

Corrosione dell'acciaio al carbonio in acque debolmente acide contenenti ioni tiosolfato e solfito

M. Cabrini, S. Lorenzi, T. Pastore

L'articolo è volto allo studio della corrosione generalizzata dell'acciaio al carbonio in soluzioni contenenti solfiti, tiosolfati e altre specie prodotte dalla ossidazione dei solfuri. Discute i risultati di prove potenziodinamiche, potenziostatiche e di perdita di peso eseguite al fine di individuare l'influenza di questi ioni sull'aggressività. I risultati evidenziano le variazioni indotte dal tiosolfato sulla concentrazione di ossigeno e sulla reazione dell'ossigeno con il solfito e mostrano la sua azione di accelerazione del processo catodico di sviluppo di idrogeno che regola la velocità di corrosione in assenza di ossigeno.

Parole chiave: Corrosione - Acciaio al carbonio - Tiosolfato - Solfito - Impianti geotermici

INTRODUZIONE

Lo zolfo può essere presente sotto forma di composti a diverso grado di ossidazione e dà origine a una grande varietà di fenomeni di corrosione su leghe quali gli acciai, gli acciai inossidabili, le superleghe di nichel e altre leghe resistenti alla corrosione. La complessità nell'inquadrare i fenomeni di corrosione in presenza di questi composti deriva dalla loro instabilità, che li porta a ossidarsi o ridursi in base alle caratteristiche dell'ambiente in cui si trovano disciolti. Di grande rilevanza per la corrosione, oltre ai solfuri, sono lo zolfo elementare, i solfiti e i cosiddetti acidi politionici. Questi ultimi hanno la generica formula $H_2S_xO_6$; racchiudono una catena di atomi di zolfo, con almeno uno legato soltanto con altri atomi di zolfo; hanno un comportamento fortemente acido e in soluzione acquosa sono sotto forma di ioni dissociati. Lo ione tiosolfato $S_2O_3^{2-}$ è costituito, invece, da un solo gruppo solfato legato a un atomo di zolfo; è coinvolto nella maggior parte delle reazioni che interessano gli acidi politionici e vi è un generale accordo nell'indicare proprio in questa specie quella di maggior rilevanza per la corrosione [1-3].

Il ruolo dei tiosolfati sulla corrosione delle leghe metalliche è stato oggetto di numerosi studi. Gli effetti sono noti sin dagli anni '40, quando iniziarono a verificarsi i primi

incidenti nell'industria petrolifera e cartaria su acciai inossidabili austenitici sensibilizzati. Gli studi rivelarono che le rotture erano dovute a corrosione sotto sforzo da acidi politionici e tiosolfato formati a seguito dell'ingresso di aria e umidità durante la manutenzione degli impianti [4]. Il problema fu solo parzialmente risolto utilizzando materiali non sensibilizzati e cercando di evitare l'ingresso di ossigeno. Tali problemi si ripresentarono parecchi anni dopo nei reattori nucleari ad acqua pressurizzata, dove soluzioni a base di tiosolfati sono utilizzate come liquido di emergenza per assorbire lo iodio radioattivo. Nell'industria cartaria, il tiosolfato di sodio, usato come agente sbiancante, porta a fenomeni di vaiolatura sui tamburi in acciaio inossidabile AISI 304 [3]. Negli impianti geotermici, acque di condensazione neutre o debolmente acide contenenti tiosolfati e solfiti, anche in quantità rilevante, determinano intensi fenomeni di corrosione generalizzata sull'acciaio al carbonio delle condotte utilizzate per il convogliamento verso la reiniezione [5-8].

I lavori di letteratura evidenziano l'influenza dello ione tiosolfato in ambienti molto differenti tra loro e su diverse forme di corrosione: corrosione generalizzata dell'acciaio, corrosione localizzata degli acciai inossidabili e leghe di nichel, corrosione intergranulare di acciai inossidabili e leghe di nichel sensibilizzate, corrosione sotto sforzo su leghe sensibilizzate (IGSCC), corrosione sotto sforzo da solfuri di acciai ad alta resistenza (SSCC). Il meccanismo con il quale questo ione interviene nel processo di corrosione non è ancora del tutto chiaro, motivo per cui sono molteplici e non sempre concordi le interpretazioni. Diverse ricerche ne hanno evidenziato l'interazione con altri composti, quali solfuri, cloruri, idrogeno, anidride carbonica,

M. Cabrini, S. Lorenzi, T. Pastore

Dipartimento d'Ingegneria, Università di Bergamo,
Bergamo, Italia

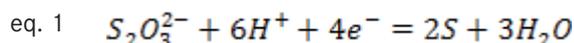
Marina.Cabrini@unibg.it - Sergio.Lorenzi@unibg.it -
Tommaso.Pastore@unibg.it

Tipo	C	Mn	Si	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	Nb	C _{eq}
API 5L grado X65	0.09	1.64	0.24	0.003	0.002	0.02	0.03	0.01	0.01	0.049	0.366

Tab. 1 - Composizione dell'acciaio

Tab. 1 - Steel composition

nel produrre l'attacco di corrosione. Sulle leghe resistenti alla corrosione [3], i tiosolfati tendono a ridursi a zolfo sulle zone della superficie del materiale non più protette dal film di passività secondo la reazione



Lo zolfo che si forma da un lato stimola il processo anodico sulla superficie attiva e dall'altro contrasta l'adsorbimento degli ioni ossidrilici; impedisce, così, la riformazione del film di passività. La reazione di formazione dello zolfo si manifesta, però, solo sul metallo attivo, poiché è inibita dal film di passività di ossido di cromo, ed è favorita dall'acidità. Per questo l'azione degli ioni tiosolfato si manifesta in modo rilevante in tutte le situazioni che portano alla rottura del film di passività e alla formazione di una cella occlusa, situazione tipica dei fenomeni di corrosione localizzata.

