

**EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN DE UN ACERO AISI SAE 1020 EN UN  
FLUJO MULTIFÁSICO SALMUERA- ACEITE MINERAL-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S, POR MEDIO  
DE UN SIMULADOR DE FLUJO**

**SHIRLEY NEURÉ REY CEPEDA**  
**Ingeniera Metalúrgica**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE LOS MATERIALES  
MAESTRÍA EN INGENIERÍA- ÁREA METALÚRGICA  
BUCARAMANGA  
2008**

**EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN DE UN ACERO AISI SAE 1020 EN UN  
FLUJO MULTIFÁSICO SALMUERA- ACEITE MINERAL-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S, POR MEDIO  
DE UN SIMULADOR DE FLUJO**

**SHIRLEY NEURÉ REY CEPEDA**  
Ingeniera Metalúrgica

**Trabajo de investigación para optar por el título de  
Magíster en Ingeniería Metalúrgica**

**Director**  
**DARÍO YESID PEÑA BALLESTEROS**  
Ingeniero Metalúrgico, Ph.D.

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER**  
**FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS**  
**ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE LOS MATERIALES**  
**MAESTRÍA EN INGENIERÍA- ÁREA METALÚRGICA**  
**BUCARAMANGA**

**2008**

## **DEDICATORIA**

Dedico este libro al gran amor de mi vida..A JESÚS, porque con Su amor, misericordia y gracia, me recordaron que siempre tenemos oportunidades, y que todo en la vida tiene una razón de ser.

A mi madre y mi hermano, porque son el mejor regalo que Dios me ha podido dar.

A Mónica, Manuel, Marthica, Nydia y Rolando, por apoyarme en los momentos más difíciles, y por sus consejos que llegaron siempre a tiempo. Gracias por su tiempo y dedicación. Gracias por recordarme que las dádivas de Dios son buenas, agradables y perfectas.

A todos mis demás amigos y compañeros, que de una u otra forma me apoyaron para que este proyecto en mi vida fuera una realidad.

## **AGRADECIMIENTOS**

El autor desea expresar sus agradecimientos a:

Profesor y director de este proyecto Ph. D. Darío Yesid Peña Ballesteros, por su confianza, valiosos aportes, apoyo y orientación en el desarrollo de la investigación

Ingenieros Msc Jaime Villareal y Carmelo Fuentes, por su valiosa ayuda y colaboración para el desarrollo del presente proyecto

CORPORACIÓN PARA LA INVESTIGACIÓN DE LA CORROSIÓN (CIC) y COLCIENCIAS, por la financiación y apoyo técnico al proyecto

GRUPO DE INVESTIGACIONES EN CORROSIÓN (GIC) de la Universidad Industrial de Santander, adscrito a la escuela de Ingeniería Metalúrgica, por el soporte técnico y económico, y su constante aporte durante la realización de la tesis

Ingenieros Msc. Custodio Vásquez, director Grupo de Investigaciones en Corrosión, Iván Uribe Pérez, director escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los materiales, y Ph. D. Gustavo Neira, Coordinador Maestría en Ingeniería Metalúrgica, por su comprensión y confianza en este proyecto

Ingenieros, Manuel Andrade, Mónica García, Yezid García, y Hugo Estupiñán, por sus constantes aportes durante la ejecución de la tesis

Ingenieros Carlos Andrés Melgarejo y Leandro Fabián Muñoz, por su colaboración y aportes para la realización de la investigación

## CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	18
1. OBJETIVOS	22
1.1 OBJETIVO GENERAL	22
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	22
1.3 ANTECEDENTES	22
1.3.1 Perspectiva mundial	22
1.3.2 Perspectiva nacional y local	25
1.4 JUSTIFICACIÓN	27
1.5 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	28
1.6 HIPÓTESIS	30
2. MARCO TEÓRICO	31
2.1 GENERALIDADES	31
2.1.1 Tipos de corrosión en sistemas de transporte y almacenamiento de crudo	32
2.2 CORROSIÓN POR CO <sub>2</sub> Y H <sub>2</sub> S	33
2.2.1 Corrosión por CO <sub>2</sub>	33
2.2.2 Corrosión por H <sub>2</sub> S	41
2.2.3 Corrosión por CO <sub>2</sub> y H <sub>2</sub> S	44
2.2.4 Emulsiones	47
2.3 EFECTO DEL FLUJO EN SISTEMAS MULTIFÁSICOS: Antecedentes	48
2.3.1 Sistemas multifase	48

2.3.2	Efectos del fluido	50
2.4	RELACIONES HIDRODINÁMICAS	52
2.4.1	Características de sistemas hidrodinámicos	53
2.4.2	Simulación de las condiciones de planta en el laboratorio	58
2.5	MÉTODOS PARA LA DETERMINACIÓN DE VELOCIDADES DE CORROSIÓN	59
2.5.1	Curvas de polarización	59
2.5.2	Resistencia a la polarización	59
2.5.3	Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE)	60
3.	METODOLOGÍA	65
3.1	FASE 1. REVISIÓN Y ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO	67
3.1.1	Determinación de variables	67
3.1.2	Caracterización acero de trabajo y del medio multifásico	67
3.2	FASE 2. ADAPTACIÓN DE EQUIPOS	70
3.3	FASE 3. DESARROLLO DE PRUEBAS EN EL SIMULADOR DE FLUJO, LOOP	71
3.3.1	Equipos y materiales empleados en la experimentación	71
3.3.2	Descripción del montaje realizado para los ensayos	72
3.3.3	Diagrama de variables	72
3.3.4	Técnicas de experimentación	72
3.3.5	Diseño experimental	74
4.	RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	78
4.1	EFEECTO DE LA VELOCIDAD DEL FLUIDO	78
4.2	EFEECTO DE LA TEMPERATURA	85
4.3	EFEECTO DE LA RELACIÓN ACEITE/AGUA	91
4.4	VELOCIDADES DE CORROSIÓN	96

4.4.1	Efecto de la velocidad de flujo sobre la velocidad de corrosión	98
4.4.2	Efecto de la temperatura sobre la velocidad de corrosión	103
4.4.3	Efecto de la relación O/W sobre la velocidad de corrosión	104
4.5	RESISTENCIA DEL ELECTROLITO	106
4.6	RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN	108
4.7	IONES EN SOLUCIÓN	109
4.8	CAPACITANCIA DE LA DOBLE CAPA ELECTROQUÍMICA	112
4.9	ANÁLISIS DE CAPAS FORMADAS	114
4.10	CORRIENTE LÍMITE	118
4.11	VALIDACIÓN DE LAS CORRELACIONES	119
4.11.1	Coeficiente de transferencia de masa	119
4.11.2	Esfuerzo de corte	126
4.11.3	Capas límite	129
4.11.4	Corrientes catódicas	133
4.12	MECANISMOS DE CORROSIÓN	134
4.13	CORRELACIONES EXPERIMENTALES	146
5.	CONCLUSIONES	156
6.	RECOMENDACIONES	158
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	159
	ANEXOS	167

## LISTA DE TABLAS

		pág.
<b>Tabla 1.</b>	Condiciones para evaluar las velocidades de corrosión	65
<b>Tabla 2.</b>	Resultados de composición química	68
<b>Tabla 3.</b>	Resultados del ensayo de dureza escala Brinell – HB	69
<b>Tabla 4.</b>	Caracterización del electrolito	69
<b>Tabla 5.</b>	Caracterización de la mezcla salmuera – Aceite	70
<b>Tabla 6.</b>	Clasificación de las Variables del Proceso	76
<b>Tabla 7.</b>	Diseño experimental para los ensayos realizados con mezcla gaseosa 5% CO <sub>2</sub> / 5ppm H <sub>2</sub> S	77
<b>Tabla 8.</b>	Parámetros electroquímicos obtenidos de las pruebas en presencia de CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S	86
<b>Tabla 9.</b>	Parámetros electroquímicos obtenidos de las pruebas en presencia de CO <sub>2</sub>	86
<b>Tabla 10.</b>	Velocidades de corrosión del electrodo corto y largo en el loop para condiciones de CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S	97
<b>Tabla 11.</b>	Propiedades de la solución de NaCl al 3% a diferentes temperaturas	103
<b>Tabla 12.</b>	Propiedades de la solución para la relación aceite/agua (30/70) a 75°C	104
<b>Tabla 13.</b>	Reacciones y constantes de equilibrio para el CO <sub>2</sub>	110
<b>Tabla 14.</b>	Constantes de equilibrio de CO <sub>2</sub>	110
<b>Tabla 15.</b>	$Q_{FeCO_3}$ para la solución saturada con CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S	115
<b>Tabla 16.</b>	Constante de equilibrio para H <sub>2</sub> S	115
<b>Tabla 17.</b>	Corriente límite obtenidas experimentalmente para las diferentes condiciones	118

<b>Tabla 18.</b>	Correlaciones para el cálculo del coeficiente de transferencia de masa para un flujo a través de un tubo (Estas correlaciones son para régimen de flujo turbulento)	119
<b>Tabla 19.</b>	Coeficientes de Transferencia de masa para la especie $H_2CO_3$ del sistema acero al carbono AISI 1020, en solución 3% NaCl, saturado con $CO_2/H_2S$ , obtenidos experimentalmente y calculados de las correlaciones existentes para la transferencia de masa en la celda de flujo a través de un tubo	120
<b>Tabla 20.</b>	Coeficientes de Transferencia de masa para la especie $H^+$ del sistema acero al carbono AISI 1020, sol 3% NaCl, saturado con $CO_2/H_2S$ , obtenidos experimentalmente y calculados con las correlaciones existentes para la transferencia de masa en la celda de flujo a través de un tubo	120
<b>Tabla 21.</b>	Coeficientes de Transferencia de masa de la especie $H_2CO_3$ del sistema acero al carbono AISI 1020, solución 3% NaCl, saturado con $CO_2/H_2S$ , obtenidos experimentalmente y calculados mediante la correlación de Harriot-Hamilton para condiciones de capa límite evaluada	125
<b>Tabla 22.</b>	Coeficientes de Transferencia de masa de la especie $H^+$ del sistema acero al carbono AISI 1020, solución 3% NaCl, saturado con $CO_2/H_2S$ , obtenidos experimentalmente y calculados mediante la correlación de Harriot-Hamilton para condiciones de capa límite evaluada	125
<b>Tabla 23.</b>	Esfuerzos de corte del sistema acero AISI 1020, solución 3% NaCl, saturado con $CO_2/H_2S$ , obtenidos a partir de los valores de transferencia de masa para la especie $H_2CO_3$ y calculados de la correlación de Silverman para la celda de flujo a través de un tubo	127
<b>Tabla 24.</b>	Esfuerzos de corte del sistema acero AISI 1020, solución 3% NaCl, saturado con $CO_2/H_2S$ , obtenidos a partir de los valores	

	de transferencia de masa para la especie $H^+$ y calculados de la correlación de Silverman para la celda de flujo a través de un tubo	127
<b>Tabla 25.</b>	Longitud de la subcapa viscosa para $H_2CO_3$	130
<b>Tabla 26.</b>	Longitud de la subcapa viscosa para $H^+$	130
<b>Tabla 27.</b>	Longitud de la capa de difusión para $H_2CO_3$	131
<b>Tabla 28.</b>	Longitud de la capa de difusión para $H^+$	131
<b>Tabla 29.</b>	Comparación $I_L$ catódica con $I_d$ $H_2CO_3$ y $H^+$	133
<b>Tabla 30.</b>	Resultados del análisis estadístico de los parámetros involucrados en la correlación experimental	146
<b>Tabla 31.</b>	Interacciones para el sistema $CO_2/H_2S$ para 1m/s	149
<b>Tabla 32.</b>	Interacciones para el sistema $CO_2/H_2S$ para 5m/s	149
<b>Tabla 33.</b>	Interacciones para el sistema $CO_2$ para 60°C	151
<b>Tabla 34.</b>	Interacciones para el sistema $CO_2$ para 90°C	151

## LISTA DE FIGURAS

	pág.
<b>Figura 1.</b> Parámetros que influyen la corrosión por CO <sub>2</sub>	33
<b>Figura 2.</b> Proceso corrosivo en presencia de CO <sub>2</sub> y H <sub>2</sub> S	47
<b>Figura 3.</b> Regímenes de flujo en flujo horizontal	49
<b>Figura 4.</b> Ilustración de la variación de la velocidad de corrosión con la velocidad o número de Reynolds	51
<b>Figura 5.</b> Circuito de tubería, loop	58
<b>Figura 6.</b> Circuito Randles	62
<b>Figura 7.</b> Diagrama Nyquist para un sistema electroquímico simple	63
<b>Figura 8.</b> Diagrama Bode para un sistema electroquímico simple	64
<b>Figura 9.</b> Metodología de la fase experimental del proyecto	66
<b>Figura 10.</b> Microestructura acero AISI SAE 1020	68
<b>Figura 11.</b> Aspecto loop utilizado en las pruebas	70
<b>Figura 12.</b> Electrodo largo usado en el loop	71
<b>Figura 13.</b> Electrodo corto usados en el loop	71
<b>Figura 14.</b> Electrodo corto	72
<b>Figura 15.</b> Electrodo largo	72
<b>Figura 16.</b> Diagramas variables	73
<b>Figura 17.</b> Dimensiones de los electrodos de trabajo del simulador de flujo, (a) electrodo corto, (b) electrodo largo	74
<b>Figura 18.</b> Diagrama de flujo del desarrollo experimental para el simulador de flujo	75
<b>Figura 19.</b> Curvas tafel para el sistema CO <sub>2</sub> , en una solución de NaCl al 3%	79
<b>Figura 20.</b> Curvas tafel para el sistema CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S, en una solución de NaCl al 3%	80
<b>Figura 21.</b> Curvas Nyquist para el sistema CO <sub>2</sub> , en una solución de NaCl al 3%	82

