

ARTÍCULO CIENTÍFICO / RESEARCH ARTICLE

Evaluación de la corrosión del acero AISI-SAE 1020 en un ambiente multifásico de salmuera CO₂-H₂S

Corrosion evaluation of an AISI-SAE 1020
steel under conditions of brine CO₂-H₂S
multiphase flow

Darío Yesid Peña Ballesteros*
Sandra Rocío Pedraza Torres**
Custodio Vásquez Quintero***
Universidad Industrial de Santander (Colombia)

* Universidad Industrial de Santander. Grupo de Investigaciones en Corrosión (Colombia). *dypena@uis.edu.co*

Correspondencia: Sede Guatiguará Km 7 Piedecuesta, Santander, Colombia.

** Universidad Industrial de Santander. Grupo de Investigaciones en Corrosión (Colombia). *sapedraza@suagm.edu*

*** Universidad Industrial de Santander. Grupo de Investigaciones en Corrosión (Colombia). *custodio@uis.edu.co*

Resumen

La corrosión por $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ en la producción de gas y petróleo es una de las áreas de investigación más importantes, debido a la necesidad de evaluar la severidad de la corrosión, disminuir el riesgo de problemas en operación y además bajar los costos de producción. En Colombia, las investigaciones se orientan hacia la corrosión por CO_2 , a pesar de la existencia de trazas de H_2S , que son un peligro potencial para los materiales de las líneas de transporte de hidrocarburos. En este artículo se analiza la experimentación y los resultados del acero expuesto a un sistema Salmuera/ $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ en un cilindro rotatorio. En esta geometría se determinaron las velocidades de corrosión sobre el acero AISI 1020, así como los coeficientes de transferencia de masa y capas viscosas de las especies más representativas del sistema. Adicionalmente, se caracterizó la morfología de los productos de corrosión formados en estos ambientes. El estudio permitió concluir que las especies relacionadas con el CO_2 (H_2CO_3) son las que influyen sobre el mecanismo de deterioro del acero AISI 1020, que está fuertemente influenciado por la variación de la velocidad, la temperatura y el pH.

Palabras clave: Sistema multifásico, CO_2 , H_2S , coeficientes de transferencia de masa, subcapa viscosa, subcapa de difusión, esfuerzos de corte.

Abstract

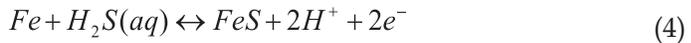
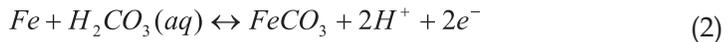
The corrosion by $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ in gas and petroleum production represents one of the most important areas of research, due to the necessity to evaluating the severity of corrosion and thus to decrease the risk of operation problems and in addition the decrease of effective costs of production. In Colombia, the researchers have been oriented to the study of CO_2 corrosion, although in the country production can appear traces of H_2S , which are potentially harmful for the materials of the hydrocarbon transporting pipelines. In this first part, the steel in a multiphase system containing brine- CO_2 - H_2S was evaluated. To carry out this research, the concentrations of CO_2 and H_2S and the hydrodynamics conditions present in the pipelines were simulated in an electrode rotating cylinder. In this geometry, the corrosion rate was determined on steel AISI 1020, as well as, the mass transfer coefficients and viscous layers of the representative species of the system; the morphology of corrosion products formed in these environments was also characterized. This study allowed concluding that the species related to CO_2 (H_2CO_3), are those that influence the mechanism of deterioration of steel AISI 1020. This behavior was strongly influenced by the variation of the electrode speed, the temperature and pH.

Keywords: Multiphase system, CO_2 , H_2S , mass transfer coefficients, viscous sub-layer, sub-layer of diffusion shear stress.

Fecha de recepción: 5 de marzo de 2010
Fecha de aceptación: 29 de abril de 2010

1. INTRODUCCIÓN

La corrosión que se produce debido a la presencia de CO₂ en un medio agresivo puede aumentarse cuando existen pequeñas concentraciones de H₂S. El H₂S promueve la disolución anódica a través de la adsorción de azufre, lo cual afecta el pH, o incrementa la corrosión dulce por la formación de películas de sulfuro. Las instalaciones de gas y crudo experimentan velocidades de corrosión más bajas en condiciones ácidas comparadas a las que se presentan en condiciones dulces. La disolución del H₂S produce un ácido tres veces más débil que los ácidos carbónicos. Sin embargo, el H₂S es tres veces más soluble que el CO₂. Por lo tanto se debe considerar la importancia del H₂S en la formación y en las propiedades de las películas de corrosión. Ikeda [1] destacó las posibles reacciones químicas que ocurrirían en ambientes saturados de CO₂, variando la concentración de H₂S y la temperatura:



La capa de sulfuro de hierro formada no es un producto estable. También ocurre la formación de siderita (FeCO₃) [2], la cual constituye una capa protectora que limita el transporte de las especies reactivas a la superficie metálica, disminuyendo la velocidad de corrosión. Los carbonatos formados son: uno primario que aparece directamente sobre el metal corroído y uno secundario sobre la capa primaria debido a la recristalización del carbonato [3].

El sulfuro de hierro (FeS) se ubica preferencialmente en las regiones perlíticas y el deterioro se presenta en la zona ferrítica. De acuerdo con Uhlig y Revie [4], la cementita actúa como cátodo respecto a la ferrita en una solución ácida, originando un efecto galvánico en la estructura del acero y formando una celda de corrosión local, donde la reacción anódica o de disolución del hierro ocurre en la ferrita de la perlita.

Ramanarayanan [5] afirma que en sistemas dominados por CO_2 , la presencia de pequeñas cantidades de H_2S ($\text{PCO}_2/\text{H}_2\text{S} > 200$) lleva a la formación de una capa de sulfuro que corresponde a la Mackinawita en temperaturas por debajo de 120°C . En los sistemas dominados por H_2S ($\text{PCO}_2/\text{H}_2\text{S} < 200$) se forma preferencialmente una capa de sulfuro metaestable que desplaza a la capa de carbonato que se pudiera formar; dicha capa brinda una protección al metal en el rango de 60 a 240°C . En las instalaciones de transporte de gas y crudo, los fluidos experimentan altas turbulencias con un número de Reynolds de 10^4 a 10^5 . Sin embargo, se pueden originar sistemas laminares dependiendo de la rugosidad de la superficie y de las vibraciones presentes. Levich [6] propone una estructura de cuatro capas: *zona de turbulencia desarrollada* (la concentración permanece constante), *la capa límite turbulenta* (la velocidad y la concentración disminuyen logarítmicamente), *la subcapa viscosa* (el coeficiente de difusión es más pequeño que la viscosidad cinemática) y *la capa de difusión* (el mecanismo de difusión molecular predomina sobre el mecanismo turbulento). En la figura 1 se observa la disposición de las capas sobre la superficie de la tubería.

