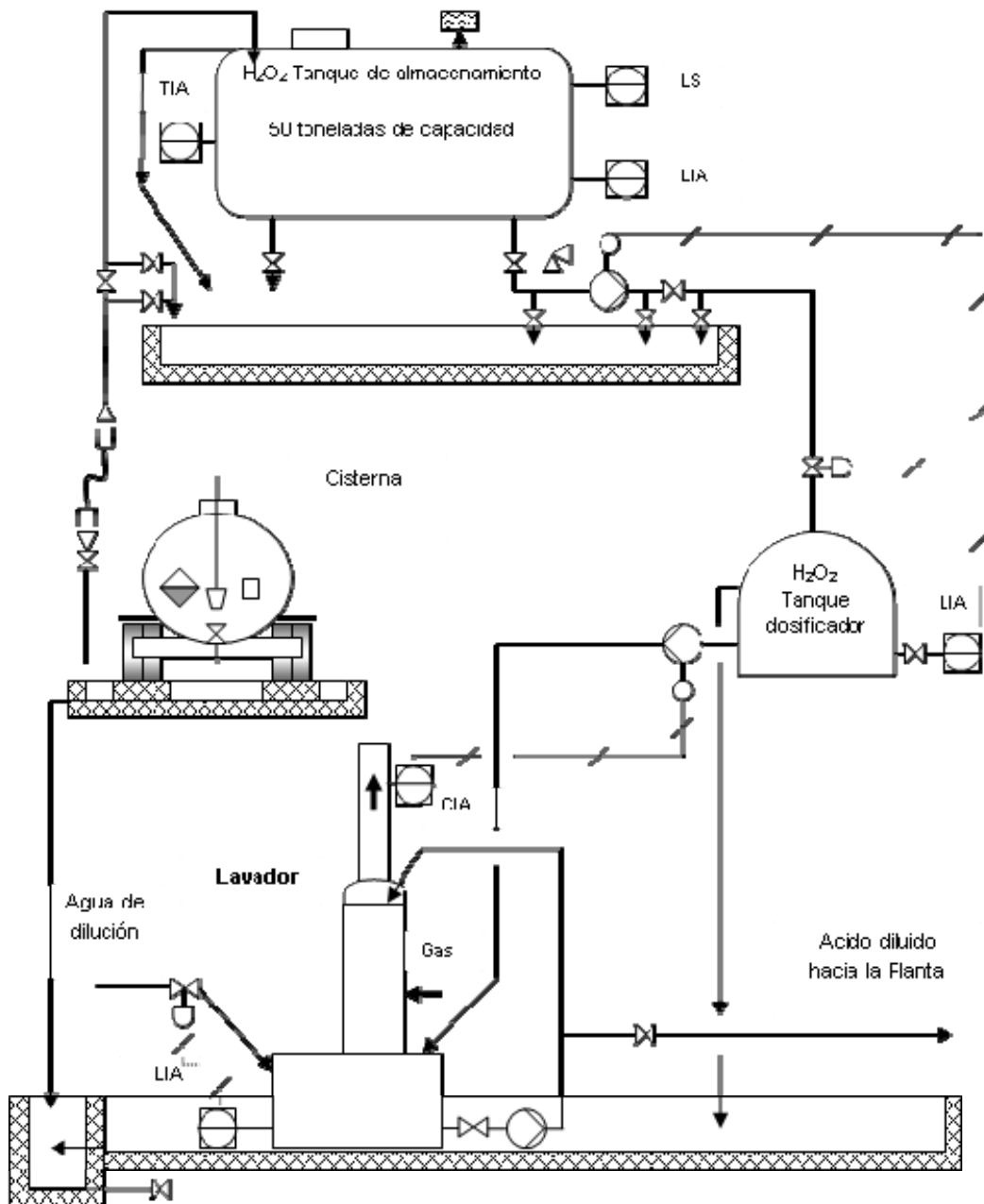