<b>Figura 22.</b>	Curvas Nyquist para el sistema CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S, en una solución de NaCl al 3%	84
<b>Figura 23.</b>	Curvas tafel para el sistema CO <sub>2</sub> , en una solución de NaCl al 3% a las temperaturas estudiadas	86
<b>Figura 24.</b>	Curvas tafel para el sistema CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S, en una solución de NaCl al 3% a las temperaturas estudiadas	87
<b>Figura 25.</b>	Curvas Nyquist para el sistema CO <sub>2</sub> , en una solución de NaCl al 3% a diferentes temperaturas	88
<b>Figura 26.</b>	Curvas Nyquist para el sistema CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S, en una solución de NaCl al 3% a diferentes temperaturas	90
<b>Figura 27.</b>	Curvas tafel para el sistema CO <sub>2</sub> , en una solución de NaCl al 3% para diferentes relaciones aceite/agua	91
<b>Figura 28.</b>	Curvas tafel para el sistema CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S, en una solución de NaCl al 3% para diferentes relaciones aceite/agua	92
<b>Figura 29.</b>	Curvas Nyquist para el sistema CO <sub>2</sub> , en una solución de NaCl al 3% a diferentes relaciones aceite/agua	93
<b>Figura 30.</b>	Curvas Nyquist para el sistema CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S, en una solución de NaCl al 3% a diferentes relaciones aceite/agua	95
<b>Figura 31.</b>	Comparación de velocidades de corrosión variando la longitud del electrodo de trabajo, para las menores velocidades	97
<b>Figura 32.</b>	Comparación de velocidades de corrosión variando la longitud del electrodo de trabajo, para las mayores velocidades	98
<b>Figura 33.</b>	Efecto de la velocidad de flujo sobre la velocidad de corrosión para el sistema acero al carbono AISI 1020, solución 3% NaCl saturado con CO <sub>2</sub> , a diferentes temperaturas	101
<b>Figura 34.</b>	Efecto de la velocidad de flujo sobre la velocidad de corrosión para el sistema acero al carbono AISI 1020, solución 3% NaCl saturado con CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S, a diferentes temperaturas	101

<b>Figura 35.</b>	Formación de capas superficiales de productos de corrosión sobre el electrodo de acero al carbono en una solución de NaCl al 3% saturada con CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S	102
<b>Figura 36.</b>	Efecto de la temperatura sobre la velocidad de corrosión para el sistema acero al carbono AISI 1020, solución 3% NaCl saturado con CO <sub>2</sub> , a diferentes velocidades del flujo	103
<b>Figura 37.</b>	Efecto de la temperatura sobre la velocidad de corrosión para el sistema acero al carbono AISI 1020, solución 3% NaCl saturado con CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S, a diferentes velocidades del flujo	103
<b>Figura 38.</b>	Efecto de la relación O/W sobre la velocidad de corrosión para el sistema acero al carbono AISI 1020, solución 3% NaCl saturado con CO <sub>2</sub> , a diferentes velocidades del flujo y temperaturas	105
<b>Figura 39.</b>	Efecto de la relación O/W sobre la velocidad de corrosión para el sistema acero al carbono AISI 1020, solución 3% NaCl saturado con CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S, a diferentes velocidades del flujo y temperaturas	106
<b>Figura 40.</b>	Resistencia del electrolito calculada para la solución saturada por CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S sin aceite	108
<b>Figura 41.</b>	Resistencia del electrolito calculada para la solución saturada por CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S con aceite	108
<b>Figura 42.</b>	Resistencia a la polarización del metal en presencia de una solución saturada por CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S a 60°C	109
<b>Figura 43.</b>	Resistencia a la polarización del metal en presencia de una solución saturada por CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S a 90°C	109
<b>Figura 44.</b>	Variación de iones H <sup>+</sup> con la velocidad en solución saturada con CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S	112
<b>Figura 45.</b>	Variación de H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , para el sistema saturado con CO <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> S en presencia de aceite	113

<b>Figura 46.</b>	Variación de $H_2CO_3$ , para el sistema saturado con $CO_2/H_2S$ en ausencia de aceite	113
<b>Figura 47.</b>	Capacitancia de la doble capa electroquímica para el sistema $CO_2/H_2S$ en presencia de aceite	114
<b>Figura 48.</b>	Capacitancia de la doble capa electroquímica para el sistema $CO_2/H_2S$ en ausencia de aceite	114
<b>Figura 49.</b>	Variación de $HS^-$ con la Temperatura y la velocidad para el sistema saturado con $CO_2/H_2S$ sin aceite	116
<b>Figura 50.</b>	Variación de $HS^-$ con la Temperatura y la velocidad para el sistema saturado con $CO_2/H_2S$ con aceite	116
<b>Figura 51.</b>	Diagramas de Pourbaix, especies en solución para las condiciones evaluadas (a) 60°C (b) 75°C (c) 90°C	118
<b>Figura 52.</b>	Comparación de los datos experimentales para la especie $H_2CO_3$ , con las correlaciones de (a) Chilton-Colburn, (b) Berger y Hau, (c) Harriot-Hamilton para flujo a través de un tubo	123
<b>Figura 53.</b>	Comparación de los datos experimentales para la especie $H^+$ , con las correlaciones de (a) Chilton-Colburn, (b) Berger y Hau, (c) Harriot-Hamilton para flujo a través de un tubo	124
<b>Figura 54.</b>	Diferencia entre los coeficientes de transferencia de masa obtenidos para la especie $H_2CO_3$ a las diferentes condiciones	127
<b>Figura 55.</b>	Diferencia entre los coeficientes de transferencia de masa obtenidos para la especie $H^+$ a las diferentes condiciones	127
<b>Figura 56.</b>	Relación entre los esfuerzos de corte a partir de los valores de transferencia de masa para la especie $H_2CO_3$ y el ajuste lineal de la correlación de Silverman para el sistema acero AISI-SAE 1020 en una solución 3% NaCl, saturado con $CO_2/H_2S$	129
<b>Figura 57.</b>	Relación entre los esfuerzos de corte a partir de los valores de transferencia de masa para la especie $H^+$ y el ajuste lineal de la correlación de Silverman para el sistema acero AISI-SAE 1020 en una solución 3% NaCl, saturado con $CO_2/H_2S$	129

<b>Figura 58.</b>	Diferencia entre la capa de difusión de $H_2CO_3$ y $H^+$ para la mezcla $CO_2/H_2S$ en ausencia de aceite	133
<b>Figura 59.</b>	Diferencia entre la capa de difusión de $H_2CO_3$ y $H^+$ para la mezcla $CO_2/H_2S$ con aceite	133
<b>Figura 60.</b>	Diagrama Bode para Probeta expuesta a $CO_2/H_2S$ , $75^\circ C$ , 30/70 y 3m/s	135
<b>Figura 61.</b>	Composición interfase capa /metal, probeta expuesta a $CO_2/H_2S$ , $75^\circ C$ , 30/70 y 3m/s	136
<b>Figura 62.</b>	Comportamiento interfase para condiciones $75^\circ C$ , 30/70 y 3m/s	137
<b>Figura 63.</b>	Diagrama Bode para Probeta expuesta a $CO_2/H_2S$ , $90^\circ C$ , 60/40 variando la velocidad del fluido (a) Módulo (b) Ángulo de Fase	138
<b>Figura 64.</b>	Composición interfase capa /metal, probeta expuesta a $CO_2/H_2S$ , $90^\circ C$ , 60/40	140
<b>Figura 65.</b>	Composición interfase capa /metal, probeta expuesta a $CO_2/H_2S$ , $90^\circ C$ , 60/40 y 1m/s	141
<b>Figura 66.</b>	Comportamiento interfase para condiciones $90^\circ C$ , 60/40 y variando la velocidad del fluido	141
<b>Figura 67.</b>	Diagrama Bode para Probeta expuesta a $CO_2/H_2S$ , $60^\circ C$ , 60/40, variando la velocidad (a) Módulo (b) Ángulo de fase	142
<b>Figura 68.</b>	Composición interfase capa /metal, probeta expuesta a $CO_2/H_2S$ , $60^\circ C$ , 60/40 y 1m/s	143
<b>Figura 69.</b>	Composición interfase capa /metal, probeta expuesta a $CO_2/H_2S$ , $60^\circ C$ , 60/40 y 5m/s	144
<b>Figura 70.</b>	Comportamiento interfase para condiciones $60^\circ C$ , 60/40 y 5m/s	144
<b>Figura 71.</b>	Diagrama Bode para Probeta expuesta a $CO_2/H_2S$ , 60/40, 1m/s, variando la temperatura (a) Módulo (b) Ángulo de fase	144
<b>Figura 72.</b>	Diagrama Bode para Probeta expuesta a $CO_2/H_2S$ , 60/40, 5m/s, variando la temperatura (a) Módulo (b) Ángulo de fase	146

<b>Figura 73.</b>	Gráfico de Pareto para el sistema AISI-SAE 1020, en solución de NaCl 3% saturado con CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S	148
<b>Figura 74.</b>	Gráfico de Pareto para el sistema AISI-SAE 1020, en solución de NaCl 3% saturado con CO <sub>2</sub>	149
<b>Figura 75.</b>	Tabla de doble entrada para el sistema CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S para 1m/s	151
<b>Figura 76.</b>	Tabla de doble entrada para el sistema CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S para 5m/s	151
<b>Figura 77.</b>	Tabla de doble entrada para el sistema CO <sub>2</sub> para 60°C	153
<b>Figura 78.</b>	Tabla de doble entrada para el sistema CO <sub>2</sub> para 90°C	153
<b>Figura 79.</b>	Gráfico de Efectos principales para el sistema AISI-SAE 1020, en solución de NaCl 3% saturado con CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S	154
<b>Figura 80.</b>	Gráfico de Efectos principales para el sistema AISI-SAE 1020, en solución de NaCl 3% saturado con CO <sub>2</sub>	154
<b>Figura 81.</b>	Gráfico de interacciones para el sistema AISI-SAE 1020, en solución de NaCl 3% saturado con CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S	155
<b>Figura 82.</b>	Gráfico de Efectos principales para el sistema AISI-SAE 1020, en solución de NaCl 3% saturado con CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S	156

## LISTA DE FOTOGRAFÍAS

	pág.
<b>Fotografía 1.</b>	Probeta expuesta a CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S, 75°C, 30/70 y 3m/s (x 2000) 136
<b>Fotografía 2.</b>	Probeta expuesta a CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S, 90°C, 60/40 y 5m/s (x1000) 139
<b>Fotografía 3.</b>	Probeta expuesta a CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S, 90°C, 60/40 y 1m/s (x2000) 140
<b>Fotografía 4.</b>	Probeta expuesta a CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S, 60°C, 60/40 y 1m/s (x2000) 143
<b>Fotografía 5.</b>	Probeta expuesta a CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S, 60°C, 60/40 y 5m/s (x2000) 143

## LISTA DE ANEXOS

	Pág.
<b>Anexo A.</b> Protocolo Loop	168
<b>Anexo B</b> Curvas de estabilización	170
<b>Anexo C.</b> Valores de $R_p$ , $R_s$ y capacitancia	172
<b>Anexo D</b> Determinación de concentraciones en solución	173

## RESUMEN

**TÍTULO:** EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN DE UN ACERO AISI SAE 1020 EN UN FLUJO MULTIFÁSICO SALMUERA- ACEITE MINERAL-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S, POR MEDIO DE UN SIMULADOR DE FLUJO\*

**AUTOR:** REY C. Shirley N.\*\*

**PALABRAS CLAVES:** Loop, transferencia de masa, esfuerzo de corte de pared, Espectroscopía de impedancia electroquímica, flujo multifásico, Tafel, Hidrodinámica

La corrosión en sistemas multifásicos proviene de la interacción electroquímica de las especies corrosivas (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, crudo (fase oleica) etc., disueltas en un medio acuoso con el acero, llevando a la oxidación metálica y la subsiguiente pérdida de metal, esta situación es significativamente aumentada por los efectos relacionados con el flujo en sistemas multifases, donde los esfuerzos de corte de pared pueden llevar a corrosión acelerada. La corrosión por CO<sub>2</sub> ha sido extensamente estudiada, pero pocos trabajos han direccionado los efectos del CO<sub>2</sub> con pequeñas cantidades de H<sub>2</sub>S.

Los sistemas multifase presentan un cambio impuesto desde el punto de vista de evaluación y predicción de la corrosión debido a la necesidad de capturar la sinergia del rol de la importancia de las variables ambientales, flujo y metalúrgicas y la base de mecanismos de corrosión. En este estudio se evaluará la velocidad de corrosión en función de la transferencia de masa y el esfuerzo de corte de un sistema multifásico, compuesto por una salmuera saturada con CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, y aceite mineral en contacto con un acero al carbono, AISI-SAE 1020, a diferentes condiciones de temperatura y velocidad por medio de un simulador de flujo, Loop.

El objetivo primordial, fue simular el efecto de la velocidad y esfuerzo de corte sobre la corrosividad presentada en el acero seleccionado. En general, se determinaron velocidades de corrosión y el perfil de concentración de los diversos productos de corrosión, para correlacionarlos con los efectos de esfuerzos y transferencia de masa, y contribuir así al entendimiento de la corrosión por flujos multifásicos, de donde se puede concluir que las especies relacionadas con el CO<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), son las que influyen sobre el mecanismo de deterioro del acero AISI-SAE 1020, comportamiento que es fuertemente influenciado por la variación de la velocidad, la temperatura y relación aceite/agua.

---

\* TESIS MAESTRÍA

\*\* FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS, ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES. Director: Ph. D. Darío Yesid Peña Ballesteros

## ABSTRACT

**TITLE:** STUDY OF THE CORROSION RATE OF AN AISI-SAE 1020 STEEL IN A SYSTEM BRINE-OIL-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S BY USING A LARGE FLOW LOOP\*.

**AUTHOR:** REY C., SHIRLEY N.\*\*

**KEYWORDS:** loop, Mass transfer, surface shear stress, electrochemical impedance spectroscopy, multiphase flow, tafel, hydrodynamics

The corrosion in multiphase systems comes from the electrochemical interaction of the corrosive species (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, oil (oil phase) etc.), dissolved in aqueous environments one with the steel, taking to the metallic oxidation and the subsequent metal loss, this situation is significantly increased by the effects related with the flow in multiphase systems, where surface shear stress can take to quick corrosion. The CO<sub>2</sub> corrosion rate has been widely studied, but few works they have addressed the effects of the CO<sub>2</sub> with small quantities of H<sub>2</sub>S.

The multiphase systems present to set a change from the evaluation point of view and prediction of the corrosion due to the necessity of capturing the synergy of the list of the importance of the environmental, flow and metallurgical parameters and the base of mechanisms of corrosion. In this study the corrosion rate will be evaluated in function of the transfer of mass and the surface shear stress of a multiphase system, composed by a brine saturated with CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, and oil mineral in contact with a steel to the carbon, AISI-SAE 1020, to different conditions of temperature and velocity by means of a pretender of flow, Loop.