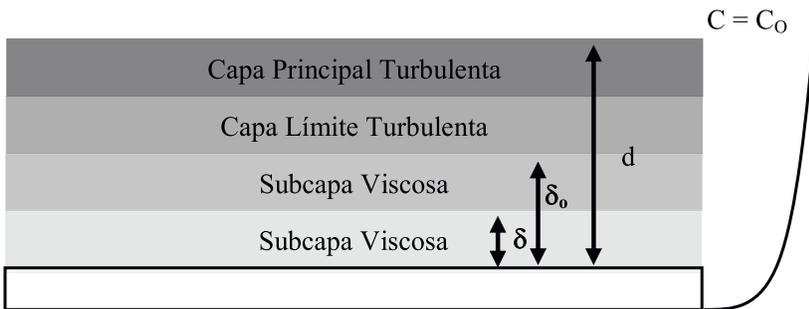


Figura 1. Capas del flujo turbulento según Levich [6], [7].

El método del Electrodo de Cilindro Rotatorio (ECR) es el más satisfactorio para la determinación de los coeficientes de difusión (D) [12]. Conociendo el área del electrodo, se podría calcular D por medio de los valores resultantes de corriente límite (I_L). La ecuación 5 para evaluar I_L está derivada de la hidrodinámica.

$$\frac{dI_t}{dw} = 0.62 \times n \times A \times D^{2/3} \times F \times \nu^{-1/2} \times C^b \quad (5)$$

Donde n equivalente/mol, F la constante de Faraday (9.65x10⁴ coulomb/ equiv), A área del electrodo, ν viscosidad cinemática cm²/s, C^b concentración mol/L. La curva de corriente-tiempo es seguida aproximadamente por 50 segundos, y los valores de It^{1/2} en intervalos de 5 segundos son graficados vs el tiempo. El coeficiente de difusión puede ser obtenido de la ecuación 6.

$$I_t = \frac{n \times F \times A \times D^{1/2} \times C^b}{\pi^{1/2} \times t^{1/2}} \quad (6)$$

Donde n es el número de electrones transferidos, F es la constante de Faraday, C es la concentración en el seno de la solución y t es el tiempo. Una forma más conveniente expresada en microamperios se da en la ecuación 7.

$$D^{1/2} = \frac{i \times t^{1/2}}{54.5 \times 10^3 n A C^b} \quad (7)$$

En la evaluación cronopotenciométrica, D se calcula en función de i_o en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y la concentración en milimoles/L. Para la determinación de los coeficientes de transferencia de masa en flujo turbulento, Nesic [8] establece que los valores para diferentes geometrías no difieren entre sí. En el caso del flujo en una tubería, se usa la correlación de Berger and Hau [9], en la cual el número de Sherwood es directamente proporcional al coeficiente de transferencia de masa.

$$\text{Sh}_p = \text{K}_m d_p / D = 0.0165 \text{Re}_p^{0.86} \text{Sc}^{0.33} \quad (8)$$

Donde Sh es el número de Sherwood, D es el coeficiente de difusión en m²/s, y Sc es el número de Schmidt (γ/D), con γ como la viscosidad cinemática en m²/s. Para el ECR existen varias correlaciones [10], las más conocidas se resumen en la tabla 1.

Tabla 1. Correlaciones usada para el cálculo de coeficientes de transferencia de masa en el ECR.

Correlaciones	
Eisenberg	$K = 0.0791 * V^{0.7} * \mu^{-0.344} * dc^{-0.3} * D^{0.644}$
Newman	$K = 0.0791 * V^{0.7} * \mu^{-0.344} * dc^{-0.3} * D^{0.644} (R1/R2)$
Wranglen:	$K = 0.0791 * V^{0.67} * \mu^{-0.33} * dc^{-0.34} * D^{0.67}$
Silverman	$K = [t / rV] * [\mu / D]$ $t = 0.0791 Re^{-0.3} r^2 w^2$

V: velocidad m/s, μ : viscosidad cinemática m²/s,
dc: diámetro cilindro rotatorio m, D: difusividad m²/s.

La ecuación de Eisenberg en función del número de Sherwood es:

$$Sc = \frac{K_m \times d_c}{D} = 0.0791 \times Re_c^{0.7} \times Sc^{0.356} \quad (9)$$

La técnica de corriente límite es muy usada para medir la velocidad de transferencia de masa y los esfuerzos de corte en la pared, entre el fluido y una superficie sólida [11]. La cantidad medida es la corriente eléctrica producida por la transferencia de ciertos iones reaccionando con los electrodos. La corriente límite I_L se obtiene a partir de la medición de la corriente eléctrica como función del potencial aplicado entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia. La corriente se incrementa exponencialmente con el aumento del potencial hasta que se alcanza un valor constante. Si la reacción química ocurre rápidamente, la velocidad de reacción en el cátodo es limitada por difusión y el coeficiente de transporte de masa puede ser determinado por la ecuación 10 [8].

$$K = \frac{I_L}{nFAC_b} \quad (10)$$

Donde K es el coeficiente de transferencia de masa (m/s), I_L es la corriente límite (A), n son las moles que reaccionan, C_b es la concentración de iones en solución (mol/m³). El coeficiente de transferencia de masa también puede ser calculado de acuerdo con la ecuación 11.

$$K = \frac{I_{L[H^+]}}{F \times 10^{-pH}} \quad (11)$$

Para electrodos rotatorios que simulan Reynolds pequeños, esta técnica permite obtener coeficientes de difusión por medio de la ecuación 12, donde Z es el número de revoluciones por segundo [7].

$$I_L = \frac{D \times F \times C_o}{0.003} Z^{2/3} \quad (12)$$

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Las pruebas se realizaron en un electrodo de disco rotatorio y un electrodo de cilindro rotatorio. En el electrodo de disco rotatorio se realizaron las determinaciones de los coeficientes de difusión para los gases por separado y en la mezcla. Para ello, se trazaron pruebas Tafel, con un barrido de velocidades y por medio de la técnica de corriente límite se calcularon dichos coeficientes.

Se observó el efecto de los gases sobre un electrodo inerte, para estudiar su mecanismo y determinar cuál agente corrosivo actuaba por difusión. Utilizando el electrodo de cilindro rotatorio se realizaron las pruebas con las mezclas establecidas en el sistema Salmuera-CO₂-H₂S. Se determinó la velocidad de corrosión en estas atmósferas y se obtuvo información sobre los productos de corrosión formados.

El objetivo primordial de esta fase fue determinar las energías de activación, los coeficientes de transferencia de masa y el esfuerzo de corte para las mezclas. Se establecieron variables fijas y manipulables; entre las primeras están la composición del acero y del sistema salmuera, y las segundas se resumen en la tabla 2 que enseña, a su vez, las pruebas que se deben desarrollar en cada geometría.

Para el electrodo de disco rotatorio se usó un electrodo de platino de 0.2 cm² de área; así mismo, se adaptó a la celda un burbujeador y un contraelectrodo en grafito, como electrodo de referencia se usó un calomel saturado. En la figura 2 se puede observar el montaje realizado.