Diversi lavori sono concordi nell'affermare che i fenomeni di corrosione dovuti ai tiosolfati possono insorgere solo in presenza di altre sostanze in grado di attaccare il film passivo o quando il film è danneggiato dalla sollecitazione meccanica cui è sottoposto il materiale all'apice di una cricca da Stress Corrosion Cracking oppure in altre situazioni analoghe [2,4,9-17]. Vi sono tuttavia dei lavori [18-20] che indicano che i tiosolfati possono indurre la rottura del film di passività e innescare la corrosione localizzata, anche in assenza di cloruri.

La maggior parte degli studi condotti sulla corrosione generalizzata riguardano soluzioni contenenti tiosolfati, pochi sono stati svolti in soluzioni con elevato contenuto di solfiti, mentre non sono disponibili dati relativi alla contemporanea presenza di queste due specie chimiche.

Scopo della ricerca è lo studio della corrosione generalizzata dell'acciaio al carbonio in acque neutre o leggermente acide contenenti tiosolfati e solfiti, per comprenderne il meccanismo di attacco e valutare la velocità di corrosione in funzione dei parametri ambientali.

METODOLOGIA SPERIMENTALE

Le prove sono state effettuate su un acciaio API 5L grado X65 con struttura ferritico-perlitica; la composizione è riportata in Tabella 1. I provini, in forma di dischetti di 15 mm di diametro e 5 mm di altezza o di cilindri di 12 mm di diametro e 18 mm di altezza, sono stati prelevati dalla parete di un tubo, con le superfici di base perpendicolari alla direzione di laminazione.

La composizione delle soluzioni di prova è rappresentativa di quella delle acque di condensazione degli impianti geotermici italiani [8]; contiene 3000 ppm di SO_4^{2-} , 300 ppm di solfito, 150 ppm di tiosolfato, con pH compreso tra 5 e 7. Le soluzioni sono state preparate utilizzando solfa-

to, solfito e tiosolfato di sodio di grado RPE; il pH è stato regolato mediante aggiunta di acido solforico concentrato. Le prove sono state effettuate alla temperatura di $22 \pm 3^\circ\text{C}$. In alcune, la composizione base della soluzione è stata modificata nel contenuto di solfito e tiosolfato per valutare l'effetto di questi ioni.

La stabilità della soluzione è stata valutata mediante misure della concentrazione di ossigeno e del pH eseguite prima delle prove, al termine di queste e durante tutte le prove di lungo periodo, mediante un elettrodo a membrana e un elettrodo a vetro. Inoltre, si è realizzato il monitoraggio di questi due parametri, fino a 24 h, sottoponendo la soluzione di prova a gorgogliamento di aria o azoto, con e senza aggiunta di solfito e tiosolfato. Per valutare l'effetto del rapporto solfito/tiosolfato sul contenuto di ossigeno nella soluzione, si è misurata la concentrazione di ossigeno nella soluzione sottoposta a gorgogliamento di aria, a seguito dell'aggiunta di 150 ppm di solfito ogni 5 minuti, rilevando la concentrazione di ossigeno immediatamente prima dell'aggiunta successiva. La velocità di reazione è stata stimata come rapporto tra la variazione della concentrazione di ossigeno disciolto e l'intervallo di tempo tra un'aggiunta e l'altra.

Il comportamento alla corrosione è stato studiato mediante prove di perdita di peso e prove elettrochimiche di polarizzazione potenziodinamica anodica, catodica e di polarizzazione catodica potenziostatica.

Le prove di perdita di peso sono state eseguite sui provini a disco. Le superfici sono state levigate alle carte fino a 2400 grit, le facce lucidate con pasta diamantata fino a 1 μm , poi sciacquate e sgrassate in acetone, in ultrasuoni, infine asciugate. Dopo il periodo di esposizione, i provini sono stati decapati in acido cloridrico diluito, inibito con esametilentetrammina, prima di essere nuovamente pesati con una bilancia con 0.1 mg di risoluzione. Durante la prova, due dischi sono stati esposti in un recipiente di vetro chiuso contenente circa 400 mL di soluzione già deaerata, mantenendo poi il flusso di azoto per tutto il periodo di esposizione.

Le prove elettrochimiche sono state eseguite in condizioni stagnanti o su elettrodo a cilindro rotante. Nel primo caso si è utilizzata una cella ASTM, su provini a disco posto in un portacampioni in PTFE, lasciando esposta una superficie di 1 cm^2 , con un elettrodo di riferimento Ag/AgCl/KCl saturo a doppia giunzione, abbinato a una sonda di Huber-Luggin, e un contro elettrodo di platino o di grafite, posto in uno scomparto separato da un setto poroso. La fuoriuscita dei gas prodotti al contro elettrodo, è assicurata da un foro nella parte alta dello scomparto in cui è alloggiato il contro elettrodo stesso, direttamente verso l'uscita dei gas dalla cella.

Nelle prove con elettrodo rotante, si è utilizzata un'appa-

recchiatura simile, di pari volume di soluzione, ma con cella in polimetilmetacrilato provvista di anello di tenuta sull'albero rotante.

Prima delle prove elettrochimiche, la soluzione è stata deaerata mediante gorgogliamento d'azoto, per almeno dodici ore. Successivamente, si è mantenuto un flusso costante di gas durante tutta la prova. Le curve potenziodinamiche sono state tracciate a partire dal potenziale di corrosione libera, dopo circa 5 minuti di immersione, con scansione pari a 10 mV/min fino a un potenziale di 500 mV più nobile, per le curve anodiche, o di 700 mV meno nobile, per le curve catodiche. Le prove potenziostatiche sono state condotte a -800 mV vs Ag/AgCl/KCl saturo su elettrodo rotante, a velocità crescente tra 0 e 6000 rpm, rilevando il valore di corrente stazionaria. La misura del potenziale è stata depurata dal contributo della caduta ohmica.