The main objective was to simulate the effect of the velocity and shear stress on the corrosiveness presented in the selected steel. In general, the corrosion rate and the profile of concentration of the diverse products of corrosion were determined, to correlate them with the effects of shear stress and transfer of mass, and to contribute this way to the understanding of the corrosion for multiphase flows of where you can conclude that the species related with the CO<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), they are those that influence on the mechanism of deterioration of the steel AISI-SAE 1020, behavior that is strongly influenced by the variation of the velocity, the temperature and relation of oil/water.

---

\* Postgraduate Thesis

\*\* Physical Chemistry Faculty, Master in Metallurgical Engineering and Materials science. The director: Ph. D Darío Yesid Peña Ballesteros

## INTRODUCCIÓN

En la Industria del petróleo, se presentan innumerables daños en las tuberías y equipos de producción, transporte, almacenamiento y refinación de los hidrocarburos, debido al efecto conjunto del movimiento y componentes corrosivos presentes en el fluido. Los productos de los pozos transportados son mezclas de aceite, salmuera y gas natural.

Los efectos de la corrosión sobre instalaciones y equipos industriales produce anualmente pérdidas que llegan a cifras muy importantes: en los países industrializados se ha valorado en el 3% del PBI. Este porcentaje puede tomarse sobre la valoración equivalente de la industria petrolera y del gas para llegar a una cuantificación aproximada de sus efectos económicos.

El impacto de la corrosión en la industria del crudo y gas puede ser visto en términos de su efecto en el capital y gastos operacionales y salud, seguridad y ambiente. Las fallas por corrosión, la mayoría relacionadas a corrosión por dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), han sido reportadas como el 25% de todos incidentes de seguridad, 2.8% producción, 2.2% recurso tangible, 8.5% incremento en el costo de capital, 5% de pérdidas/ diferido de producción y 11.5% incremento en los costos de transporte.

La corrosión, por consiguiente, mantiene el mayor obstáculo en la producción exitosa de los hidrocarburos, y su óptimo control y mantenimiento se considera necesario para el diseño de costos efectivos de instalaciones y su segura operación. Esto tiene implicaciones de gran alcance en la integridad de muchos materiales usados en la industrial del petróleo.

Uno de los mayores desafíos que enfrenta la industria del gas y el petróleo, es reducir el gran capital invertido en problemas relacionados con el control de la corrosión, especialmente cuando se transporta gas natural con un alto contenido de componentes ácidos, tales como dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) y pequeñas cantidades de sulfuro de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{S}$ ), ya que estos compuestos al reaccionar con el agua presente en el gas forman productos que son altamente corrosivos.

La corrosión en gasoductos causa inconvenientes económicos y de seguridad. En el aspecto económico, las paradas inesperadas en la producción, el mantenimiento preventivo (aplicación de recubrimientos) y la reposición del equipo corroído, ocasionan grandes gastos adicionales. Las fallas repentinas producen incendios, explosiones y liberación de productos tóxicos, lo que puede poner en peligro la vida de los operarios y causar daños al medio ambiente.

El conocimiento de los mecanismos de corrosión por  $\text{CO}_2$  bajo la influencia de muchas variables asociadas con dichos proceso, tales como pH, temperatura, presión, flujo, composición del acero, inhibidores, composición química de la salmuera, películas superficiales, etc., por mucho tiempo ha sido de gran interés para ingenieros y científicos debido a su impacto económico y operacional en el control de la corrosión de instalaciones industriales.

En los medios acuosos donde se encuentra el  $\text{CO}_2$  disuelto se produce daños de naturaleza corrosiva en sistemas metálicos, lo cual trae como consecuencia grandes pérdidas en muchos campos técnicos e industriales. El  $\text{CO}_2$  disuelto puede afectar procesos donde esté en contacto con equipos tales como: condensadores, bombas, líneas de distribución de gasoductos, equipos para la producción y refinación de aceites, crudos y gases naturales.

El estudio del problema de la corrosión en líneas de transporte multifásicas, en nuestro país, se ha limitado al campo de  $\text{CO}_2$ , y si bien es cierto que este

constituye un grave problema en las tuberías de transporte, no constituye la única causante de la corrosión, pues estos sistemas presentan contaminantes como el  $H_2S$ , que afecta grandemente la corrosión del acero en presencia de  $CO_2$ , y que en aguas libres, constituyen un riesgo potencial para la corrosión sobre las superficies de los metales. Estos contaminantes, combinados con los carburos pueden causar una variedad de fenómenos relacionados con los fenómenos de la corrosión tales como, picado, corrosión bajo esfuerzos, corrosión tipo meseta y agrietamiento inducido por Hidrógeno.

Siempre se ha considerado la corrosión como un fenómeno superficial de intercambio de carga, que ocurre en la interfase entre un fluido corrosivo y la superficie sólida de un material, y se ha analizado el efecto del flujo de fluidos en el proceso de corrosión como una interrelación compleja de la transferencia de masa, transferencia de momento, hidrodinámica y electroquímica.

La corrosión es afectada por el flujo de fluidos de una manera diferente para cada sistema metal-solución. Para el estudio de este fenómeno existen una serie de equipos a nivel de laboratorio que permiten simular las condiciones de campo mediante el uso de correlaciones que predicen los valores del coeficiente de transferencia de masa y esfuerzo de corte. Sin embargo, estas correlaciones no han sido validadas para todos los sistemas, y no se encuentran expresiones que permitan describir la velocidad de corrosión en función de dichos parámetros.

La corrosión en sistemas multifásicos proviene de la interacción electroquímica de las especies corrosivas ( $CO_2$ ,  $H_2S$ , crudo (fase oleica) etc.), disueltas en un medio acuoso con el acero, llevando a la oxidación metálica y la subsiguiente pérdida de metal, esta situación es significativamente aumentada por los efectos relacionados con el flujo en sistemas multifases, donde los esfuerzos de corte de pared pueden llevar a corrosión acelerada. La corrosión por  $CO_2$  ha sido extensamente

estudiada, pero pocos trabajos han direccionado los efectos del CO<sub>2</sub> con pequeñas cantidades de H<sub>2</sub>S.

Los sistemas multifase presentan un cambio impuesto desde el punto de vista de evaluación y predicción de la corrosión debido a la necesidad de capturar la sinergia del rol de importancia de variables ambientales, flujo y metalúrgicas y la base de mecanismos de corrosión. En este estudio se evaluó la velocidad de corrosión en función de la transferencia de masa y el esfuerzo de corte de un sistema multifásico, compuesto por una salmuera saturada con CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, y aceite mineral en contacto con un acero al carbono, AISI-SAE 1020, a diferentes condiciones de temperatura y velocidad por medio de un simulador de flujo (Loop).

El objetivo primordial, fue simular el efecto de la velocidad del flujo y esfuerzo de corte sobre la corrosividad presentada en el acero seleccionado. En general, se determinaron velocidades de corrosión y el perfil de concentración de los diversos productos de corrosión, para correlacionarlos con los efectos de esfuerzos y transferencia de masa y contribuir así al entendimiento de la corrosión por flujos multifásicos.

El estudio hidrodinámico abarcó aparte de las velocidades de corrosión, la determinación de las especies que contribuyen a la transferencia de masa en ambientes combinados, así como, la concentración de los iones en solución a partir de las mediciones de gases disueltos realizadas durante las pruebas.

## 1. OBJETIVOS

### 1.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar la corrosión de un acero AISI-SAE 1020 en un flujo multifásico (Salmuera, Aceite mineral, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S) bajo regímenes de flujo turbulento en un circuito experimental de tubería (Loop)

### 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar la velocidad de corrosión de un acero AISI-SAE 1020 en el sistema propuesto, mediante técnicas electroquímicas de resistencia a la polarización, Tafel e impedancias, simulando el esfuerzo de corte y la transferencia de masa en un circuito experimental de tubería
- Desarrollar una correlación empírica entre las variables hidrodinámicas (coeficiente de transferencia de masa y esfuerzos de corte) y la velocidad de corrosión en un rango de temperaturas entre 60 y 90°C, dispersión aceite/agua 0/100-60/40 y velocidades de flujo entre 1 y 5m/s.
- Proponer un posible comportamiento de la interfase metal-solución por medio del análisis de un circuito equivalente, mediante la técnica de espectroscopia de impedancias.

### 1.3 ANTECEDENTES

**1.3.1 Perspectiva mundial** Los aportes de algunos autores y hechos relacionados con la corrosión por CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S y aceite, se presentan a continuación haciendo énfasis en el año en que fueron realizados:

En 1990, **SNOCK, C.W.** “A selection of new developments in multiphase flow measurement techniques”. Experimental Thermal and Fluid Science, utilizó el modelamiento matemático para el diseño y análisis de sistemas multifásicos para entender sus efectos fundamentales.

En 1993, **EFIRD, K. D. , WRIGHT, E. J., HAILEY, T.G.** “Correlation of steel corrosion in pipe flow with jet impingement and rotating cylinder tests”, evaluaron los sistemas corrosivos en fases simples, acuosas en sistemas jet, cilindro rotatorio y en circuitos de tuberías, permitiendo encontrar correlaciones entre las geometrías, teniendo en cuenta aspectos como la composición del fluido, pH, productos de corrosión, densidad, viscosidad y rugosidad de la superficie.

En 1993, **DENPO, K., OGAWA, H.** “Fluid flow effects on CO<sub>2</sub> corrosion resistance of oil well materials”. Corrosion science section, estudiaron los efectos de un fluido sobre la resistencia a la corrosión de materiales en ambientes con CO<sub>2</sub> usando dos técnicas experimentales (Pérdida de peso y circuitos de tubería). Observaron el comportamiento del material, cuando se presentaba variación en la velocidad del fluido, permitiendo obtener un análisis hidrodinámico general del sistema.

En 1994, **NESIC, S. LUNDE. L.** “ Carbon dioxide corrosion of carbon steel in two-phase flow”. Corrosion Engineering, estudiaron la corrosión en un acero al carbono en dos geometrías para el análisis de las variables y su influencia en la corrosión del mismo. Tuvieron en cuenta la formación de productos de corrosión que actuaron como capas protectoras y la influencia de la temperatura sobre dicho comportamiento.

En 1994, **LIU, G. TREE, D. HIGH, M.** “Relationships between rotating disk corrosion measurements and corrosion in pipe flow”. Corrosion science, presentaron una relación de los sistemas corrosivos presentes en dos geometrías, sistema de disco rotatorio y sistema en flujo turbulento en un circuito de tubería.

En 1998, **CRAIG, B.** "Predicting the conductivity of water-in-oil solutions as a means to estimate corrosiveness". Corrosion, estudiaron la influencia de las fases dentro del sistema y su relación con la corrosión.

En 1999, **CHEN, Y. JEPSON, W.P.** "EIS measurement for corrosion monitoring under multiphase flow conditions". Electrochimica Acta, demostraron que la técnica EIS puede ser usada para el estudio de los mecanismos de corrosión y su inhibición en condiciones de flujo turbulento multifásico

En 1999, **QUIROGA, H. RETAMOSO, C. MACDONALD, D.** "The corrosion of carbon steel in oil-in-water emulsions Under controlled hydrodynamic conditions". Corrosion science, definieron los mecanismos que controlan el proceso de corrosión en un acero AISI-SAE 1020 bajo condiciones hidrodinámicas controladas.

En 2000, **HONG, T. JEPSON, W.P.** "Corrosion inhibitor studies in large flow loop at high temperature and high pressure". Corrosion science, analizaron el comportamiento de los inhibidores en un sistema multifásico (agua y aceite) para un acero al carbono en líneas de gasoductos a altas temperaturas y presiones.

En 2001, **WANG, H. VEDAPURI, D. CAI, J. HONG, T. JEPSON, W.** "Mass transfer coefficient measurement in water/oil/gas multiphase flow". Transactions of the ASME, realizaron un estudio sobre la influencia de la transferencia de masa en sistemas multifásicos conteniendo aceite, dentro del estudio de la hidrodinámica y los efectos la corrosión en tuberías.

En 2003, **WAARD, C. SMITH, L. CRAIG, B.** "The influence of crude oil on well tubing corrosion rates". Corrosion, derivaron una fórmula empírica para datos de campo en tuberías bajo corrosión, para crudos pesados, con la posibilidad de ser utilizados en producción.

En 2004, **NESIC, S. WANG, S. CAI, J. XIAO, Y.** "Integrated CO<sub>2</sub> corrosion-multiphase flow model". Society of petroleum engineers, integraron un modelo multifásico bajo corrosión por CO<sub>2</sub> teniendo en cuenta los efectos de las variables más importantes del sistema.

En 2005, **LAHEY, R.** "The simulation of multidimensional multiphase flows" Nuclear Engineering and design, presentaron el diseño de varios modelos que pueden ser usados para la simulación de flujos multifásicos.

En 2005. **BROWN, B. NESIC, S.** "CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S corrosion Under scale forming conditions". Corrosion. Evaluaron la influencia del CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S en cupones de acero medio para ambientes multifásicos y el tipo de corrosión presentada.