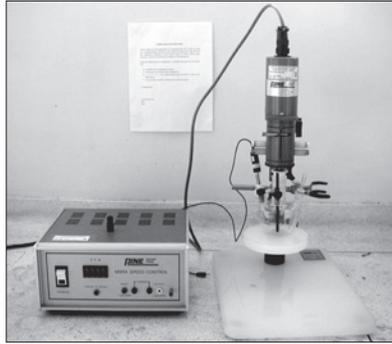


Figura 2. Montaje de celda para electrodo de disco rotatorio.

Para el ECR, se diseñó una celda en vidrio que permite monitorear variables como el pH, temperatura, gases disueltos y, simultáneamente, entrada y salida de gases, con el fin de tener total control sobre la atmósfera de estudio. En la figura 3 se puede observar una fotografía del montaje para el ECR.

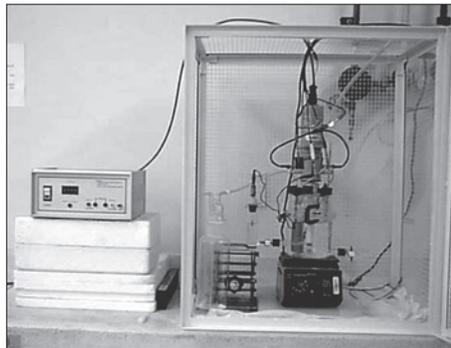


Figura 3. Montaje ECR.

Tabla 2. Geometrías y condiciones a usar para evaluar las velocidades de corrosión.

Equipo	Pruebas	V_{flujo} [m/s]	Mezcla gases	T [°C]	Objetivos
ECR	Curvas catódicas		6% CO ₂	30	Coef. de difusión Mecanismos
			10 ppm H ₂ S	45	
			6% CO ₂ /10 ppm H ₂ S	59	
ECR	R.P Tafel EIE	0 1 4	6% CO ₂ /4 ppm H ₂ S	30	Vel corrosión Esf. de corte
			6% CO ₂ /10 ppm H ₂ S	45	
			6% CO ₂ /10 ppm H ₂ S	59	

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

En la tabla 3 se presenta la caracterización del electrolito utilizado.

Tabla 3. Caracterización del electrolito.

Caracterización del electrolito	
NaCl (%W)	3
pH	6.8
Alcalinidad	N .D.
Cloruros (ppm)	30.000
Hierro disuelto	N.D.
Oxígeno disuelto (ppb)	20-50
Conductividad (Siemens)	1.3

* No Detectable

En la tabla 4 se presenta las velocidades rotacionales y las temperaturas de ensayo para los experimentos en el electrodo de disco rotatorio (platino).

Tabla 4. Revoluciones/minuto y temperaturas de ensayo.

RPM	W ^½	T (K)
4900	22,65	30 45 59
3600	19,42	
1600	12,94	
600	7,92	

Las condiciones y los gráficos obtenidos para el cálculo de los coeficientes de difusión para el CO₂ se presentan en la tabla 5 y en las figuras 4 y 5. Para el caso del CO₂, se encontró una tendencia aceptable a temperaturas de 30°C y 45°C; a los 59°C se presentó una desviación muy alta, y con un comportamiento muy diferente como se observa en la figura 5. La aparente desviación del comportamiento lineal a altas velocidades rotacionales es debida al efecto de las reacciones cinéticas cuando la transferencia de carga también está controlando el mecanismo [12].

Tabla 5. Condiciones de ensayo para la determinación de coeficientes de difusión CO₂

I _L CO ₂ (μA)				
Rpm	1/ W ^{1/2}	30° C	45° C	60° C
4600	25,89	156,5	212,5	60
3600	19,42	125,5	207,5	158
1600	12,94	112	166,5	150
600	7,92	85	110	100

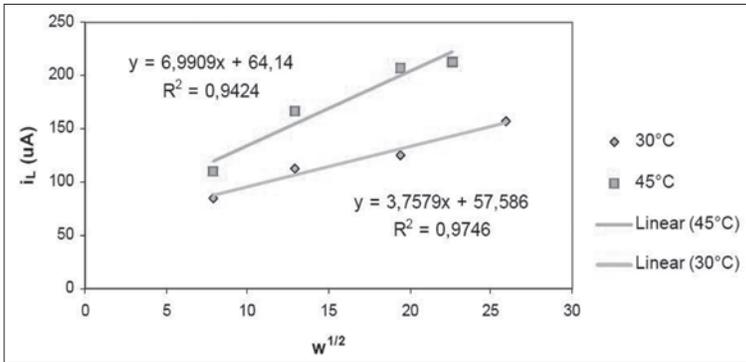


Figura 4. Determinación coeficientes de difusión 30 y 45°C.

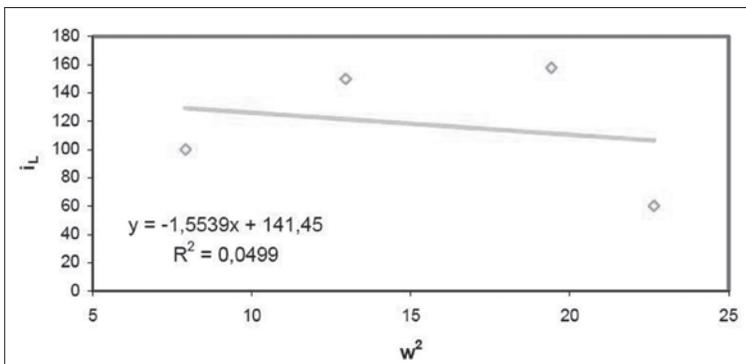


Figura 5. Determinación de coeficiente de difusión para el CO₂ a 59°C.

Cabe anotar que la ecuación de Levich es válida para reacciones bajo control por transferencia de masa, pero se ha usado con relativo éxito en estudios donde el control es mixto [13]. En tales circunstancias, la línea resultante no es perfectamente recta y la divergencia aumenta cuando la velocidad de rotación se incrementa. Esto se explica por el hecho de que a bajas velocidades de rotación, los efectos de difusión son los que controlan la reacción total del sistema, cosa que no ocurre a altas velocidades donde la transferencia de masa electroquímica puede tener un efecto total sobre la cinética de reacción.

Los coeficientes de difusión calculados demuestran que el CO₂ presenta una difusividad menor, comparada con la reportada en agua [14] a 30°C, mientras a medida que se incrementa la temperatura, la difusividad aumenta de modo considerable como lo presenta la tabla 6. Además, los efectos del CO₂ se afectan a medida que el contenido de cloruros aumenta en el sistema.

La técnica de electrodo de disco rotatorio no fue acertada para determinar el coeficiente de difusión del CO₂ a 59°C, pues se esperaría que éste aumentara con la temperatura; esto se explica con el cambio de mecanismo que se da en esta temperatura, que enmascara el efecto de la difusión en el proceso de corrosión [1], [8].