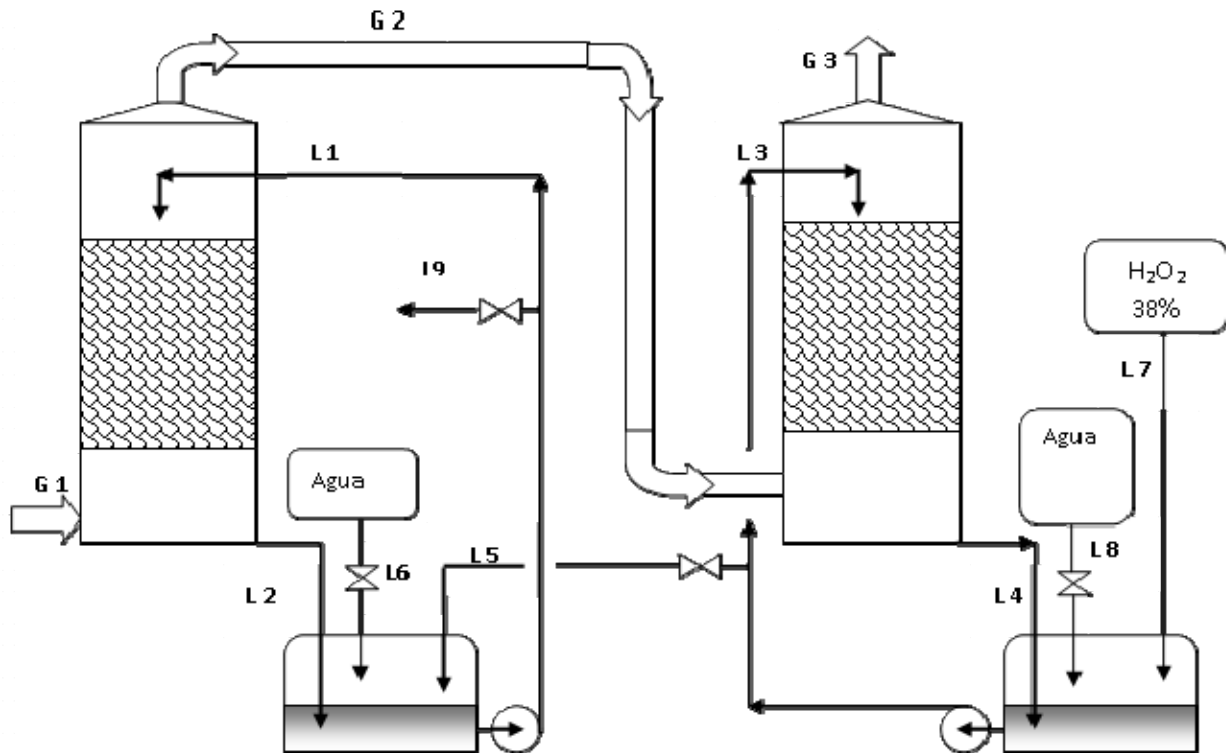