**1.3.2 Perspectiva nacional y local** Dentro de los trabajos desarrollados en el ámbito nacional y local se pueden mencionar:

**QUIROGA, H. RETAMOSO, C. MACDONALD, D** "The Corrosion of Carbon-steel corrosion in oil-in-water emulsions under controlled hydrodynamic conditions". Corrosion Science, 1999

**FORERO BALLESTEROS, A. LEAL CARVAJALINO, J.** "Estudio y evaluación del sistema de inhibición de la torre enfriadora 820 de la gerencia complejo barranca-ECOPETROL mediante simulación en laboratorio". Tesis de pregrado. UIS, 2000

**VILLARREAL, J. LAVERDE, D. RETAMOSO C.** "Corrosión en sistemas multifásicos en flujo intermitente, caso CO<sub>2</sub>, agua, aceite, sobre acero al carbono 1020". Tesis de Maestría. UIS 2003, Bucaramanga

**AVENDAÑO JIMENEZ, L. ORTEGA GELVEZ, G.** "Evaluación y selección de inhibidores orgánicos de corrosión para un sistema NaCl 3% / CO<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>S / acero AISI 1020". Tesis de pregrado. UIS, 2003

**BECERRA VALDERRAMA, P. NIÑO, S.** "Evaluación del impacto de la concentración de hierro y aluminio sobre el sistema inhibidor de corrosión de una torre enfriadora" Tesis de pregrado. UIS, 2003

**FLÓREZ, S. MEJÍA, N.** "Evaluación del efecto de la contaminación con hidrocarburo y H<sub>2</sub>S sobre el sistema de inhibición de la torre enfriadora 2945 de la gerencia complejo Barranca-ECOPETROL, mediante simulación en laboratorio". Tesis de pregrado. UIS, 2003

**ARCHILA, E. GARCIA RAMIREZ, M.** "Evaluación de la corrosión del acero AISI-SAE 1020 por medio de técnicas electroquímicas en los sistemas hidrodinámicos: salmuera-CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> y salmuera-H<sub>2</sub>S-N<sub>2</sub>". Tesis de pregrado. UIS, 2003

**FORERO B., A.** "Evaluación hidrodinámica del comportamiento de inhibidores genéricos para sistemas multifásicos salmuera-CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S-hidrocarburo mediante aplicación de técnicas electroquímicas" Tesis de maestría. UIS, 2004

**PEDRAZA TORRES, S.** "Estudio de la corrosión de un acero AISI 1020 bajo condiciones de flujo multifásico salmuera – CO<sub>2</sub>– H<sub>2</sub>S, salmuera – aceite mineral – CO<sub>2</sub>– H<sub>2</sub>S, hidrodinámicamente controlado". Tesis de maestría. UIS, 2004

**SUÁREZ SANTOYO, M.** "Influencia de las variables hidrodinámicas y de transferencia de masa, en la corrosión del sistema oxígeno-agua-cloruro de sodio y acero al carbono." Tesis de maestría. UIS, 2004

**VILLARREAL, J. LAVERDE, D. FUENTES, C.** “Carbon-steel corrosion in multiphase slug flow and CO<sub>2</sub>”. Corrosion Science, 2005. En este estudio, pudieron determinar el proceso controlante en los sistemas con CO<sub>2</sub>, a diferentes velocidades del fluido, y el comportamiento del coeficiente de transferencia de masa, en función de los cambios en las velocidades del flujo y de la formación de capas protectoras.

#### **1.4 JUSTIFICACIÓN**

La corrosión en los sistemas de producción y transporte de crudo genera grandes pérdidas debido al daño presentado en las tuberías y a las paradas inesperadas en el proceso de refinación.

La corrosión interna generada por el recorrido del hidrocarburo, agua y gas en las líneas de flujo de un campo productor de petróleo o gas, es un problema mucho más complicado y difícil de resolver, no solo porque genera grandes pérdidas económicas, sino porque también contamina el medio ambiente, puede originar accidentalidad y pérdidas humanas.

La corrosión es un problema serio y normalmente se invierten enormes cantidades de dinero para prevenir, monitorear, inspeccionar y reparar los daños causados por su acción. La presencia de agua en el sistema de producción, en combinación con algunos gases como CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S, aumenta considerablemente las características corrosivas de los fluidos, afectando notablemente las propiedades del material que es atacado por este fenómeno.

La corrosión en sistemas multifásicos proviene de la interacción electroquímica de las especies corrosivas (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, etc., disueltas en un medio acuoso) con el acero, llevando a la oxidación metálica y la subsiguiente pérdida de metal. Esta situación es significativamente aumentada por los efectos relacionados con el flujo en sistemas multifases, donde los esfuerzos de corte de pared pueden llevar a

corrosión acelerada. Una vez que este fenómeno se hace presente, se pierde metal de la superficie y se pueden formar picaduras. Lo anterior, justifica el desarrollo de investigaciones y estudios de métodos de control de la corrosión producida por este tipo de flujo.

Por tales motivos, el Grupo de Investigaciones en Corrosión-GIC, desea concentrar esfuerzos para perfeccionar y desarrollar procedimientos experimentales, con el propósito de evaluar los daños acumulados por H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub>, y dar solución al problema de corrosión interna ocasionada por el flujo multifásico en tuberías y equipos que transportan o contienen petróleo y/o gas, mediante la simulación en laboratorio de condiciones similares a las de campo, utilizando un Simulador de flujo (LOOP), además, utilizar las técnicas electroquímicas como Resistencia a la polarización lineal-RPL, Extrapolación Tafel, Espectroscopia de Impedancia electroquímica-EIS, Microscopia electrónica de barrido y óptica, para determinar las velocidades de corrosión, y las diferentes capas de productos de corrosión formadas.

Además, los datos obtenidos en esta investigación servirán para validar una herramienta de predicción desarrollada en el proyecto COLCIENCIAS, “Desarrollo de un modelo de predicción de la velocidad de Corrosion por CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S- Fase I” Con el desarrollo de este modelo propuesto se estará fortaleciendo la capacidad de investigación y desarrollo de la comunidad científica colombiana, y se estará contribuyendo al mejoramiento de la tecnología del país, al poseer modelos desarrollados con recursos técnicos nacionales y el apoyo de COLCIENCIAS. Así mismo, se consolidará el convenio de cooperación entre la CIC y la GIC-UIS para el desarrollo de conocimiento con valor agregado a la industria.

### **1.5 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA**

Uno de los mayores desafíos que enfrenta la industria del gas y el petróleo, es reducir el gran capital invertido en problemas relacionados con el control de la

corrosión, especialmente cuando se transporta gas natural con un alto contenido de componentes ácidos, tales como dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) y pequeñas cantidades de sulfuro de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{S}$ ), ya que estos compuestos al reaccionar con el agua presente en el gas forman productos que son altamente corrosivos. La corrosión en gasoductos causa inconvenientes económicos y de seguridad. En el aspecto económico, las detenciones en la producción por paradas inesperadas, el mantenimiento preventivo (aplicación de recubrimientos) y la reposición del equipo corroído, ocasionan grandes gastos adicionales. Las fallas inesperadas producen incendios, explosiones y liberación de productos tóxicos, lo que puede poner en peligro la vida de los operarios y causar daños al medio ambiente.

El dióxido de carbono se encuentra disuelto como gas natural en salmuera y finalmente resulta en la formación de ácido carbónico, que a menudo causa corrosión severa en tuberías de acero al carbono. El  $\text{CO}_2$  al disolverse en agua forma el ácido carbónico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), el cual es muy corrosivo al acero al carbono.

La corrosión es afectada por el flujo de fluidos de una manera diferente para cada sistema metal-solución. Para el estudio de este fenómeno existen una serie de equipos a nivel de laboratorio que permiten simular las condiciones de campo mediante el uso de correlaciones que predicen los valores del coeficiente de transferencia de masa y esfuerzo de corte. Sin embargo, estas correlaciones no han sido validadas para todos los sistemas y no se encuentran expresiones que permitan describir la velocidad de corrosión en función de dichos parámetros.

La corrosión por  $\text{CO}_2$  /  $\text{H}_2\text{S}$  en la producción de gas y petróleo representa una de las más importantes áreas de investigación, debido a la necesidad crítica de evaluar la severidad de la corrosión y así disminuir el riesgo de problemas en operación y bajar los costos efectivos de producción.

## **1.6 HIPÓTESIS**

En sistemas acero-salmuera-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S-aceite, dominado por CO<sub>2</sub>, la presencia de aceite en la dispersión disminuye la velocidad de corrosión, debido a que previene la formación de capas de sulfuro de hierro a temperaturas superiores a 59°C y permite la formación de capas protectoras de FeCO<sub>3</sub>.

## 2. MARCO TEÓRICO

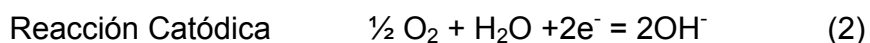
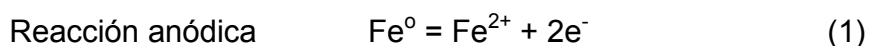
### 2.1 GENERALIDADES

La mayoría de los metales existentes en la naturaleza son minerales de óxidos estables, carbonatos y sulfuros [3]. La corrosión es la forma natural como los metales procesados, tales como hierro, cobre, cinc, etc., retornan a su estado nativo, como compuestos químicos o minerales.

La corrosión es un fenómeno electroquímico que comprende tres etapas principales:

- Ocurre una pérdida de parte del metal llamada área anódica (ánodo). En caso de la corrosión del hierro, éste entra al electrolito en forma oxidada de ión  $\text{Fe}^{+2}$
- Como resultado de la formación de  $\text{Fe}^{+2}$ , se liberan dos electrones que fluyen a través del metal al área catódica (cátodo)
- El oxígeno presente en el agua se mueve hacia el cátodo y completa el circuito eléctrico usando los dos electrones que fluyen al cátodo, para formar  $\text{OH}^-$  en la superficie del metal.

Las reacciones que ocurren son:



En ausencia de oxígeno, los iones  $\text{H}^+$  reaccionan en el cátodo en lugar del oxígeno y completan el circuito eléctrico.



En el fenómeno de corrosión, cada superficie del metal está cubierta con innumerables cátodos y ánodos pequeños.

Si cualquiera de estas tres etapas básicas necesarias para la corrosión se impide o se previene, la corrosión cesa. La más lenta de las tres etapas determina la velocidad de corrosión. La reacción catódica es la más lenta en la corrosión del acero por la dificultad del oxígeno en difundirse a través del agua. Al aumentar la temperatura, aumenta la corrosión porque se reduce la viscosidad del agua y acelera la difusión del oxígeno.

**2.1.1 Tipos de corrosión en sistemas de transporte y almacenamiento de crudo** Las tuberías de producción son las que conducen los fluidos transportados desde el depósito hasta las instalaciones superficiales. Las tuberías deben resistir la corrosión de algunas fases acuosas producidas con hidrocarburos y que contienen gases ácidos disueltos (es decir,  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$ ), y sales (como iones cloruro).

En condiciones de flujo multifásico (gas-líquido) el comportamiento de la mojabilidad de la superficie depende fuertemente del régimen de flujo. Éste es influenciado por la proporción gas/líquido, velocidad de producción y el ángulo de inclinación de la tubería <sup>[40]</sup>.

La corrosión por  $\text{CO}_2$  está influenciada por un número de parámetros, incluyendo variables ambientales, físicas y metalúrgicas como se ilustra en la figura 1.

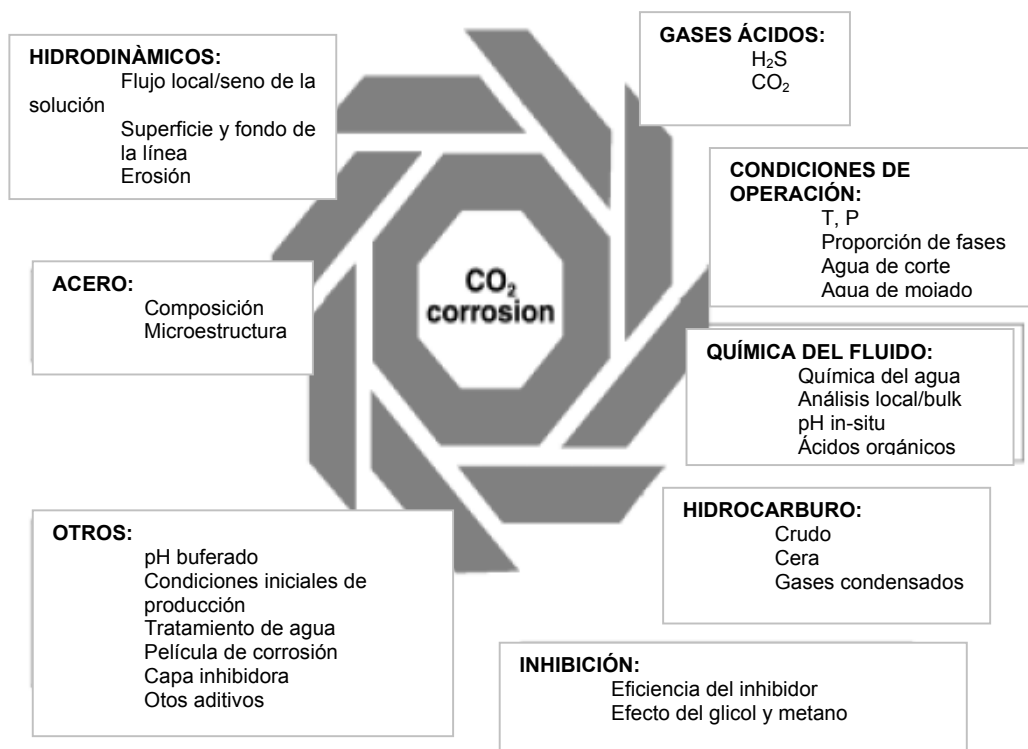
Para acceder y predecir la corrosión en producción de crudo y gas, es necesario definir la química de la reacción de corrosión. En la mayoría de las situaciones, el tipo de producto de corrosión formado en la superficie del acero define el paso limitante de la reacción corrosiva. El producto puede ser  $\text{FeCO}_3$ , una de las diferentes formas del  $\text{FeS}$  o en ocasiones  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

## 2.2 CORROSIÓN POR CO<sub>2</sub> Y H<sub>2</sub>S

**2.2.1 Corrosión por CO<sub>2</sub>** La corrosión por CO<sub>2</sub> en líneas de producción de hidrocarburos y transporte es difícil de entender, predecir y controlar. Los hidrocarburos se transportan desde las reservas en tuberías en forma de mezclas multifásicas complejas (gas, líquidos y sólidos) con diferentes tipos de flujo, que debido a la hidrodinámica altamente turbulenta, pueden causar erosión y corrosión.

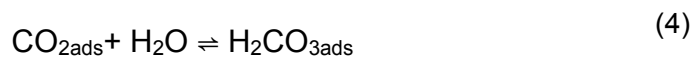
Para reemplazar, reparar y mantener en uso esas tuberías se necesita de mucho trabajo y esfuerzo extremadamente costoso. Es por ello que muchos investigadores han enfocado sus estudios a la protección de la corrosión en ambientes por CO<sub>2</sub> [16].