Tabla 6. Coeficientes de difusión en salmuera y agua, hallados en ECR

T °C	D (cm ² /s)	
	Salmuera (3%)	Agua
30	8,097x10 ⁻⁸	2.0E-05
45	2,58x10 ⁻⁷	2.9E-05
59	2,68x10 ⁻⁷	4.3E-05

Por tal motivo se decidió aplicar la ecuación 13, usada para determinar los coeficientes de difusión a diferentes temperaturas [15]; el valor de referencia usado fue el coeficiente de difusión del CO₂ a 45°C, encontrado experimentalmente.

$$D_i = D_{ref} \times \frac{T u_{ref}}{T_{ref} u_T} \quad (13)$$

Donde D_{ref} es el coeficiente de difusión de referencia (cm^2/s), μ_{ref} es la viscosidad dinámica de referencia, μ_T es la viscosidad dinámica (0.89 Cp) de la temperatura problema. Aplicada esta ecuación se encontró un coeficiente de difusión para el CO_2 a 58°C fue de $2.6854 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$, valor con el que se decidió realizar los análisis de transferencia de masa.

Para el caso del H_2S , la determinación de los coeficientes de difusión por esta técnica no arrojó resultados satisfactorios, pues el mecanismo es controlado por transferencia de carga y no por transferencia de masa; esto se pudo evidenciar en las curvas obtenidas, donde no fue posible determinar una I_L como se refleja en la figura 6.

La tendencia de las curvas catódicas en este sistema evidencia que la principal reacción catódica fue la reducción del oxígeno del agua.

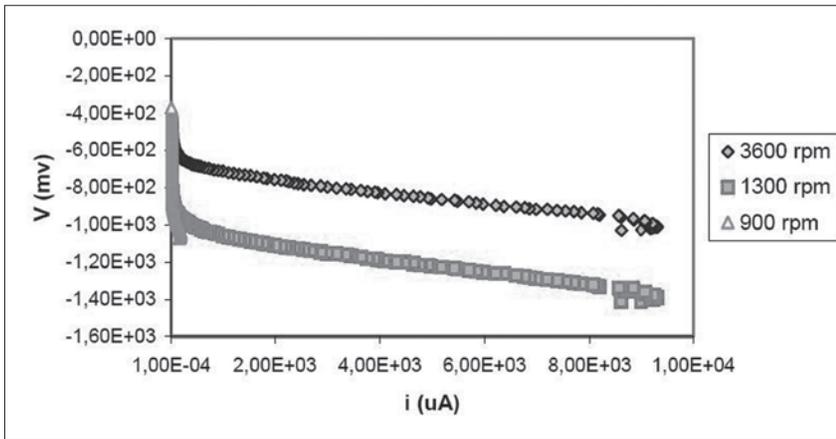


Figura 6. Curvas I vs V salmuera- H_2S , a 30°C .

Por lo anterior, el procedimiento a seguir fue determinar la contribución de la I_L del H_2S , a la del CO_2 en la mezcla; entonces se comparó la I_L de la mezcla con las obtenidas en las diversas temperaturas en CO_2 . Los resultados obtenidos con la mezcla a 30°C se resumen en la tabla 7.

Tabla 7. Comparación i_L CO₂ y H₂S en μ A a 30°C.

RPM	W^{1/2}	CO₂ [μA]	CO₂/H₂S [m_A]
4600	25,89	156,5	350
3600	19,42	125,5	300
1600	12,94	112	185
600	7,92	85	115

La comparación de las i_L para los dos sistemas evidencia un aumento de la i_L de la mezcla respecto a las halladas en sistemas con CO₂ puro, esto se explica con la mayor concentración de iones H⁺ en el sistema, provenientes de la reducción del agua, H₂S y del H₂CO₃. De los resultados obtenidos en el disco rotatorio y de la bibliografía consultada, se puede determinar que la reacción catódica dominante es la reducción del H₂CO₃. Esto lo concluye Nesic [10], de acuerdo con su modelo y con la forma de la curva catódica resultante. En las tablas 8 y 9 y las figuras 7 y 8 se presentan las velocidades de corrosión para las condiciones programadas.

Tabla 8. Velocidades de corrosión obtenidas con la mezcla gaseosa de 6% en Vol. de CO₂ y 10 ppm de H₂S, salmuera.

T	0 RPM (MPY)	1301 RPM (MPY)	5421 MPY
30	7.63	6.94	9.15
45	10.23	11.50	13.27
59	15.73	16.71	15.36

Tabla 9. Velocidades de corrosión obtenidas con la mezcla gaseosa de 6% en Vol. de CO₂ y 4 ppm de H₂S, salmuera.

T	0 RPM (MPY)	1301 RPM (MPY)	5421 MPY
30	7.42	6.29	5.43
45	13.20	9.97	11.74
59	15.063	14.34	11.87

En general, se observa un aumento de las velocidades de corrosión con el aumento de la temperatura y de la velocidad de rotación en el ECR, a

excepción de la mezcla de 4 ppm de H_2S donde el efecto de rotación no parece afectar la velocidad de corrosión a condiciones críticas.

Estos resultados, comparados con los obtenidos por otras investigaciones [16] realizadas en ambientes donde el CO_2 es la única especie reactiva, demuestra que la introducción de pequeñas cantidades de H_2S disminuyó notablemente las velocidades de corrosión, a pesar de que el ambiente se torna más ácido. Esto se puede atribuir al hecho de que el ácido creado por la disolución del H_2S es tres veces más débil que la de los ácidos carbónicos [17].

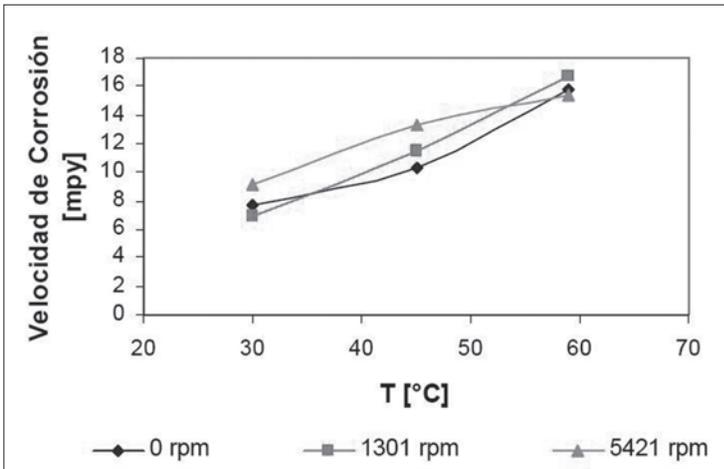


Figura 7. Velocidades de corrosión 10 ppm H_2S en salmuera.

