

**EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN POR UNA SALMUERA CON CO₂ Y H₂S
EN UN ACERO AL CARBONO API 5L GRADO X65, POR MEDIO DEL
ELECTRODO DE CILINDRO ROTATORIO**

SALVADOR ANTONIO DÍAZ SALAMANCA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2009

**EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN POR UNA SALMUERA CON CO₂ Y H₂S
EN UN ACERO AL CARBONO API 5L GRADO X65, POR MEDIO DEL
ELECTRODO DE CILINDRO ROTATORIO**

SALVADOR ANTONIO DÍAZ SALAMANCA

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de:
Ingeniero Químico**

Director:

DARÍO YESID PEÑA BALLESTEROS
Ing. Metalúrgico. M.Sc. Ph.D.

Codirector(a):

PAOLA JULIANA REYES GARCÍA
Ing. Química

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA

2009

*A Dios por darme sabiduría, entendimiento y fe,
A mis padres Ramón y Mariela, por darme lo necesario con su
incansable trabajo, por su confianza y apoyo en todo momento,
A todos mis hermanos, a mi novia Vanessa, a mis amigos, a mis
compañeros y profesores, por brindarme de una u otra forma todo
lo necesario para llegar a la culminación de esta etapa tan
importante en mi vida.
A todos muchas gracias, esto es por ustedes.*

Salvador

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Industrial de Santander, y en su nombre, a la Vicerrectoría de Investigación y Extensión por el financiamiento del proyecto.

Al Grupo de Investigaciones en Corrosión (GIC) de la Universidad Industrial de Santander, por el soporte técnico.

Al Director del Proyecto, Ing. Metalúrgico M.Sc. Ph.D. Darío Yesid Peña Ballesteros, por su confianza, apoyo y conocimiento.

A la Codirectora, Ing. Química Paola Juliana Reyes García, por su dedicación, enseñanza, colaboración y acompañamiento.

Al Ing. Metalúrgico Custodio Vásquez Quintero, por su colaboración.

Y a todos los miembros del Grupo de Investigaciones en Corrosión, en especial a las estudiantes de Maestría Laura Quiroz y Nerly Montañez.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Evaluar la corrosión en un acero al carbono API 5L grado X65 por acción de una salmuera con CO_2 y H_2S , utilizando el electrodo de cilindro rotatorio.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar la velocidad de corrosión para diferentes relaciones molares $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ en la salmuera, mediante el uso de las técnicas electroquímicas resistencia a la polarización (R_p), espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y extrapolación de Tafel.
- Evaluar la influencia de la velocidad de flujo y la relación molar $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ en el proceso de corrosión del acero al carbono API 5L grado X65.
- Determinar los esfuerzos de corte y coeficientes de transferencia de masa durante el proceso de corrosión en el acero al carbono API 5L grado X65 por una salmuera con CO_2 y H_2S .

TABLA DE CONTENIDO

	pág.
1. INTRODUCCIÓN	1
2. CONCEPTOS TEÓRICOS	2
2.1. CORROSIÓN POR CO ₂	2
2.2. CORROSIÓN POR H ₂ S	3
2.3. FACTORES MÁS IMPORTANTES QUE AFECTAN LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN POR CO ₂ Y H ₂ S	4
2.3.1. Temperatura	4
2.3.2. Velocidad lineal de flujo	4
2.3.3. Relación molar H ₂ S/CO ₂	4
2.4. HIDRODINÁMICA	5
2.5. TRANSFERENCIA DE MASA	6
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	7
3.1. SISTEMA CORROSIVO	8
3.2. DISEÑO DE EXPERIMENTOS	9
3.2.1. Variables	9
3.2.2. Pruebas	10
3.3. EQUIPOS, MATERIALES, REACTIVOS Y TÉCNICAS UTILIZADAS	11
3.3.1. Equipos, materiales y reactivos	11
3.3.2. Técnicas electroquímicas	12
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS	14
4.1. VELOCIDAD DE CORROSIÓN	14
4.2. ANÁLISIS DE RESULTADOS	14
4.2.1. Efecto de la velocidad lineal de flujo	16
4.2.2. Efecto de la relación molar H ₂ S/CO ₂	16
4.3. PARÁMETROS ELECTROQUÍMICOS	18
4.3.1. Corriente límite	19
4.3.2. Coeficiente de transferencia de masa	20

4.3.3. Esfuerzo de corte	22
4.4. MECANISMO DE CORROSIÓN	22
4.5. CORRELACIONES	24
5. CONCLUSIONES	25
6. BIBLIOGRAFÍA	26
7. ANEXOS	29

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Corrosión localizada en ambientes acuosos con CO ₂	3
Figura 2. Corrosión localizada en ambientes acuosos con H ₂ S	3
Figura 3. Diagrama de bloques de la metodología usada	7
Figura 4. Conversión de velocidad lineal de flujo a velocidad de rotación	9
Figura 5. Electrodo de trabajo	12
Figura 6. Celda electroquímica	12
Figura 7. Dimensiones del electrodo de trabajo	13
Figura 8. Montaje de los equipos, materiales y reactivos empleados en las pruebas electroquímicas	13
Figura 9. Micrografías ópticas bifocal 3D de la superficie metálica corroída a una velocidad lineal de flujo de 3 m/s y una relación molar H ₂ S/CO ₂ de 0 moles de H ₂ S por mol de CO ₂ . a. Reconstrucción 3D de la vista lateral a 3500 aumentos, b. Reconstrucción 3D del corte transversal a 700 aumentos y c. Micrografía de la vista lateral a 980 aumentos	23
Figura 10. Micrografías ópticas bifocal 3D de la superficie metálica corroída a una velocidad lineal de flujo de 3 m/s y una relación molar H ₂ S/CO ₂ de 0.00834 moles de H ₂ S por mol de CO ₂ . a) Reconstrucción 3D de la vista lateral a 3500 aumentos y b) Micrografía del corte transversal a 1400 aumentos	23
Figura 11. Distribución de los electrodos en la celda electroquímica	30
Figura 12. Presentación de los datos obtenidos para la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica de una superficie en corrosión. a) Gráfico de Nyquist. b) Gráfico de Bode	33
Figura 13. Gráfico de Nyquist mostrando en efecto de un control por difusión y la impedancia de Warburg	34
Figura 14. Esquema de corrosión por CO ₂ y H ₂ S	37
Figura 15. Electrodo de cilindro rotatorio empleado en el desarrollo de las pruebas. a. Rotor y soporte, b. Controlador de velocidad y c. Accesorios	38
Figura 16. Tipos de flujo multifásico en tuberías	39

Figura 17. Perfil de DRX de las fases presentes en la probeta corroída a 0 moles de H ₂ S por mol de CO ₂ y a 0 m/s	50
Figura 18. Perfil de DRX de las fases presentes en la probeta corroída a 0.00834 moles de H ₂ S por mol de CO ₂ y a 0 m/s	51

LISTA DE GRÁFICAS

pág.

Gráfica 1. Diagramas de las técnicas electroquímicas para 0.00834 moles de H ₂ S por mol de CO ₂ a diferentes velocidades lineales de flujo. a) Resistencia a la polarización lineal, b) Diagrama de Nyquist y c) Extrapolación de Tafel	15
Gráfica 2. Efecto de la velocidad lineal de flujo sobre la velocidad de corrosión a diferentes relaciones molares H ₂ S/CO ₂	17
Gráfica 3. Efecto de la relación molar H ₂ S/CO ₂ sobre la velocidad de corrosión en condiciones estáticas (0 m/s)	17
Gráfica 4. Efecto de la relación molar H ₂ S/CO ₂ sobre la velocidad de corrosión a diferentes velocidades lineales de flujo	18
Gráfica 5. Efecto de la velocidad lineal de flujo sobre el coeficiente de transferencia de masa para el H ⁺ , según correlaciones	21
Gráfica 6. Resistencia a la polarización lineal para 0 moles de H ₂ S por mol de CO ₂ a diferentes velocidades lineales de flujo	42
Gráfica 7. Resistencia a la polarización lineal para 0.0001 moles de H ₂ S por mol de CO ₂ a diferentes velocidades lineales de flujo	42
Gráfica 8. Resistencia a la polarización lineal para 0.00167 moles de H ₂ S por mol de CO ₂ a diferentes velocidades lineales de flujo	43
Gráfica 9. Resistencia a la polarización lineal para 0.00334 moles de H ₂ S por mol de CO ₂ a diferentes velocidades lineales de flujo	43
Gráfica 10. Extrapolación de Tafel para 0 moles de H ₂ S por mol de CO ₂ a diferentes velocidades lineales de flujo	44
Gráfica 11. Extrapolación de Tafel para 0.0001 moles de H ₂ S por mol de CO ₂ a diferentes velocidades lineales de flujo	44
Gráfica 12. Extrapolación de Tafel para 0.00167 moles de H ₂ S por mol de CO ₂ a diferentes velocidades lineales de flujo	45
Gráfica 13. Extrapolación de Tafel para 0.00334 moles de H ₂ S por mol de CO ₂ a diferentes velocidades lineales de flujo	45
Gráfica 14. Diagrama de Nyquist para 0 moles de H ₂ S por mol de CO ₂ a diferentes velocidades lineales de flujo	46

Gráfica 15. Diagrama de Nyquist para 0.0001 moles de H ₂ S por mol de CO ₂ a diferentes velocidades lineales de flujo	46
Gráfica 16. Diagrama de Nyquist para 0.00167 moles de H ₂ S por mol de CO ₂ a diferentes velocidades lineales de flujo	47
Gráfica 17. Diagrama de Nyquist para 0.00334 moles de H ₂ S por mol de CO ₂ a diferentes velocidades lineales de flujo	47

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Composición del acero al carbono API 5L grado X65	8
Tabla 2. Relaciones molares entre CO ₂ y H ₂ S empleadas en las pruebas	10
Tabla 3. Caracterización de las pruebas	10
Tabla 4. Equipos y materiales más relevantes en el montaje	13
Tabla 5. Parámetros electroquímicos obtenidos y velocidades de corrosión calculadas	16
Tabla 6. Parámetros electroquímicos obtenidos y esfuerzos de corte calculados	19
Tabla 7. Coeficientes de transferencia de masa determinados experimentalmente	20
Tabla 8. Correlaciones obtenidas experimentalmente	24
Tabla 9. Parámetros utilizados en la técnica LPR	32
Tabla 10. Parámetros utilizados en la técnica Extrapolación de Tafel	32
Tabla 11. Parámetros utilizados en la técnica Espectroscopía de Impedancia Electroquímica	34
Tabla 12. Concentraciones de las especies y pH	48
Tabla 13. Resistencia a la polarización en corriente alterna y potenciales de corrosión	48
Tabla 14. Valores de las diferentes constantes empleadas en los cálculos	49

LISTA DE ANEXOS

	pág.
ANEXO A. PROTOCOLO PARA REALIZAR ENSAYOS EN EL ELECTRODO DE CILINDRO ROTATORIO (RCE) PARA EL SISTEMA PROPUESTO	29
ANEXO B. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS EMPLEADAS PARA LA EVALUACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN	31
ANEXO C. MECANISMOS DE CORROSIÓN POR CO ₂ Y H ₂ S	35
ANEXO D. ELECTRODO DE CILINDRO ROTATORIO (RCE)	38
ANEXO E. GRÁFICAS DE LAS TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS Y DATOS OBTENIDOS	42
ANEXO F. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	50

RESÚMEN

TÍTULO: EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN POR UNA SALMUERA CON CO₂ Y H₂S EN UN ACERO AL CARBONO API 5L GRADO X65, POR MEDIO DEL ELECTRODO DE CILINDRO ROTATORIO*.

AUTOR: DÍAZ SALAMANCA SALVADOR ANTONIO**.

PALABRAS CLAVES: Corrosión tipo meseta, Relación molar H₂S/CO₂, Velocidad de corrosión, Técnicas Electroquímicas, Electrodo de Cilindro Rotatorio, Sistemas multifásicos agua – CO₂ – H₂S.

DESCRIPCIÓN:

En las líneas de producción y de servicio en la industria petrolera, la interacción del CO₂ y el H₂S con el acero produce la denominada corrosión “dulce” y “agria” respectivamente, que siendo fenómenos relativamente lentos, disminuyen la vida útil de equipos, accesorios y tuberías; causan problemas de seguridad convirtiendo a los procesos en un peligro latente.

Por medio de las técnicas electroquímicas Resistencia a la Polarización Lineal, Espectroscopía de Impedancia Electroquímica y Extrapolación de Tafel, se evaluó la corrosión en un acero al carbono API 5L grado X65 en el Electrodo de Cilindro Rotatorio, sumergido en una solución desaireada 3% peso de NaCl a 40 °C y a presión atmosférica.

Las pruebas se desarrollaron en una celda balón, donde la dinámica fue controlada por el Electrodo de Cilindro Rotatorio con velocidades entre 0 y 3 m/s, y variando la concentración relativa del H₂S con respecto al CO₂ o relación molar H₂S/CO₂, pasando de 0 a 8.34E-03 moles de H₂S por mol de CO₂. De esta manera se determinó la influencia de estas dos variables en la corrosión del acero al carbono API 5L grado X65.

Se determinaron los coeficientes de transferencia de masa de las especies H⁺, HS⁻ y HCO₃⁻ y los esfuerzos de corte cerca de la interfase metal – líquido, empleando correlaciones experimentales aplicables para la geometría del electrodo de Cilindro Rotatorio. Finalmente con un análisis de los datos obtenidos en las pruebas, se hallaron correlaciones que muestran la relación dependiente de la velocidad de corrosión, los coeficientes de transferencia de masa y los esfuerzos de corte, con la velocidad de flujo de éste sistema multifásico dentro de las líneas de transporte y la relación molar H₂S/CO₂.

*Trabajo de Grado para optar al título de Ingeniero Químico. Modalidad Trabajo de Investigación.

**Facultad de Ingenierías Físico – Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Director del Proyecto: Ph.D. Darío Yesid Peña Ballesteros. Codirectora del Proyecto: Ing. Paola Juliana García.

SUMARY

TITLE: ASSESSMENT OF CORROSION BY A BRINE WITH CO₂ AND H₂S IN A CARBON STEEL API 5L X65 DEGREE, BY MEANS OF THE ELECTRODE OF ROTATORY CYLINDER*.

AUTHOR: DÍAZ SALAMANCASALVADOR ANTONIO**.

KEYWORD: Corrosion type plateau, Relation to molar H₂S/CO₂, Speed of corrosion, Electrochemical Techniques, Electrode of Rotatory Cylinder, Multiphasic systems water - CO₂ - H₂S.

DESCRIPTION:

In the lines of production and on watch in the oil industry, the interaction of CO₂ and the H₂S with the steel produce the denominated "sweet" corrosion and "bitter" respectively, that being relatively slow phenomena, the life utility of equipment, accessories and pipes diminish; they cause security problems turning to the processes a latent danger.

By means of the electrochemical techniques Resistance to the Linear Polarization, Spectroscopy of Electrochemical Impedance and Extrapolation of Tafel, evaluated the corrosion in a carbon steel API 5L X65 degree in the Electrode of Rotatory Cylinder, submerged in a without air solution 3% peso of NaCl to 40 °C and to atmospheric pressure

The tests were developed in a cell ball, where dynamics was controlled by the Electrode of Rotatory Cylinder with speeds between 0 and 3 m/s, and varying the concentration relative of the H₂S with respect to CO₂ or relation to molar H₂S/CO₂, happening of 0 to 8.34E-03 soft of H₂S through mol of CO₂. This way the influence of these two variables in the corrosion of the carbon steel API was determined 5L X65 degree.

The coefficients of transference of mass of species H⁺, HS⁻ and HCO₃⁻ and the efforts of cut near the interphase were determined metal - liquid, using applicable experimental correlations for the geometry of the electrode of Rotatory Cylinder. Finally with an analysis of the data collected in the tests, were correlations that show the dependent relation of the speed of corrosion, the coefficients of transference of mass and the efforts of cut, with the speed of flow of this one multiphasic system within the lines of transport and the relation to molar H₂S/CO₂.

*Working Grade qualify for the title of Chemical Engineering. Research Mode.

** Physical-Chemical Engineering Faculty. School of Chemical Engineering. Project Director: Ph. D. Dario Yesid Peña Ballesteros. Project Co-director: Eng. Paola Juliana Reyes García.

1. INTRODUCCIÓN

La mayoría de los metales no nobles en contacto con el medio ambiente son termodinámicamente inestables y tienden a reaccionar para convertirse en óxidos metálicos. En la presente investigación, la interacción del acero con los gases CO_2 y H_2S , donde se produce la denominada corrosión “dulce” y “agria” respectivamente, que aún siendo fenómenos relativamente lentos, disminuyen la vida útil de equipos, accesorios y tuberías; causan problemas de seguridad convirtiendo a los procesos en un peligro latente. Así, por la convivencia de estos gases con el acero al carbono API 5L grado X65 en la industria petrolera en Colombia, más exactamente en las líneas de producción y servicio, el presente trabajo de investigación le permite a la industria comprender este proceso de corrosión en el sistema descrito, para tomar medidas al respecto.

Los modelos existentes para la predicción y evaluación de la corrosión en sistemas con CO_2 y H_2S son pocos. Los que tienen en cuenta la acción de los dos gases son modificaciones de modelos hechos únicamente para el sistema agua y CO_2 , y años atrás, los sistemas investigados que contenían CO_2 , H_2S y salmueras; estaban basados en análisis cualitativos para la descripción de los fenómenos observados. Sin embargo, en la actualidad se realizan esfuerzos para conocer y comprender más este tipo de fenómenos corrosivos.

Se partió del hecho que en sistemas acero – agua - CO_2 - H_2S a una temperatura fija, el incremento de la velocidad de flujo aumenta la velocidad de corrosión, debido a que se previene la formación de capas protectoras de sulfuro y carbonato de hierro sobre la superficie del acero. Y que el incremento de la concentración de H_2S en el sistema podría aumentar la velocidad de corrosión, al disminuir la formación de la capa estable de carbonato de hierro. Además de corroborar esta hipótesis, se obtuvieron correlaciones para determinar la velocidad de corrosión, los coeficientes de transferencia de masa y esfuerzos de corte, y se analizó la forma en que es corroído el acero bajo las condiciones de investigación.

2. CONCEPTOS TEÓRICOS

En este capítulo se definen los conceptos teóricos de los fenómenos de corrosión por CO₂ y H₂S, describiendo sus diferentes modelos matemáticos, las variables que los influyen y las formas de corrosión que pueden originar. También se presenta una breve descripción de las técnicas electroquímicas empleadas en el desarrollo de la investigación.

2.1. CORROSIÓN POR CO₂

La corrosión por CO₂, conocida como corrosión dulce, es un fenómeno que se presenta con frecuencia en la producción mundial de hidrocarburos. Es una de las formas más agresivas de corrosión, responsable de grandes daños en la infraestructura metálica de la industria del petróleo. Varios autores como KERMANI, M. B.^[9], la clasifican como la más ponderada y la de mayor impacto entre los diferentes tipos de corrosión que se presentan en los pozos de producción de petróleo, mas exactamente en los yacimientos petrolíferos que contienen CO₂ asociado al petróleo y al gas.

El gas CO₂ reacciona para formar ácido carbónico (H₂CO₃), en presencia de fases acuosas existentes en los procesos de extracción, transporte y refinación de petróleo. Se ha demostrado que la presencia de este ácido es más peligrosa que la de cualquier otro ácido fuerte en un pH similar. La forma de corrosión por CO₂ más general en aceros al carbono es la localizada. Esta puede presentarse en forma de puntos o una muy típica conocida como ataque mesa. Generalmente, en los conductos con petróleo se presenta corrosión por CO₂ en forma de canales paralelos que se extienden en dirección del flujo (ver Figura 1) y se le conoce como corrosión localizada inducida por el flujo.

La corrosión dulce ha podido mitigarse con diversos métodos como inhibidores de corrosión, recubrimientos plásticos internos, uso de aleaciones metálicas de mayor resistencia a la corrosión y en ciertos casos, aleaciones tratadas

térmicamente para obtener estructuras finas más resistentes como ferrita-perlita.