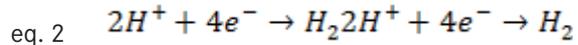
La composizione e la morfologia della scaglia di prodotti di corrosione è stata caratterizzata mediante osservazioni al microscopio elettronico e ai raggi X su campioni esposti per differenti durate, nello stesso apparato di prova per le misure di perdita di peso.

RISULTATI E DISCUSSIONE

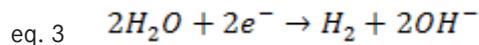
Processi di corrosione nelle acque neutre

La corrosione dell'acciaio nelle soluzioni neutre o acide avviene con un processo anodico di ossidazione del ferro a ione bivalente sostenuto da un processo catodico di riduzione dell'ossigeno. A questa reazione, si affianca, e diventa predominante al diminuire del pH, il processo catodico di riduzione diretta dell'idrogenione con sviluppo di idrogeno. In acque neutre aerate, la velocità di corrosione è pari alla densità di corrente limite di ossigeno: è limitata dal trasporto di questa specie verso la superficie del metallo. In queste condizioni, la velocità di corrosione cresce proporzionalmente alla concentrazione di ossigeno disciolto, all'aumentare della turbolenza e della velocità di flusso dell'acqua, perché aumenta il trasporto dell'ossigeno verso la parete metallica, mentre diminuisce in caso di formazione di un deposito superficiale, calcareo o di prodotti di corrosione, che l'ostacola. La temperatura ha un effetto complesso, che si modifica in relazione al tipo di impianto; per temperatura che vanno dal valore ambiente a 40-50°, la velocità in genere aumenta, raddoppiando ogni 20-25°C, come regola approssimativa.

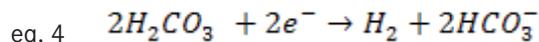
Il processo di sviluppo di idrogeno può avvenire secondo diverse reazioni. La reazione di riduzione diretta dell'idrogenione (eq. 2) è prevalente solo in ambienti decisamente acidi, nei quali la concentrazione dello ione idrogeno è sufficientemente alta



In acque neutre, la concentrazione di questo ione è troppo bassa per sostenere un processo anodico rilevante. Il processo di sviluppo di idrogeno può avvenire con velocità significative solo a potenziali molto negativi, ben inferiori a quelli di corrosione del ferro, per dissociazione dell'acqua



Nelle soluzioni neutre, in assenza di ossigeno, la velocità di corrosione è, quindi, trascurabile, dell'ordine della decina di micrometri all'anno; tuttavia, può raggiungere valori molto elevati in presenza di alcune specie chimiche. L'anidride carbonica disciolta aumenta enormemente la velocità del processo catodico di idrogeno anche per pH compresi tra 5 e 7, in un intervallo di acidità in cui questo processo sarebbe altrimenti trascurabile, poiché ne rende possibile lo sviluppo per riduzione diretta dell'acido carbonico secondo la reazione



Se presente in concentrazione significativa, quindi, l'anidride carbonica può indurre velocità di corrosione ben superiori a quelle dell'attacco da ossigeno.

Effetto del tiosolfato sulla corrosione da ossigeno

La corrosione nelle acque che contengono concentrazioni piuttosto elevate di solfiti e tiosolfati ha aspetti complessi, dovuti all'instabilità di queste sostanze che tendono a disproporzionarsi o a reagire con altre specie presenti nell'ambiente, modificandone la composizione (Figura 1). I solfiti sono una delle sostanze utilizzate negli impianti industriali come sequestrante dell'ossigeno. La reazione di ossido-riduzione, che avviene anche a temperatura ambiente, porta alla formazione di solfati e acidità

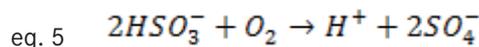
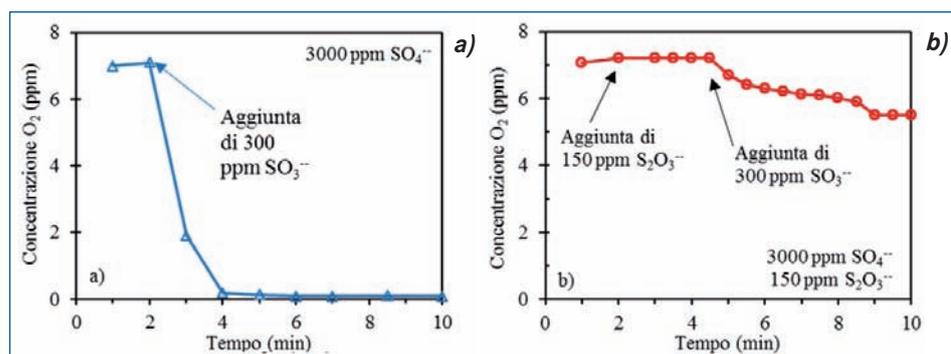


Fig. 1 - Effetto del tiosolfato sulla variazione di concentrazione di ossigeno disciolto a seguito dell'aggiunta di solfito

Fig.1 - Effect of thiosulfate on dissolved oxygen concentration after the addition of sulfite



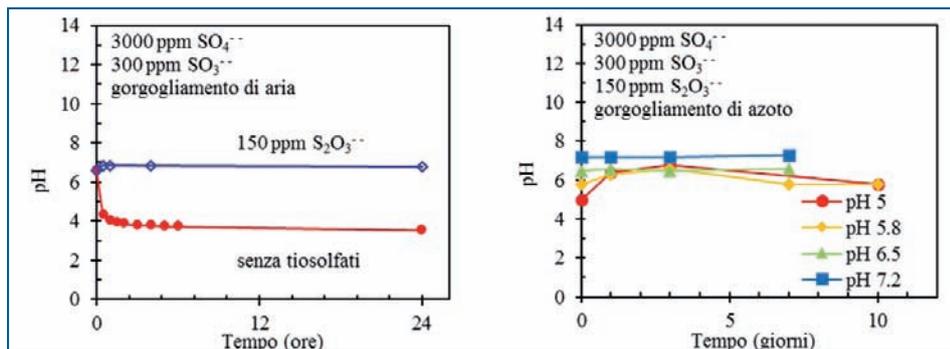


Fig. 3 - Evoluzione del pH nella soluzione aerata e durante le prove di perdita di peso in soluzione senza ossigeno.