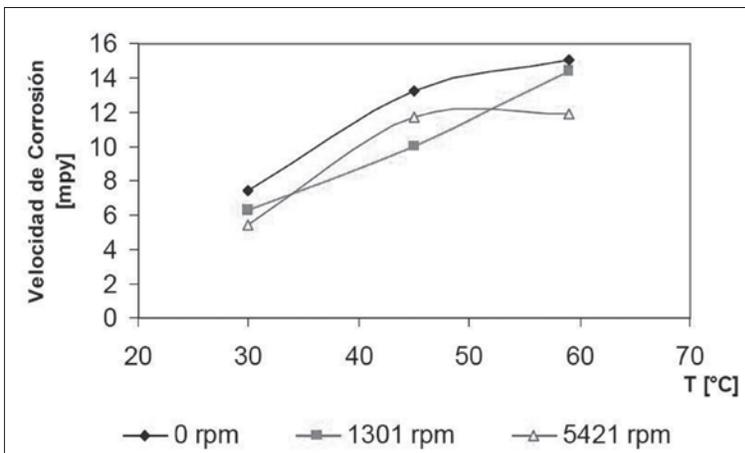


Figura 8. Velocidades de corrosión 4 ppm de H_2S en salmuera.

A simple vista no parece haber diferencia significativa entre los comportamientos de mezcla de 10 ppm y 4 ppm de H₂S en el ECR; sin embargo, el análisis estadístico indica que el efecto de la temperatura, la mezcla y la combinación de esta dos es notorio respecto a la variación de la velocidad. La velocidad de corrosión obtenida por medio del diseño experimental estadístico fue:

$$V_{\text{corr}} = -2,11943 + 0,26599T + 0,185889[\text{H}_2\text{S}] + 0,0129111V[\text{H}_2\text{S}]$$

El análisis estadístico permitió determinar que la temperatura tiene un efecto significativo respecto a la velocidad y a la variación de la cantidad de H₂S en el sistema.

Una vez determinadas las velocidades de corrosión, se calcularon las energías de activación para cada una de las velocidades de las mezcla problema para lograr un entendimiento del mecanismo de estas dos mezclas (figuras 9 y 10).

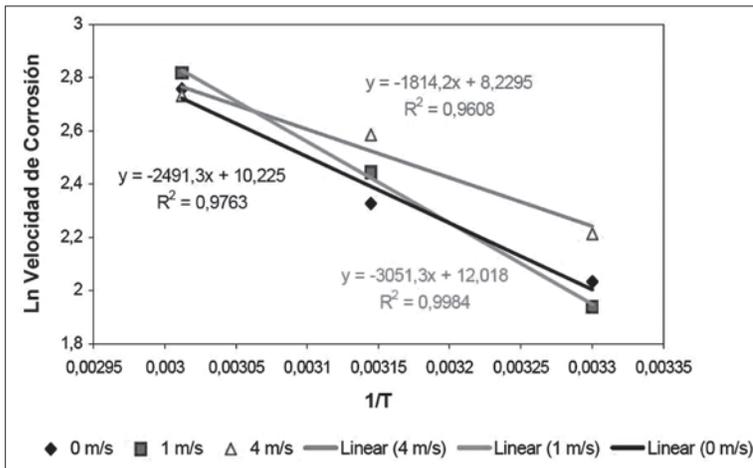


Figura 9. Velocidad de corrosión vs 1/T para la mezcla 6% CO₂ - 10 ppm H₂S en salmuera

De acuerdo con los valores de energía de activación hallados para la mezcla 6% CO₂ - 10 ppm H₂S, ver tabla 10, se puede establecer que a 0 y 4 m/s el mecanismo se encuentra gobernado por difusión, mientras que a 1 m/s prevalece la transferencia de carga y el régimen es por control mixto.

Tabla 10. Energías de activación para la mezcla 6% CO₂ - 10 ppm H₂S salmuera

V (m/s)	Energía de activación (Julios)	Energía de activación (Cal)
0	20711,17	4950,089
1	25367,23	6062,915
4	15082,32	3604,761

Al respecto se puede deducir que la velocidad favorece el transporte de agentes reactivos a la superficie del metal y facilita la acción de la difusión como tal sobre el proceso, pero las altas velocidades de corrosión observadas a 0 y 1 m/s para una misma temperatura demuestran que los esfuerzos de corte originados a medida que se incrementan las revoluciones si influyen sobre la disolución del metal.

Sin embargo, este comportamiento tiende a desviarse a los 59°C, donde la velocidad de corrosión disminuye al incrementarse la rotación. Es aquí donde la variable que surte efecto en el mecanismo es la temperatura, que permite la formación de una capa más estable en comparación con la que se pueda formar a bajas temperaturas.

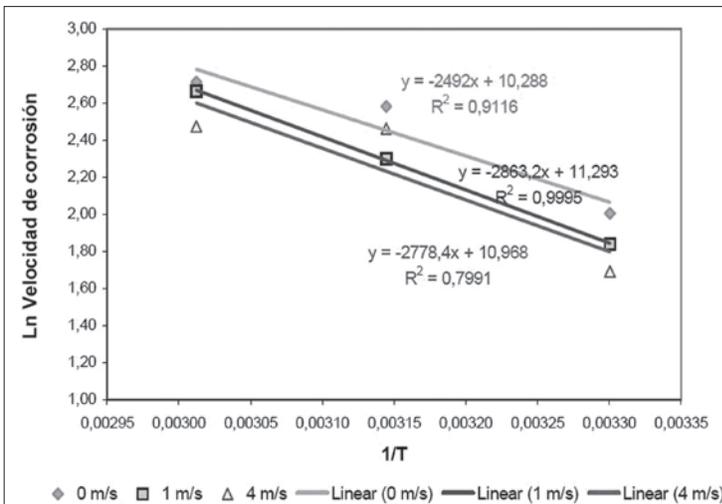


Figura 10. Velocidad de corrosión vs 1/T para la mezcla 6% CO₂ - 4 ppm H₂S en salmuera

Por otra parte, el cálculo de las energías de activación para la mezcla 6% CO₂ - 4ppm H₂S, tabla 11, indica que en condiciones estáticas el fenómeno se encuentra gobernado por difusión, mientras que a velocidades más elevadas la transferencia de carga hace su aparición y el control se hace mixto.

Tabla 11. Energías de activación para la mezcla 6% CO₂ - 4 ppm H₂S salmuera.

V (m/s)	Energía de activación (Julios)	Energía de activación (Cal)
0	20719,48	4952,08
1	23804,13	5689,32
4	23097,40	5520,41

Aunque la estadística muestra que el efecto de la velocidad no es significativo, la parte electroquímica enseña su influencia en los resultados a bajas velocidades para la mezcla 6% CO₂ - 10 ppm H₂S. Es evidente que las I_{corr} y las curvas anódicas variaron en las pruebas Tafel obtenidas: las que representan la reacción anódica en el proceso corrosivo muestran un incremento de la disolución del hierro a medida que la velocidad se incrementa. La figura 11 enseña las curvas Tafel encontradas para una concentración de 10 ppm de H₂S a 59 °C.