Figura 1. Corrosión localizada en ambientes acuosos con CO₂.
[Http://www.norrisrods.com/spanish/failureanalysis-s.html](http://www.norrisrods.com/spanish/failureanalysis-s.html).

Los mecanismos de corrosión por CO₂ se muestran en el Anexo C1.

2.2. CORROSIÓN POR H₂S

Conocida también como corrosión agria, la corrosión por H₂S es un fenómeno que ocurre durante la producción de hidrocarburos (ver Figura 2), pero en menor frecuencia que la corrosión por el CO₂. El sulfuro de hidrógeno o ácido sulfhídrico (H₂S), es un gas muy noble en agua y se comporta como ácido débil. En presencia de agua, el H₂S se disocia en H⁺ y HS⁻ (sulfuros ácidos), dependiendo del pH, entre 5 y 8; las aguas con H₂S tienen predominancia de HS⁻. Éstos, juntos son capaces de capturar el hierro disuelto en el ánodo y formar sulfuro de hierro (FeS) en forma coloidal y adherente al metal^[26].



Figura 2. Corrosión localizada en ambientes acuosos con H₂S.
[Http://www.norrisrods.com/spanish/failureanalysis-s.html](http://www.norrisrods.com/spanish/failureanalysis-s.html).

Los mecanismos de corrosión por H₂S se muestran en el Anexo C2.

2.3. FACTORES MÁS IMPORTANTES QUE AFECTAN LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN POR CO₂ Y H₂S

2.3.1. Temperatura: A altas temperaturas se espera un incremento de la velocidad de corrosión por aceleración de las reacciones anódicas y catódicas^[12], sin embargo, las velocidades de precipitación se incrementan y en consecuencia, las películas protectoras se forman con mayor facilidad disminuyendo la velocidad de corrosión. Según MISHRA BORNE^[12], a temperaturas inferiores a 60 °C se forman una capa de corrosión de FeCO₃ no permeable, y a temperaturas mayores de 60 °C se hace permeable.

2.3.2. Velocidad lineal de flujo: Un incremento en el flujo del medio corrosivo tiende a aumentar la velocidad de corrosión, ya que se incrementa el transporte de las especies reactivas a la superficie del metal y también se presenta una destrucción de las capas protectoras. El fenómeno de corrosión se ve afectado por la velocidad del fluido, generalizando se puede afirmar lo siguiente^[21, 22]:

- Fluidos con baja velocidad o líquido estancado, usualmente producen bajas velocidades de corrosión, pero la corrosión localizada de picado es más probable.
- Las velocidades de corrosión usualmente aumentan con la velocidad del fluido, pero hay ciertas excepciones.
- Altas velocidades o la presencia de sólidos suspendidos y burbujas de gas, pueden llevar a corrosión erosión o cavitación.

2.3.3. Relación molar H₂S/CO₂: La forma característica de corrosión por CO₂ y H₂S es localizada de tipo meseta (representativa de la corrosión por CO₂) y el picado (propia del H₂S), pero su morfología depende de la relación H₂S/CO₂ presente en el sistema^[25].

MARCH^[11] sugiere una regla clave para establecer el riesgo de picado basado en la relación de H₂S/CO₂ presente. A condiciones isotérmicas, a altas relaciones H₂S/CO₂ (>0.005) hay riesgo de corrosión por picado; a bajas relaciones H₂S/CO₂ (<0.005) el ataque tiende a corrosión general, pero según REN Chengqiang y colaboradores^[16] cuando la proporción de H₂S se aumenta

aparece un tipo de corrosión localizada, que no puede catalogarse propiamente como picado.

Las películas de carbonato y sulfuro combinadas son semiprotectoras, de pobre adherencia y baja protección, pero sujetas al rompimiento local y corrosión por picado. El picado ocurre en áreas donde el FeS protector no cubre completamente la superficie del acero. El H₂S actúa como un peligroso inhibidor anódico, que en grandes cantidades inhibe la corrosión, pero en pequeñas concentraciones, puede fallar para cubrir todos los posibles sitios anódicos, acelerando la penetración en sitios locales.

2.4. HIDRODINÁMICA

En la producción de petróleo y gas, el flujo multifásico está presente con frecuencia en pozos y tuberías. Además del gas y el crudo, el agua frecuentemente se involucra en el proceso, formándose un flujo de tres fases. La química desfavorable del agua hace de esta fase, al mezclarse con los gases, un agente agresivo de corrosión que perfora los tubos.

Los patrones de flujo que se forman en sistemas multifásicos a diferentes velocidades se presentan en el Anexo D1.

En general, un incremento en la velocidad del movimiento relativo entre una solución corrosiva y una superficie metálica, acelera la corrosión. Este efecto resulta como consecuencia del aumento de la velocidad a la cual los agentes corrosivos, se transportan hacia la superficie metálica y además a la separación de los productos de corrosión depositados sobre la superficie del metal que contribuyen con la disminución del ataque corrosivo.

El esfuerzo de corte de la pared es el parámetro hidrodinámico más importante en la evaluación del efecto de la velocidad de flujo sobre la corrosión. Los experimentos para evaluar los aspectos hidrodinámicos de un sistema, pueden desarrollarse en un electrodo de cilindro rotatorio (RCE) como en este caso. La correlación que se empleó para la determinación de los esfuerzos de corte se presenta en el Anexo D1.

2.5 TRANSFERENCIA DE MASA

La experimentación en el RCE ha permitido obtener correlaciones para la estimación del coeficiente de transferencia de masa (K_{wt}), principal parámetro de la transferencia de masa de un sistema; y la densidad de corriente límite para diferentes sistemas (i_L). Dichas correlaciones se han expresado en términos de los números adimensionales de Sherwood (Sh), Reynolds (Re) y Schmidt (Sc), que se relacionan en la expresión:

$$Sh = a Re^b Sc^c \quad (1)$$

a, b y c son parámetros que se obtienen experimentalmente.

En el Anexo D2 se presentan tres correlaciones obtenidas por diferentes autores reemplazando los números adimensionales por sus respectivas definiciones, con valores conocidos para los parámetros a, b y c.

Aunque los resultados se basan en un control por transferencia de masa, la expresión para densidad de corriente límite (i_L) es general y puede ser usada para cualquier geometría. Para el RCE se ha encontrado la siguiente expresión para la i_L en sistemas controlados por la polarización por concentración:

$$i_L = 0,079 n F C U^{0,7} d^{-0,3} \nu^{-0,334} D^{0,644} \quad (2)$$

Donde n es el número de electrones intercambiados por mol, F es la constante de Faraday, d es el diámetro del cilindro rotatorio (m), U es la velocidad lineal del electrodo cilíndrico (m/s), ν es la viscosidad cinemática del fluido (m²/s), C y D son la concentración (mol/cm³) y la difusividad (cm²/s) de las especies reactivas respectivamente.

Esta expresión es muy utilizada y fue confirmada por HOLSER^[7] para predecir i_L para un electrodo de acero al carbono en agua de mar aireada a diferentes temperaturas. Sin embargo, i_L se halló experimentalmente leyendo sobre el eje de las abscisas la densidad de corriente sobre la cual se proyecta la zona catódica de la gráfica de Tafel.

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se explica la metodología usada en el desarrollo del presente trabajo de investigación, la cual se resume en el esquema de la Figura 3. La experimentación se basó en pruebas electroquímicas realizadas en las instalaciones del Grupo de Investigaciones en Corrosión (GIC) de la Universidad Industrial de Santander. Por medio de las técnicas electroquímicas y de las variables experimentales de entrada, se obtuvieron los valores correspondientes a las variables dependientes, objetos principales de la investigación.

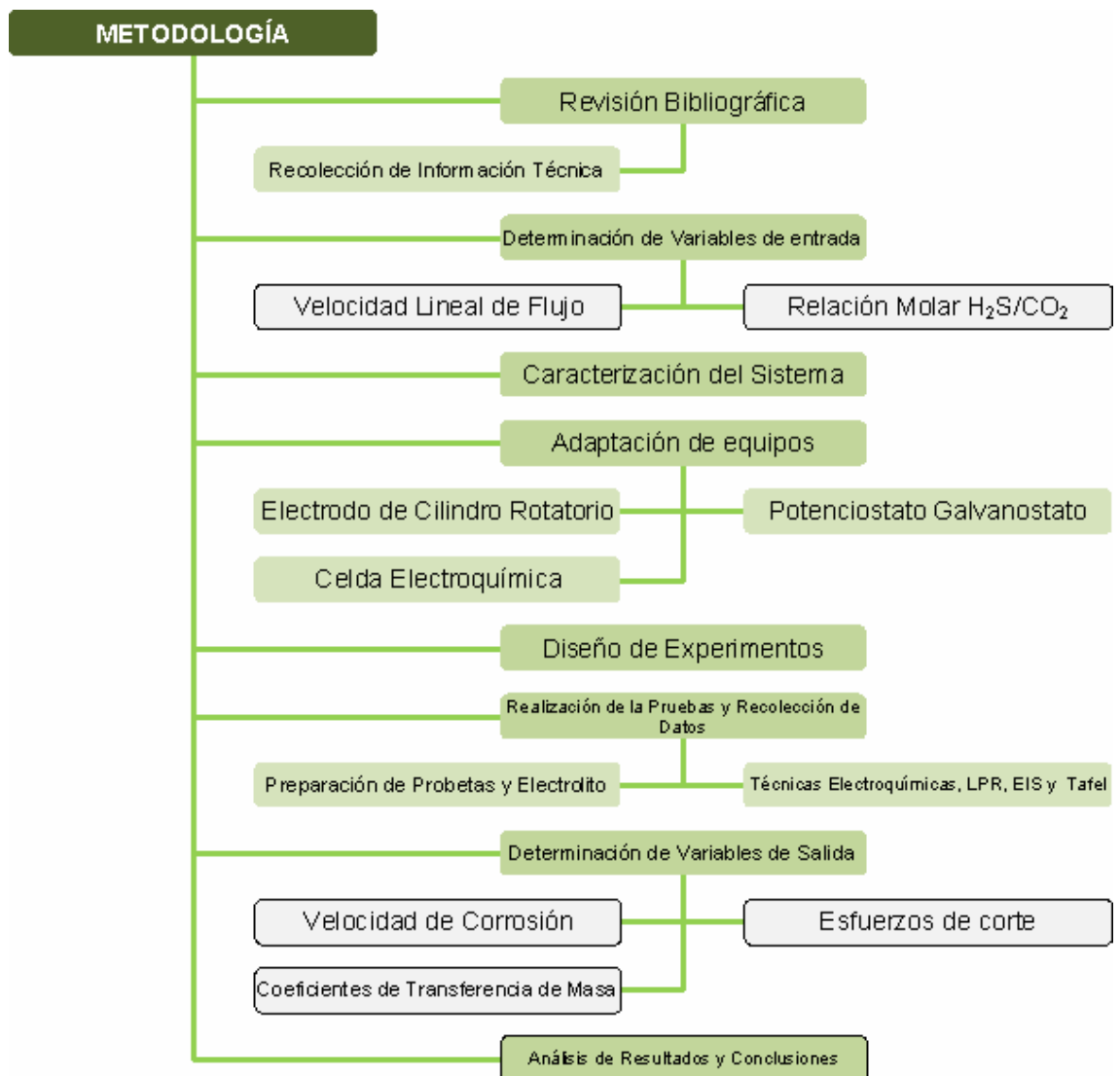


Figura 3. Diagrama de bloques de la metodología usada.

3.1. SISTEMA CORROSIVO

La investigación a desarrollar tuvo como objeto evaluar la corrosión efectuada en un acero API 5L grado X65, por CO₂ y H₂S. Este sistema se encuentra presente en oleoductos y gasoductos de los procesos petroquímicos alrededor del mundo.

El acero API 5L grado X65 que es usado en tuberías para servicios donde se transportan gases amargos como es el caso del H₂S, y en tuberías que requieren alta resistencia a la corrosión.

La composición química del acero estudiado se determinó por medio de fluorescencia de rayos X por energía dispersa. Se analizaron dos puntos diferentes y la composición corresponde al promedio de los datos obtenidos. Los datos se observan en la siguiente tabla:

Tabla 1. Composición del acero al carbono API 5L grado X65. Fluorescencia de rayos X.

Elemento	Composición del Acero al carbono API 5L grado X65 usado en la investigación [% en peso]	Composición del Acero al carbono API 5L grado X65 [% en peso]
Carbono	0,22 ± 0,13	0,22 – 0,26
Manganeso	1,471 ± 0,017	1,40 – 1,48
Fósforo	0,011 ± 0,005	0,011 – 0,025
Azufre	0,007 ± 0,003	0,005 – 0,015
Silicio	0,466 ± 0,019	
Cromo	0,235 ± 0,007	
Aluminio	0,120 ± 0,021	
Molibdeno	0,013 ± 0,003	
Hierro	97, 375 ± 0,126	

Se empleó como solución electrolito NaCl al 3% de grado analítico en agua destilada con diferentes concentraciones de CO₂ y H₂S disueltos, manteniéndose como temperatura de trabajo 40 °C.

El cloruro de sodio que cumple la función de electrolito soporte, permite aumentar la conductividad del medio acuoso más que intervenir en la reacción de corrosión. Los gases CO₂ y H₂S son los agentes oxidantes en el sistema electroquímico y vienen acompañados del gas inerte N₂.

Durante el desarrollo de la investigación se aseguró un caudal constante de burbujeo así como la distribución de las burbujas en la solución, la temperatura y la presión de trabajo.

Para terminar de caracterizar el sistema es importante incluir el pH, ya que permite constatar la acidez del medio en el cual está sucediendo la oxidación del acero, este pH varía dependiendo de las concentraciones de los gases, entre 4.5 y 4.9.

3.2. DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Teniendo en cuenta las variables de entrada, velocidad lineal de flujo y relación molar entre los gases CO_2 y H_2S , se realizó un diseño de experimentos. Se consideró necesario repetir en forma aleatoria el 50% de las pruebas y se determinaron valores promedios para obtener cifras más confiables en los datos.

3.2.1. Variables:

Velocidad lineal de flujo: Esta variable fue convertida de velocidad lineal (m/s) a *velocidad de rotación* (rpm) para poder aplicarla en el cilindro rotatorio (ver Figura 4). Para esto se tuvo en cuenta el radio externo promedio entre todas las probetas utilizadas.

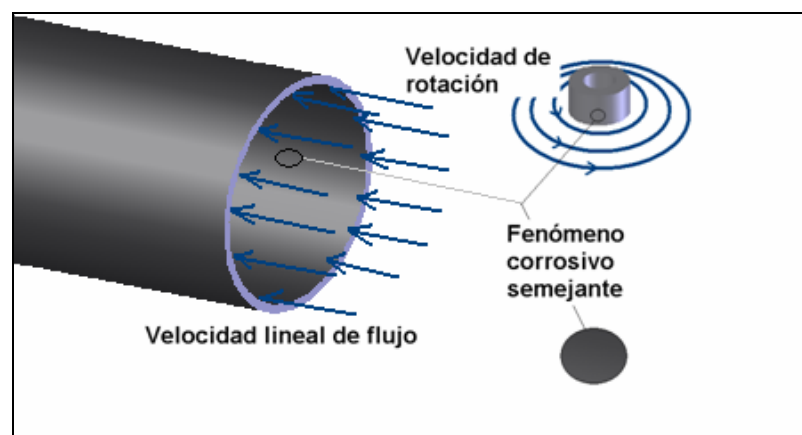


Figura 4. Conversión de velocidad lineal de flujo a velocidad de rotación.
Autor del trabajo de investigación.

Se consideraron 0, 1, 2 y 3 m/s como los valores de velocidad lineal de flujo a experimentar, haciendo referencia a los perfiles de velocidad encontrados en la proximidad de la superficie interna en las tuberías de gasoductos. No se consideraron valores mayores a 3 m/s, debido a la formación de vórtice en la celda electroquímica a estas condiciones, que inyecta aire a la solución y crea problemas de conductividad. Así, los valores de 0, 1, 2 y 3 m/s se convirtieron en 0, 1504, 3008 y 4512 rpm respectivamente.

Relación molar entre CO₂ y H₂S: Para esta variable se tomó como base de cálculo 1 mol de CO₂, es decir, la variable es *Moles de H₂S por mol de CO₂*. De acuerdo a la disposición de los gases en el Laboratorio de Electroquímica del GIC, se usaron las relaciones molares de la siguiente tabla:

Tabla 2. Relaciones molares entre CO₂ y H₂S empleadas en las pruebas.

Tanque No.	Composición			Relación molar Moles de H ₂ S/mol de CO ₂
	H ₂ S [ppm]	CO ₂ [%v/v]	N ₂ [%v/v]	
1	0	4.9	Balance	0
2	5	5.0	Balance	1E-04
3	100	6.0	Balance	1.67E-03
4	200	6.0	Balance	3.34E-03
5	500	6.0	Balance	8.34E-03

3.2.2. Pruebas: Los ensayos a realizar en el laboratorio se relacionan en la Tabla 3, en la que se tienen presente todos los posibles valores de cada una de las variables, asegurando condiciones diferentes en cada una de las pruebas.

Tabla 3. Caracterización de las pruebas.

Prueba No.	H ₂ S [ppm]	CO ₂ [%v/v]	Relación molar Moles de H ₂ S/mol de CO ₂	Velocidad	
				m/s	Rpm
1	0	4.9	0	0	0
1a*	0	4.9	0	0	0
2	0	4.9	0	1	1504
3	0	4.9	0	2	3008
4	0	4.9	0	3	4512
4a*	0	4.9	0	3	4512
5	5	5.0	1E-04	0	0
6	5	5.0	1E-04	1	1504
6a*	5	5.0	1E-04	1	1504
7	5	5.0	1E-04	2	3008
7a*	5	5.0	1E-04	2	3008
8	5	5.0	1E-04	3	4512
9	100	6.0	1.67E-03	0	0
9a*	100	6.0	1.67E-03	0	0

10	100	6.0	1.67E-03	1	1504
10a*	100	6.0	1.67E-03	1	1504
11	100	6.0	1.67E-03	2	3008
12	100	6.0	1.67E-03	3	4512
13	200	6.0	3.34E-03	0	0
14	200	6.0	3.34E-03	1	1504
14a*	200	6.0	3.34E-03	1	1504
15	200	6.0	3.34E-03	2	3008
16	200	6.0	3.34E-03	3	4512
16a*	200	6.0	3.34E-03	3	4512
17	500	6.0	8.34E-03	0	0
18	500	6.0	8.34E-03	1	1504
19	500	6.0	8.34E-03	2	3008
19a*	500	6.0	8.34E-03	2	3008
20	500	6.0	8.34E-03	3	4512
20a*	500	6.0	8.34E-03	3	4512

*Pruebas que se repitieron para garantizar la precisión de los datos obtenidos.

3.3. EQUIPOS, MATERIALES, REACTIVOS Y TÉCNICAS UTILIZADAS

3.3.1. Equipos, materiales y reactivos: En la ejecución de las pruebas electroquímicas realizadas en el Laboratorio de Electroquímica del GIC, se utilizaron:

- Electrodo de cilindro rotatorio EG & G PARC Model 636.
- 30 Electrodo de trabajo de acero API grado X65 (ver Figura 5).
- Electrodo de referencia Metrohm de Ag/AgCl.
- Dos electrodos auxiliares de grafito.
- Celda electroquímica de 1000 mL (ver Figura 6).
- Potenciostato galvanostato GAMRY.
- pH-metro Metrohm 744.
- Balanza analítica METTLER PB 3002.
- Microcortadora
- Videomicroscopio digital 3D HIROX KH 7700
- Kit de análisis de CO₂ disuelto CHEMets.
- Sensor de concentraciones nocivas Gas H₂S.
- Placa de calentamiento y Termómetro.
- Luggin capilar y Burbujeador.
- 5 Tanques con gases de diferentes concentraciones de H₂S y CO₂.
- Tanque con N₂ analítico grado 5.0.
- 2 Kg de NaCl analítico MERCK.
- Acetona, Etanol y Agua destilada.
- Metil – metacrilato 99.5% (Acrílico líquido para base de dentaduras).
- Resina polimetacrílica 97.3% (Acrílico polvo para base de dentaduras).
- Baño ultrasónico ELMA LC 30 H.
- Papel abrasivo de SiC No. 120, 220, 320, 400 y 600.
- Multímetro digital.
- Secador y Algodón.