**Figura 1.** Parámetros que influyen la corrosión por CO<sub>2</sub> [20]

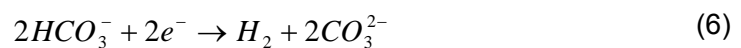
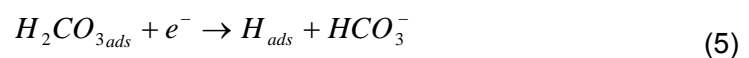


En la literatura se pueden encontrar varios estudios sobre corrosión por CO<sub>2</sub> en fases acuosas. Se han considerado algunos factores tales como la presión parcial de CO<sub>2</sub>, temperatura, composición del fluido y metalurgia de los materiales. Poco se conoce sobre los efectos del flujo multifásico en corrosión por CO<sub>2</sub>. Los estudios sobre flujo multifásico requieren de circuitos hidrodinámicos constituidos por tuberías de longitud considerable para obtener diferentes patrones de flujo [20], [54].

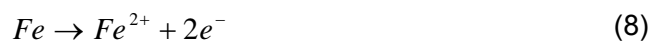
La presencia de dióxido de carbono en solución, sin embargo, conduce a la formación del ácido carbónico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) que lleva a las reacciones de corrosión por CO<sub>2</sub> debido al incremento de la cinética de reacción catódica por disociación del bicarbonato. La siguiente ecuación corresponde a la hidratación del CO<sub>2</sub> adsorbido para formar ácido carbónico adsorbido,  $H_2CO_{3ads}$  [54]



Entonces el proceso de corrosión es controlado por tres reacciones catódicas y una anódica. Las reacciones catódicas incluyen la reducción del ácido carbónico en iones bicarbonato, la reducción de iones bicarbonato en iones carbonato y la reducción de los iones hidrógeno. La primera reacción corresponde a la reducción electroquímica directa del  $H_2CO_{3ads}$  [54]



La reacción anódica, significa en corrosión por CO<sub>2</sub>, la oxidación del hierro al ion ferroso (Fe<sup>2+</sup>). Como la corrosión por CO<sub>2</sub> ocurre en condiciones anaeróbicas, no se incluye la oxidación del ión férrico (Fe<sup>3+</sup>).

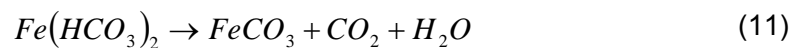
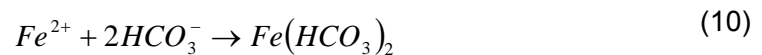


Esas reacciones corrosivas generan un ambiente químico que promueve la formación de carbonato de hierro ( $FeCO_3$ ), que puede formarse por la reacción de un par galvánico. Bajo condiciones estáticas, el ión ferroso se combina con el  $H_2CO_3$  para formar carbonato ferroso (Siderita  $FeCO_3$ ). Sin embargo, bajo condiciones de flujo, partes de las escamas de  $FeCO_3$  pueden ser removidas, resultando en un aumento de la velocidad de corrosión del acero, atribuida al  $H_2CO_3$  [43].

La siderita se puede formar cuando el ion ferroso reacciona directamente con los iones carbonato.



También se puede formar por dos procesos. Cuando los iones ferrosos reaccionan con los iones bicarbonato, se forma bicarbonato de hierro ferroso que luego se disocia en carbonato de hierro, dióxido de carbono y agua.



La importancia de la formación de  $FeCO_3$  es que al liberarse en la solución se precipita debido a su límite de solubilidad. Este precipitado tiene el potencial de formar capas pasivas en las superficies de los aceros medios que pueden reducir su corrosión [15].

- **Factores que afectan la corrosión por  $CO_2$**  [20]

- **Parámetros ambientales** Son los factores que afectan la corrosividad inherente a las fases acuosas y por consiguiente afectarían la corrosión por  $CO_2$ .

Estos incluyen la química de la solución, presión parcial del CO<sub>2</sub>, temperatura, pH in-situ, H<sub>2</sub>S y el efecto de los ácidos orgánicos.

♦ **Química de la solución y supersaturación:** Es evidente que la velocidad de corrosión catódica resultante es dependiente de la presión parcial del gas CO<sub>2</sub> y la temperatura. La presión parcial del gas CO<sub>2</sub> así determinará el pH de la solución y la concentración de las especies disueltas para una temperatura dada.

La supersaturación es muy importante en la formación y estabilidad de capas de corrosión protectoras. La supersaturación se define como " $\log [A^+][B^-]/K_{sp}$ " para una sal soluble (AB) teniendo una reacción de equilibrio de  $AB = A^+ + B^-$ , donde A<sup>+</sup> y B<sup>-</sup> son especies iónicas y K<sub>sp</sub> es el producto de solubilidad. Alta supersaturación de A<sup>+</sup> y B<sup>-</sup> permite la precipitación de una película de corrosión, que por consiguiente reduciría la velocidad de corrosión a través de varios tipos de efectos.

♦ **pH:** el incremento del pH disminuye la solubilidad del FeCO<sub>3</sub>, por lo que aumenta la probabilidad de formación de capas protectoras. pH altos también resultan en una corrosión baja por la disminución de los iones de H<sup>+</sup> disponibles, y además, disminuye la velocidad de reacción de reducción del hidrógeno.

♦ **Presión parcial del CO<sub>2</sub>:** Altas p<sub>CO2</sub> incrementan la velocidad de corrosión por la reducción en el pH, y el incremento en la velocidad de reacción de reducción del ácido carbónico.

♦ **Temperatura:** Altas temperaturas incrementan la velocidad de corrosión debido al aumento de las reacciones electroquímicas y químicas, sin embargo, también se incrementan las velocidades de precipitación. Así, la formación de capas protectoras es más rápida a altas temperaturas lo que puede disminuir la velocidad de corrosión.

La temperatura afecta fuertemente la naturaleza, características y morfología de la capa superficial, que a su vez, influye en los procesos de corrosión por  $\text{CO}_2$ . A temperaturas mayores a  $80^\circ\text{C}$ , la solubilidad del  $\text{FeCO}_3$  en la solución se disminuye y el aumento de la supersaturación permite la precipitación de  $\text{FeCO}_3$ . A rangos de temperaturas bajos ( $< 70^\circ\text{C}$ ), la velocidad de corrosión progresivamente aumenta con la temperatura hasta un rango de temperatura intermedia (entre  $70^\circ\text{C}$  a  $90^\circ\text{C}$ ), después del cual, la velocidad de corrosión disminuye.

- ♦ **Solubilidad del  $\text{FeCO}_3$ :** Cuando el límite de solubilidad para el  $\text{FeCO}_3$  es alcanzado o excedido, éste precipita en la superficie del metal y forma una capa protectora. La precipitación no ocurre instantáneamente cuando la saturación termodinámica se alcanza, es posible exceder este límite en un sistema corrosivo (supersaturación). El grado de supersaturación es una función principalmente del porcentaje metal/agua, temperatura y pH.
- ♦ **Capas protectoras:** capas de  $\text{FeCO}_3$  se consideran protectoras en muchos casos. Estas reducen la velocidad de corrosión por limitar el transporte de las especies químicas que son parte de las reacciones electroquímicas. La formación de películas protectoras puede ser crucial para el desempeño óptimo de los aceros al carbono en ambientes acuosos conteniendo  $\text{CO}_2$ . Las películas de  $\text{FeCO}_3$  usualmente tienen propiedades protectoras, sin embargo, su formación es una función compleja de muchos parámetros, incluyendo pH, temperatura y solubilidad de  $\text{Fe}^{2+}$ , como se dijo anteriormente.
- ♦ **Flujo:** velocidades altas del flujo usualmente incrementan las velocidades de corrosión por incremento en la velocidad de transporte de especies reactantes a la superficie del metal, y además previenen la formación o destrucción de las capas protectoras. <sup>[28]</sup>

La velocidad del flujo del agua conteniendo  $\text{CO}_2$  tiene dos efectos principales en la formación de películas y velocidades de corrosión. Primero, previene la formación y disminución del crecimiento de las películas de  $\text{FeCO}_3$  por reducción de la supersaturación local. Segundo, el flujo puede romper la película localmente y causar corrosión localizada, especialmente el ataque tipo meseta. Cuando la película de corrosión está débilmente adherida a la superficie, el efecto de la velocidad del flujo en la corrosión localizada es aún más drástico.

- ♦ **Tratamiento del agua:** La química del agua es uno de los factores más importantes que afectan la velocidad de corrosión. En los experimentos por  $\text{CO}_2$ , es esencial mantener una concentración muy baja de oxígeno en el agua.

El agua se origina por la condensación a lo largo de la tubería o por procesos de separación del fluido durante el procesamiento del gas. La combinación de esos factores es muy importante para los operadores debido a varios tipos de daños que han sido atribuidos a fenómenos relacionados con corrosión, por ejemplo, picado, stress corrosion cracking y agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC). En consecuencia, la corrosividad en flujo gaseoso es importante para la determinación de los límites de concentración de los componentes agresivos <sup>[34]</sup>.

- ♦ **Efectos de  $\text{H}_2\text{S}$ :** Niveles bajos de  $\text{H}_2\text{S}$  pueden afectar la corrosión por  $\text{CO}_2$  ya que actúa como un promotor de la disolución anódica entre la adsorción del sulfuro y los efectos del pH, o puede disminuir la corrosión dulce por la formación de una escama de sulfuro protectora. La interacción exacta del  $\text{H}_2\text{S}$  en las reacciones anódicas de disolución no es clara. Para condiciones similares, una instalación de crudo y gas puede experimentar velocidades bajas de corrosión en condiciones ácidas comparadas con sistemas completamente dulces. Esto se atribuye al hecho de que el ácido formado por la disolución del  $\text{H}_2\text{S}$  es cerca de tres veces más débil que el ácido carbónico, pero el  $\text{H}_2\text{S}$  es tres veces más soluble que el  $\text{CO}_2$ . Por lo tanto, el efecto de ambos gases  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$  sobre la

disminución del pH de la solución y el incremento de la velocidad de corrosión es fundamentalmente el mismo.

- ♦ **Parámetros físicos** Junto con los parámetros ambientales, los parámetros físicos son también importantes en la corrosión por CO<sub>2</sub> de aceros al carbono y baja aleación por la influencia hidrodinámica del sistema y de la interfase entre el ambiente y el sustrato metálico.

Estos incluyen mojabilidad, efecto del aceite, películas superficiales, crudo y dinámica del fluido. Su interacción y las influencias complementarias afectan la formación de la capa y su remoción.

- ♦ **Mojabilidad:** la corrosión por CO<sub>2</sub> ocurre cuando el agua está presente en el sistema y moja la superficie del acero. La intensidad del ataque de corrosión por CO<sub>2</sub> se incrementa con el tiempo de duración que la fase acuosa esté en contacto con la superficie del acero. No obstante, el contenido del agua y su mojabilidad son variables importantes <sup>[20]</sup>.

- ♦ **Características de las capas de corrosión:** Las características de los productos de corrosión afectan significativamente los procesos de corrosión por CO<sub>2</sub>. La formación de una película superficial puede dar una protección subsecuente, aumentar la corrosión o una reacción no controlada, todo sujeto a la naturaleza, morfología y hábitat de crecimiento de los productos de corrosión.

- ♦ **Películas superficiales; capas de corrosión:** La corrosión por CO<sub>2</sub> de aceros al carbono y baja aleación es extremadamente dependiente de las capas superficiales formadas durante el proceso de corrosión. La velocidad de formación/precipitación y la estabilidad de la capa, controlan la velocidad de corrosión y su naturaleza (Corrosión general o corrosión localizada, especialmente

ataque tipo meseta). La cinética de precipitación de la película de  $\text{FeCO}_3$  es afectada por la concentración de hierro y carbonatos, y su subsecuente formación y crecimiento son extremadamente sensibles a la temperatura. No es el espesor de la película sino la estructura y su morfología que producen una velocidad de corrosión y protección. Es interesante notar que una capa de corrosión conteniendo los mismos componentes sólidos pueden ser o extremadamente protectora o no muy protectora, o pueden aún ser corrosiva. En general, las características protectoras de una película o capa de corrosión dependen de las propiedades del acero al carbono (microestructura, historial de tratamiento térmico, elementos aleantes) y variables ambientales (pH de la solución, temperatura, composición de la solución, velocidad de flujo, etc.)

▪ **Parámetros metalúrgicos** Composición química, tratamientos térmicos y características microestructurales juegan un papel importante en la corrosión de aceros al carbono en ambientes por  $\text{CO}_2$ .

♦ **Carburo de Hierro- Películas de Cementita ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ):** La presencia de  $\text{Fe}_3\text{C}$  en la capa superficial se considera que incrementa la reacción de corrosión por aumento selectivo en la velocidad de la reacción catódica (efecto galvánico).  $\text{Fe}_3\text{C}$  no es un producto de corrosión en un sentido clásico debido a que proviene del metal base. El  $\text{Fe}_3\text{C}$  puede ser visto como el “esqueleto” del metal que se mantiene después de que el proceso de corrosión removió el resto del metal. Las películas de  $\text{Fe}_3\text{C}$  a menudo son laminillas y son la “porción no corroída del metal”, tales películas son muy porosas y no protectoras.

En general, la acumulación de  $\text{Fe}_3\text{C}$  tiene un rol contrastante en el comportamiento corrosivo, dependiendo de su manera de formación y su dominio dentro de la estructura y proceso de película. Es decir previenen la difusión de los iones ferrosos de la superficie y por lo tanto promueven la formación de películas de  $\text{FeCO}_3$  para así mejorar el grado de protección.

♦ **Carbonato de Hierro- Películas de Siderita ( $\text{FeCO}_3$ ):** En términos de mitigación de corrosión,  $\text{FeCO}_3$  o siderita es la película más importante que puede crecer en aceros al carbono en ambiente dulces. La formación de películas es fuertemente dependiente de la termodinámica y cinética de precipitación del  $\text{FeCO}_3$ . La supersaturación juega el rol más importante en el crecimiento de películas de  $\text{FeCO}_3$  y su morfología. Una supersaturación alta de  $\text{FeCO}_3$  es necesaria para formar una película protectora, particularmente a bajas temperaturas. En principio, el proceso de precipitación comprende dos pasos, nucleación y crecimiento de partículas. Así, la morfología de la capa depende del paso dominante. Una vez la capa se forma, mantendrá la protección a una muy baja supersaturación.