Ilustración 1 - Equipo para el control de emisiones de SO₂ con peróxido de hidrógeno.

Tabla 1 - Campaña de producción utilizando H₂O₂ en el control de emisiones

Días de producción	Consumo H ₂ O ₂ 100% ton	Producción H ₂ SO ₄ total	Producción diaria
230	180	20.310	88,3


Ilustración 2 - Diagrama de producción de ácido sulfúrico en la torre de absorción y lavado de gases con ácido diluido con peróxido.
Tabla 2 - Balance de materiales del sistema de absorción con producción de ácido sulfúrico y lavado de los gases con solución de ácido diluido y peróxido

Nombre	Caudal	Composición en peso
G1	16377 Kg/h	19,9% SO ₃ , 10,0% O ₂ , 69,8 % N ₂ , 0,3% SO ₂
G2	13112 Kg/h	12,4% O ₂ , 87,2% N ₂ , 0,4% SO ₂
G3	13071 Kg/h	12,49% O ₂ , 87,42% N ₂ , 0,09% SO ₂
L1	200000 Kg/h	H ₂ SO ₄ 98,5%, 0,057% H ₂ O ₂
L2	203265 Kg/h	H ₂ SO ₄ 98,9%, 0,056% H ₂ O ₂
L3	106000 Kg/h	H ₂ SO ₄ 10,0%, 0,038% H ₂ O ₂
L4	106040 Kg/h	H ₂ SO ₄ 10,3%. 0,018% H ₂ O ₂
L5	613 Kg/h	H ₂ SO ₄ 10%, 0,038% H ₂ O ₂
L6	244 Kg/h	H ₂ O
L7	56 Kg/h	H ₂ O ₂ 38%
L8	517 Kg/h	H ₂ O
L9	4122 Kg/h	H ₂ SO ₄ 98,5%, 0,0057% H ₂ O ₂ . Producción.



Ilustración 3 - Agrietamiento de accesorios de fundición gris



Ilustración 4 - Ensayo de laboratorio para determinación de pérdida de peso de las probetas.

Tabla 3 - Resultados de los ensayos

	Ensayo 1		Ensayo 2	
	Sustancias oxidables en el ácido (% O ₂)	$3,9 \times 10^{-4}$	$3,9 \times 10^{-3}$	$5,6 \times 10^{-4}$
Temperatura (°C)	65	65	65	65
Tiempo (h)	24	24	24	24
Pérdida de peso (%)	0,30	0,11	0,21	0,11