Todos los equipos presentan grado de calibración de acuerdo a los protocolos y manuales suministrados con la compra y mantenimiento de los mismos. Los equipos utilizados para la toma de datos electroquímicos, fueron calibrados bajo la norma ASTM G5 - 87 ^[15].



Figura 5. Electrodo de trabajo. Fotografía: Autor del trabajo de investigación.



Figura 6. Celda electroquímica. Fotografía: Autor del trabajo de investigación.

El suministro de los gases fue garantizado a través de un burbujeo constante proveniente de tanques con 2000 psi de presión y 4 y 6 m³ de volumen para CO₂-H₂S-N₂ y N₂ respectivamente.

La solución electrolito fue desaireada previamente a la ejecución de cada uno de los ensayos por inyección de N₂ analítico grado 5.0 y posteriormente saturada con los gases objeto de estudio. El electrodo de trabajo de forma cilíndrica (ver Figura 5) fue construido en acero al carbono API 5L grado X65 con un área superficial de 2.867 cm², las dimensiones de este electrodo se presentan en la Figura 7.

3.3.2. Técnicas electroquímicas: En el desarrollo de los ensayos electroquímicos se empleó una celda de vidrio para montaje de tres electrodos (referencia, auxiliar y de trabajo) y un sistema de control en la variación de potencial y/o de la corriente (potenciostato galvanostato).

Se seleccionaron las técnicas de corriente directa de Resistencia a la Polarización Lineal (LPR) y Pendientes de Tafel, y también la técnica de

corriente alterna Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS), para la obtención de parámetros y así calcular las velocidades de corrosión.

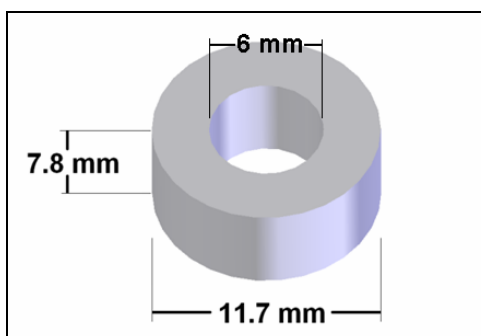


Figura 7. Dimensiones del electrodo de trabajo. Autor del trabajo de investigación.

En el Anexo B se explica el desarrollo experimental correspondiente a cada una de las técnicas y se detallan los parámetros utilizados. En la Figura 8 en conjunto con la Tabla 4 se presenta la distribución física y los nombres de los equipos usados en el desarrollo de cada una de las pruebas.

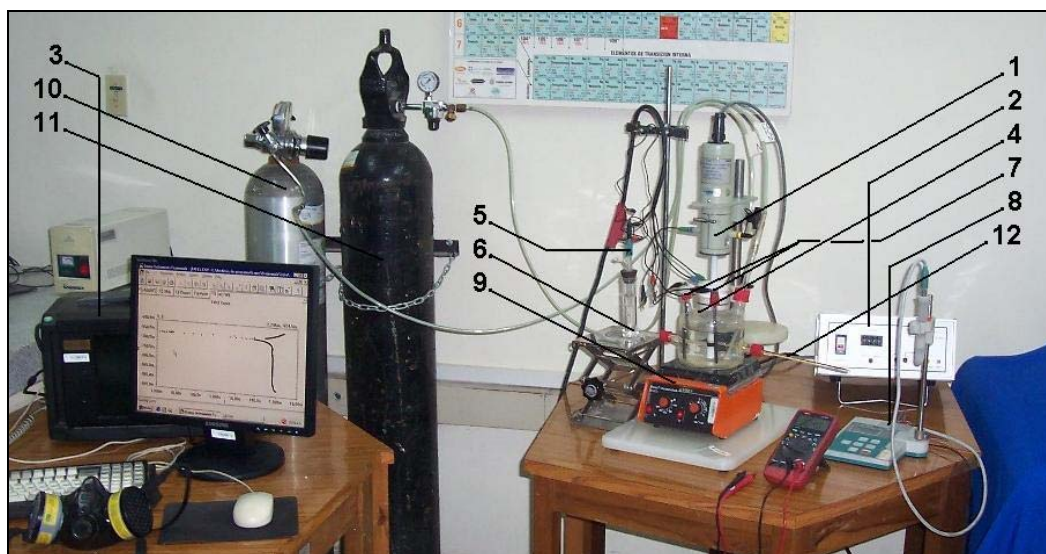


Figura 8. Montaje de los equipos, materiales y reactivos empleados en las pruebas electroquímicas. Fotografía: Autor del trabajo de investigación.

Tabla 4. Equipos y materiales más relevantes en el montaje.

No.	Nombre	No.	Nombre
1	ECR	7	Electrodos auxiliares
2	Controlador del ECR	8	pH-metro
3	Potenciostato Galvanostato	9	Placa de calentamiento
4	Celda electroquímica	10	Tanque con CO ₂ , H ₂ S y N ₂
5	Electrodo de referencia (ERef)	11	Tanque con N ₂ analítico
6	Luggin capilar	12	Termómetro

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Con el uso de las técnicas electroquímicas resistencia a la polarización lineal LPR, espectroscopía de impedancia electroquímica EIS y pendientes de Tafel, se determinó la velocidad de corrosión para el sistema acero al carbono API 5L grado X65 en contacto con CO₂ y H₂S en una salmuera de 3% en peso de NaCl; y se analizó el efecto de la velocidad de lineal de flujo y la relación molar H₂S/CO₂ sobre la velocidad de corrosión. Posteriormente se presentan los valores de corriente límite electroquímica, coeficientes de transferencia de masa y esfuerzos de corte obtenidos con el desarrollo de la investigación, y por último se hace un análisis de los mecanismos de corrosión y se presentan las correlaciones obtenidas para el sistema empleado.

4.1. VELOCIDAD DE CORROSIÓN

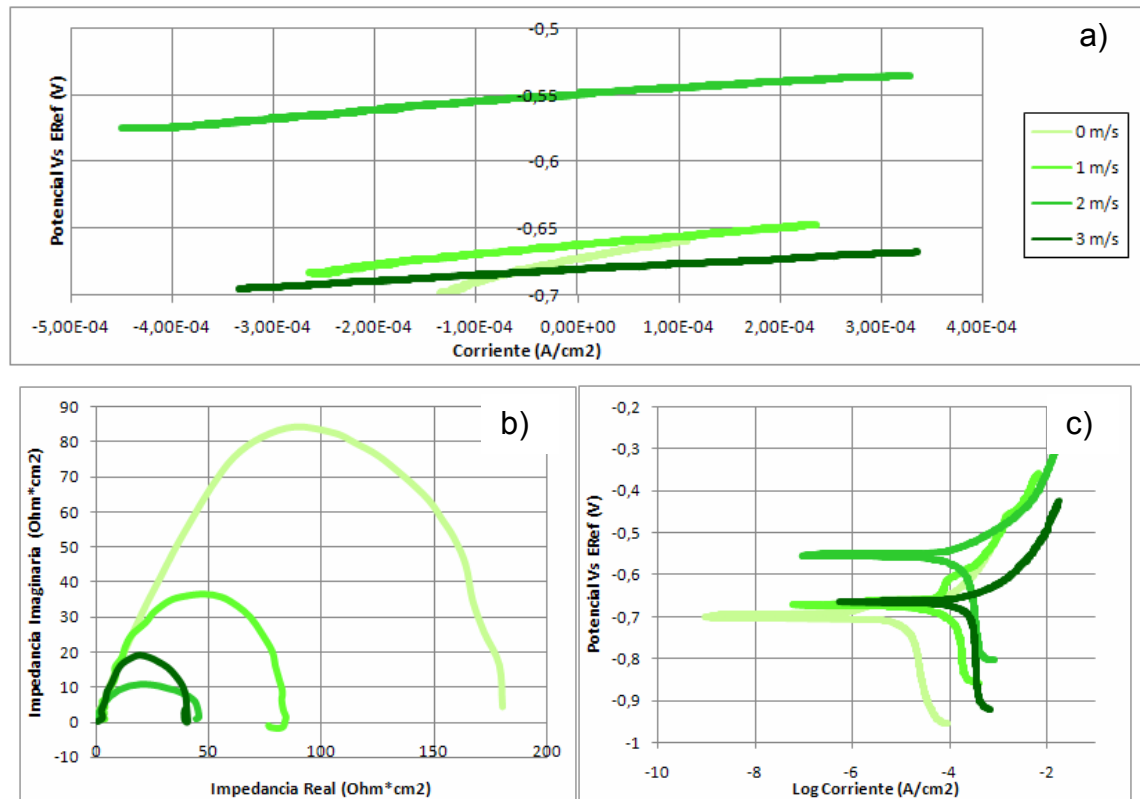
Para el cálculo de la velocidad de corrosión se tuvieron en cuenta los parámetros electroquímicos de resistencia a la polarización lineal y las pendientes anódica y catódica de Tafel, todos estos determinados mediante un análisis gráfico de las curvas de resistencia a la polarización lineal y extrapolación de Tafel respectivamente. En la Tabla 5 se presentan los valores obtenidos para cada uno de estos parámetros y las velocidades de corrosión halladas a las diferentes condiciones de experimentación.

Para el sistema corrosivo investigado, de acuerdo a todas las posibles combinaciones de las variables de entrada según el diseño de experimentos presentado en el capítulo anterior, se determinaron las velocidades de corrosión que van desde 41.55 mpy en el caso más leve (VLF: 0 m/s y RM: 0 moles de H₂S por mol de CO₂), hasta 638.34 mpy en el caso más agresivo (VLF: 3 m/s y RM: 0.00834 moles de H₂S por mol de CO₂).

4.2. ANÁLISIS DE RESULTADOS

A continuación se presenta un análisis de las gráficas obtenidas de las técnicas electroquímicas empleadas y de los resultados de velocidades de corrosión

determinados, teniendo en cuenta el efecto de las dos variables de entrada como lo fueron la velocidad lineal de flujo y la relación molar H_2S/CO_2 .



Gráfica 1. Diagramas de las técnicas electroquímicas para 0.00834 moles de H_2S por mol de CO_2 a diferentes velocidades lineales de flujo. a) Resistencia a la polarización lineal, b) Diagrama de Nyquist y c) Extraplación de Tafel.

La Gráfica 1, donde se presentan los esquemas obtenidos de las técnicas electroquímicas para la máxima relación molar H_2S/CO_2 (0.00834 moles de H_2S por mol de CO_2), se muestra como un esquema representativo de todas las gráficas obtenidas de las técnicas empleadas (las demás se muestran en el Anexo E). La disminución de la pendiente en la Gráfica 1a. y la disminución del domo en la Gráfica 1b., muestra como disminuye la resistencia a la polarización en la interfase metal – electrolito y por ende, como aumenta la velocidad de corrosión, al aumentar la velocidad lineal de flujo.

En la Gráfica 1c., se observa en general el aumento de la densidad de corriente límite al incrementar la velocidad lineal de flujo. La variación no fue constante en todo el rango de velocidades lineales de flujo, situación que puede ser atribuida a la formación de capas de carbonatos y sulfuros estables sobre la superficie del metal o a algún cambio en el mecanismo de corrosión al aumentar la velocidad lineal de flujo.

Tabla 5. Parámetros electroquímicos obtenidos y velocidades de corrosión calculadas.

Prueba No.	VLF [m/s]	RM [Moles de H ₂ S/mol de CO ₂]	RP CD [Ohm*cm ²]	Ba [V]	Bc [V]	B [V]	i _{corr} [A/cm ²]	VC [mpy]
1	0	0	1432.50	0.300	0.135	0.1303	8.31E-05	41.55
2	1	0	160.00	0.110	0.322	0.0478	2.99E-04	136.41
3	2	0	146.80	0.140	0.741	0.0608	4.14E-04	189.22
4	3	0	64.07	0.113	0.751	0.0491	7.66E-04	349.93
5	0	1.00E-04	435.90	0.100	0.257	0.0434	9.96E-05	45.52
6	1	1.00E-04	141.60	0.105	0.387	0.0456	3.22E-04	147.13
7	2	1.00E-04	74.66	0.110	0.850	0.0478	6.40E-04	292.33
8	3	1.00E-04	61.88	0.116	0.926	0.0504	8.14E-04	371.94
9	0	1.67E-03	363.00	0.100	0.313	0.0434	1.20E-04	54.66
10	1	1.67E-03	136.20	0.132	0.659	0.0573	4.21E-04	192.29
11	2	1.67E-03	69.82	0.143	0.689	0.0621	8.89E-04	406.37
12	3	1.67E-03	45.94	0.121	1.184	0.0525	1.14E-03	522.59
13	0	3.34E-03	173.30	0.190	0.417	0.0825	4.76E-04	217.53
14	1	3.34E-03	79.98	0.155	0.912	0.0673	8.42E-04	384.51
15	2	3.34E-03	63.10	0.137	1.054	0.0595	9.43E-04	430.78
16	3	3.34E-03	44.00	0.135	1.833	0.0586	1.33E-03	608.76
17	0	8.34E-03	162.80	0.180	0.471	0.0782	4.80E-04	219.37
18	1	8.34E-03	72.07	0.148	0.679	0.0643	8.92E-04	407.45
19	2	8.34E-03	55.62	0.131	0.886	0.0569	1.02E-03	467.31
20	3	8.34E-03	41.65	0.134	1.871	0.0582	1.40E-03	638.34

VLF: velocidad lineal de flujo, RM: relación molar H₂S/CO₂, RP CD: resistencia a la polarización en corriente directa, Ba: pendiente anódica de Tafel, Bc: pendiente catódica de Tafel, B: coeficiente de Stern Geary, i_{corr}: densidad de corriente de corrosión y VC: velocidad de corrosión.

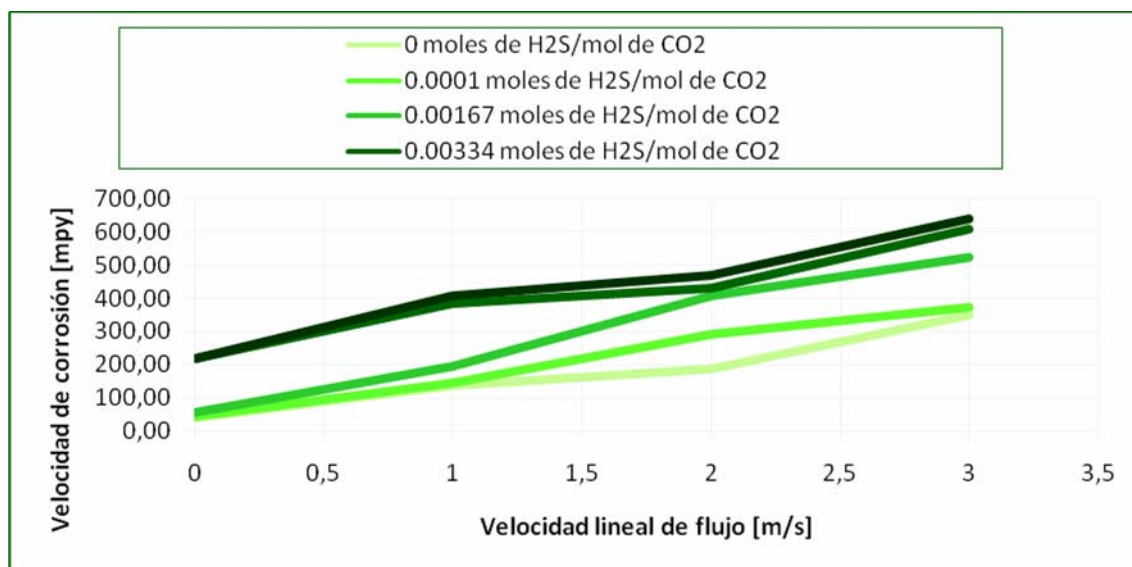
4.2.1. Efecto de la velocidad lineal de flujo

En la Gráfica 2 se observa como el incremento de la velocidad lineal de flujo aumenta significativamente la velocidad de corrosión para el sistema investigado. Al incrementar la velocidad lineal de flujo de 0 a 1 m/s para los sistemas con relaciones molares: 0, 0.0001 y 0.00167 moles de H₂S por mol de CO₂, la velocidad de corrosión en general se triplica; y para las relaciones molares: 0.00334 y 0.00834 la velocidad de corrosión se duplica.

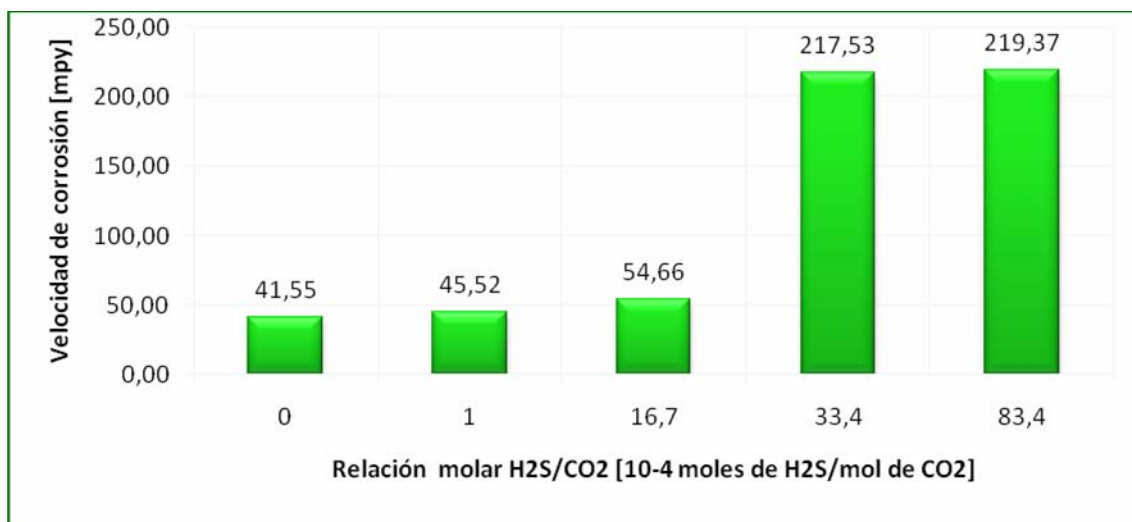
4.2.2. Efecto de la relación molar H₂S/CO₂

De acuerdo a la Gráfica 3, al aumentar la relación molar H₂S/CO₂, o en su causa, al aumentar la concentración de H₂S, se incrementa la velocidad de corrosión. Así, al pasar de 0 a 0.0001 y de 0.0001 a 0.00167 moles de H₂S por

mol de CO₂ el incremento en la velocidad de corrosión es bajo, alrededor de 3 y 9 mpy respectivamente. Esto evidencia que el proceso corrosivo en estas condiciones aún es controlado por el CO₂, formándose en la superficie metálica posiblemente capas de carbonatos de hierro, sobre las cuales el H₂S ejerce poca influencia.