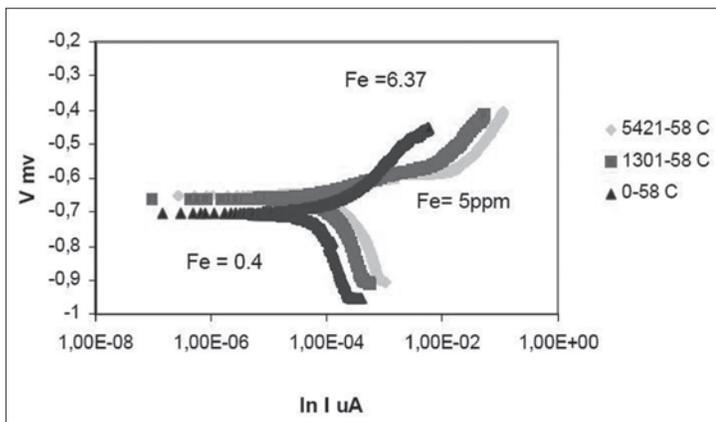


Figura 11. Curvas Tafel 59°C a 0, 1 4 m/s para la mezcla 6%CO₂- 10 ppm H₂S.

Este mismo efecto de la velocidad se refleja en los diagramas de Nyquist, donde se observa claramente la disminución de la resistencia a la polarización con el incremento de la velocidad (figura 12).

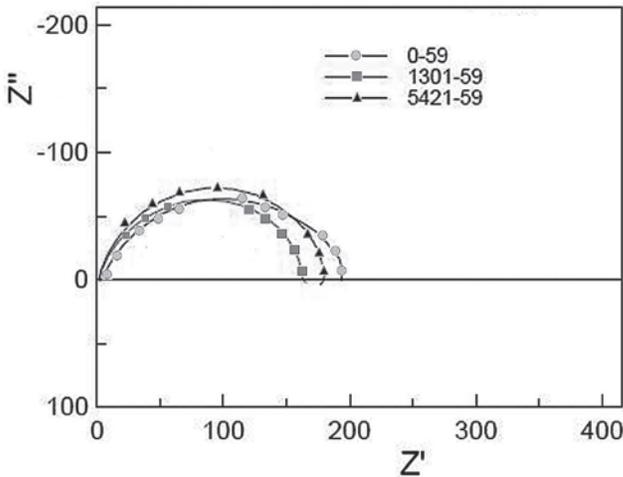


Figura 12. Diagramas de Nyquist para mezcla de 6% CO_2 / 10 ppm H_2S a 59°C en salmuera

Las pruebas de impedancia para ambas mezclas, no reflejan indicios de formación de una segunda capa; sin embargo, a altas temperaturas y en condiciones dinámicas se observa una capa gris que no cubre completamente la superficie de la probeta, y que tiende a situarse hacia los bordes de la misma; es posible que el efecto de la velocidad no permita la formación de dicha capa.

Cabe notar que la presión y el tiempo tienen gran influencia en la formación de productos de corrosión y la prueba de ECR no es la geometría más acertada para determinar capas formadas dadas sus limitaciones en estos parámetros. La diferencia entre los mecanismos de estas dos mezclas radica en la concentración de H_2S presentes; pues una mayor cantidad de esta especie aumenta el gradiente de concentración necesario para que la difusión tienda a gobernar en altas velocidades, como ocurre en la mezcla de 10 ppm de H_2S .

Es posible que en la mezcla de 10 ppm de H₂S, la cantidad de este gas incentive la formación de una capa no estable sobre la superficie del metal. Esto puede concluirse de los resultados de investigaciones previas [2] que afirman que los iones hierro en ambientes combinados son consumidos más rápidamente por las reacciones para formar sulfuros muy inestables, que posteriormente se transforman a óxido de hierro al estar en contacto con la temperatura ambiente. Esto explicaría por qué este fenómeno no se registra en las pruebas de impedancia.

Análisis de capas formadas

Con la concentración de Fe⁺² y de CO₃⁻ se calcula la constante de solubilidad a las condiciones medidas (Q_{FeCO₃}). Por referencia bibliográfica [18], se tiene que K_{spFeCO₃} = 3.1x10⁻¹¹ a 30°C; entonces el carbonato precipitará si el producto de las concentraciones medidas exceden dicho valor. En las tablas 12 y 13 se presentan los valores de Q para el carbonato.

Tabla 12. Q_{FeCO₃} para la mezcla de 4 ppm H₂S, para todas las velocidades a 30 °C

V [m/s]	Fe ⁺² [mg/L]	Fe ⁺² [mol/L]	CO ₃ ⁻ [mol/L]	Q _{FeCO₃} [M ²]
0	1,24	2,22E-05	8,5797E-09	1,9066E-13
1	6,76	1,21E-04	1,491E-08	1,80628E-12
4	9,9	1,77E-04	5,6686E-09	1,00571E-12

Tabla 13. Q_{FeCO₃} para la mezcla de 10 ppm H₂S, para todas las velocidades a 30°C, salmuera

V [m/s]	Fe ⁺² [mg/L]	Fe ⁺² [mol/L]	CO ₃ ⁻ [mol/L]	Q _{FeCO₃} [M ²]
0	1,24	2,4409E-05	1,36236E-11	3,32545E-16
1	1,82	3,5827E-05	1,36236E-11	4,8809E-16
4	5	9,8425E-05	1,18657E-10	1,16788E-14

Como se observa, a 30°C no es posible que se formen carbonatos de hierro, pues el producto de las concentraciones está por debajo del límite de solubilidad. Por otra parte, los pH obtenidos con la mezcla no favorecen la formación de esta capa [16]. En condiciones donde el H₂S no está presente, el pH aumentaría y ayudaría a la formación del carbonato y su detección se haría incluso a temperatura ambiente. Para el caso del H₂S, se tiene que su K_{ps} para 30°C es de 2.46x10⁻⁴. La Q_{FeS} se calcula según la relación 14.

$$Q = \frac{[Fe^{+2}] * [HS^{-}]}{[H^{+}]} \quad (14)$$

Las tablas 14 y 15 enseñan los valores de Q_{FeS} para las dos mezclas.

Tabla 14. Q_{FeS} para la mezcla de 4 ppm a 30°C, salmuera

V [m/s]	Fe ⁺² [mg/L]	Fe ⁺² [mol/L]	H ⁺ [mol/L]	HS ⁻ [mol/L]	Q _{FeS} [M ²]
0	1,24	2,22E-05	1,3804E-06	4,43E-03	7,13E-02
1	6,76	1,21E-04	1,0471E-06	5,84E-03	6,76E-01
4	9,9	1,77E-04	1,6982E-06	3,60E-03	3,76E-01

Tabla 15. Q_{FeS} para la mezcla de 10 ppm a 30°C, salmuera

V [m/s]	Fe ⁺² [mg/L]	Fe ⁺² [mol/L]	H ⁺ [mol/L]	HS ⁻ [mol/L]	Q _{FeS} [M ²]
0	1,24	2,22E-05	3,1623E-05	5,80E-04	4,08E-04
1	6,76	1,21E-04	3,1623E-05	5,80E-04	2,22E-03
4	9,9	1,77E-04	1,0715E-05	1,71E-03	2,84E-02

Todas las Q_{FeS} están por encima de la constante de solubilidad reportada en la literatura, lo que significa que esta capa precipita bajo las condiciones experimentadas y que corresponde a la capa encontrada por inspección visual al final de las pruebas; esto corrobora lo consultado en la bibliografía que especifica que los iones hierro son consumidos primero por los iones HS⁻ para formar el sulfuro de hierro [2].