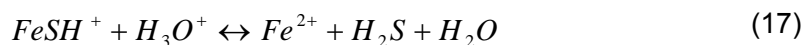
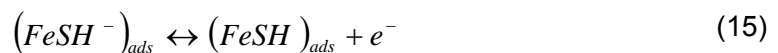
♦ **Películas de Carbonato de Hierro ( $\text{FeCO}_3$ ) más Carburo de Hierro ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ):** Este tipo de películas son las más comúnmente encontradas en superficies de aceros al carbono y de baja aleación en ambientes con contenidos de  $\text{CO}_2$ . Durante la corrosión por  $\text{CO}_2$  de aceros al carbono, la fase  $\text{Fe}_3\text{C}$  es catódica (resistente a la corrosión) y puede embeberse dentro de la película de  $\text{FeCO}_3$ . Entonces, la estructura de la película dependerá de dónde y cuándo tome lugar la precipitación del  $\text{FeCO}_3$ . Esto ocurre directamente dentro de la fase carburo, luego se forma una película protectora y estable, que a menudo, puede resistir las condiciones de flujo a altas velocidades. La formación inicial de una capa de cementita en la superficie seguido por el sellado parcial de  $\text{FeCO}_3$  cerca o más allá del límite externo de la cementita puede producir una película no protectora.

### **2.2.2 Corrosión por $\text{H}_2\text{S}$**

En presencia de  $\text{H}_2\text{S}$ , los materiales metálicos sufren corrosión que permite la generación de hidrógeno y subsecuentemente una variedad de daños inducidos por el mismo, y problemas de agrietamiento que pueden potencialmente causar daños catastróficos <sup>[40]</sup>.

El sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S) cuando se disuelve en agua, forma un ácido débil (FeS<sub>x</sub>) y, por consiguiente, es una fuente de iones hidrógeno, además de ser corrosivo (El efecto es más grande en pozos profundos, debido a que el pH es bajo por la presión). El sulfuro de hierro forma una escama que a bajas temperaturas puede actuar como una barrera para retardar la corrosión. La ausencia de los cloruros promueve fuertemente esta condición y la ausencia de oxígeno es absolutamente esencial [3].

El sulfuro de hidrógeno es extremadamente soluble en agua, y al disolverse se comporta como un ácido débil y usualmente causa picado de la tubería. El ataque debido a la presencia del sulfuro de hidrógeno se denomina como corrosión ácida. El ácido débil formado, ataca el hierro y forma un sulfuro de hierro insoluble. Las reacciones que ocurren son [7]:



En este mecanismo el H<sub>2</sub>S se quimiabsorbe primero sobre la superficie del hierro. El sulfuro de hierro se adhiere a la base metálica semejante a una pólvora negra o una escama. La escama tiende a causar una aceleración local de la corrosión, debido, a que el sulfuro de hierro es catódico con respecto al acero; y esto usualmente resulta en un picado profundo de la tubería.

El ácido sulfhídrico en medios acuosos, se disocia dando origen a especies químicas distintas y diferentes concentraciones en función del pH, temperatura y agitación. Para cada valor de pH habrá una especie química predominante,

determinando las reacciones de oxidación y reducción que caracteriza el proceso corrosivo; es así que se ha encontrado que en soluciones no agitadas saturadas con  $H_2S$  precipita inicialmente un tipo de sulfuro llamado Mackinawita ( $Fe_{1+x}S$ ) y más tarde se convierte en otro llamado Troilita ( $FeS$  hexagonal) y luego en un sulfuro ferroso cúbico, estas fases siguen precipitando hasta un pH aproximado de 4. Por debajo de este pH, las solubilidades de estos sulfuros son suficientemente altas por lo que las velocidades de corrosión encontradas sean altas. Por encima de un pH 7 se desarrolla una película pasivante de Mackinawita <sup>[7], [37]</sup>.

- **Factores que afectan la corrosión por  $H_2S$**

- **Presión**<sup>[45]</sup>: Al aumentar la presión de  $H_2S$ , se aumenta la fracción de cobertura de la capa de  $FeS$ , sin embargo las velocidades de corrosión aumentan para presiones elevadas de  $H_2S$ , debido a una reducción adicional que sufre el gas cuando se encuentra disuelto en la solución.

- **pH**<sup>[31]</sup>: En soluciones alcalinas, la velocidad de corrosión se disminuye, debido a la formación de  $FeS$ , la cual es favorecida por la disminución de la solubilidad del sulfuro sólido y a la reducción o disminución de la reacción de reducción del Hidrógeno. Para pH superiores a 4, se forma una capa de sulfato que puede promover la pasivación de la superficie. Para pH entre 4 y 7 la capa de sulfato se quiebra, permitiendo así, que la disolución de hierro prosiga, y aumenta la formación de precipitados desde el mismo sulfato sobre la capa inicial. Por debajo de pH de 4, la solubilidad de los sulfatos aumenta, reduciendo la cantidad de precipitados sobre la superficie <sup>[35], [44]</sup>.

- **Tiempo de inmersión**: La velocidad de corrosión de un acero disminuye con el tiempo de inmersión hasta 50 horas. El proceso es limitado por la difusión a través de la película para un corto tiempo de inmersión. Después de un tiempo prolongado se alcanza un estado estacionario y la velocidad de crecimiento de la

película se equilibra debido a su disolución en la fase acuosa, produciendo que el espesor de la película alcance un límite.

- **Temperatura:** A altas temperaturas, se espera un incremento de la velocidad de corrosión por la aceleración de las reacciones anódicas y catódicas, 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 Borne, a temperaturas menores de 60°C, se forma una capa de corrosión ( $\text{FeCO}_3$ ) no permeable, y a temperaturas mayores de 60°C se hace permeable <sup>[43]</sup>.

- **Efectos del  $\text{O}_2$ :** Bajo condiciones de flujo lento, la presencia de  $\text{O}_2$  incrementa la velocidad significativamente y aumenta la corrosión localizada. Los materiales son más susceptibles a corrosión por picado en porciones de inmersión parcial de las muestras expuestas a fase vapor. Cuando se combinó 0.5 psi de  $\text{H}_2\text{S}$  con 100 ppmv o 1.000ppmv de  $\text{O}_2$ , se produjo una corrosión severa de superficies de acero expuestas a la fase vapor. En ausencia de  $\text{O}_2$ , 0.5 psi de  $\text{H}_2\text{S}$  tiene poco efecto en las velocidades de corrosión. Incrementando la presión parcial de  $\text{CO}_2$  tiende a incrementar la velocidad de corrosión general del acero al carbono y lo hace más susceptible al picado <sup>[43]</sup>.

**2.2.3 Corrosión por  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$**  <sup>[50], [52]</sup> Corrosión por  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$  en ambientes de producción de crudo y gas representa una de las áreas más importantes de la investigación de la corrosión debido a la crítica necesidad de evaluar la severidad de la corrosión, como una base para el aseguramiento de la seguridad y operaciones de producción efectiva. En este contexto, es importante reconocer la sinergia entre su naturaleza y los efectos de transferencia de masa, es decir, transporte de especies electroquímicas a la superficie del metal debido a los procesos de corrosión y los efectos de transferencia de momento, ocasionados

por el flujo del fluido constituido de mezclas de líquido/gas, ya que afectan el aumento en la velocidad de transferencia de masa y corrosividad <sup>[44]</sup>.

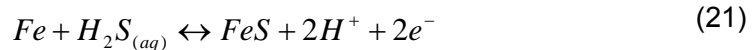
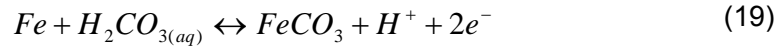
La velocidad de corrosión interna de tuberías de acero varía de manera compleja con la composición del gas – específicamente con las presiones parciales de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), O<sub>2</sub> y sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S)- y la química del agua condensada.

La naturaleza de la interacción del H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub> con aceros al carbono es compleja. De investigaciones realizadas por diferentes autores se tiene que las capas de productos de corrosión formadas sobre aceros templados pueden ser protectoras o pueden llevar a una rápida falla, dependiendo de las condiciones de producción <sup>[11], [22], [46]</sup>. Esto se debe principalmente a que se forma una película de sulfuro de Fe (FeS) si el H<sub>2</sub>S es predominante, y una de carbonato de hierro (FeCO<sub>3</sub>), si el CO<sub>2</sub> es predominante en el gas.

Cuando la relación CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S < 200 el proceso de corrosión es dominado por H<sub>2</sub>S <sup>[50]</sup>, ya que el producto de corrosión que prevalece proviene de la reacción del H<sub>2</sub>S con el acero para formar sulfuro de hierro (FeS), el cual puede ser más protector que la misma capa de FeCO<sub>3</sub>. Sin embargo, esta capa es catódica con respecto al acero y en esos sitios donde no se haya formado la capa de FeS puede manifestarse corrosión por picadura, produciendo altas velocidades de corrosión localizadas.

Se ha demostrado con datos de campo que la velocidad de corrosión en presencia de altas concentraciones de H<sub>2</sub>S <sup>[18], [48]</sup>, puede ser más alta que la calculada usando modelos de predicción de corrosión por CO<sub>2</sub>. Sin embargo, en el caso de los trabajos de corrosión con H<sub>2</sub>S, no se tienen modelos o ecuaciones para predecir la corrosión como en el caso de corrosión por CO<sub>2</sub>.

Las reacciones generales que ocurren durante la corrosión bajo estos sistemas vienen dadas por<sup>[18]</sup>:

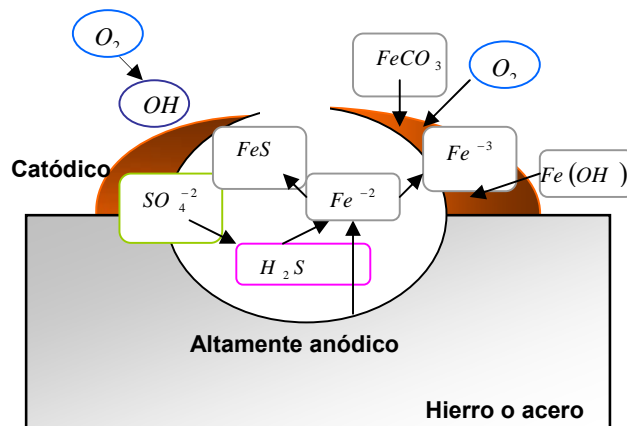


De acuerdo con esto, se ha establecido <sup>[48]</sup> que en sistemas dominados por CO<sub>2</sub>, la presencia de pequeñas cantidades de H<sub>2</sub>S (relación de PCO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S >200) pueden llevar a la formación de capas de sulfuro de hierro llamada Mackinawita, a temperaturas que se encuentran por debajo de 120°C, esta forma particular de encostramiento se produce en la superficie del metal directamente como una función de la reacción entre el Fe<sup>2+</sup> y S<sup>=</sup> y está influenciada por el pH y la temperatura. Esta reacción superficial puede llevar a la formación de una capa delgada que puede mitigar la corrosión; por el contrario en sistemas dominados por H<sub>2</sub>S (PCO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S < 200), se forma preferencialmente una capa de sulfuro metaestable que desplaza a la capa de carbonato que se podría formar, dicha capa es protectora en el rango de 60 a 240°C. La Mackinawita se formará a bajas temperaturas como un fenómeno de adsorción superficial, ésta se va transformando a medida que las concentraciones y la temperatura varíen hasta llegar a una fase más estable (pirrotita). A temperaturas por debajo de 60 °C o por encima de 240°C, el H<sub>2</sub>S aumenta la corrosión en los aceros, puesto que previene la formación de una capa de carbonato estable, además se ha observado que más allá de estas condiciones, la capa de sulfuro formada puede llegar a ser porosa e inestable, perdiendo su característica protectora, ver figura 2.

Ikeda estudió el hierro en soluciones con CO<sub>2</sub> entre 0-0015psi (10Pa), H<sub>2</sub>S (450psi (3,102KPa) de presión total. En el rango de temperaturas de 50-150°C, observó que la velocidad de corrosión aumentó, alcanzando un máximo a 100°C. En el caso de H<sub>2</sub>S, con presiones parciales >0.0015psi, la velocidad de corrosión se

incrementó a una temperatura cerca de 75°C y luego disminuyó. Este efecto es atribuido a la cinética competitiva de precipitación del sulfuro de hierro (FeS) y el carbonato de hierro (FeCO<sub>3</sub>) [34].

**FIGURA 2.** Proceso corrosivo en presencia de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S



El ácido formado por la disolución del H<sub>2</sub>S es aproximadamente tres veces más soluble que el CO<sub>2</sub>. Como resultado de lo anterior, las contribuciones de las presiones parciales de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S a la disminución del pH son básicamente similares. El H<sub>2</sub>S puede causar también corrosión en soluciones neutrales, con una velocidad de corrosión uniforme que es generalmente muy baja. Además, el H<sub>2</sub>S puede jugar un papel importante en el tipo y resistencia mecánica de las películas de productos de corrosión, aumentando o disminuyendo su resistencia.

**2.2.4 Emulsiones** Si se forma una emulsión agua en aceite, luego la mojabilidad del acero se previene o se reduce grandemente, causando que la velocidad de corrosión disminuya. Si, por lo contrario, se forma una emulsión aceite en agua, la mojabilidad del acero se aumenta y la velocidad de corrosión se incrementará. La transición de una emulsión agua en aceite a aceite en agua ocurre alrededor del 30% al 40% en agua en muchas líneas y, en líneas rectas con líquidos emulsificantes, se observó un incremento en la velocidad de corrosión [20].

Aunque no hay investigaciones específicas en los efectos del tipo aceite en el comportamiento protector de las escamas de  $\text{FeCO}_3$ , se ha determinado que el aceite modifica la morfología, composición y compactación de productos de corrosión para diferentes porcentajes de aceite/agua. El hidrocarburo parece desestabilizar la formación de capas pasivas de  $\text{FeCO}_3$ , acelerando la corrosión localizada. Se ha reportado que la mojabilidad competitiva de la superficie del acero por el agua y luego por el aceite, juega un rol importante la velocidad de corrosión del acero <sup>[20]</sup>.