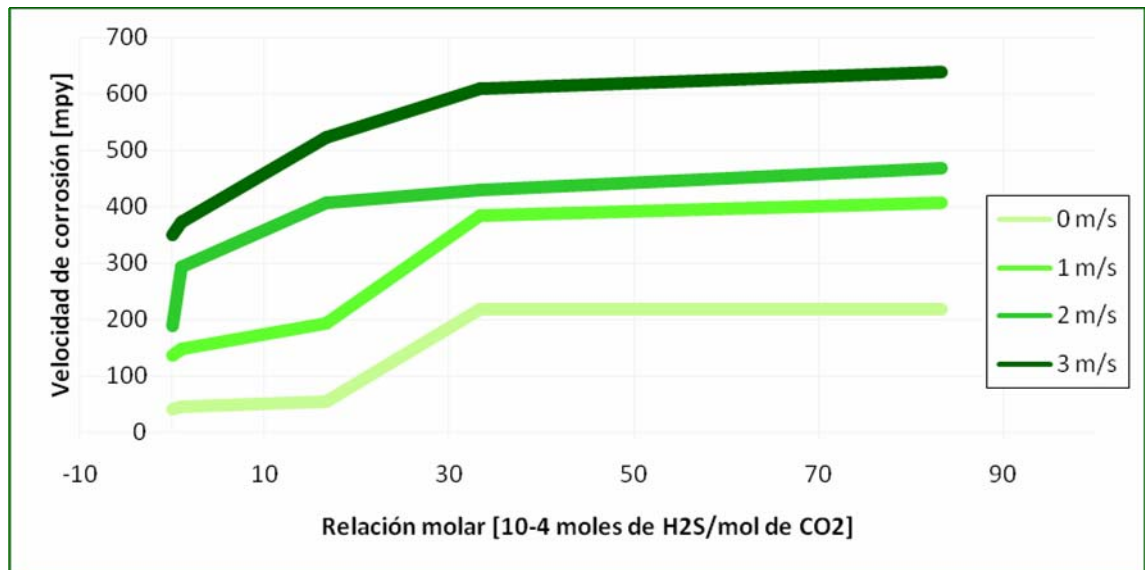
Gráfica 2. Efecto de la velocidad lineal de flujo sobre la velocidad de corrosión a diferentes relaciones molares H₂S/CO₂.



Gráfica 3. Efecto de la relación molar H₂S/CO₂ sobre la velocidad de corrosión en condiciones estáticas (0 m/s).

Ahora, al duplicar la relación molar H₂S/CO₂ de 0.00167 a 0.00334 moles de H₂S por mol de CO₂, el acero experimenta un fuerte incremento en su velocidad de corrosión de alrededor de 4 veces (al pasar de 54.56 a 217.53 mpy), lo que muestra que a estas condiciones de prueba el proceso corrosivo

es controlado por el H₂S, en este caso por la posible formación de capas de sulfuro de hierro. Sin embargo, al pasar de 0.00334 a 0.00834 moles de H₂S por mol de CO₂ en la relación molar, que es más que duplicar esta variable, el acero experimenta un cambio aproximado de sólo 2 mpy, que teniendo en cuenta los factores de error, podrá decirse que este aumento en la concentración del H₂S no influyó en la velocidad de corrosión.



Gráfica 4. Efecto de la relación molar H₂S/CO₂ sobre la velocidad de corrosión a diferentes velocidades lineales de flujo.

De acuerdo con los resultados obtenidos, en general, el aumento de la relación molar H₂S/CO₂ produce un incremento en la velocidad de corrosión al mantener la velocidad lineal de flujo constante, como se observa en la Gráficas 3 y 4. Sin embargo al ir aumentando la relación molar H₂S/CO₂, la velocidad de corrosión no se incrementa en la misma proporción.

4.3. PARÁMETROS ELECTROQUÍMICOS

Obtenidos teórica y/o experimentalmente, los parámetros electroquímicos: densidad de corriente límite (i_L), coeficiente de transferencia de masa (K_{wt}) y esfuerzo de corte (τ_w), permiten evaluar la velocidad de corrosión del sistema descrito teniendo en cuenta los fenómenos de transferencia de masa y de cantidad de movimiento.

El efecto perjudicial del flujo, es causado por el incremento de la transferencia de masa de las especies corrosivas cerca de la superficie metálica y la disolución de las capas protectoras por el movimiento del fluido que crea esfuerzos sobre dicha superficie. Esto sugiere que el coeficiente de transferencia de masa y el esfuerzo de corte en la pared del metal, son parámetros importantes en el proceso de corrosión.

4.3.1. Corriente límite

La influencia de la velocidad de lineal de flujo y la relación molar H₂S/CO₂ sobre la densidad de corriente límite se puede observar en las Gráficas 10, 11, 12, 13 y 14, de las cuales se obtuvo experimentalmente leyendo sobre el eje de las abscisas la densidad de corriente sobre la cual se proyecta la zona catódica.

Tabla 6. Parámetros electroquímicos obtenidos y esfuerzos de corte calculados.

Prueba No.	VLF [m/s]	RM [Moles de H ₂ S/mol de CO ₂]	Re	i _L [uA/cm ²]	T _w [Pa]
1	0	0	0	N.O.	0
2	1	0	147198.7	177.8	1.922
3	2	0	294397.5	190.5	6.246
4	3	0	441596.2	199.5	12.444
5	0	1.00E-04	0	N.O.	0
6	1	1.00E-04	147198.7	239.9	1.922
7	2	1.00E-04	294397.5	269.2	6.246
8	3	1.00E-04	441596.2	645.7	12.444
9	0	1.67E-03	0	N.O.	0
10	1	1.67E-03	147198.7	158.5	1.922
11	2	1.67E-03	294397.5	223.9	6.246
12	3	1.67E-03	441596.2	407.4	12.444
13	0	3.34E-03	0	N.O.	0
14	1	3.34E-03	147198.7	177.8	1.922
15	2	3.34E-03	294397.5	602.6	6.246
16	3	3.34E-03	441596.2	645.7	12.444
17	0	8.34E-03	0	N.O.	0
18	1	8.34E-03	147198.7	162.2	1.922
19	2	8.34E-03	294397.5	380.2	6.246
20	3	8.34E-03	441596.2	407.4	12.444

VLF: velocidad lineal de flujo, RM: relación molar H₂S/CO₂, Re: número de Reynolds, i_L: densidad de corriente límite y T_w: esfuerzo de corte, N.O.: no obtenible.

Se observa en forma general un aumento de la densidad de corriente límite, por el desplazamiento hacia la derecha de la zona catódica de la curva en las

curvas Tafel, al aumentar la velocidad lineal de flujo. Sin embargo, el aumento de relación molar H_2S/CO_2 no produce un efecto claro sobre la magnitud de la densidad de corriente.

El aumento de la densidad de corriente límite muestra que el proceso de corrosión en el sistema descrito fue controlado por la transferencia de masa. Pues según SUÁREZ SANTOYO^[23] para sistemas controlados por la transferencia de masa, al aumentar la velocidad de agitación (que significa un aumento de la velocidad lineal de flujo) se incrementa la densidad de corriente límite y lo que supone un aumento en la velocidad de corrosión.

4.3.2. Coeficiente de transferencia de masa

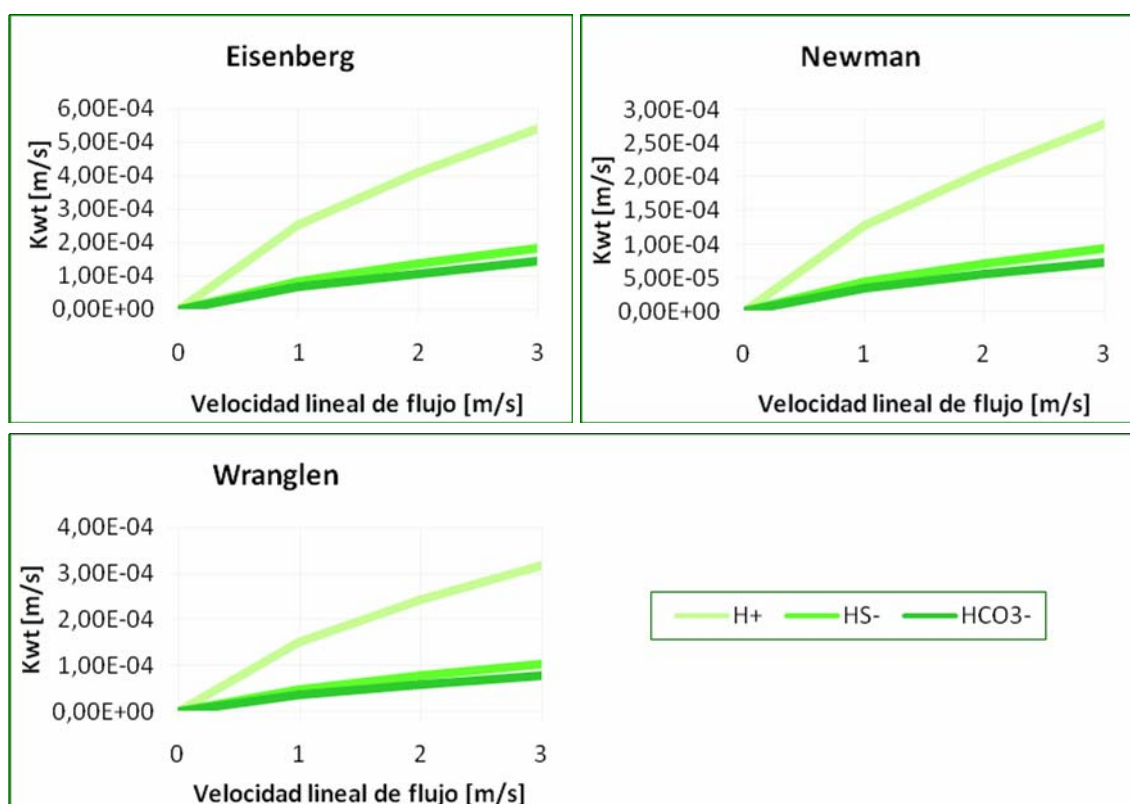
Los coeficientes de transferencia de masa se calcularon para las especies HCO_3^- , HS^- y H^+ , ya que éstas son los más importantes en la formación de los productos de corrosión para el sistema estudiado.

Tabla 7. Coeficientes de transferencia de masa determinados experimentalmente.

Prueba No.	VLF [m/s]	RM [Moles de H_2S/mol de CO_2]	K_{wt} experimental [m/s]		
			HCO_3^-	HS^-	H^+
1	0	0	N.O.	N.O.	N.O.
2	1	0	7.43E-06	N.O.	6.68E-04
3	2	0	7.96E-06	N.O.	7.15E-04
4	3	0	8.34E-06	N.O.	7.49E-04
5	0	1.00E-04	N.O.	N.O.	N.O.
6	1	1.00E-04	1.00E-05	4.52E-04	7.66E-04
7	2	1.00E-04	1.12E-05	5.07E-04	8.60E-04
8	3	1.00E-04	2.70E-05	1.22E-03	2.06E-03
9	0	1.67E-03	N.O.	N.O.	N.O.
10	1	1.67E-03	6.62E-06	1.32E-05	4.84E-04
11	2	1.67E-03	9.36E-06	1.87E-05	6.83E-04
12	3	1.67E-03	1.70E-05	3.40E-05	1.24E-03
13	0	3.34E-03	N.O.	N.O.	N.O.
14	1	3.34E-03	7.43E-06	7.42E-06	4.31E-04
15	2	3.34E-03	2.52E-05	2.51E-05	1.46E-03
16	3	3.34E-03	2.70E-05	2.69E-05	1.56E-03
17	0	8.34E-03	N.O.	N.O.	N.O.
18	1	8.34E-03	6.78E-06	2.71E-06	3.05E-04
19	2	8.34E-03	1.59E-05	6.35E-06	7.15E-04
20	3	8.34E-03	1.70E-05	6.80E-06	7.66E-04

VLF: velocidad lineal de flujo, RM: relación molar H_2S/CO_2 , K_{wt} : coeficiente de transferencia de masa, N.O.: no obtenible.

Los resultados ordenados en la Tabla 7, calculados experimentalmente de acuerdo a la Ecuación 20 y los presentados en la Gráfica 5, calculados según las correlaciones de las Ecuaciones 21, 22 y 23 recomendadas por SARMIENTO KLAPPER^[19] en el uso del RCE, reflejan que el H⁺ es la especie que posee el más alto coeficiente de transferencia de masa en cada una de las condiciones prueba, resultado que coincide con el presentado por REY NEURÉ^[17]; por lo tanto es la especie que más fácil se difunde desde el seno de la solución hasta la superficie metálica.



Gráfica 5. Efecto de la velocidad lineal de flujo sobre el coeficiente de transferencia de masa para el H⁺, según correlaciones.

Tanto en la Tabla 7 como en la Gráfica 5, se evidencia como el coeficiente de transferencia de masa de cada una de las especies estudiadas, aumenta al incrementar la velocidad lineal de flujo.

Para la relación molar H₂S/CO₂ se observa que no afectó claramente el valor de los coeficientes de transferencia de masa calculados experimentalmente y menos para los determinados según las correlaciones, ya que las Ecuaciones 21, 22 y 23 no son función de la concentración de las especies disueltas; no

pudiéndose inferir una relación directa entre esta variable de entrada y el parámetro estudiado.

4.3.3. Esfuerzo de corte

Los esfuerzos de corte presentes sobre la superficie metálica, fueron calculados por la ecuación de Silverman (Ecuación 19) para la geometría del electrodo de cilindro rotatorio, que se organizan en la Tabla 6.

De acuerdo con los esfuerzos de corte presentados en la Tabla 6, para las condiciones más agresivas de prueba, mayor fue el esfuerzo de corte, es decir, al aumentar la velocidad lineal de flujo se incrementa el esfuerzo de corte que ejerce la solución sobre la superficie metálica, posibilitando el mejor transporte de las especies reactantes y la remoción de capas producto de la corrosión, en general favoreciendo el proceso corrosivo.

4.4. MECANISMO DE CORROSIÓN

De acuerdo con los resultados presentados en la Tabla 5 y las Figuras 9 y 10, el proceso de corrosión puede ocurrir de la siguiente manera:

Sin la presencia del H_2S en la mezcla de gases corrosivos, es decir, cuando la relación molar H_2S/CO_2 es 0 moles de H_2S por mol de CO_2 , en el tiempo transcurrido en las pruebas y a la velocidad lineal de flujo de 3 m/s, la superficie del metal es atacada en forma de corrosión localizada, que al retirar el material férrico deja hendiduras del orden de 3 micras de profundidad, medida obtenida al hacer un promedio de las profundidades presentadas en el cuadro de la Figura 9b. Así, sobre la superficie de estas hendiduras es donde se forma la capa protectora, compuesta posiblemente de carbonatos de hierro, como se observa en las Figuras 9a. y 9c. (la Figura 9a. es una reconstrucción 3D de la superficie encerrada en el recuadro verde de la Figura 9c.).

Con la presencia de H_2S en la mezcla de gases corrosivos, cuando la relación molar H_2S/CO_2 es 0.00834 moles de H_2S por mol de CO_2 , durante el transcurso de la prueba y a la velocidad lineal de flujo de 3 m/s, se presenta sobre la superficie metálica un ataque más uniforme de corrosión por mesetas, que deja

una capa protectora también más uniforme, posiblemente de sulfuros de hierro, de un espesor de más de 9 micras, medida tomada haciendo un promedio de los datos de espesor presentados en el cuadro de la Figura 10b.

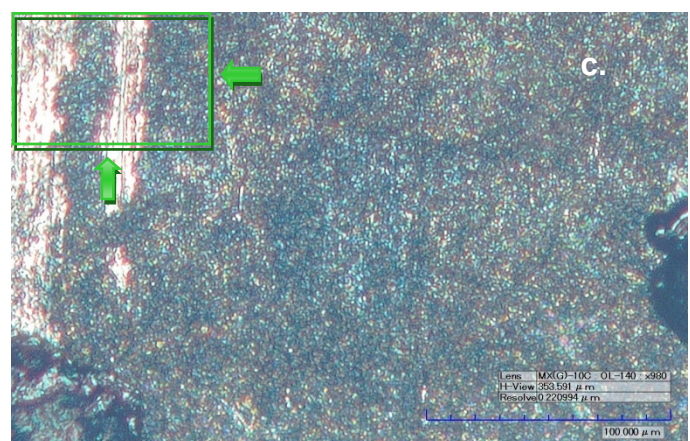
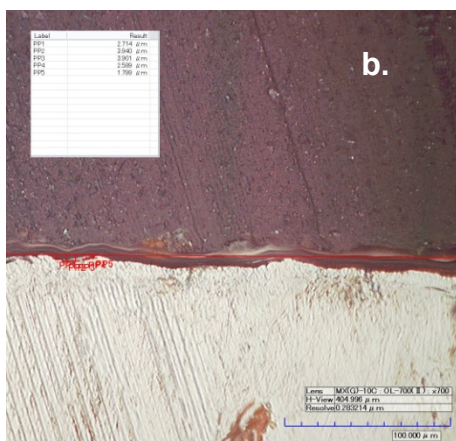
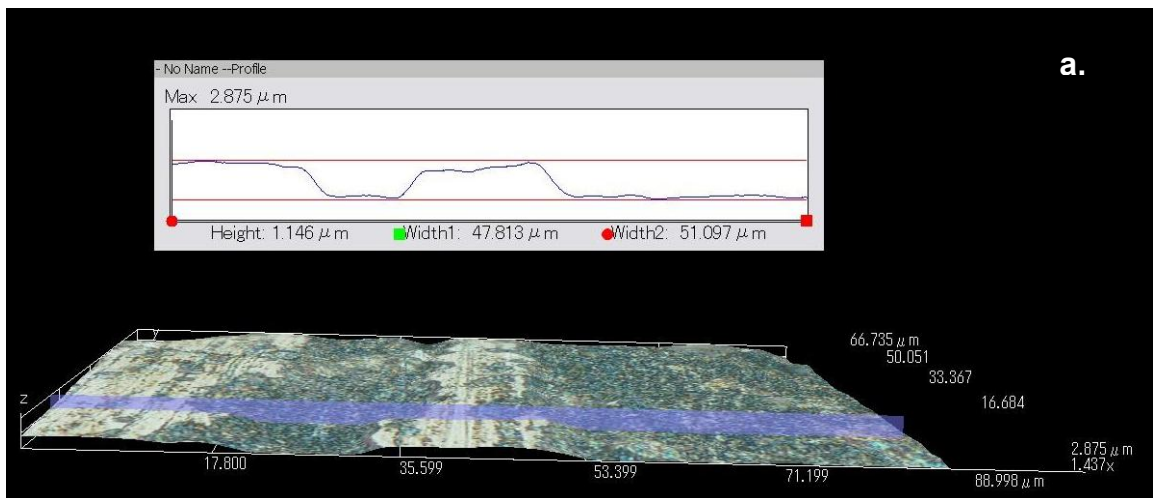


Figura 9. Micrografías ópticas bifocal 3D de la superficie metálica corroída a una velocidad lineal de flujo de 3 m/s y una relación molar H_2S/CO_2 de 0 moles de H_2S por mol de CO_2 . a. Reconstrucción 3D de la vista lateral a 3500 aumentos, b. Reconstrucción 3D del corte transversal a 700 aumentos y c. Micrografía de la vista lateral a 980 aumentos.

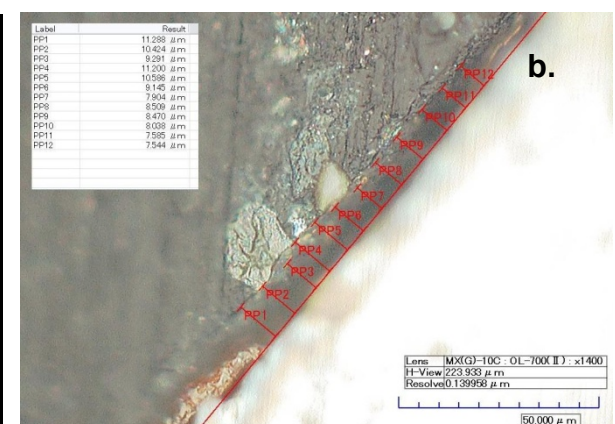
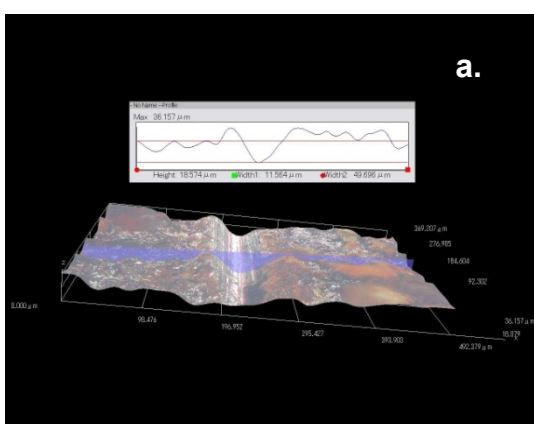


Figura 10. Micrografías ópticas bifocal 3D de la superficie metálica corroída a una velocidad lineal de flujo de 3 m/s y una relación molar H_2S/CO_2 de 0.00834 moles de H_2S por mol de CO_2 . a) Reconstrucción 3D de la vista lateral a 3500 aumentos y b) Micrografía del corte transversal a 1400 aumentos.