Fig.3 - Modification of pH in aerated and deaerated solutions during weight loss tests.

L'aggiunta di solfito è fatta in proporzione al contenuto di ossigeno nell'acqua, sulla base del rapporto molare della reazione. Le concentrazioni impiegate sono a livelli di gran lunga inferiori a quelle di solito riscontrate nelle acque oggetto di questa memoria. In queste modeste quantità, i solfiti svolgono un ruolo positivo sulla corrosione da ossigeno senza indurre altri tipi di fenomeni di corrosione, salvo in presenza di leghe di rame.

In soluzioni contenenti 3000 ppm di solfati (Fig. 1a), l'aggiunta di 300 ppm di solfito provoca una diminuzione del contenuto di ossigeno quasi istantanea, fino al completo annullamento in tempi brevissimi.

I tiosolfati interferiscono con il processo di ossidazione dei solfiti: l'aggiunta di 300 ppm di solfito in una soluzione contenente 3000 ppm di solfato e 150 ppm di tiosolfato (Fig. 1b) non provoca una diminuzione netta del contenuto

mento della velocità di corrosione sull'acciaio al carbonio, proporzionalmente al contenuto residuo di ossigeno.

L'aggiunta di quantità crescenti di solfito, rispetto al contenuto di tiosolfato rende la reazione più rapida (Fig. 2). Viceversa, la reazione di sequestro è in gran parte inibita o comunque richiede tempi relativamente lunghi se il rapporto in peso tra i solfiti e tiosolfati è di 1 o 2.

In condizioni di gorgogliamento di aria, in una soluzione con 3000 ppm di solfati e 300 ppm di solfiti, si osserva una progressiva diminuzione del valore del pH (Fig. 3). L'acidificazione è dovuta al maggiore valore della costante di seconda dissociazione dell'acido solforico, rispetto a quella dell'acido solforoso: allo ione HSO_3^- , sostanzialmente non dissociato a pH 5-7, si sostituisce lo ione solfato completamente dissociato. Nella soluzione senza tiosolfati, il pH si porta a valori minori di 4 dopo che tutto il solfito ha reagito. A questi valori di pH, l'attacco acido vero e proprio dell'acciaio è favorito. Viceversa, lo ione tiosolfato tende a bloccare la reazione di sequestro dell'ossigeno e stabilizzare il pH, ma rende possibili attacchi corrosivi sostenuti dal processo catodico di riduzione dell'ossigeno. In assenza di gorgogliamento d'aria, il pH tende ad aumentare leggermente.

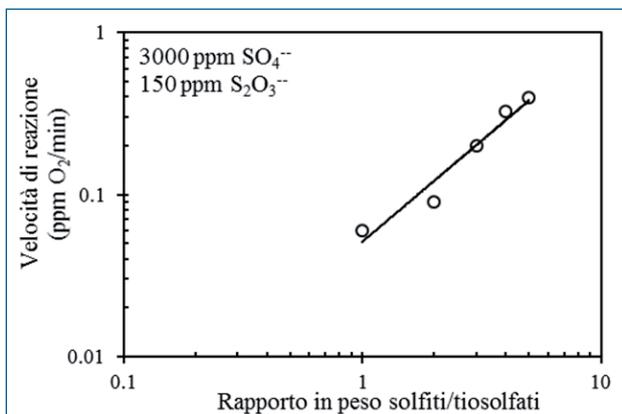


Fig. 2 - Effetto del rapporto solfito tiosolfato sulla velocità di reazione con l'ossigeno

Fig. 2 - Effect of the sulfite/thiosulfate ratio on the oxygen sequestration rate

Effetto sulla corrosione in assenza di ossigeno

In soluzioni deaerate neutre prive di particolari specie aggressive, la velocità di corrosione dell'acciaio al carbonio è praticamente trascurabile. I risultati delle prove potenziodinamiche condotte in soluzione con 300 ppm di solfito e 150 ppm di tiosolfato hanno evidenziato, invece, un aumento della velocità di corrosione di circa un ordine di grandezza (Fig. 4). L'attacco corrosivo è accelerato dall'aumento della velocità di rotazione dell'elettrodo utilizzato per le prove e può più che raddoppiare rispetto a condizioni stagnanti.

Ezuber [23] e Kappes et al. [24] riportano i risultati ottenuti in soluzioni contenenti solo tiosolfati, senza altre specie solforate, con pH paragonabili o decisamente più acidi di quelli riscontrati negli impianti geotermici. Secondo questi autori i tiosolfati modificano le curve caratteristiche sia del processo anodico sia di quello catodico. Ne aumentano la cinetica, con un effetto decisamente più marcato su quello catodico, sia per potenziali prossimi a quello di corrosione libera sia a potenziali molto meno no-

di ossigeno. Questo effetto è sostanzialmente ascrivibile all'azione dei tiosolfati, che agiscono come sostanze sequestranti i radicali liberi coinvolti nella sequenza di reazioni in cui si articola la reazione complessiva. Proprio per questo sono stati studiati quali inibitori della reazione di formazione dei solfati negli impianti di abbattimento dello zolfo dai fumi di combustione [21,22]. L'azione dei tiosolfati, di conseguenza, rende possibile la presenza di ossigeno anche in soluzioni di solfito e promuove un consistente au-

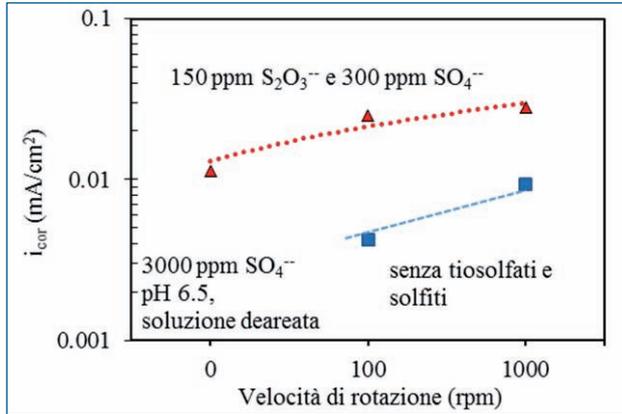


Fig. 4 - Velocità di corrosione in funzione della velocità di rotazione dell'elettrodo (1 mA/cm² = 11.6 mm/anno).