Sin embargo, a temperaturas superiores se puede presentar una combinación de sulfuro y carbonato de hierro en la capa formada sobre el sustrato metálico [17]. El análisis de los iones en solución no estaría completo sin el diagrama de Pourbaix a las temperaturas de ensayo; este demuestra la estabilidad de una capa de sulfuro de hierro en las condiciones de experimentación, así como presencia de iones de H₂CO₃. Los cálculos realizados demuestran una amplia concentración de iones HS⁻, pues estos dependen directamente del pH de la solución y que conllevan a la formación de sulfuros. La figura 13 muestra el diagrama de Pourbaix a las condiciones de ensayo.

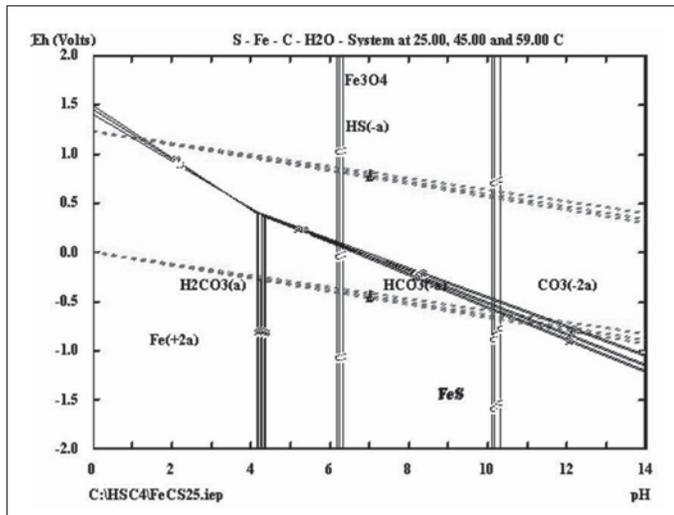


Figura 13. Diagrama de Pourbaix, especies en solución para condiciones en el electrodo de cilindro rotatorio

Determinación coeficientes de transferencia de masa

Una vez estudiadas las concentraciones de los iones en solución, se calcularon los coeficientes de transferencia de masa para el HCO_3^- y H^+ . Según lo consultado el coeficiente de difusión para el H_2CO_3 es el mismo que para el CO_2 [10] y fueron presentados en la tabla 5. Para el H^+ la difusividad se determinó por medio de la ecuación 13. Los coeficientes obtenidos para esta especie se detallan en la tabla 16.

Tabla 16. Coeficientes de Difusión para H^+

T [°C]	D_{Agua} [cm/s]	D_{salmuera} [cm/s]
30	9,300E-05	8,371E-05
45	1,300E-04	8,760E-05
59	2,000E-04	1,056E-04

Los coeficientes de transferencia de masa se presentan en la tabla 17 y se calcularon según las correlaciones de Wranglen y Eisenberg, donde viscosidad cinemática = $8.55 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$.

Tabla 17. Coeficientes de transferencia de masa para H_2CO_3 y H^+ , salmuera

V [m/s]	Temp [°C]	H_2CO_3 [m/s]		H^+ [m/s]	
		Km Eisenberg	Km Wranglen	Km Eisenberg	Km Wranglen
0	30	0	0	0	0
	45	0	0	0	0
	59	0	0	0	0
1	30	2,622E-06	1,349E-06	2,291E-04	1,411E-04
	45	5,534E-06	2,933E-06	2,359E-04	1,455E-04
	59	5,687E-06	3,017E-06	2,661E-04	1,649E-04
4	30	6,921E-06	3,414E-06	6,046E-04	3,572E-04
	45	1,461E-05	7,425E-06	6,225E-04	3,682E-04
	59	1,501E-05	7,638E-06	7,022E-04	4,174E-04

El coeficiente de transferencia de masa se incrementa con la temperatura como se observa en la figura 14.

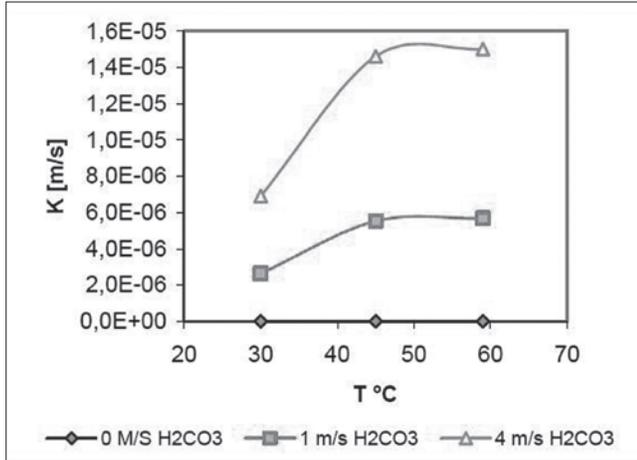


Figura 14. Variación del coeficiente de transferencia de masa con la temperatura para H₂CO₃ en salmuera.

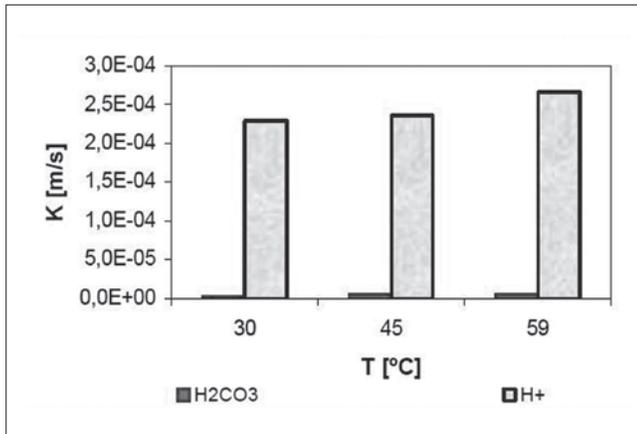


Figura 15. Comparación de $K_{H_2CO_3}$ y K_{H^+} , a 1 m/s en salmuera

Los resultados reflejan que el H⁺ es la especie que posee el más alto coeficiente de transferencia de masa durante todas las condiciones de experimentación (ver figura 15); por lo tanto, es la que realmente difunde desde el seno de la solución hacia la superficie metálica.

Determinación de subcapas viscosas y de difusión en salmuera

Para finalizar la etapa de cilindro rotatorio en salmuera, se calcularon las capas límite, la que caracteriza al flujo (subcapa viscosa) y la subcapa de difusión que se calcula para cada especie que difunde. Los resultados para la subcapa viscosa se presentan en la tabla 18, mientras que para la subcapa de difusión se calculó a partir de los coeficientes de transferencia de masa determinados en el cilindro mediante la ecuación 15 y se presentan en las tablas 19 y 20.