4.5. CORRELACIONES

Con el objeto de obtener expresiones que relacionen a las variables: velocidad de corrosión, esfuerzo de corte y coeficiente de transferencia de masa, con la velocidad lineal de flujo y la relación molar H_2S/CO_2 , se hizo un análisis de los datos obtenidos en las pruebas, con la ayuda de un software estadístico.

Tabla 8. Correlaciones obtenidas experimentalmente.

Variables	Rango de valores	Correlación	R ²
VC [mpy] VLF [m/s] RM [moles de H ₂ S/mol de CO ₂]	[41.55, 638.34] [0, 3] [0, 8.34E-03]	$VC = 40.23 + 125.14 \cdot VLF + 29091.8 \cdot RM$	0.89
T _w [Pa] VLF [m/s] RM [moles de H ₂ S/mol de CO ₂]	[0, 12.44] [0, 3] [0, 8.34E-03]	$T_w = -1.1 + 4.17 \cdot VLF - 4.72E-14 \cdot RM$	0.95
K _{wt} H ⁺ [m/s] VLF [m/s] RM [moles de H ₂ S/mol de CO ₂]	[4.84E-04, 2.06E-03] [1, 3] [0, 8.34E-03]	$K_{wt} = 2.54E-04 + 3.73E-04 \cdot VLF - 3.81E-02 \cdot RM$	0.50
K _{wt} HS ⁻ [m/s] VLF [m/s] RM [moles de H ₂ S/mol de CO ₂]	[2.71E-06, 1.22E-03] [1, 3] [1E-04, 8.34E-03]	$K_{wt} = 2.00E-04 + 1.01E-04 \cdot VLF - 6.21E-02 \cdot RM$	0.35
K _{wt} HCO ₃ ⁻ [m/s] VLF [m/s] RM [moles de H ₂ S/mol de CO ₂]	[6.62E-06, 2.70E-05] [1, 3] [0, 8.34E-03]	$K_{wt} = 1.24E-06 + 5.81E-06 \cdot VLF + 2.85E-04 \cdot RM$	0.44

VC: velocidad de corrosión, VLF: velocidad lineal de flujo, RM: relación molar H_2S/CO_2 , T_w: esfuerzo de corte, K_{wt}: coeficiente de transferencia de masa y R²: factor de correlación.

En la Tabla 8 se muestra el resultado de éste análisis, con el cual se obtuvieron cinco correlaciones con sus respectivos factores de correlación (R²), las unidades adecuadas y el rango de valores de las variables que hacen válidas estas correlaciones.

Se obtuvieron buenos ajustes para la velocidad de corrosión (VC) y el esfuerzo de corte (T_w), mientras que los correspondientes a los coeficientes de transferencia de masa (K_{wt}) de cada una de las especies fueron muy regulares, no obstante, podrían servir como una aproximación a la transferencia de masa del sistema, teniendo en cuenta que corresponden a un ajuste multivariado

Es importante anotar finalmente, que se demostró las enormes consecuencias en términos de velocidad de corrosión, que implica el aumento de la velocidad lineal de flujo y la relación molar H_2S/CO_2 en el sistema descrito.

5. CONCLUSIONES

- Se mostró y cuantificó el efecto directamente proporcional de las variables, velocidad lineal de flujo [0 – 3 m/s] y relación molar H₂S/CO₂ [0 – 0.00834 moles de H₂S/mol de CO₂] sobre la velocidad de corrosión del acero API 5L grado X65, para cada una de las condiciones evaluadas en la simulación en electrodo de cilindro rotatorio. Así, disminuyendo relativamente la concentración de H₂S con respecto a la del CO₂ en las líneas de producción de hidrocarburos y en los gasoductos, cómo se podría disminuir la velocidad de corrosión.
- Se obtuvieron correlaciones de buen ajuste entre los valores, para la velocidad de corrosión y los esfuerzos de corte determinados experimentalmente, y de ajuste regular para los coeficientes de transferencia de masa determinados también experimentalmente. Todas estas correlaciones son función de las variables manipuladas en la simulación con el electrodo de cilindro rotatorio, como lo fue la velocidad lineal de flujo y la relación molar H₂S/CO₂. Correlaciones que se pueden usar para predecir la velocidad de corrosión en el acero al carbono API 5L grado X65 en las condiciones evaluadas.
- Mediante el uso de expresiones reportadas por la literatura para el electrodo de cilindro rotatorio, se determinaron los coeficientes de transferencia de masa y los esfuerzos de corte presentes en el sistema acero API 5L grado X65- agua – cloruro de sodio – CO₂ – H₂S, a partir de los resultados obtenidos experimentalmente en cada una de las condiciones evaluadas.
- Se presentó corrosión localizada tipo meseta para el sistema estudiado, que aumenta su uniformidad en la superficie del acero a medida que aumenta la concentración del H₂S.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] API RP 571. Damage mechanism affecting fixed equipment in the refining industry. American Petroleum Institute. First Edition, 2003.
- [2] COTTIS, Robert, TURGOOSE, Stephen. Electrochemical Impedance and Noise. NACE International. Series Editor, 1999.
- [3] DAYALAN, E., JOHAR, T., SHADLEY, J. y SHIRAZI, S. Hydrodynamic correlations between pipe flow and rotating cylindre electrode (RCE) for Oilfield Corrosion-Some Insights. Corrosion 95. Paper 17. 1995.
- [4] DAYALAN, E., MORAES, F. D., SHADLEY, SHIRAZI, S. A. y RYBICK, E. F. Corrosion NACE: CO₂ corrosion prediction in pipe flow under FeCO₃ scale-forming conditions. Paper 51. 1998.
- [5] EISENBERG, M., TOBIAS, W. y WHIKE, R. Journal of Electrochemistry Society. Vol. 101. No. 6. p. 306. 1954.
- [6] HEITZ, E. Chemo-mechanical effects of flow on corrosion. Paper 47. Corrosion NACE. p. 135, 1991.
- [7] HOLSER, R., PRENTICE, G., POND Jr, R. y GUANTI, R. Use of Rotating Cylinder Electrodes to Simulate Turbulent Flow conditions in Corroding Systems. Corrosion. Vol. 46. No. 9. p. 764. 1990.
- [8] JONES, Denny A., Principles and Prevention of Corrosion. Editorial prentice Hall. 1996.
- [9] KERMANI, M. B., HARROP, D. "The Impact of Corrosion in the Oil and Gas Industry". SPE 29784, 1996.

- [10] LANDAU, Uziel. Determination of Laminar and Turbulent mass transport rates in flow cells by the limiting current technique. Lectures in Electrochemical Engineering. No. 204. Vol. 77. 1981. 75p.
- [11] MARCH, J., PALMER, J. W. y NEWMAN, R. C. Evaluation of inhibitor performance for protection against localized corrosion. Paper 228. Corrosion NACE. 2002.
- [12] MISHRA, B. ALL-HASAN, S. OLSON, D. L. and SALMA, M. M. Development of a predictive model for activation-controlled corrosion of steel in solutions containing carbon dioxide. Corrosion NACE. Vol 53, No. 11, November, 1997, p. 852-859.
- [13] NEWMAN, J. Ind. Eng. Chemical. 60 (4) 12. 1968.
- [14] Norma ASTM G1 – 90. Preparing, Cleaning and Evaluating Corrosion Test Specimens. Philadelphia, 2003.
- [15] Norma ASTM G5 – 87. Making Potenciostatic and Potenciodynamic anodic Polarization Measurements. Philadelphia, 1987. 73p.
- [16] REN, Chengqiang, LIU, Daoxin, BAI, Zhenquan and LI, Tiehu. “Corrosión behavior of oil tube steel in stimulant solution with hydrogen sulfide and carbon dioxide”. Materials Chemistry and Physics 93, 2005, 305 – 309 p.
- [17] REY NEURÉ, S. “Evaluación de la corrosión de un acero AISI SAE 1020 en un flujo multifásico salmuera – aceite mineral – CO₂ – H₂S, por medio de un simulador de flujo”. Tesis de maestría, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y ciencia de los Materiales. Universidad Industrial de Santander, Agosto, 2008.
- [18] R., Perry. Chemicals Engineers Handbook. Editorial McGraw – Hill, Sexta edición, 1992.

[19] SARMIENTO KLAPPER, H. "Evaluación de la corrosión del sistema: acero al carbono – oxígeno – agua y cloruro de sodio mediante el uso del electrodo de cilindro rotatorio". Tesis de pregrado, escuela de Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander, Mayo, 2003.

[20] SCHMITT, G. BROTHMAN, B. "Studies on the Corrosion Mechanism of Unalloyed Steel in Oxygen Free Carbon Dioxide Solutions. Part I. Kinetics of the Liberation of Hydrogen; Part II. Kinetics of Iron Dissolution", CO₂ Corrosion in Oil and Gas Production, p. 154, 163, NACE, Houston, 1984.

[21] SONTVEDT, T. NORRSK, H. Limiting production rates in C-Steel pipes. Removal of inhibitors/corrosion products by fatigue/yield action of liquid or gas/liquid. Paper 010. Corrosion NACE. 1996.

[22] SRINIVASAN, S. RUSSELL, D. KANE. Prediction of corrosivity of CO₂/H₂S production environments. Paper 011. Corrosion NACE. 1996.

[23] SUÁREZ SANTOYO, M. "Influencia de las variables hidrodinámicas y de transferencia de masa, en la corrosión en el sistema oxígeno-agua-cloruro de sodio y acero al carbono". Tesis de maestría, Escuela de Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander, Julio, 2004.

[24] WRANGLER, G. BEREDSON, J. y KARLBERG, G. Physico-Chemical Hydrodynamics. 1977. 761p.

[25] YIN, Z. F., ZHAO, W. Z., BAI, Z. Q., FENG, Y. R. and ZHOU, W. J. "Corrosion behavior of SM 80SS tube steel in stimulant solution containing H₂S and CO₂". Electrochimica Acta 53, 2008, 3690 – 3700 p.

[26] ----- G. P. A. "Reinyección de agua coproducida, Parte 1: Gases Corrosivos". Estudios y Servicios Petroleros S. L. R. Nota Técnica No. 43. Buenos Aires. 1993.

7. ANEXOS

ANEXO A. PROTOCOLO PARA REALIZAR ENSAYOS EN EL ELECTRODO DE CILINDRO ROTATORIO (RCE) PARA EL SISTEMA PROPUESTO

A1. Se lleva a cabo una preparación superficial de los electrodos de trabajo con papel abrasivo de carburo de silicio e la secuencia de números 120, 220, 320, 400 y 600. Una vez pulidos, los electrodos se sumergen en etanol y en un baño ultrasónico de acetona, posteriormente se secan cuidadosamente con algodón y con aire caliente, según norma ASTM G1-90^[14].

A2. Se prepara la solución electrolito en el volumen requerido con agua destilada y NaCl al 3% en peso.

A3. Se hace el montaje de la celda electroquímica (ver Figura 11), para lo cual se necesita:

- Electrodo de referencia (Ag-AgCl)
- Electrodo auxiliar (2 de carbono grafito)
- Termómetro
- Luggin (con solución de KCl 3M)
- Burbujeador
- Plancha de calentamiento
- Solución electrolito (750 mL)

Se inicia el calentamiento de la celda para lograr en la solución la temperatura de trabajo (40°C).

A4. Se remueve el oxígeno presente en la solución electrolito, para esto se inyecta nitrógeno de alta pureza (99.99%) conocido en el mercado como nitrógeno grado 5.0 analítico a un caudal de 150 mL/min por una hora, según norma ASTM G5-90.

A5. Se inyecta el gas de trabajo (mezcla de CO_2 , H_2S y N_2) a un caudal de 150 mL/min, durante 30 min. Se continúa la inyección durante el transcurso de la prueba.

A6. Se mide la concentración de los gases disueltos (CO_2 y H_2S) y el pH antes de iniciar la prueba propuesta, con ayuda de un Kit de CHEMets y un peachímetro respectivamente.

A7. Se dispone el electrodo de trabajo (probeta de acero al carbono API 5L grado X65) en el eje del RCE, luego se sumerge en la solución presente en la celda electroquímica. Se hacen las modificaciones en el controlador del RCE para lograr la velocidad de trabajo en rpm antes de iniciar la rotación.

A8. Una vez terminado el montaje se hacen las conexiones requeridas (según protocolo para el potenciostato galvanostato GAMRY) y se inician las pruebas electroquímicas (LPR, EIS, LPR y Tafel) escogidas para el trabajo de investigación.

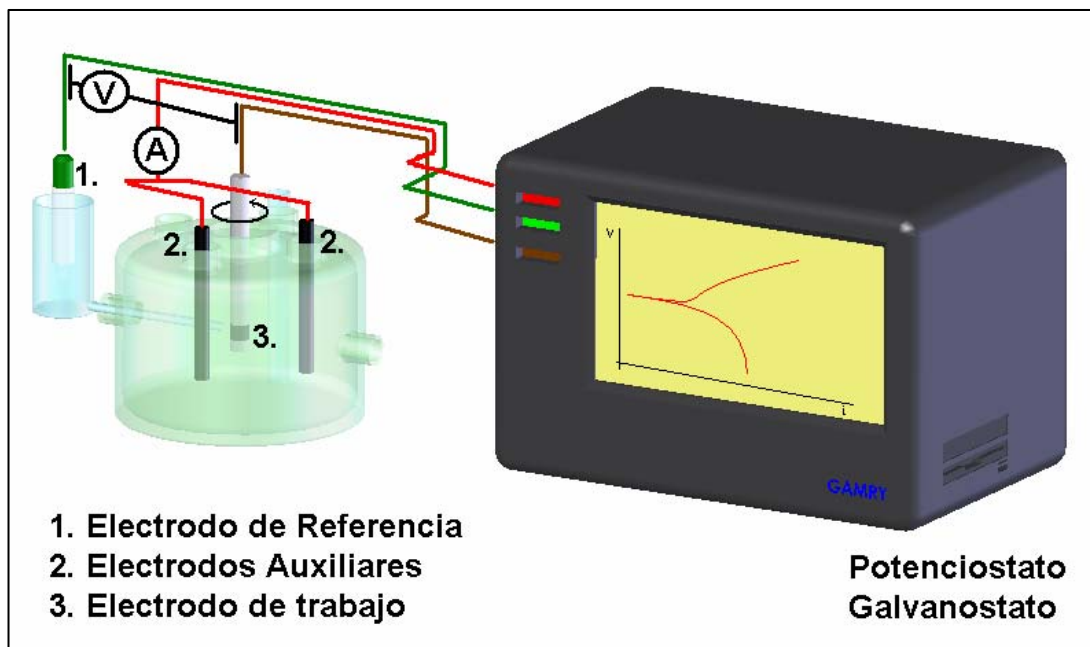


Figura 11. Distribución de los electrodos en la celda electroquímica. Autor del trabajo de investigación.

A9. Al finalizar cada prueba, se mide nuevamente la concentración de los gases CO_2 y H_2S y el pH, con los equipos anteriormente mencionados para este fin.

ANEXO B. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS EMPLEADAS PARA LA EVALUACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN

Las técnicas electroquímicas son una de las herramientas más utilizadas para caracterizar los fenómenos de corrosión y predecir cuantitativamente la velocidad de deterioro del material. A través de estas técnicas es posible investigar el fenómeno corrosivo en la solución de interés para obtener información relevante sobre las variables externas influyentes en el proceso, en un tiempo corto de experimentación.

Las técnicas electroquímicas empleadas en este trabajo de investigación fueron:

B1. RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL (LPR).

Es una técnica electroquímica de corriente directa que permite determinar la resistencia que presenta una superficie metálica a la transferencia de carga en la solución prueba^[8]. La pendiente en el origen de la curva de polarización, definida como resistencia a la polarización, es inversamente proporcional a la corriente de corrosión de la forma:

$$R_p = \frac{B_a * B_c}{2.303 * i_{corr} * (B_a + B_c)} = \frac{B}{i_{corr}} \quad (17)$$

donde B es una constante de proporcionalidad de Stern-Geary determinada a partir de las pendientes, anódica B_a y catódica B_c de Tafel respectivamente, del sistema por la ecuación:

$$B = \frac{B_a * B_c}{2.303 * (B_a + B_c)} \quad (18)$$

La velocidad de corrosión mpy (milésimas de pulgada por año), se determina por la ecuación 19.

$$mpy = k * \frac{i_{corr}}{\rho} * EW \quad (19)$$

Donde $k = 0.1288 \text{ mpy}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^2)$, ρ es la densidad en g/cm^3 y EW es el peso equivalente.

Los parámetros utilizados en el Potenciostato galvanostato GAMRY para la aplicación de esta técnica se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9. Parámetros utilizados en la técnica LPR.

Parámetro	Valor
Potencial inicial [V]	Ecorr – 0.02
Potencial final [V]	Ecorr + 0.02
Velocidad de barrido [V/s]	0.00015
Área de la muestra [cm ²]	2.867
Densidad [g/cm ³]	7.87
Peso equivalente [g]	27.92

Ecorr: Potencial de corrosión.

B2. EXTRAPOLACIÓN DE TAFEL.

La prueba de Tafel consiste en monitorear el electrodo de trabajo a través de un rango de potenciales y medir la respuesta en valores de corriente, finalmente se obtiene una gráfica de densidad de corriente en función del barrido de potencial, esta gráfica es bastante útil para observar:

- el control por activación de la reacción anódica
- y el control por concentración en la zona catódica

De esta forma se puede obtener el valor de la densidad de corriente límite i_L . Además esta técnica de corriente directa permite determinar las pendientes catódicas y anódicas de Tafel que junto con la resistencia a la polarización, permiten calcular la velocidad de corrosión. Los parámetros utilizados en el Potenciostato galvanostato GAMRY para la aplicación de esta técnica se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10. Parámetros utilizados en la técnica Extrapolación de Tafel.

Parámetro	Valor
Potencial inicial [V]	Ecorr – 0.25
Potencial final [V]	Ecorr + 0.25
Velocidad de barrido [V/s]	0.00015
Área de la muestra [cm ²]	2.867
Densidad [g/cm ³]	7.87
Peso equivalente [g]	27.92

B3. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS).

El análisis a través de impedancias (EIS) consiste en obtener la respuesta de un electrodo expuesto a una señal sinusoidal de voltaje en un rango de frecuencias estipulado. Esta técnica de corriente alterna, permite modelar las reacciones de corrosión por medio de un circuito eléctrico teórico facilitando la caracterización del proceso de corrosión. El comportamiento de la impedancia de un electrodo puede ser expresado en un diagrama de Nyquist, es decir, un gráfico de la impedancia imaginaria como una función de la impedancia real o en un gráfico de Bode en el cual se relacionan el logaritmo de la impedancia y el logaritmo del ángulo de fase frente a la frecuencia en Hertz.

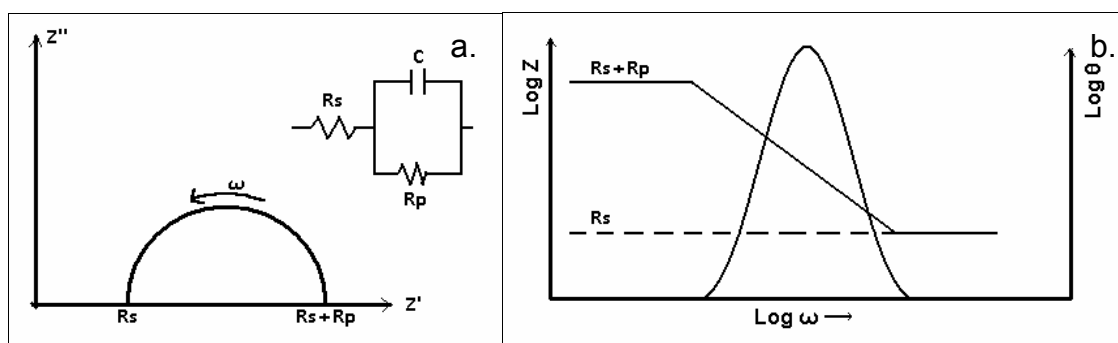


Figura 12. Presentación de los datos obtenidos para la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica de una superficie en corrosión. a) Gráfico de Nyquist. b) Gráfico de Bode. Autor del trabajo de investigación.