Fig.4 - Corrosion rate as a function of the rotational speed of the electrode (1 mA / cm² = 11.6 mm / year).

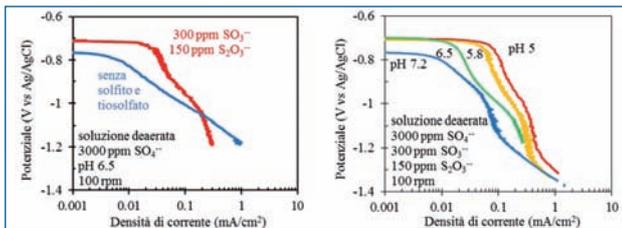


Fig. 5 - Curve di polarizzazione catodica su elettrodo rotante: (a) effetto del solfito e tiosolfato; (b) influenza del pH

Fig. 5 - Effect of sulfite and thiosulfate (a) and pH (b) on the cathodic polarization

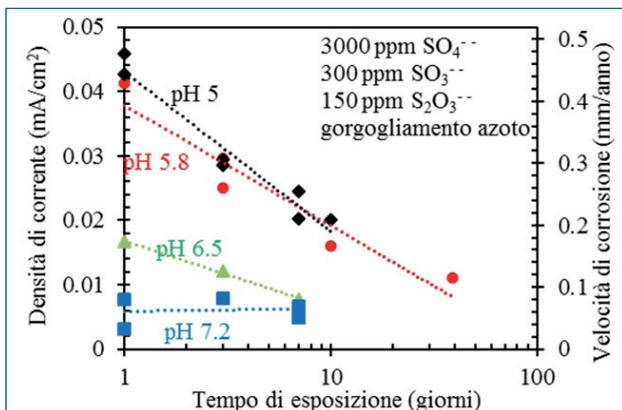


Fig. 6 - Velocità media di corrosione da misure di perdita di peso in funzione del tempo di esposizione e del pH.

Fig. 6 - Weight loss tests results as a function of exposure time and pH.

bili. Modificano l'andamento stesso della curva catodica di polarizzazione con la comparsa di una densità di corrente limite a bassi valori di potenziale, che tende ad aumentare nel tempo ma rimane costante con la concentrazione di tiosolfato. Le prove condotte in soluzioni contenenti solfiti hanno permesso di evidenziare una tendenza del tutto analoga (Fig. 5). In presenza di solfiti e tiosolfati, si osserva un aumento notevole della cinetica del processo catodico e della velocità di corrosione dell'acciaio, tanto più evidente quanto maggiore è il flusso dell'acqua e quanto maggiore è l'acidità, con un aumento rilevante della velocità di corrosione, di un ordine di grandezza, tra pH 7.2 e 5 (Fig. 5 e Fig. 6).

Kappes et al [25] sottolineano che il processo di corrosione dell'acciaio al carbonio è legato alla formazione di zolfo e H₂S secondo le reazioni eq. 6 e eq. 7 o, in alternativa, le eq. 8 e eq. 9

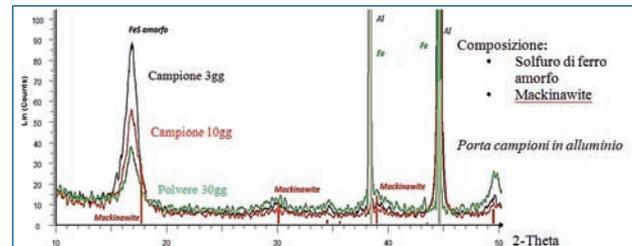
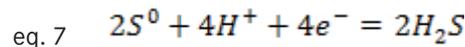
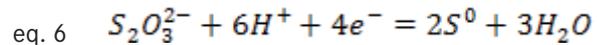
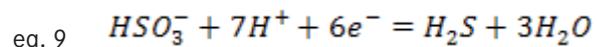
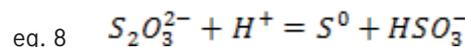


Fig. 7 - Spettri XRD dei prodotti di corrosione al variare del tempo di esposizione

Fig.7 - XRD spectra of corrosion scales at different exposure time



Al potenziale di corrosione libera, buona parte della corrente catodica è assorbita dalle reazioni di riduzione del tiosolfato, in acque senza solfiti. La formazione di H₂S è catalizzata dalla superficie metallica e non avviene in assenza di questa; porta alla comparsa di un film nero di solfuri di ferro, prevalentemente mackinawite [8,24-27]. Questo tipo di solfuro è stato rintracciato sui campioni esposti nelle diverse condizioni di prova, dopo il periodo di esposizione (Fig. 7).