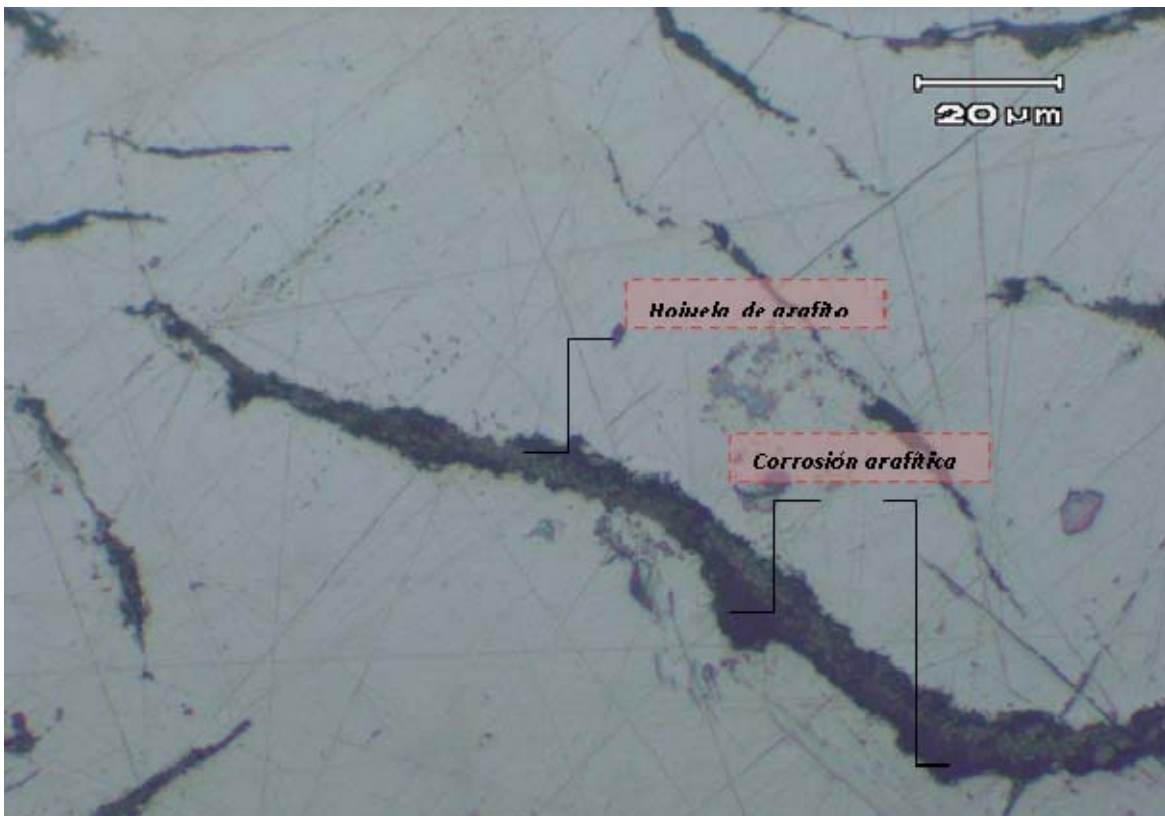


Ilustración 5 - Observación de la zona de falla, bajo un aumento de 400X. Puede distinguirse la forma original de la hojuela de grafito típica del hierro gris, rodeada de una zona de marcada corrosión (área más oscura).

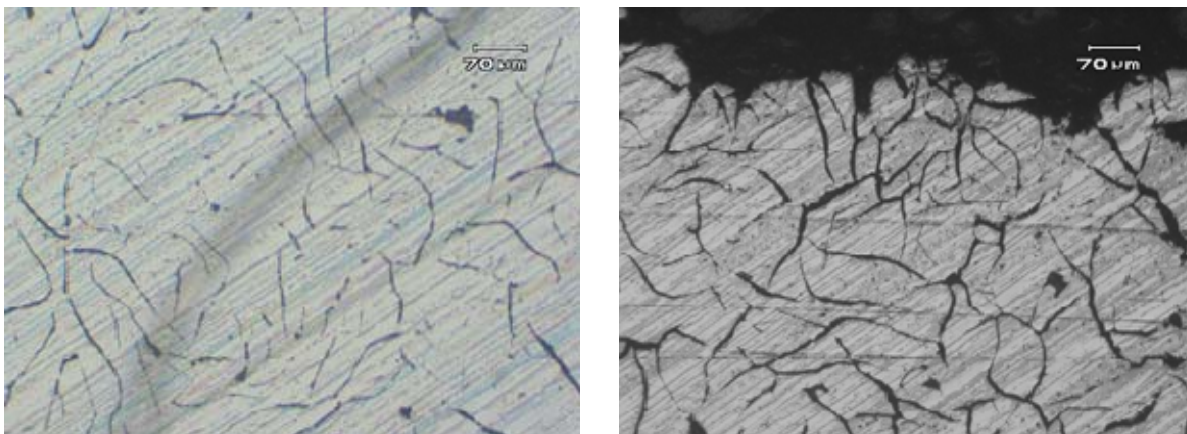


Ilustración 6 - Comparación morfológica de las estructuras de grafito cercanas a la superficie (derecha) y zonas alejadas de la superficie (izquierda). En las zonas cercanas a la superficie, pueden apreciarse indicios de corrosión gráfitica muy avanzada. 100X ataque