Un circuito simple del tipo resistivo – capacitivo como el presentado en la Figura 12 es frecuentemente una representación adecuada de una superficie en corrosión bajo un control por activación. En este caso, el gráfico de Nyquist (Figura 12a) mostrará un semicírculo en donde la frecuencia aumenta en forma antihoraria. A altas frecuencias la componente imaginaria de la impedancia desaparece dejando una suma de la resistencia de la solución (R_s) y la resistencia a la polarización (R_p). El gráfico de Bode (Figura 12b) en este caso brindará resultados análogos, a frecuencias intermedias, la aparece graficada linealmente con una pendiente de -1 y un ángulo de fase máximo. Es evidente que la R_s medida a altas frecuencias puede ser sustraída de la suma del valor obtenido a bajas frecuencias y obtener un valor de R_p libre^[8].

En el caso de control por difusión (Figura 13), se debe considerar en el circuito un elemento resistivo adicional, se trata de la impedancia de Warburg (W). Esta resistencia se evidencia a bajas frecuencias en el gráfico de Nyquist por una línea recta de 45 grados en los dos ejes.

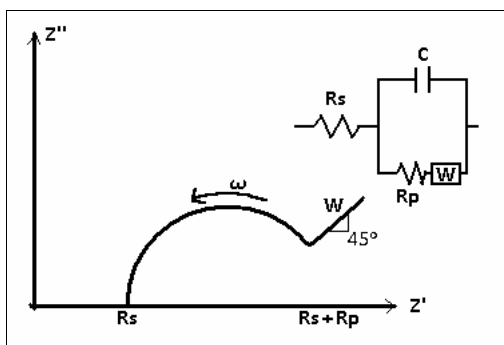


Figura 13. Gráfico de Nyquist mostrando en efecto de un control por difusión y la impedancia de Warburg. Autor del trabajo de investigación.

En el Potenciostato galvanostato GAMRY se utilizaron los siguientes parámetros para la aplicación de esta técnica:

Tabla 11. Parámetros utilizados en la técnica Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.

Parámetro	Valor
Frecuencia inicial [Hz]	100000
Frecuencia final [Hz]	0.01
Voltaje AC [V rms]	0.02
Área de la muestra [cm ²]	2.867

ANEXO C. MECANISMOS DE CORROSIÓN POR CO₂ Y H₂S

C1. MECANISMOS DE CORROSIÓN POR CO₂.

Estos mecanismos han sido sustentados en las reacciones catódicas de reducción que ocurren en la interfase metal-medio corrosivo, y se presenta por los iones existentes en la solución acuosa, que se forman cuando el CO₂ se disuelve en el agua.

Algunos trabajos publicados sugieren que la velocidad de corrosión del acero en soluciones de CO₂ sin oxígeno, es controlada por la cinética de la evolución del hidrógeno. Así, SCHMITT, G. y ROTHMAN, B.^[20] y otros autores recomiendan que la evolución del hidrógeno de las soluciones con CO₂ puede ocurrir por dos diferentes mecanismos fundamentales: Primero, se puede presentar una reducción directa del H₂CO₃ después de la hidratación heterogénea del CO₂ en la superficie del metal generando el hidrógeno (H₂) gaseoso que saldrá de la solución;



En segundo lugar, se puede presentar una reducción de los protones de H⁺ transportados desde el seno de la solución y de la disociación del H₂CO₃ transportado también por el movimiento del fluido a la superficie del metal, obteniéndose el H₂ gaseoso que saldrá de la solución.



ad: Elementos adsorbidos.

in: Elementos muy cercanos al límite de fase.

sol: Elementos en la solución.

En estas ecuaciones, el H_2CO_3 adsorbido se reduce directamente (Ecuación (9)) o se puede disociar para formar H_2 que viaja cerca de la superficie metálica (Ecuación (10)). La reacción anódica más relevante en la corrosión dulce es la oxidación del hierro (Fe) a ión ferroso (Fe^{+2}) dada en la Ecuación (11).

Las reacciones de corrosión dulce proporcionan un ambiente químico que permite la formación de carbonato de hierro ($FeCO_3$)^[20]. Éste se origina cuando los iones ferrosos reaccionan directamente con los iones carbonato (CO_3^{-2}) como se muestra en la Ecuación (12). Sin embargo, también puede formarse por el proceso que se describe en las Ecuaciones (13) y (14), en el que los iones Fe^{+2} reaccionan con los iones bicarbonato (HCO_3^-) produciendo bicarbonato de hierro ($Fe(HCO_3)_2$), el cual posteriormente se disocia en $FeCO_3$, CO_2 y H_2O .



DAYALAN, E. y colaboradores^[4], resumen en cuatro pasos los fenómenos más importantes en la acción del CO_2 sobre la superficie del acero:

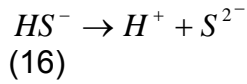
- Disolución del CO_2 en agua para formar especies reactivas.
- Las especies reactivas se transportan hacia la superficie metálica.
- Las reacciones anódicas y catódicas suceden en la superficie del metal.
- Los productos de corrosión van hacia el seno de la solución.

Con lo anterior se puede concluir que hay 5 especies presentes en soluciones acuosas con CO_2 : CO_2 disuelto, H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{-2} y H^+ , los cuales participan en las reacciones catódicas de reducción.

C2. MECANISMOS DE CORROSIÓN POR H_2S .

Una vez el H_2S se disuelve en el agua, se forman los iones H^+ , HS^- y S^{2-} , según las Ecuaciones (15) y (16).





Aunque el H₂S es un gas que se disocia tres veces más rápido que el CO₂, el ácido producido por la disociación de H₂S es aproximadamente tres veces más débil que el H₂CO₃, así, el efecto del H₂S de disminuir el pH es el mismo del CO₂. El H₂S se disuelve con facilidad en el agua, 2.5 g/L a 40 °C^[26], forma mackinawita (FeS) que se transforma en pirrolita (Fe₇S₈) y luego evoluciona a pirrita (FeS₂). El H₂S causa la despolarización catódica por formación de sulfatos (causa turbidez del agua). En la Figura 14 se representa un esquema de los mecanismos de corrosión por CO₂ y H₂S.

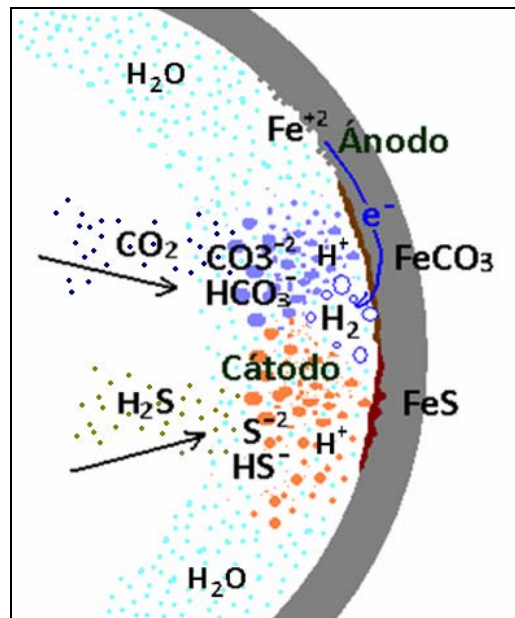


Figura 14. Esquema de corrosión por CO₂ y H₂S. Autor del trabajo de investigación.

ANEXO D. ELECTRODO DE CILINDRO ROTATORIO (RCE)

Las condiciones de flujo que ocasionan la corrosión interna de las líneas que transportan un fluido son complejas y por tanto difíciles de simular en un laboratorio. Por este motivo se han desarrollado dispositivos que permitan simular tales condiciones de operación, dentro de los que está incluido el Electrodo de Cilindro Rotatorio (RCE) que es un equipo que opera bajo condiciones hidrodinámicas controladas y conocidas.

El RCE brinda un transporte de masa uniforme sobre toda la superficie, trabajando generalmente bajo condiciones de flujo turbulento para lo cual requiere de bajas velocidades de rotación, es de fácil manejo comparado con otros dispositivos y requiere pequeñas cantidades de fluido. Es por esto que muchos investigadores lo han empleado para estudiar el efecto de la velocidad de flujo sobre la transferencia de masa, para la evaluación de inhibidores entre otros.



Figura 15. Electrodo de cilindro rotatorio empleado en el desarrollo de las pruebas. a. Rotor y soporte, b. Controlador de velocidad y c. Accesorios. Fotografías: Autor del trabajo de investigación.

D1. PATRONES DE FLUJO Y CORRELACIONES PARA LOS ESFUERZOS DE CORTE (T_w).

Cuando se transportan fluidos por tuberías, se forman diferentes tipos o patrones de flujos (ver Figura 16):

- Flujo simple, de distribución aproximadamente homogénea a través de la tubería.
- Flujo estratificado, se presenta a velocidades de gas y líquido relativamente bajas y las fases viajan separadamente por gravedad.
- Flujo anular, se presenta a muy altas velocidades de gas, donde la película líquida fluye adherida a la pared y el gas a altas velocidades en el centro de la tubería.
- Flujo intermitente o slug, que causa los mayores problemas desde el punto de vista operacional y de corrosión, debido a que las ondas de líquido son llevadas por el gas que se mueve más rápidamente para formar un frente, que pasa a través de la tubería a mayor velocidad que la promedio del líquido.

Una medida que puede ser usada para definir las condiciones de flujo es la velocidad de gas superficial.

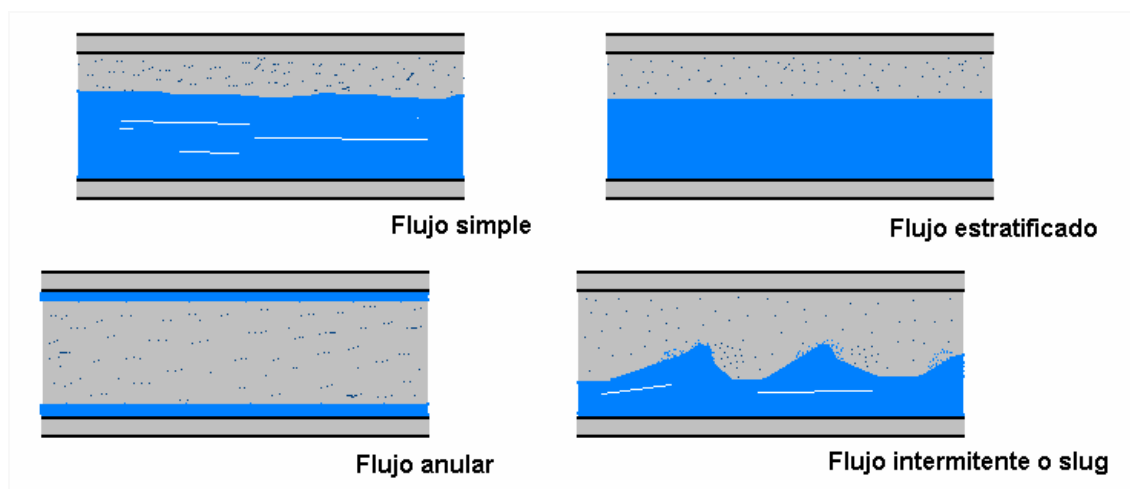


Figura 16. Tipos de flujo multifásico en tuberías. Autor de la investigación.

Para condiciones de flujo turbulento existe una correlación^[7] dada en la siguiente ecuación:

$$\frac{f}{2} = 0,0794 \text{ Re}^{-0,3} \quad (17)$$

Además, para el RCE se ha obtenido la relación entre el factor de fricción y el esfuerzo de corte de pared, presentada en la siguiente ecuación:

$$\frac{f}{2} = \frac{T_w}{\rho v^2} \quad (18)$$

Por lo tanto reemplazando (17) en (18) se obtiene la expresión de la Ecuación 19, que se debe a SILVERMAN^[4]:

$$T_w = 0,0791 \text{ Re}^{-0,3} \rho r^2 \omega^2 \quad (19)$$

Donde T_w es el esfuerzo de corte en la pared (N/m^2), ρ es la densidad de la solución (Kg/m^3), r es el radio del cilindro rotatorio (m) y ω corresponde a la velocidad angular del electrodo (rad/s).

D2. CORRELACIONES PARA LOS COEFICIENTES DE TRANSFERENCIA DE MASA (K_{wt}).

La corriente límite es un importante parámetro de diseño, representando la máxima velocidad a la cual una reacción de electrodo puede suceder, además provee una técnica para la estimación de las velocidades de transporte^[10], en donde el coeficiente de transferencia de masa puede ser calculado a partir de la ecuación:

$$K_{wt} = \frac{i_L}{nFC_B} \quad (20)$$

Donde i_L es la densidad de corriente (mA/cm^2), F es la constante de Faraday (C/mol), n y C_B son el número de electrones transferidos y la concentración en el seno de la solución de cada especie respectivamente.

A continuación se presentan unas correlaciones obtenidas por EISENBERG^[5] (Ecuación 21), NEWMAN^[13] (Ecuación 22) y WRANGLLEN y colaboradores^[24] (Ecuación 23), donde se reemplazan los números adimensionales por sus respectivas definiciones, y obtenido valores para los parámetros a , b y c , en la Ecuación 1.

$$K_{wt} = 0,0791U^{0,7} d^{-0,3} \nu^{-0,334} D^{0,644} \quad (21)$$

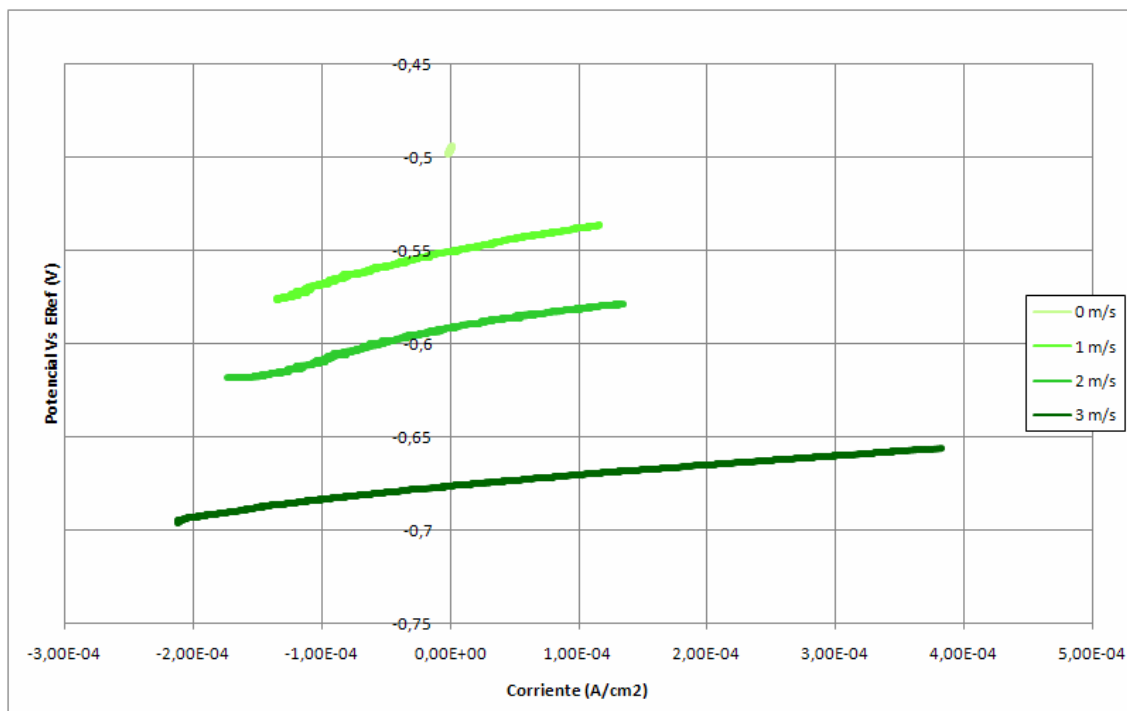
$$K_{wt} = 0,0791U^{0,7} d^{-0,3} \nu^{-0,334} D^{0,644} \left(\frac{R_1}{R_2} \right)^{0,7} \quad (22)$$

$$K_{wt} = 0,0791U^{0,67} d^{-0,33} \nu^{-0,34} D^{0,67} \quad (23)$$

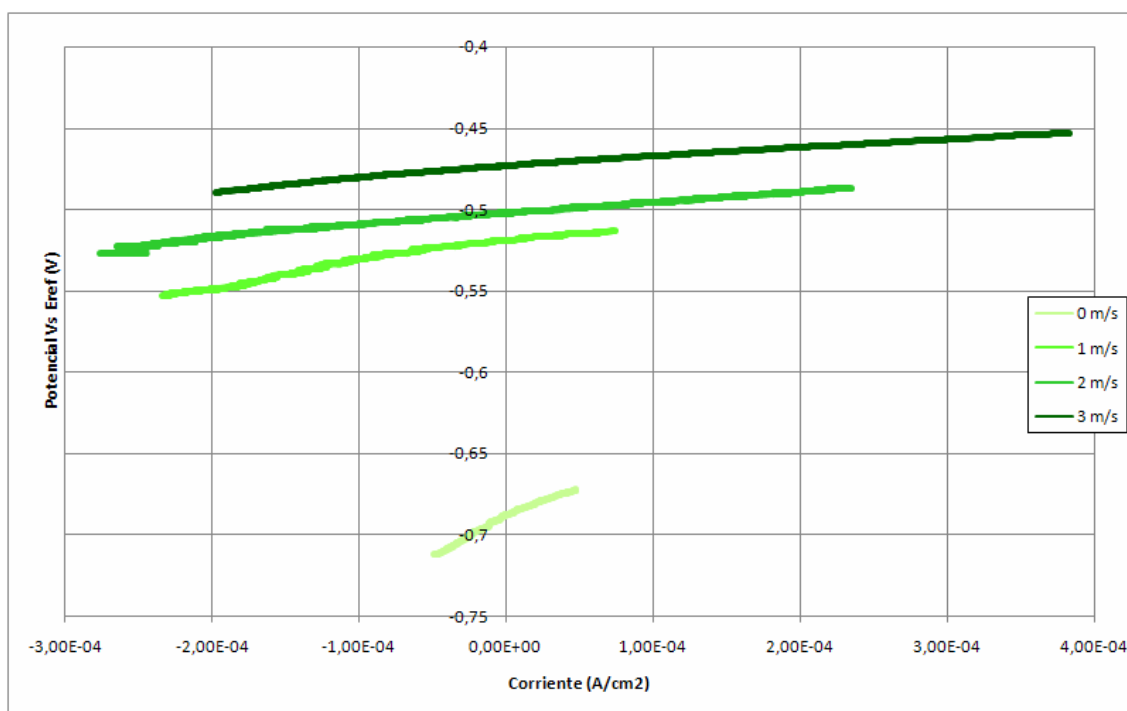
Donde U es la velocidad lineal del electrodo cilíndrico (m/s), d es el diámetro del cilindro rotatorio (m), D es la difusividad (m^2/s), ν es la viscosidad cinemática (m^2/s). R_1 es el radio interno del cilindro (m) y R_2 es el radio externo del cilindro (m).