La formazione di questo tipo di film, con conseguente alta velocità di corrosione, è riportata anche in acque saline senza tiosolfati, contenenti un eccesso di solfiti rispetto ai valori di solito aggiunti per controllare la corrosione da ossigeno [28-30]. La reazione (eq. 9) può quindi rappresentare un processo importante in acque dove i solfiti raggiungono una concentrazione rilevante, ben maggiore di quella dei tiosolfati. L'aggressività di queste acque nei confronti dell'acciaio al carbonio potrebbe essere legata non solo al

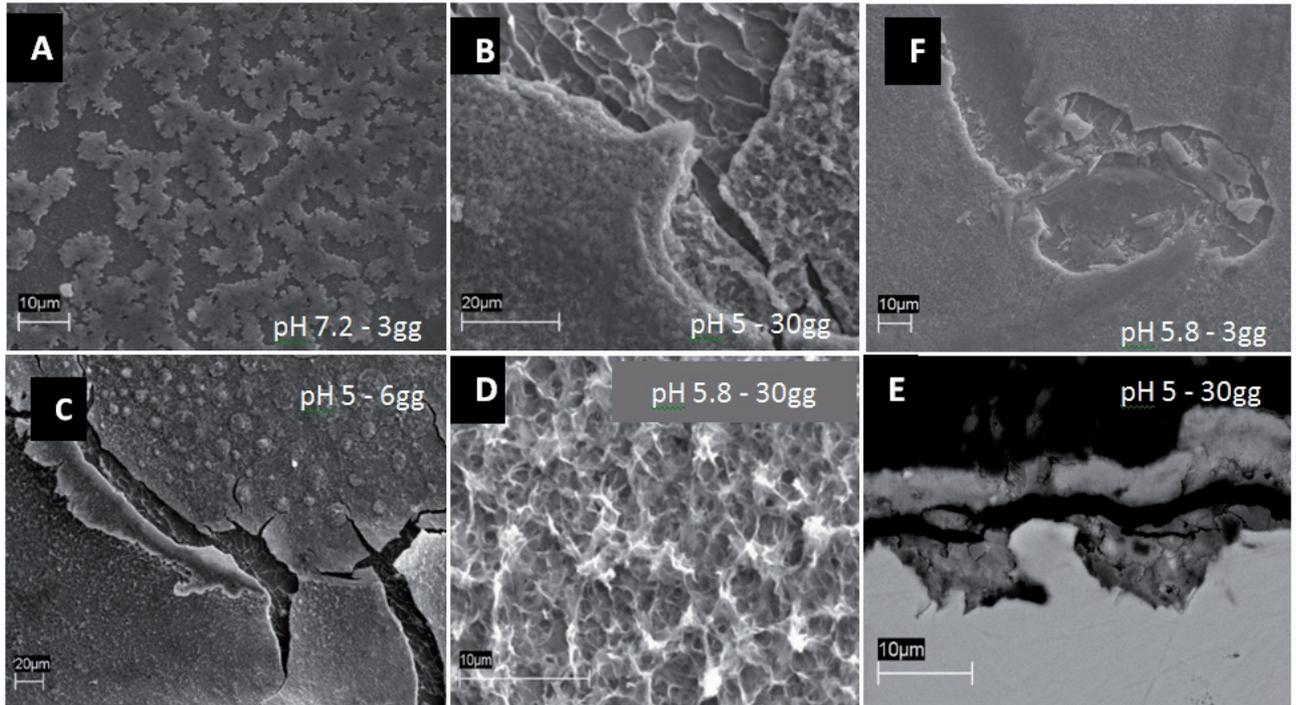
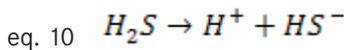


Fig. 8 - Morfologia dei prodotti di corrosione

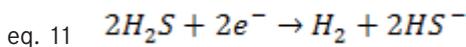
Fig. 8 - Morphology of corrosion scale

contenuto di tiosolfato ma anche a quello di solfito.

La formazione di acido solfidrico sulla superficie del metallo può stimolare il processo catodico di sviluppo di idrogeno mediante due meccanismi. Da un lato, dissociandosi (eq. 10), può aumentare la disponibilità dell'idrogenione sulla superficie metallica, facilitandone la riduzione diretta (eq. 2)

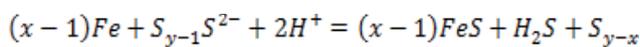


D'altra parte, lo sviluppo di idrogeno può avvenire per riduzione diretta dell'acido solfidrico [31,32]



Le patine di mackinawite sono conduttive e scarsamente protettive; sono un ottimo catodo per il processo dell'idrogeno, stimolando, così, la corrosione del metallo sottostante per accoppiamento galvanico [23,24,26]. La patina che si è formata durante le prove condotte in laboratorio è fragile (Fig. 8), costituita da più strati; sotto di essa appare la struttura metallografica dell'acciaio, con la formazione, per i tempi più lunghi di esposizione, di attacco localizzato. Lo strato di solfuro favorisce la formazione di H_2S alla superficie del metallo secondo la reazione [25]

eq. 12



I diagrammi di stabilità dei composti dello zolfo confermano che i potenziali di corrosione libera dell'acciaio cadono proprio all'interno della regione di stabilità dell' H_2S [8,33]

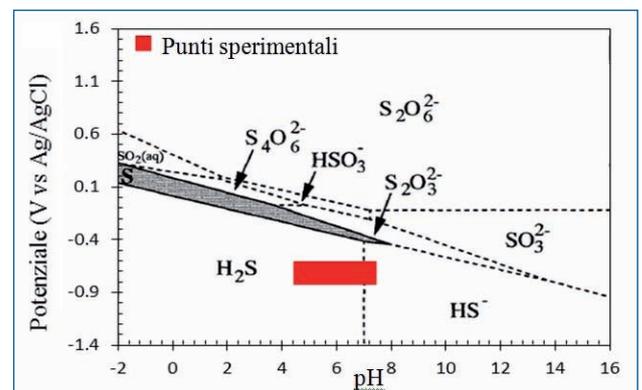


Fig. 9 - Campi di stabilità delle diverse specie di composti dello zolfo [34] e intervallo (in rosso) del potenziale di corrosione rilevato sull'acciaio nelle prove in soluzione 3000 ppm SO_4^{2-} , 300 ppm SO_3^{2-} , 150 ppm $S_2O_6^{2-}$

Fig. 9 - Stability of sulfur compounds and corrosion potential range observed in tests on steel in 3000 ppm solution SO_4^{2-} , SO_3^{2-} 300 ppm, 150 ppm $S_2O_6^{2-}$ (red box)

(Fig. 9).