Tabla 18. Longitud de la subcapa viscosa

V [m/s]	Esfuerzo [N/m ²]	Subcapa Viscosa [m]
1	3,13	7,79958E-05
4	3,55E+01	2,31595E-05

$$\delta = \frac{D}{K_M} \quad (15)$$

Tabla 19. Longitud de la capa de difusión para H₂CO₃ en salmuera

sdV [m/]	T [C]	D [m/s]	δ [m]
1	30	8,097E-12	3,09E-06
	45	2,582E-11	4,67E-06
	59	2,694E-11	4,74E-06
4	30	8,097E-12	1,17E-06
	45	2,582E-11	1,77E-06
	59	2,694E-11	1,79E-06

Tabla 20. Longitud capa de difusión para el H⁺ en salmuera

V [m/]	T [C]	D [m/s]	δ [m]
1	30	8,37E-09	3,65E-05
	45	8,76E-09	3,71E-05
	59	1,06E-08	3,97E-05
4	30	8,37E-09	1,38E-05
	45	8,76E-09	1,41E-05
	59	1,06E-08	1,50E-05

La longitud de la subcapa de difusión disminuye con la agitación y es inversamente proporcional a los coeficientes de transferencia de masa (ver figura 16).

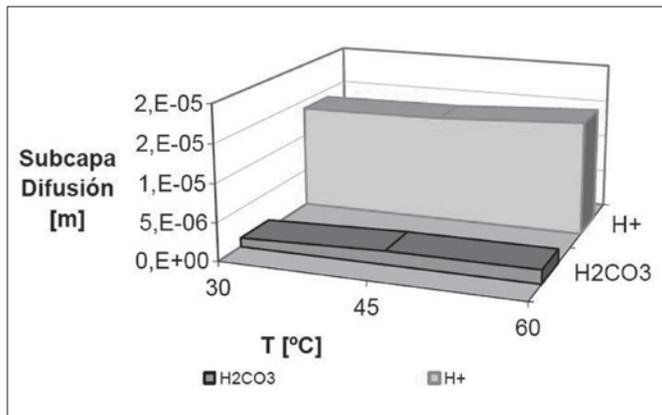


Figura 16. Diferencia entre la capa de difusión de H₂CO₃ y H⁺ a 4m/s en salmuera

4. CONCLUSIONES

Los sistemas combinados 6%CO₂/4 ppm H₂S y 6%CO₂/10 ppm H₂S exhibieron bajas velocidades de corrosión comparadas con las obtenidas en un sistema con CO₂ puro, debido a que el pH presentado en el sistema no fomentó la agresividad de las especies corrosivas presentes.

El efecto de los esfuerzos de corte no fue significativo sobre la velocidad de corrosión, comparado con los de la temperatura y el pH, que influyen sobre las reacciones catódicas y la formación de capas.

La velocidad de corrosión tendió a disminuir en el rango de temperatura experimentado. Esto se explica con la disminución de la concentración de H₂S a 59°C, que permitió la estabilización del ácido carbónico como especie reactiva en el sistema. Por el contrario, las velocidades de corrosión se aceleraron a temperaturas intermedias, pues estas no favorecieron la precipitación de depósitos más estables, desencadenando el deterioro progresivo del metal.

Referencias

- [1] A. Ikeda, M. Ueda and S. Mukai, "Influence of environmental factors on corrosion in CO₂", en *Advances in CO₂ Corrosion*, vol. 2, ed. Houston, TX: NACE, 1985, pp. 1-22.
- [2] S. N. Smith and J. L. Pacheco, "Prediction of corrosion in slightly sour environments". *NACE International*, paper No.241, April 2002.
- [3] C. A. Palacios and J. R. Shadley, "Characteristics of corrosion scales on steels in a CO₂ - saturated NaCl brine", *Corrosion NACE International*, pp. 122-126, February 1991.
- [4] H. H. Uhlig and R. W. Revie, *Corrosion and corrosion control*, 3rd ed. New York: John Wiley and Sons, 1991, p. 20.
- [5] T. A. Ramanarayanan and S. N. Smith, "Corrosion of Iron in gaseous environments and in gas- saturated aqueous environments", *Corrosion*, vol. 46, pp. 66-74, Jan. 1990.
- [6] V. G. Levich, *Physicochemical hydrodynamics*, Englewood Cliffs, N.J.: Prentice Hall International, 1962, pp. 700.
- [7] R. B. Bird, W. Steward and E. N. Lightfoot, *Fenómenos de transporte*, Buenos Aires: Editorial Reverté, 1974.

- [8] S. Nestic, B. F. M. Pots, J. Postlethwaite and N. Thevenot. "Superposition of diffusion and chemical reaction controlled limiting currents- Application to corrosion", *Electrochemical Acta*, vol. 1, paper 3, 1995.
- [9] F.B. Berger and K.F. Hau, "Mass transfer in turbulent pipe flow measured by the electrochemical method", *Int. J. Heat Mass Transfer*, vol. 20, p. 1185, 1977.
- [10] S. Nestic, G. T. Solvi and J. Enerhaug, "Comparison of rotating cylinder and pipe flow tests for flow-sensitive carbon dioxide corrosion", *NACE Corrosion*, vol. 51, No. 10, pp. 777-787, 1995.
- [11] W. Hong, T. Hong, J. Cai and W. Jepson, "Enhanced mass transfer and wall Shear Stress in multiphase slug flow", *Corrosion NACE International*, paper No. 2501, 2002.
- [12] M. García, and E. Archila, "Evaluación de la corrosión del acero AISI-SAE 1020 por pruebas electroquímicas en los sistemas salmuera-CO₂-N₂ y Salmuera-H₂S", trabajo de Grado, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Santander, Colombia, 2003.
- [13] A. Neville and A. P. Morizot, "Electrochemical aspects of surface / solution interactions in scale initiation and growth". *Corrosion NACE International*, paper No. 65, 1998.
- [14] J. Kvarekval, "A kinetic model for calculating concentration profiles and fluxes of CO₂- related species across the Nerst diffusion layer", *Corrosion. NACE International*, paper No. 5, 1997.
- [15] E. Dayalan, F. D. de Moraes, J. R. Shadley, A. Shirazi and E. F. Rybicki, "CO₂ Corrosion Prediction in Pipe Flow Under FeCO₃ Scale-Forming Conditions", *Corrosion NACE International*, paper No. 51, 1998.
- [16] J. Kvarekval, R. Nyborg and M. Seiersen, "Corrosion product films on carbon steel in semi-sour CO₂/H₂S environments". *Corrosion NACE International*, paper No 296, 2002.
- [17] M. B. Kermani and A. Morshed, "Carbon dioxide corrosion in oil and gas production - A compendium". *Corrosion NACE International*, paper No 8, vol. 59, 2003.
- [18] K. J. Lee, "A Mechanistic Modeling of CO₂ Corrosion of Mild Steel in the presence of H₂S" Ph.D. dissertation, Ohio University, Athens, OH, USA, 2004