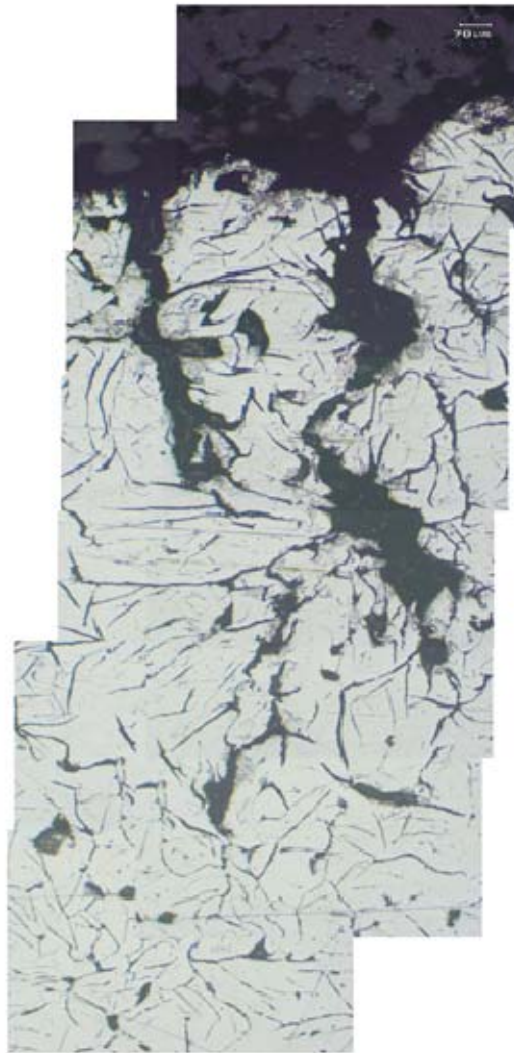


Ilustración 7 - Reconstrucción de una falla a partir del montaje digital de varias micro-fotografías de 100 X sin ataque. Puede verse una falla sub-superficial de más de un milímetro de largo y es posible apreciar la magnitud del daño causado por el fenómeno de corrosión

7.0 Referencias bibliográficas

1. IFA (International Fertilizer Industry Association) Sulphur and Sulphuric Acid Statistics 2012, Preliminary Report. A/13/154 December 2013.
2. GRUBB, J, High Alloy Stainless Steels for Concentrated Sulfuric Acid, Corrosion Solutions[®] Conference 2009 Proceedings, September 20-24, 2009, Park City, Utah.
3. RAHMANI, M and J.E.STRUTT, J. E., "Hydrodynamic Modeling of Corrosion of Carbon Steels and Cast Irons in Sulfuric Acid", MTI Publications, The Materials Technology Institute of the Chemical process Industries, Inc., St. Louis, USA.
4. DILLON, C. P., Material Selector for Hazardous Chemicals, Vol. 1: Concentrated Sulfuric Acid and Oleum, MTI Publication MS-1 MTI, The Materials Technology Institute of the Chemical process Industries, Inc., St. Louis, USA.
5. LOUIE, DOUGLAS K., Handbook of Sulphuric Acid Manufacturing, *DKL Engineering, Ontario, Canada, 2005.* <http://www.sulphuric-acid.com>
6. GRUPO GESTA AIRE, Propuesta estándares emisiones gaseosas de fuente fija. (febrero 2012) <http://www.mvotma.gub.uy/>
7. DAVENPORT, W. G., KING, M. J., ROGERS, B., WEISSENBERGER, A., "Sulphuric Acid Manufacture", South African Institute of Mining and Metallurgy, Johannesburg, Southern African Pyrometallurgy 2006.
8. DAVENPORT, W. G., KING M. J., Sulfuric Acid Manufacture, Analysis, Control and Optimization, *Elsevier Ltd., Oxford OX5 1GB, UK.*
9. MARDERO, D. F. "Reducing SO₂ emissions from a low capacity, single-absorption sulphuric acid plant" Sulphur 2010 International Conference (Prague, 1-4 november 2010)
10. PURICELLI S. AND BROWN G. Mecs[®] Peroxide scrubbing provide significant SO₂ emmissions reduction at DuPont's Fort Hill plant, Houston. s.n., 7 -10 novembre 2011.
11. HILL M, BATISTA C, KOUYOUMDJIAN F. Evaluación de la Calidad de Aire en Ciudad del Plata, Informe Final. Montevideo: s.n., 2011.
12. Norma IRAM 41088, Diciembre de 1985, "Ácido Sulfúrico Concentrado para Uso Industrial"
13. NACE Publication 5A151 (1985 Revision), Item No. 54008, "Materials of Construction for Handling Sulfuric Acid, Technical Committee Report, NACE Task Group T-5A-25 (Chairman, T.F. Degnan, Consultant)
14. TEIXEIRA, L. A.: "Cleaning of residual SO₂ gas emissions with hydrogen peroxide". Environmental, Technology (Jun 2006)
15. [on line] www.h2o2.com/
16. FREEMAN S. R., Graphitic Corrosion—Don't Forget about Buried Cast Iron Pipes, Mater. Perform., Aug 1999, p 68–69.
17. DUARTE GUIGOU, M. Informe privado de Tubacero S.A. "Análisis preliminar de falla de tubería de hierro gris ISUSA".