La concentrazione di acido solfidrico sulla superficie dell'acciaio in soluzioni acide contenenti tiosolfati è stata valutata da Kappes et al. [24,25]. Questi autori sottolineano che la velocità di corrosione dell'acciaio al carbonio nelle soluzioni con tiosolfati è comunque maggiore rispetto quella nella corrispondente soluzione senza questi ioni, saturata con una pressione parziale di H_2S pari a quella

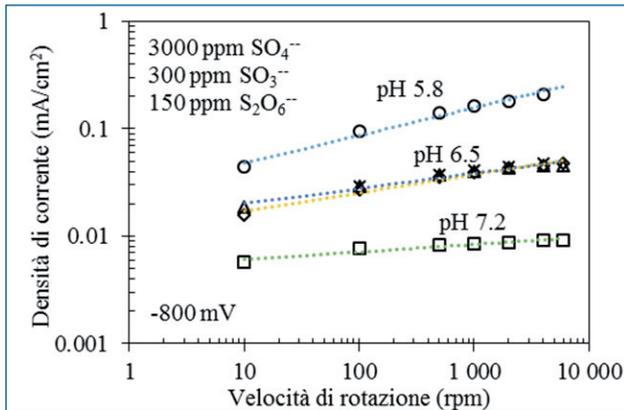


Fig. 10 - Effetto del pH sulla velocità del processo catodico, in funzione della velocità di rotazione dell'elettrodo

Fig. 10 - Effect of pH on the cathodic process as a function of the rotational speed of the electrode

stimata sulla superficie.

Sia la riduzione del tiosolfato, dapprima a zolfo e poi ad acido solfidrico, sia quella del solfito sono reazioni che consumano ioni idrogeno e tendono ad aumentare il pH sulla superficie del metallo, soprattutto se in condizioni che inducono alta velocità di corrosione [25]. Questo è confermato dalle prove di perdita di peso (Fig. 3). Le reazioni eq. 6, eq. 7 ed eq. 9 sono favorite nelle soluzioni acide e questo spiega l'effetto di aumento di aggressività con il ridursi del pH. In particolare, passando da 7.2, a 6.5, a 5.3 e 5 si osserva un aumento della velocità di corrosione, una maggiore cinetica del processo catodico, una maggiore e più rapida crescita della scaglia (Fig. 6, Fig. 7, Fig. 10).

CONCLUSIONI

La corrosione dell'acciaio al carbonio in soluzioni neutre o debolmente acide contenenti solfiti e tiosolfati in rilevante concentrazione può avvenire con diversi meccanismi.

I tiosolfati possono inibire la reazione tra ossigeno e solfiti e promuovere un consistente aumento della velocità di corrosione, proporzionalmente al contenuto di ossigeno residuo. D'altra parte, ne controllano la conseguente acidificazione che potrebbe indurre veri e propri attacchi acidi. In soluzioni senza ossigeno, sia i solfiti che i tiosolfati modificano le curve caratteristiche del processo anodico e catodico, con un effetto marcato sul processo catodico, ai potenziali poco discosti dalle condizioni di corrosione libera e in condizione di movimento dell'acqua.

Il processo di corrosione in assenza di ossigeno porta alla formazione di spesse scaglie di mackinavite. Il solfuro di ferro si forma a seguito di reazioni di riduzione del tiosolfato e del solfito con formazione di acido solfidrico e la precipitazione dei prodotti di corrosione.

BIBLIOGRAFIA

- [1] H. Horowitz, Corrosion Science, vol. 23, n. 4, pp. 353-362, 1983.
- [2] R. C. Newmann, K. Sieradzki, H. S. Isaacs, Metallurgical transactions, vol. 13a, pp. 2015-2026, 1982.
- [3] E. A. Abd El Meguid, N. A. Mahmoud, S. S. Abd El Rehim, Materials chemistry and physics, vol. 63, pp. 63-74, 2000.
- [4] J. O. Park, M. Verhoff, R. Alkire, Electrochimica acta, vol. 42, pp. 3281-3291, 1997.
- [5] A. Baldacci, M. Mannari, F. Sansone, "Greening of geothermal power: an innovative technology for abatement of hydrogen sulphide and mercury emission," in Proceedings world geothermal congress, Analya, Turchia, 2005.
- [6] V. Duchi, A. Minissale, M. Manganelli, Journal of Volcanology and geothermal resource, vol. 49, pp. 313-328, 1992.
- [7] F. Sabatelli, M. Mannari, R. Parri, GRC transactions, vol. 33, pp. 343-347, 2009.
- [8] M. Cabrini, M. Favilla, S. Lorenzi, B. Tarquini, T. Pastore, R. Perini, "Corrosione da tiosolfati negli impianti geotermici," in Pietro Pedferri e la scuola di corrosione e protezione dei materiali al Politecnico di Milano, Milano, 2013.
- [9] H.-S. Kuo, H. Chang, W.-T. Tsai, Corrosion Science, vol. 41, pp. 669-684, 1999.
- [10] T. Laitinen, Corrosion science, vol. 42, pp. 421-441, 2000.
- [11] A. I. Almarshad, D. Jamal, Journal of applied electrochemistry, vol. 34, pp. 67-70, 2004.
- [12] W. T. Tsai, M. J. Sheu, J. T. Lee, Corrosion Science, vol. 38, n. 1, pp. 33-45, 1996.
- [13] C. Duret-Thual, D. Costa, W. Yang, P. Marcus, Corrosion Science, vol. 39, n. 5, pp. 913-933, 1996.
- [14] P. Marcus, Electrochimica Acta, vol. 43, pp. 109-118, 1998.
- [15] D. Tromans, L. Frederick, Corrosion, vol. 40, n. 12, pp. 633-639, 1984.
- [16] Y. Choi, J. Kim, Materials science and engineering, vol. A333, pp. 336-342, 2002.
- [17] Y. M. Liou, S. Y. Chiu, C. L. Lee, C. Shih H., Journal of applied Electrochemistry, vol. 29, pp. 1377-1381, 1999.
- [18] R. Newmann, H. Isaacs and B. Alman, Corrosion, vol. 38, no. 5, pp. 261-264, 1982.
- [19] A. Garner, Corrosion, vol. 41, n. 10, pp. 587-591, 1985.
- [20] R. C. Newmann, Corrosion, vol. 41, n. 8, pp. 450-453, 1985.
- [21] R. Ulrich, G. Rochelle, R. Prada, Chemical engineering science, vol. 41, n. 8, pp. 2183-2191, 1986.
- [22] J. Mo, Z. Wu, C. Cheng, B. Guan, W. Zhao, Journal of environmental sciences, vol. 19, n. 2, pp. 226-231, 2007.
- [23] H. M. Ezuber, Materials and design, vol. 30, pp. 3420-3427, 2009.
- [24] M. Kappes, G. Frankel, N. Sridhar, R. Carranza, Corrosion, vol. 10, pp. 872-884, 2012.
- [25] M. Kappes, G. S. Frankel, N. Sridhar, R. Carranza, Journal