ANEXO E. GRÁFICAS DE LAS TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS Y DATOS OBTENIDOS

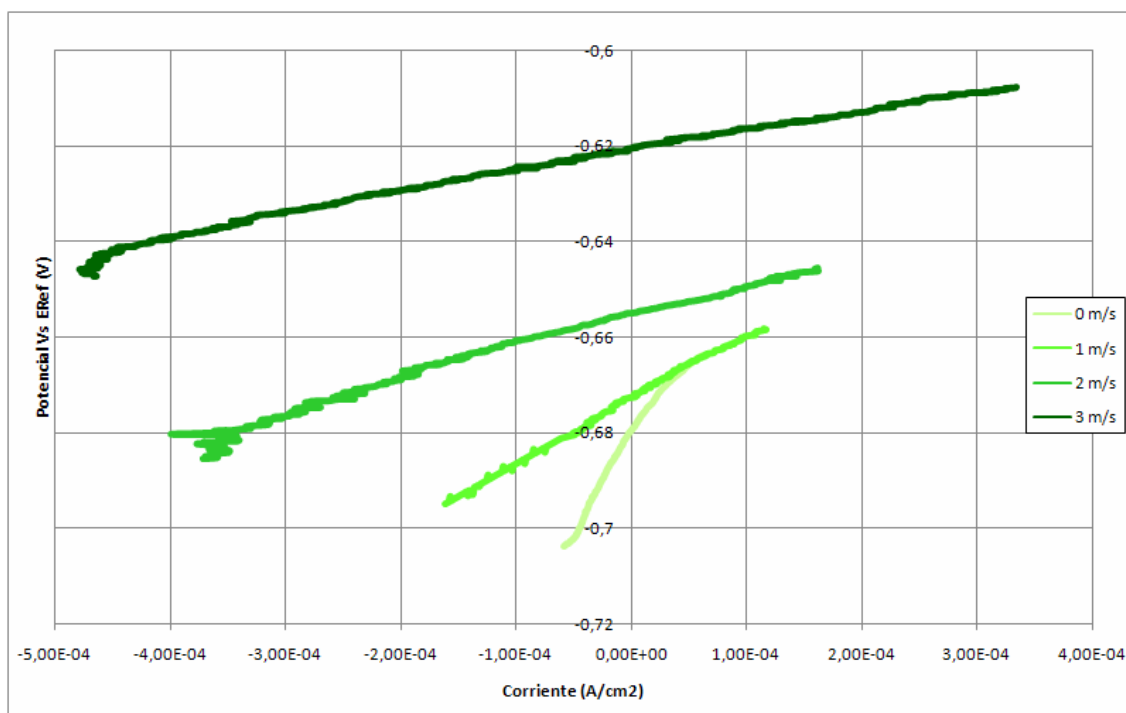
E1. GRÁFICAS DE RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL (LPR).



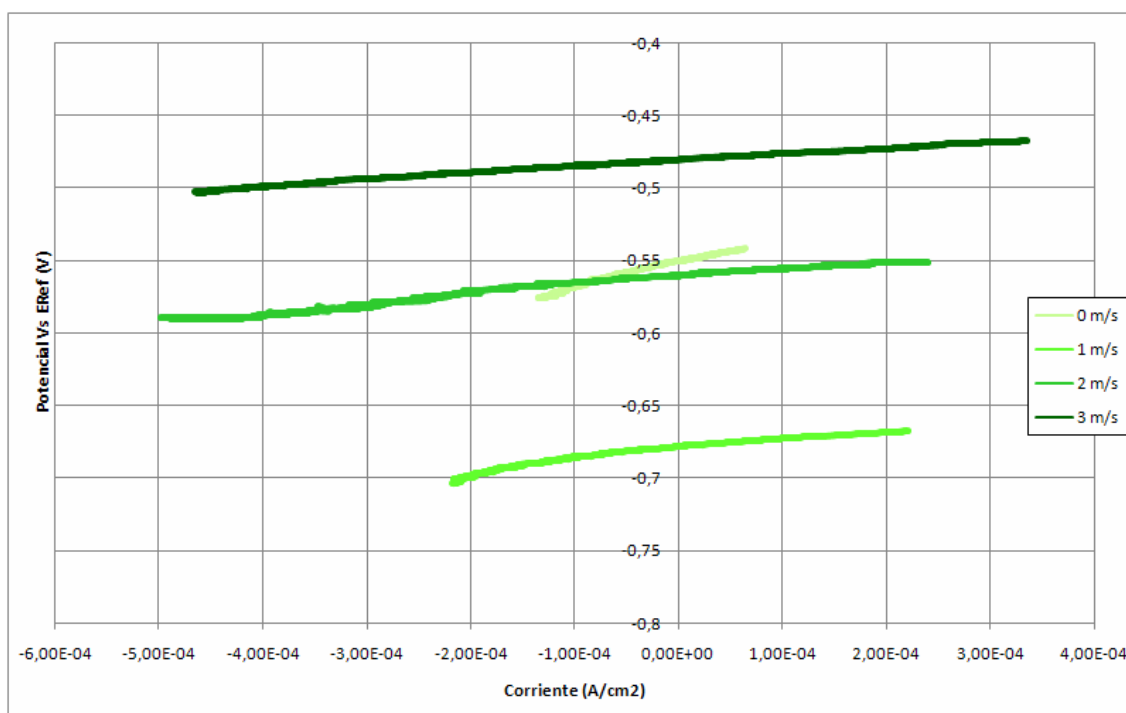
Gráfica 6. Resistencia a la polarización lineal para 0 moles de H_2S por mol de CO_2 a diferentes velocidades lineales de flujo.



Gráfica 7. Resistencia a la polarización lineal para 0.0001 moles de H₂S por mol de CO₂ a diferentes velocidades lineales de flujo.

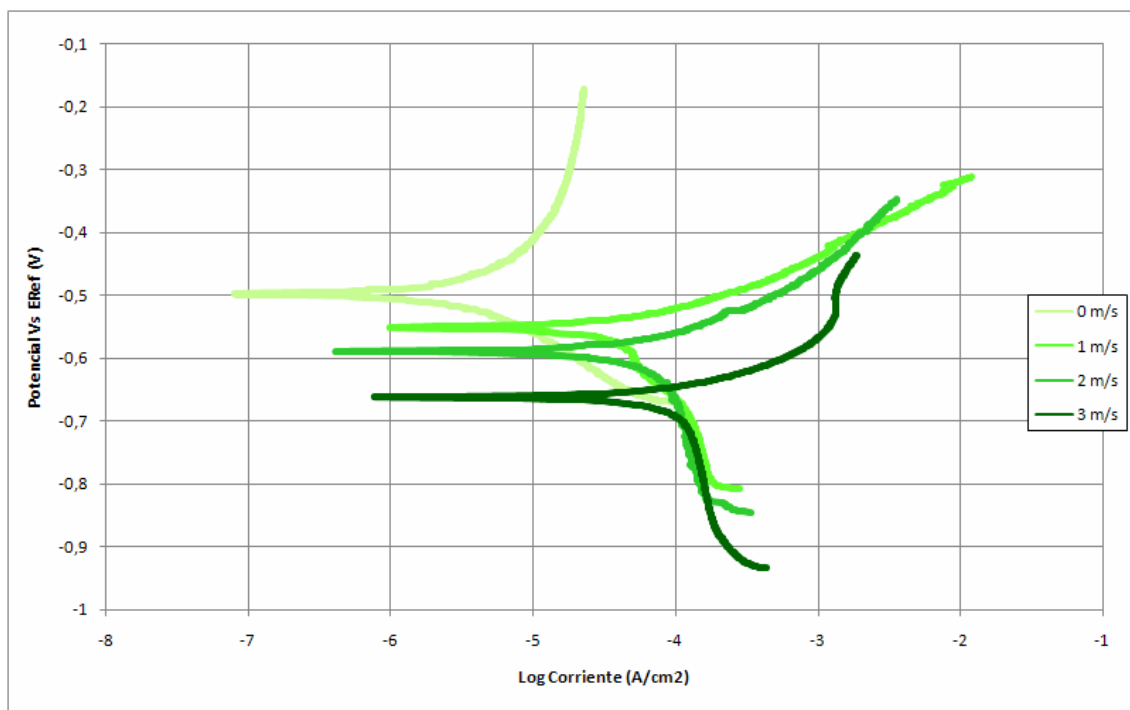


Gráfica 8. Resistencia a la polarización lineal para 0.00167 moles de H₂S por mol de CO₂ a diferentes velocidades lineales de flujo.

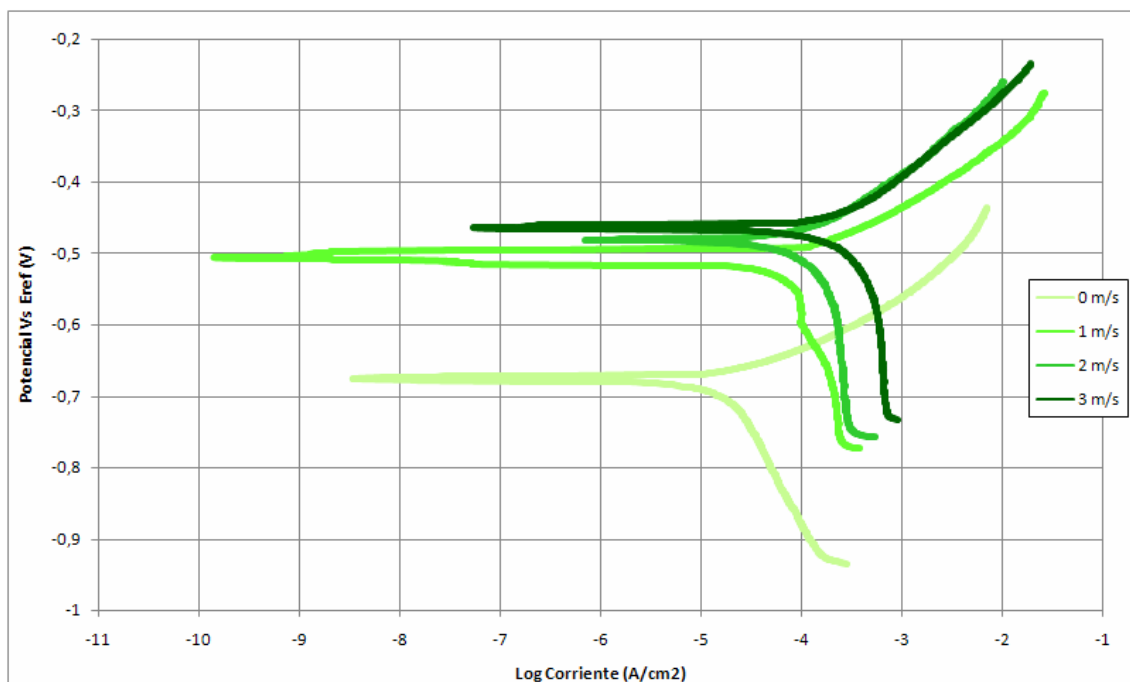


Gráfica 9. Resistencia a la polarización lineal para 0.00334 moles de H₂S por mol de CO₂ a diferentes velocidades lineales de flujo.

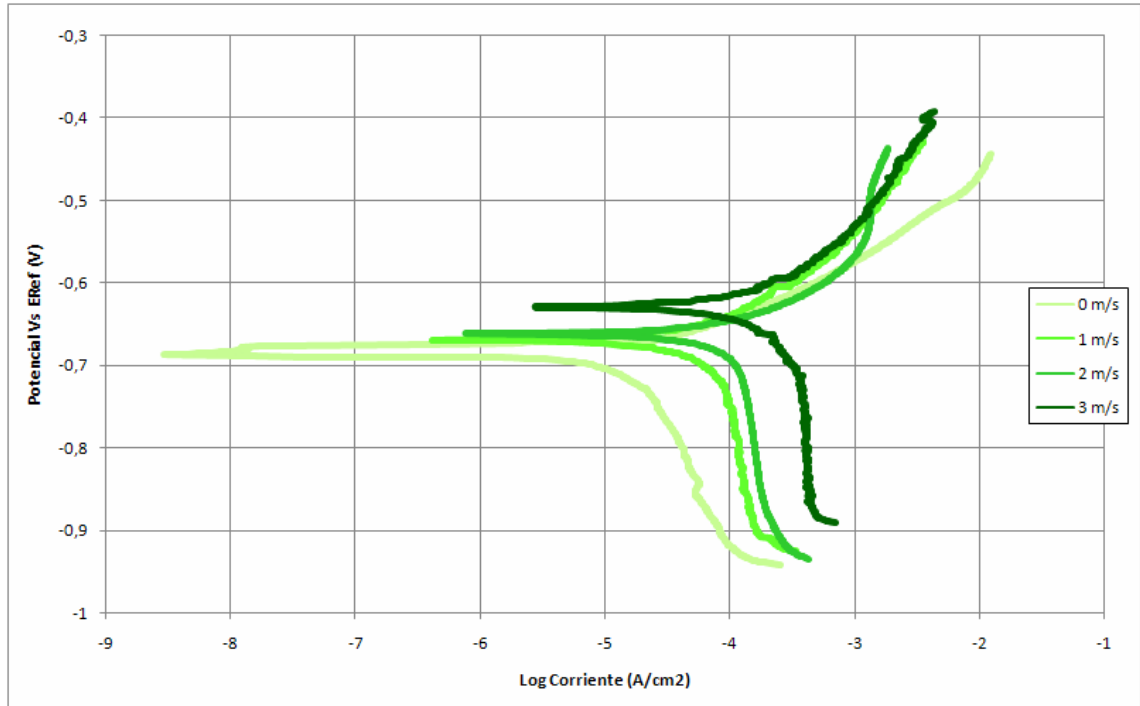
E2. GRÁFICAS DE TAFEL.



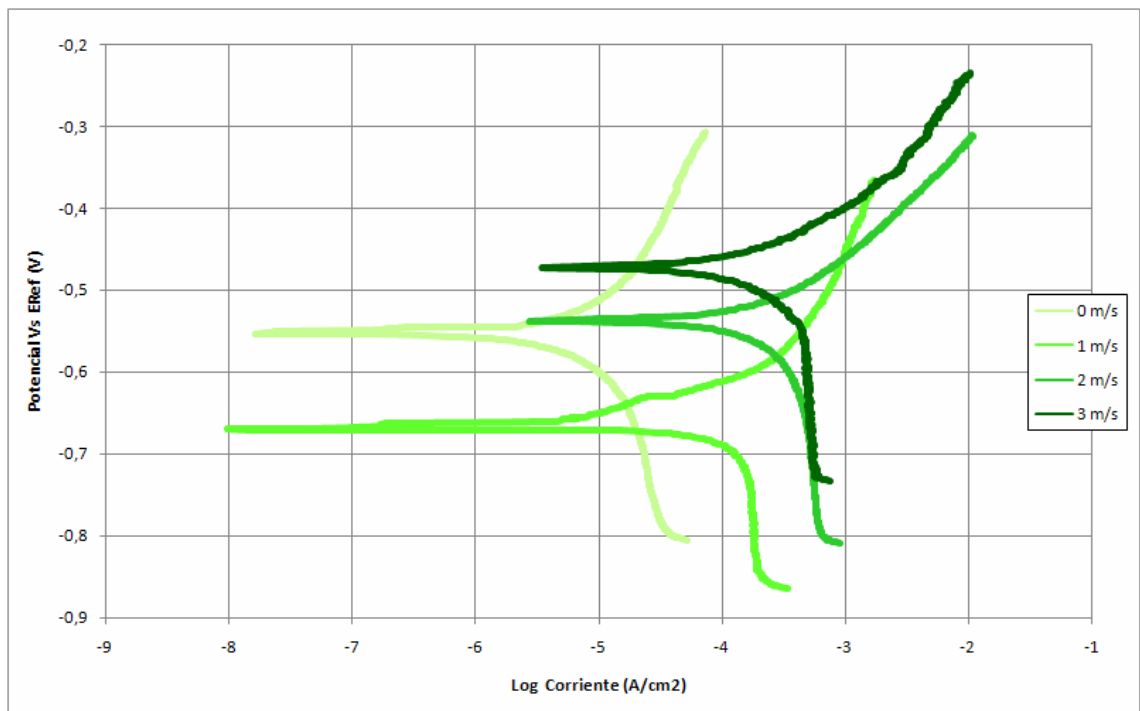
Gráfica 10. Extrapolación de Tafel para 0 moles de H₂S por mol de CO₂ a diferentes velocidades lineales de flujo.



Gráfica 11. Extrapolación de Tafel para 0.0001 moles de H₂S por mol de CO₂ a diferentes velocidades lineales de flujo.



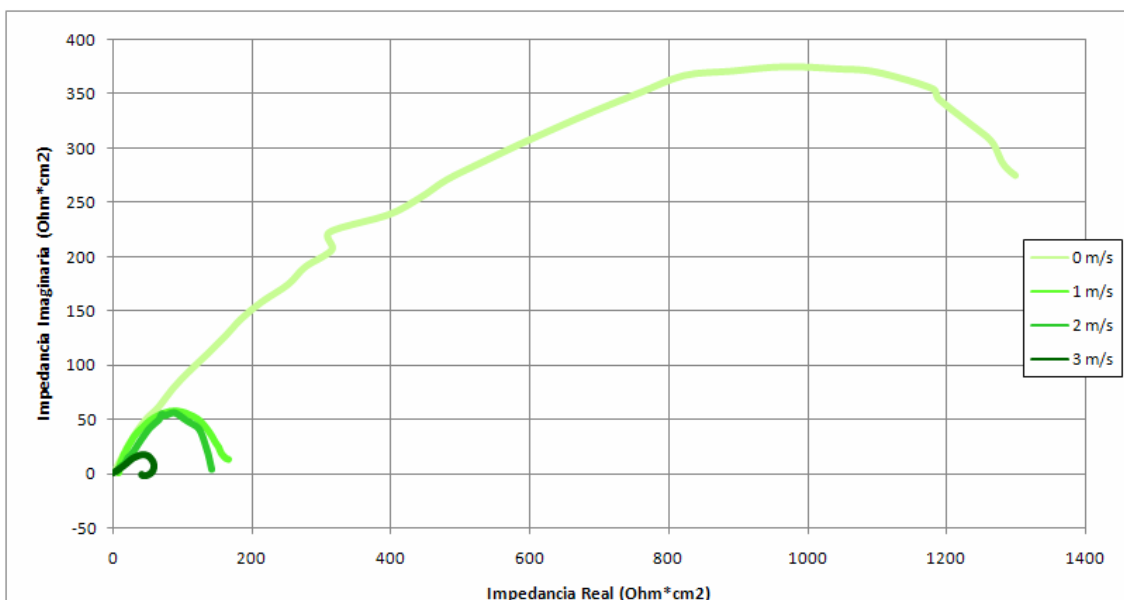
Gráfica 12. Extrapolación de Tafel para 0.00167 moles de H₂S por mol de CO₂ a diferentes velocidades lineales de flujo.



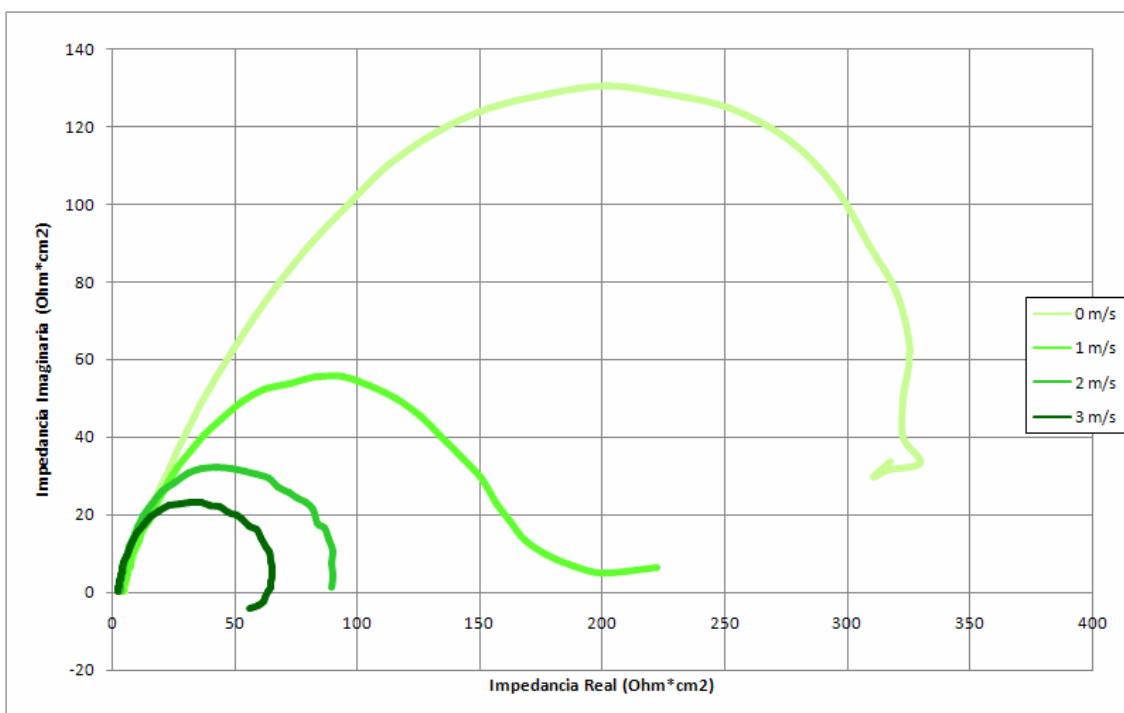
Gráfica 13. Extrapolación de Tafel para 0.00334 moles de H₂S por mol de CO₂ a diferentes velocidades lineales de flujo.