### **2.3 EFECTOS DEL FLUJO EN SISTEMAS MULTIFÁSICOS: ANTECEDENTES**

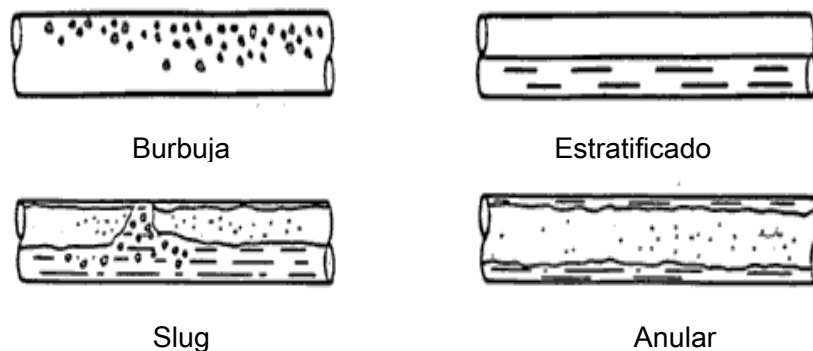
La corrosión en sistemas multifase se deriva de la interacción electroquímica de las especies corrosivas ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , etc., disueltos en un medio acuoso) con el metal produciendo oxidación metálica y una pérdida del metal. Esta situación es significativamente crítica debido a los efectos relacionados con el flujo en sistemas multifase donde existen altos esfuerzos de corte en la pared desarrollados como una consecuencia de los diferentes regímenes de flujo que pueden acelerar la corrosión. La determinación experimental de la corrosión como una consecuencia del flujo del fluido envuelve la determinación del régimen de flujo prevaleciente en términos de interacción gas/líquido, y caracterización del flujo del fluido en términos de esfuerzo de corte de pared y/o un coeficiente de transferencia de masa, además de los parámetros adimensionales tales como el número de Reynolds, Sherwood, etc.

**2.3.1 Sistemas multifase** Los regímenes de flujo en un sistema multifase se deben a las diversas velocidades de las diferentes fases presentes en el sistema. En un sistema trifásico gas-aceite-agua, las velocidades de las tres fases definen el régimen de flujo dominante. Los regímenes pueden ser estimados como una función de las velocidades superficiales en la fase líquido y gas <sup>[5]</sup>.

Cuando un fluido en movimiento pasa por una superficie sólida, el flujo es clasificado como laminar o turbulento. En casi todas las situaciones de crudo y gas en que la corrosión acelerada por el flujo es de interés, el flujo es turbulento. El flujo turbulento desarrollado completamente, consiste de un centro turbulento, donde la velocidad media es esencialmente constante, y una capa límite en la interfase sólido-fluido.

El flujo en una tubería horizontal puede dividirse en cinco regímenes mayores de flujo como son flujo en burbujas, estratificado, slug, anular y en bruma, ver figura 3.

**FIGURA 3.** Regímenes de flujo en flujo horizontal



- **Flujo en burbuja.** Ocurre cuando el gas se mueve a lo largo de la parte superior de la tubería a aproximadamente la misma velocidad del líquido. El gas está presente como pequeñas burbujas distribuidas en diámetros que varían al azar; el movimiento de las burbujas a diferentes velocidades depende de sus diámetros respectivos.
- **Flujo estratificado.** Ocurre cuando el líquido fluye a lo largo del fondo de la tubería y el gas fluye sobre una suave interfase líquido-gas.

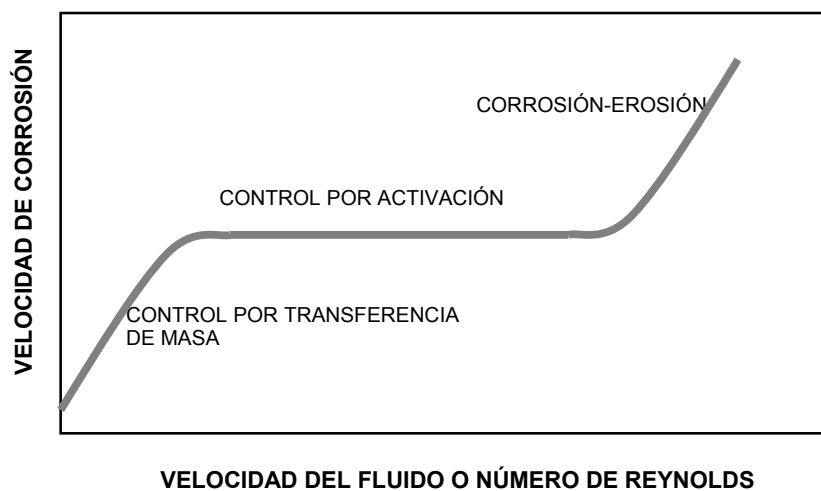
- **Flujo slug.** Ocurre cuando ondas de líquido son reunidas por un rápido movimiento del gas para formar un tapón espumoso, que pasa a través de la tubería a una velocidad mayor que la velocidad promedio del líquido. Aunque la fase líquida es aún continua, las burbujas del gas se unen para formar burbujas estables con diámetros casi iguales a la tubería. La velocidad de las burbujas es tan grande como la del líquido y puede ser predicha en relación a la velocidad del líquido. El líquido circundante de las burbujas del gas viaja a diferentes velocidades comparadas con el resto de la fase líquida. Esas variaciones resultan en una pérdida de fricción de pared y en un embotellamiento del líquido. Tanto el gas como el líquido tienen efectos significativos en el gradiente de presión.
- **Flujo anular.** Ocurre cuando el líquido forma una película alrededor de la pared interior de la tubería y el gas fluye a altas velocidades por el centro de la tubería.
- **Flujo en bruma.** Es el régimen en que la mayoría o casi todos los líquidos entran como gotitas por el gas. Puede resultar en el impacto de la gota en la superficie del metal, causando significativo daño erosivo. Aquí, la fase gaseosa es continua y el líquido entra en el gas <sup>[44]</sup>.

**2.3.2 Efectos del fluido** Una descripción completa de los efectos del fluido en la corrosión para algún sistema requiere una definición exacta de las características de transferencia de calor (térmico), transferencia de masa (químico), y transferencia de momento (físico). Los mayores efectos sobre la corrosión debido a la transferencia de calor, de momento y de masa no son independientes. Cambios en los esfuerzos de corte de pared (transferencia de momento) afectarán el coeficiente de difusión (transferencia de masa), y el gradiente térmico (transferencia de calor). Esos efectos de interacción deben ser considerados cuando se evalúa la corrosión acelerada por el flujo.

La transferencia de calor en tuberías de producción de crudo y gas, flujo en líneas y tuberías en general no es suficiente para afectar los procesos de corrosión al mismo grado como la transferencia de momento y transferencia de masa.

En general la velocidad del fluido tiene dos efectos en la corrosión: el efecto de transferencia de masa y el efecto de esfuerzo de corte en la superficie. La tendencia de este comportamiento se muestra en la figura 4.

**FIGURA 4.** Ilustración de la variación de la velocidad de corrosión con la velocidad o número de Reynolds



La transferencia de momento es la fuerza física dentro del fluido actuando en la turbulencia sobre la superficie sólida del material y es medida por  $\tau_w$ . La transferencia de masa es la velocidad a la cual los reactantes químicos o productos de reacción son transportados hacia la superficie del metal, y se mide por el valor de  $k$  para cada especie química relevante ( $k_j$ ).

A bajas velocidades del fluido, la velocidad de corrosión es total o parcialmente controlada por la velocidad de transferencia de masa. El efecto del incremento de velocidad del flujo es el incremento de la concentración superficial del elemento corrosivo o la disminución de la concentración superficial de los productos de

corrosión. Sin embargo, la velocidad de corrosión se incrementa con el incremento de la velocidad. A altas velocidades, la velocidad de transferencia de masa es mucho mayor que la velocidad de reacción de transferencia de carga en la superficie del metal. Como resultado se observa un control por activación del proceso total de corrosión. En esta región, la velocidad de corrosión es independiente de la velocidad del fluido y, en principio, solo la geometría tiene influencia en el proceso. Aún a velocidades mayores puede ocurrir la corrosión por erosión si el esfuerzo de corte superficial es suficientemente alto como para eliminar la película protectora de la superficie.

## 2.4 RELACIONES HIDRODINÁMICAS

La corrosión de metales en flujo de fluidos acuosos envuelve tres pasos:

- Transporte de reactante desde el seno de la solución a la superficie del metal
- Intercambio de electrones en la interfase electrodo/solución
- Transporte de productos de corrosión de la interfase al seno de la solución

Convencionalmente, las características de los sistemas hidrodinámicos son descritas por parámetros adimensionales tales como el número de Reynolds (Re) y el número de Schmidt (Sc):

$$\text{Re} = \frac{dXV}{\mu} \quad \text{Sc} = \frac{\mu}{(dD)} \quad (22)$$

Donde:

d	Densidad de la solución
X	Característica dimensional del sistema hidrodinámico
V	Velocidad lineal promedio del fluido
$\mu$	Viscosidad de la solución
D	Coefficiente de difusión del reactante

### 2.4.1 Características de sistemas hidrodinámicos

- **Esfuerzo de corte de pared** Este parámetro es una medida directa de la pérdida de energía viscosa sobre la capa límite turbulenta, y está relacionada con la intensidad de la turbulencia en el fluido actuando en la pared. No es una fuerza en la pared desde el fluido, más bien, es una fuerza dentro del fluido sobre la superficie.

El esfuerzo de corte de pared es la pérdida de presión isotérmica en el fluido turbulento dentro de un incremento de longitud debido a la fricción del fluido al contacto con una pared estacionaria. Relacionando el esfuerzo de corte de pared para una tubería, con la pérdida de presión en la energía cinética por unidad de volumen, se define un factor de fricción adimensional que es la medida de la pérdida de presión como resultado de la turbulencia en la pared.

$$\tau_w = \frac{fU_o^2\rho}{2} \quad (23)$$

Donde,

- $\tau_t$  Esfuerzo de corte en la pared de la tubería (N/m<sup>2</sup>)
- F Factor de fricción
- $\rho$  Densidad del fluido (kg/m<sup>3</sup>)
- $U_o$  Velocidad en la tubería (m/s)

El factor de fricción es una función del número de Reynolds y de la rugosidad.

$$\begin{array}{ll} \text{Re} < 2000 & f = 16/\text{Re} \\ 2300 < \text{Re} < 10^5 & f = 0.079 \text{Re}^{-0.25} \\ \text{Re} > 10^5 & f = 0.046 \text{Re}^{-0.2} \end{array} \quad (24)$$

Berger y Hau relacionaron los números de Sherwood (Sh), Reynolds (Re) y Schmidt (Sc) para tuberías en regiones turbulentas de la siguiente manera <sup>[12]</sup>:

$$Sh = 0.0165 \text{Re}^{0.86} Sc^{0.33} \quad (25)$$

El efecto de la temperatura en el coeficiente de difusión,  $D$ , puede determinarse a partir de la ecuación de Stokes-Einstein:

$$D = D_{(H^+)} \left( \frac{T}{T_{ref}} \right) \left( \frac{\mu_{ref}}{\mu} \right) \quad (26)$$

Se utilizó el coeficiente de difusión de Hidrógeno cuyo valor es  $9.31 \times 10^{-9} \text{ (m}^2/\text{s)}$ . La viscosidad cinemática  $\left( \nu = \frac{\mu}{\rho} \right)$  de la solución de prueba fue calculada a partir del agua. La viscosidad del agua como una función de la temperatura fue calculada como sigue <sup>[12]</sup>:

$$\mu = \mu_{ref} \times 10^3 \left( \frac{1.3272 [20 - T] - 0.001053 [T - 20][T - 20]}{T + 105} \right) \quad (27)$$

Donde  $\mu_{ref} = 1.00 \times 10^{-3} \text{ (kg/(ms))}$

Bard y Faulkner describieron el efecto de la viscosidad en el coeficiente de difusión:

$$D\mu = D' \mu' \quad (28)$$

Donde  $D$  y  $\mu$  son la difusividad del oxígeno en la solución y la viscosidad de la solución respectivamente, y  $D'$  y  $\mu'$  son los valores de esos parámetros en agua pura.

Para determinar la velocidad del fluido en el laboratorio que simule el flujo en una tubería bajo condiciones de campo, es necesario determinar el esfuerzo de corte en ambos casos e igualarlos:

$$\tau_{laboratorio} = \tau_{campo} \quad (29)$$

También puede definirse experimentalmente a partir de medidas de caída de presión en sección de tubería de dimensiones y propiedades de fluido conocidas.

$$\tau_w = \left( \frac{\Delta P}{\Delta L} \right) \left( \frac{d}{4} \right) \quad (30)$$

Efird, Wright, Boros and Hailey <sup>[10]</sup> desarrollaron experimentos con tres sistemas diferentes incluyendo un sistema de flujo en tubería horizontal, un jet de impacto y un electrodo de cilindro rotatorio. En los tres casos, ellos establecieron una correlación entre la velocidad de corrosión y los esfuerzos de corte de pared como sigue:

$$R_{cor} = a \tau_w^b \quad (31)$$

Donde,  $R_{cor}$  es la velocidad de corrosión en mm/y

$\tau_w$  Esfuerzo de corte de pared en N/m<sup>2</sup>

a y b Constantes (para el loop a:7.7 y b:2.8)

Los efectos de la química de la solución están incluidos en el coeficiente y exponente de la ecuación. La física del fluido y los parámetros hidrodinámicos están incluidos en el  $\tau_w$ .

Los valores del coeficiente  $\tau_w$  (es decir, presión parcial de CO<sub>2</sub>, enlace iónico, pH, Fe<sup>+2</sup> y HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> y formación de productos de corrosión), incluyen todos los parámetros básicos del fluido, tales como densidad del fluido, viscosidad y rugosidad de la superficie.

Ya que los efectos de transferencia de masa y transferencia de momento son interdependientes, un cambio en los efectos de corte de pared puede afectar la transferencia de más, y viceversa. Consecuentemente, la influencia del flujo del fluido en los procesos de corrosión resultan de una interrelación compleja del momento hidrodinámico cercano a la pared y la transferencia de masa, no necesariamente relacionada con el flujo del centro de la solución, y los parámetros

del fluido desarrollado. El esfuerzo de corte de pared es definido como un parámetro hidrodinámico fundamental, independiente de la geometría, que puede ser calculado fácilmente para la mayoría de las situaciones de campo.

- **Coefficiente de transferencia de masa** El efecto perjudicial del flujo es causado por un incremento en la transferencia de masa de las especies corrosivas cerca de la superficie del material. El flujo induce un incremento en la velocidad de transporte de los iones desde la superficie del metal, y la disolución de la magnetita protectora por el movimiento del líquido sobre la superficie del metal. Esto sugiere que el coeficiente de transferencia de masa es un parámetro importante en el proceso de la corrosión.