- of The Electrochemical Society, pp. 195-204, 2012.
- [26] N. Sridhar, D. Dunn, A. Anderko, M. Lencka, H. U. Schutt, *Corrosion*, vol. 57, n. 3, pp. 221-235, 2001.
- [27] J. Banas, U. Lelek-Borkowska, B. Mazurkiewicz, W. Solar-ski, *Electrochimica acta*, vol. 152, pp. 5704-5714, 2007.
- [28] T. Hemmingsen, H. Vangland, T. Valand, *Corrosion*, vol. 48, n. 6, pp. 475-481, 1992.
- [29] T. Hemmingsen, *Electrochimica acta*, vol. 37, n. 15, pp. 2785-2790, 1992.
- [30] T. Hemmingsen, H. Lima, *Electrochimica Acta*, vol. 43, n. 1-2, pp. 35-40, 1998.
- [31] Y. Zheng, B. Brown, S. Nestic, "Electrochemical study and modeling of H₂S corrosion of mild steel, Paper 2406," in *CORROSION/2013*, 2013.
- [32] P. W. Bolmer, *Corrosion*, vol. 21, no. 3, pp. 69-75, 1965.
- [33] P. Marcus, E. Protopopoff, *Corrosion Science*, vol. 39, n. 9, pp. 1741-1752, 1997.
- [34] G. Kelsall, I. Thompson, *Journal of applied electrochemistry*, vol. 23, pp. 279-286, 1993.

Corrosion behavior of carbon steel in acidic solutions containing thiosulfate and sulfite ions

Keywords: Corrosion - Carbon steel - Thiosulfate - Sulfite - Geothermal plants

The role of thiosulfate on corrosion has been extensively studied in literature and its effects have been known since the 40s especially in the oil and paper industry. The studies revealed stress corrosion cracking phenomena by polythionic acids and thiosulfate formed due to the presence of air and moisture in the the systems. Other failures were evidenced after several years in pressurized water nuclear reactors, in which thiosulfate-based solutions are used to absorb radioactive iodine in emergency case. In the paper industry, sodium thiosulphate led to pitting corrosion on stainless steel drums [3]. In geothermal systems, re-injection water containing thiosulfate and sulfite causes intense generalized corrosion on carbon steel pipelines. However, the mechanism is not yet entirely understood. In addition, no corrosion data are available concerning the simultaneous presence of sulfite and thiosulfate.

The research is aimed to the study of corrosion of carbon steel in near neutral or acidic water containing both thiosulfate and sulfite. Corrosion mechanism and corrosion rate as a function of several environmental parameters were studied.

Tests were performed on an API 5L X65 grade steel with ferritic-pearlitic structure. The chemical composition is shown in Table 1. Disk (15 mm diameter and 5 mm height) and cylindrical (12 mm diameter and 18 mm height) specimens were used. Electrochemical and weight loss tests at room temperature were carried out in solutions simulating condensed fluids of Italian geothermal plants containing 3000 ppm sulfates, 300 ppm sulfite, 150 ppm thiosulfate and pH between 5 and 7. Oxygen concentration and pH were measured to assess the stability of testing solution. Oxygen was removed by purging with nitrogen. Tests in presence of air bubbling were also carried out to evaluate the effect of sulphite / thiosulphate ratio on the oxygen content in the solution. The electrochemical tests were performed in both stagnant conditions and on rotating cylinder electrode (RCE).

The composition and morphology of corrosion scales was investigated by means of scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD).

In solutions containing 3000 ppm of sulfates (Fig. 1a), the addition of 300 ppm of sulfite causes a rapid decrease of the oxygen content. Thiosulfates inhibit the oxidation process of sulphite (Fig. 1b). Positive correlation was found between sulfites / thiosulfates ratio (Fig. 2) and oxygen sequestration rate. In presence of air bubbling, a progressive decrease of the pH value was noticed in solution without thiosulphate (Fig. 3). Acid corrosion is prevalent at these pH values. Conversely, the presence of thiosulfate stabilizes the pH because the reaction of sulfite with oxygen is inhibited. In such conditions, corrosion of carbon steel is supported by the cathodic process of oxygen reduction. In the absence of oxygen, the pH slightly increase due to active steel dissolution.

In deaerated neutral solutions without specific aggressive species, corrosion rate of carbon steel is practically negligible. The results of the potentiodynamic tests conducted in solution with 300 ppm of sulfite and 150 ppm of thiosulfate showed an increase in the corrosion rate by about one order of magnitude (Fig. 4). The higher the rotational speed of the electrode, the higher the corrosion rate.

Significant increase of cathodic process kinetic and corrosion rate of steel In the presence of sulfites and thiosulfates was observed. The pH plays a fundamental role in the range 5 -7.2 (Fig. 5 and Fig. 6).

Corrosion process in the absence of oxygen leads to the formation of brittle and thick scales of iron sulfides, mainly mackinavite (Fig. 7). Iron sulfide is formed because of the reduction reactions of thiosulfate and sulfite lead to the formation of hydrogen sulfide and the precipitation of the corrosion scale.