E3. GRÁFICAS DE NYQUIST.

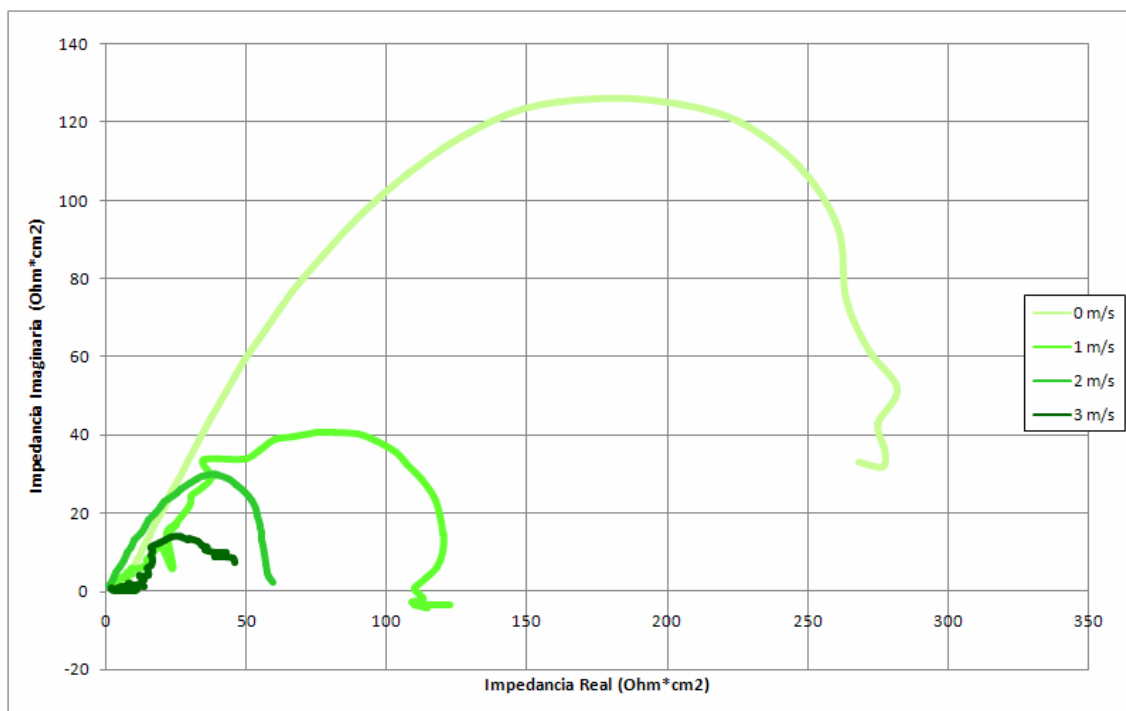
En las Gráficas 1c., 14, 15, 16 y 17 y se puede observar como la solución electrolito presenta muy poca resistencia al paso alterno de la corriente, al iniciarse en el origen cada una de las curvas de los diagramas de Nyquist.



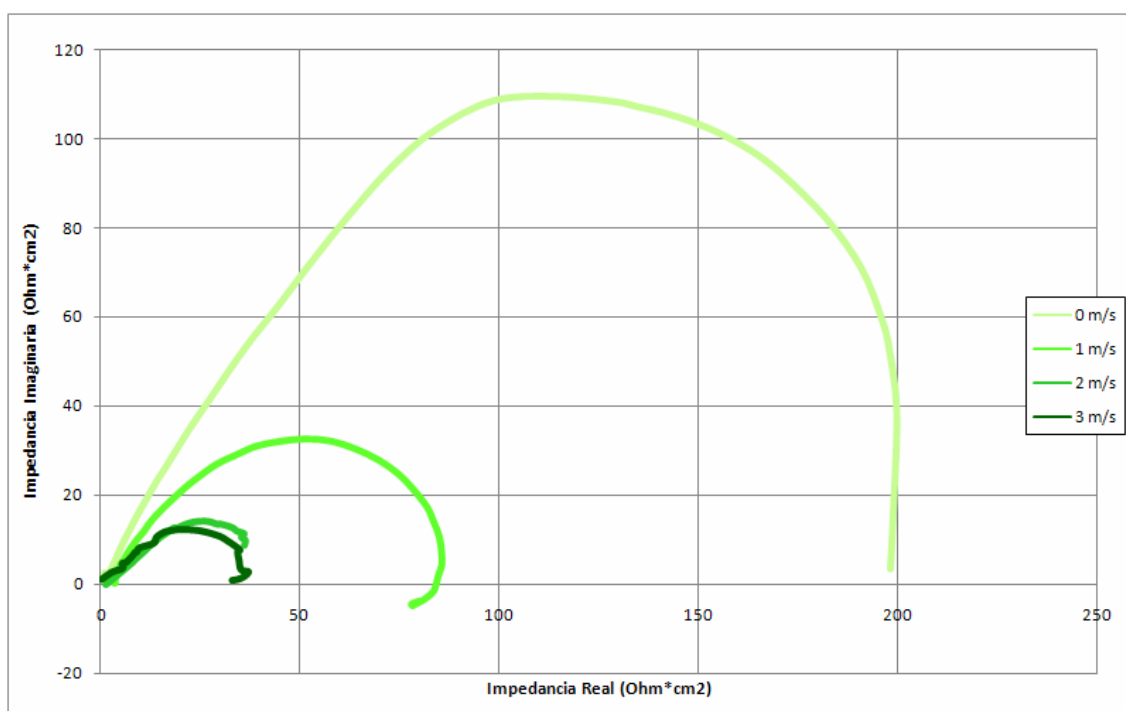
Gráfica 14. Diagrama de Nyquist para 0 moles de H₂S por mol de CO₂ a diferentes velocidades lineales de flujo.



Gráfica 15. Diagrama de Nyquist para 0.0001 moles de H₂S por mol de CO₂ a diferentes velocidades lineales de flujo.



Gráfica 16. Diagrama de Nyquist para 0.00167 moles de H₂S por mol de CO₂ a diferentes velocidades lineales de flujo.



Gráfica 17. Diagrama de Nyquist para 0.00334 moles de H₂S por mol de CO₂ a diferentes velocidades lineales de flujo.

E4. DATOS OBTENIDOS DE LAS VARIABLES Y PARÁMETROS EMPLEADOS EN LA DETERMINACIÓN DE LAS CORRELACIONES Y LA VELOCIDADES DE CORROSIÓN.

Tabla 12. Concentraciones de las especies y pH.

Prueba No.	pH	Concentración de las especies [mol/L]		
		H ⁺	HS ⁻	HCO ₃ ⁻
1	4.86	1.38038E-05	0	2.48E-03
2	4.86	1.38038E-05	0	2.48E-03
3	4.86	1.38038E-05	0	2.48E-03
4	4.86	1.38038E-05	0	2.48E-03
5	4.79	1.62181E-05	5.50E-05	2.48E-03
6	4.79	1.62181E-05	5.50E-05	2.48E-03
7	4.79	1.62181E-05	5.50E-05	2.48E-03
8	4.79	1.62181E-05	5.50E-05	2.48E-03
9	4.77	1.69824E-05	1.24E-03	2.48E-03
10	4.77	1.69824E-05	1.24E-03	2.48E-03
11	4.77	1.69824E-05	1.24E-03	2.48E-03
12	4.77	1.69824E-05	1.24E-03	2.48E-03
13	4.67	2.13796E-05	2.48E-03	2.48E-03
14	4.67	2.13796E-05	2.48E-03	2.48E-03
15	4.67	2.13796E-05	2.48E-03	2.48E-03
16	4.67	2.13796E-05	2.48E-03	2.48E-03
17	4.56	2.75423E-05	6.21E-03	2.48E-03
18	4.56	2.75423E-05	6.21E-03	2.48E-03
19	4.56	2.75423E-05	6.21E-03	2.48E-03
20	4.56	2.75423E-05	6.21E-03	2.48E-03

Tabla 13. Resistencia a la polarización en corriente alterna y potenciales de corrosión.

Prueba No.	RP CA [Ohm*cm ²]	Ecorr [V]	Prueba No.	RP CA [Ohm*cm ²]	Ecorr [V]
1	158	-0.496	11	75	-0.655
2	165	-0.551	12	50	-0.621
3	150	-0.593	13	220	-0.55
4	75	-0.677	14	95	-0.68
5	380	-0.689	15	55	-0.561
6	195	-0.518	16	45	-0.481
7	85	-0.503	17	200	-0.673
8	70	-0.474	18	85	-0.662
9	330	-0.681	19	50	-0.55
10	140	-0.672	20	40	-0.68

RP CA: Resistencia a la polarización en corriente alterna (valores aproximados obtenidos de los diagramas de Nyquist de la técnica EIS^[2]) y Ecorr: Potencial de corrosión.

Si se comparan los valores de resistencia a la polarización obtenidos en corriente directa (Tabla 5) y corriente alterna (Tabla 13), se puede ver la similitud entre los valores. Sin embargo para el cálculo de la densidad de corriente de corrosión y la velocidad de corrosión, se emplearon sólo los

valores obtenidos en la técnica de corriente directa LPR que ofrece valores directos y más exactos.

Tabla 14. Valores de las diferentes constantes empleadas en los cálculos.

Constante	Valor
Constante de Faraday [C/mol]	96485.338
Difusividad de H ⁺ [m ² /s]	9.31 E-09
Difusividad de HS ⁻ [m ² /s]	1.73 E-09
Difusividad de HCO ₃ ⁻ [m ² /s]	1.185 E-09
Viscosidad cinemática del electrolito (40°C) [m ² /s]	8.152 E-07
Densidad del electrolito (40°C) [Kg/m ³]	1012.85
Altura del electrodo de trabajo [mm]	7.8
Radio externo del electrodo de trabajo [mm]	5.85
Radio interno del electrodo de trabajo [mm]	3

ANEXO F. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

Se realizó un análisis cualitativo a las fases presentes en la superficie corroída del acero, empleando la técnica DRX, comparando el perfil observado en las fases con los perfiles de difracción reportados en la base de datos PDF-2 del International Centre for Diffraction Data (ICDD).

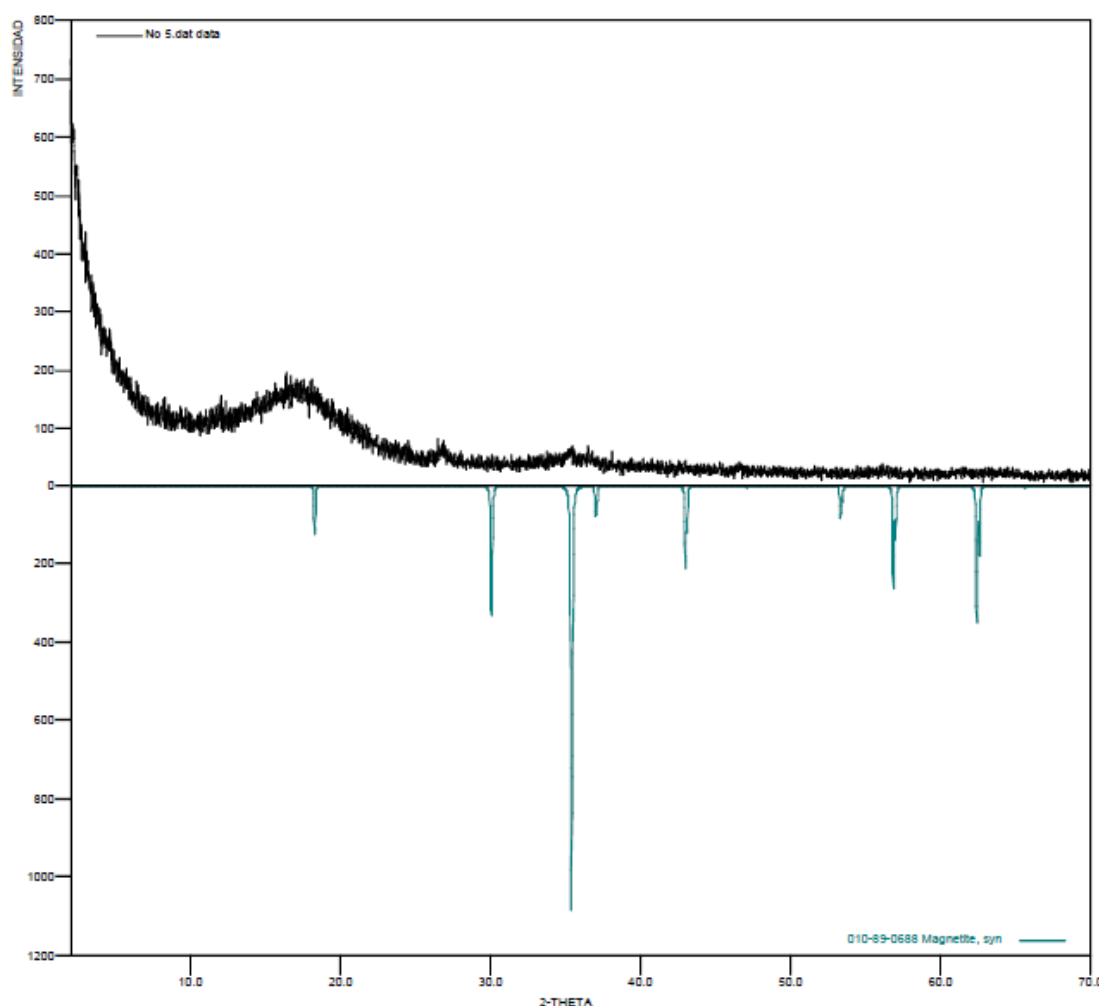


Figura 17. Perfil de DRX de las fases presentes en la probeta corroída a 0 moles de H₂S por mol de CO₂ y a 0 m/s.

Los perfiles de DRX realizados, se muestran en las Figuras 17 y 18. De ellos sólo se obtiene como resultado que tanto la probeta corroída a una RM de 0 moles de H₂S por mol de CO₂ y VLF 0 m/s, como la de RM 0.00834 moles de H₂S por mol de CO₂ y VLF 0 m/s, presentan una fase cristalina correspondiente a Magnetita (Fe₃O₄) según el número de tarjeta PDF-2: 010-89-0688 y 010-71-6766 respectivamente; y la probeta corroída a RM 0.00834 moles de H₂S por

mol de CO_2 y VLF 0 m/s presenta una fase cristalina de Calcita (CaCO_3) según número de tarjeta PDF-2: 010-75-6049.

No obstante, y debido a la baja intensidad de las reflexiones, se observa para cada una de las muestras una reflexión de 26.72° (valores de 2θ) que posiblemente corresponda a la fase grafito, que se presentaría junto con la Calcita como contaminación por la presencia de los electrodos auxiliares de grafito empleados en el desarrollo de las pruebas.

El DRX fue realizado en el Laboratorio de Difracción de Rayos X de la escuela de Química de la Universidad Industrial de Santander. Allí concluyeron que debido a la concavidad de la superficie de las probetas, donde se encontraban las fases a analizar, no se pueden identificar correctamente más fases presentes como de carbonatos o sulfuros de hierro, en el producto de la corrosión.

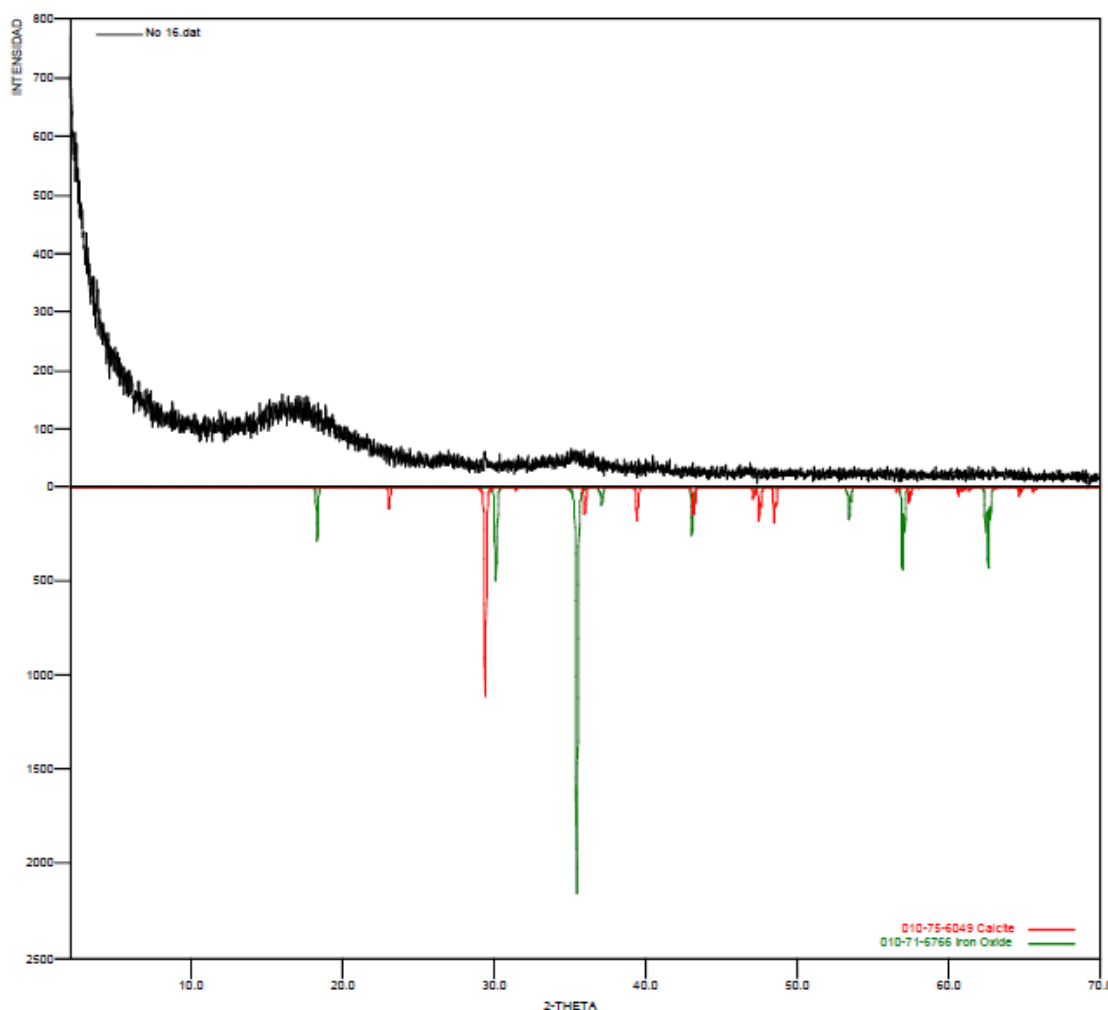


Figura 18. Perfil de DRX de las fases presentes en la probeta corroída a 0.00834 moles de H_2S por mol de CO_2 y a 0 m/s.