Pero, el coeficiente de transferencia de masa decrece con una disminución del porcentaje de agua debido a la existencia de capas oleicas que disminuyen el coeficiente de difusión de transferencia de masa iónica.

El estudio de las características de la transferencia de masa es un comienzo importante en el entendimiento de la corrosión por un flujo de fluido acelerado. El coeficiente de transferencia de masa se calcula del valor de la corriente límite así [53] .

$$K = \frac{I_{diff}}{(nFAC_b)} \quad (32)$$

Donde:

$I_{diff}$	Corriente límite de difusión [A]
$n$	número de electrones envueltos en la reacción
$F$	Constante de Faraday [C]
$A$	Área del electrodo de trabajo [cm <sup>2</sup> ]
$C_b$	Concentración del seno de las especies que difunden [mol/L]

La velocidad de transferencia de masa de un sistema hidrodinámico se puede expresar como una forma no adimensional por medio del uso de números como Sherwood (Sh) y Stanton (St)

$$Sh = \frac{KX}{D} \quad St = \frac{K}{V} \quad St = \frac{Sh}{(Re Sc)} \quad (33)$$

Donde K es el coeficiente de transferencia de masa. La ecuación de velocidad de transferencia de masa para una geometría específica comúnmente se deriva por la correlación empírica de datos experimentales dentro de ciertos límites. Usualmente tiene la forma:

$$Sh = a Re^m Sc^n \quad (34)$$

Donde a, m y n son constantes empíricas. Típicamente,  $\frac{1}{2} < m < 1$  y  $\frac{1}{4} < n < 1$ .

Para reacciones electroquímicas controladas por transferencia de masa, la densidad de corriente límite de difusión,  $i_{diff}$  puede ser expresada como:

$$i_{diff} = KnF * \Delta C \quad (35)$$

Donde  $\Delta C$  es el gradiente de concentración. El coeficiente de transferencia de masa para un  $\Delta C$  dado puede obtenerse de la medición de  $i_{diff}$  usando métodos electroquímicos. Esta aproximación también puede ser aplicada a un proceso de corrosión controlado por difusión. Cuando la reacción de corrosión total es limitada por la transferencia de masa, la velocidad de corrosión es igual a la densidad de corriente límite de difusión:

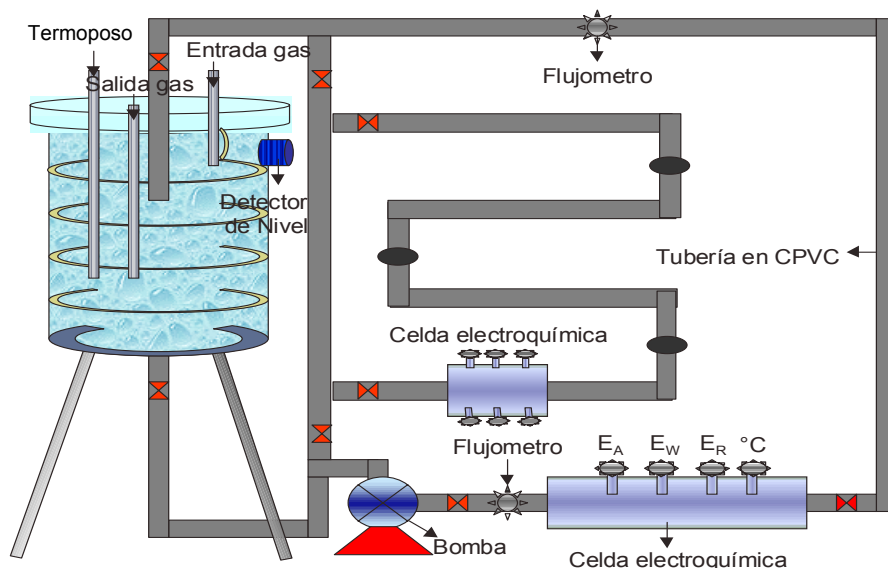
$$V_{corr} = i_{diff} = KnF * \Delta C \quad (36)$$

De esta ecuación puede verse que la corrosión es linealmente proporcional al coeficiente de transferencia de masa <sup>[6]</sup>. La transferencia de masa relaciona el

transporte de varias especies corrosivas desde el centro del fluido hacia la superficie del metal. Debido a las reacciones electroquímicas que se llevan a cabo como una consecuencia de la corrosión, existe un gradiente de concentración desde el seno de la solución a la pared de la tubería. Se ha determinado que la velocidad de corrosión es directamente proporcional a la energía cinética de la turbulencia del medio fluyendo, y modelando el flujo en términos de esfuerzos de corte de pared, se ha observado que es directamente proporcional al potencial de corrosividad del medio.

**2.4.2 Simulación de las condiciones de planta en el laboratorio** Estudios de corrosión bajo flujo multifase requiere circuitos hidrodinámicos que son construidos en tuberías de considerable longitud para obtener diferentes modelos de flujo, y además son muy escasos [54].

**FIGURA 5.** Circuito de tubería, loop



El circuito de flujo, Loop (figura 5), es un dispositivo que simula las condiciones hidrodinámicas, es un sistema de tuberías, bombas y controladores de variables como la temperatura, la velocidad de flujo, la presión, etc., donde el fluido recircula

a través de él. La sección de prueba hace parte de la tubería y sobre ella se monitorea la velocidad de corrosión por medio de diferentes técnicas electroquímicas.

## 2.5 MÉTODOS PARA LA DETERMINACIÓN DE VELOCIDADES DE CORROSIÓN

**2.5.1 Curvas de polarización** Se aplica un barrido de potencial entre -250 mV y +250 mV con respecto al potencial de corrosión. El barrido se empieza en la zona catódica y se grafica el logaritmo de la densidad de corriente obtenida en función del barrido de potencial.

En las curvas de polarización (E vs Log i), se obtienen unos segmentos lineales cerca al potencial de corrosión, estos segmentos son conocidos como las regiones Tafel, donde se calculan las pendientes anódicas y catódicas; la extrapolación de estos segmentos al potencial de corrosión permiten encontrar la densidad de corriente de corrosión.

**2.5.2 Resistencia a la polarización** Un método más exacto para encontrar la corriente de corrosión, es usar la técnica de resistencia a la polarización junto con los datos de las pendientes de Tafel anódica y catódica. La resistencia a la polarización, se define como la pendiente de la curva de polarización (E vs i) en el potencial de corrosión, debido a que las curvas de polarización son prácticamente rectas en un pequeño entorno del potencial de corrosión ( $\pm 10$  mV),  $E_{corr}$ , y su pendiente está relacionada con la velocidad de corrosión.

$$R_p = \left( \frac{dE}{di} \right)_{E = E_{corr}} \quad (37)$$

Después de obtener  $R_p$  y las pendientes Tafel, se procede a calcular la densidad de corriente de corrosión por medio de la ecuación de Stern-Geary:

$$I_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (38)$$

$$B = \frac{B_a * B_c}{2.303(B_a + B_c)} \quad (39)$$

Donde,

- $I_{Corr}$  Densidad de corriente de corrosión ( $\mu A/cm^2$ )
- $B_a$  Pendiente Tafel anódica (mV)
- $B_c$  Pendiente Tafel Catódica (mV)
- $R_p$  Resistencia a la polarización ( $k\Omega \cdot cm^2$ )

La velocidad de corrosión está dada por:

$$V_{Corr} = \frac{0.13 * i_{corr} * PE}{\rho} \quad (40)$$

Donde,

- $V_{Corr}$  Velocidad de corrosión (mpy)
- PE Peso equivalente del material (g)
- $\rho$  Densidad del material ( $g/cm^3$ )

**2.5.3 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE)** El método de impedancia es una técnica transitoria o pseudoestacionaria que proporciona información amplia del fenómeno corrosivo, sin el requisito de que el sistema alcance el estado estacionario. Ésto permite deducir la constitución de la red de elementos resistivos y capacitivos que condicionan el comportamiento de la superficie del electrodo, y entre éstos, el valor de la resistencia de transferencia de carga ( $R_p$ )

Algunos de los procesos que se desarrollan en la interfase son: reacciones electroquímicas, adsorción de productos, transporte de materia por difusión, etc.,

por lo que esta técnica permite evaluar películas de inhibidores y recubrimientos. La EIE, es usada para determinar las propiedades fundamentales de la formación de películas de corrosión <sup>[40]</sup>

Los barridos de frecuencia más utilizados en esta técnica son de 100.000 a 0.001Hz, con un potencial aplicado de corriente alterna de 10 mV.

Usando la relación de Stern-Geary, las velocidades de corrosión se pueden calcular de la resistencia a la polarización ( $R_p$ ) que es igual al límite de frecuencia cero de la parte real del diagrama de impedancia del electrodo medido en el potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ), luego la reacción de oxidación del metal y la reducción simultánea de una especie electroactiva es controlada por la transferencia de carga:

$$I_{cot} = \frac{K}{R_p} \quad (41)$$

Donde K es una constante.

Bajo estas condiciones cinéticas específicas,  $R_p$  es igual a la resistencia a la transferencia, y el diagrama de impedancia del electrodo es un semicírculo centrado en el eje real.

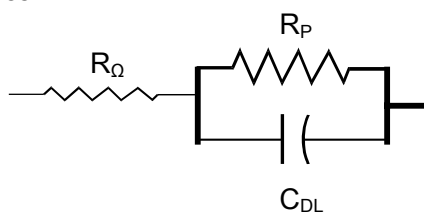
Los circuitos eléctricos equivalentes combinando resistencia y capacitancias pueden ser usados para calcular las características de diagramas de impedancia. La resistencia del electrolito se determina a altas frecuencia en la intersección del diagrama de impedancia y el eje real. El valor de  $C_{dl}$  es determinado por la relación  $C_{dl} = \frac{1}{2\pi f_c R}$ , donde  $f_c$  es la frecuencia del ápice del arco a alta frecuencia, y R es su radio<sup>[2]</sup>.

La principal ventaja de la EIE es que se puede usar un modelo puramente electrónico para representar una celda electroquímica. Una interfase de un electrodo expuesto a una reacción electroquímica es típicamente análoga a un circuito electrónico, el cual consiste de una combinación específica de resistores y capacitores.

En la práctica, se puede correlacionar un diagrama de impedancia obtenido para un sistema electroquímico dado con uno o más circuitos equivalentes. Se puede usar esta información para verificar un modelo mecánico para un sistema, o descartar modelos incorrectos. Una vez se ha seleccionado el modelo particular, se puede correlacionar propiedades físicas o químicas con elementos de circuito y obtener valores numéricos por medio de la adecuación de los datos al modelo del circuito.

La celda Randles (ver Figura 6) modela la impedancia electroquímica de una interfase y además encaja en muchos sistemas químicos. Así se pueden identificar fácilmente los componentes del circuito en la celda Randles con fenómenos físicos familiares tales como adsorción o formación de películas.

**FIGURA 6.** Circuito Randles



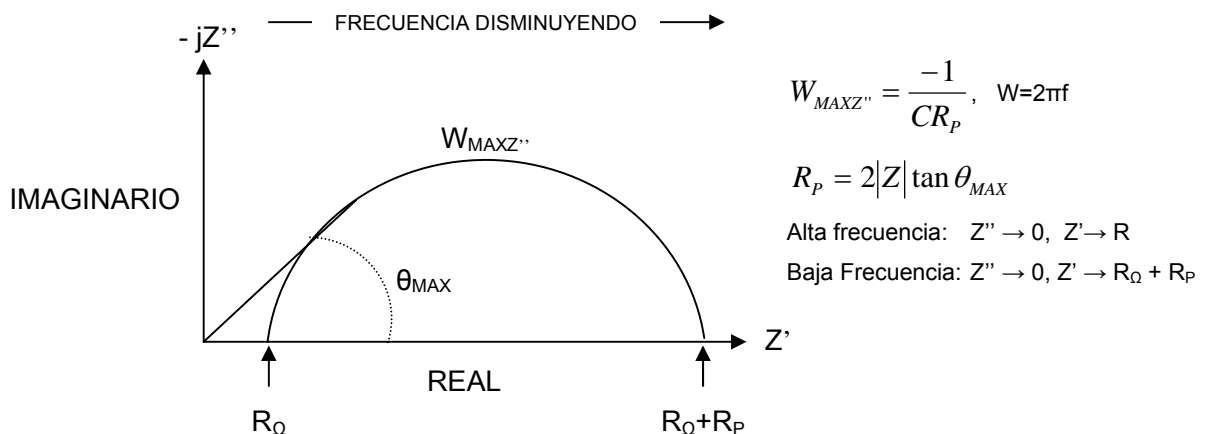
Donde  $R_{\Omega}$  es la resistencia ohmica no compensada de la solución entre los electrodos de trabajo y referencia,  $R_p$  es la resistencia a la polarización o resistencia a la transferencia de carga en la interfase electrodo/solución.  $C_{DL}$  es la capacitancia de la doble capa en la interfase.

▪ **Diagrama Nyquist** La figura 7 muestra un diagrama para evaluar los datos de impedancia electroquímicos, llamado diagrama Nyquist. En este se dibujan la componente de impedancia imaginaria ( $Z''$ ) contra la componente de impedancia real ( $Z'$ ) a diferentes frecuencias. El diagrama de la figura 7 ilustra la respuesta esperada para el circuito simple de la figura 6.

Se observa que a altas frecuencias, la impedancia de la celda Randles la resistencia ohmica,  $R_\Omega$ . La frecuencia alcanza su límite mayor al lado izquierdo del semicírculo, donde el semicírculo intercepta el eje de las x.

Para el límite de bajas frecuencias, la celda Randles también se aproxima a la resistencia pura, pero ahora el valor es  $R_\Omega + R_p$ .

**FIGURA 7.** Diagrama Nyquist para un sistema electroquímico simple



▪ **Diagrama Bode** La figura 8 muestra el diagrama Bode para los mismos datos del diagrama Nyquist de la figura 7. El formato de diagrama de Bode permite examinar la impedancia absoluta,  $|Z|$ , y el ángulo de fase de la impedancia,  $\theta$ , como una función de la frecuencia.

La curva  $\text{Log}|Z|$  vs.  $\text{Log } W$  puede dar valores de  $R_p$  y  $R_\Omega$ . A las frecuencias más altas la figura 8 muestra que la resistencia ohmica domina la impedancia y  $\text{Log}$

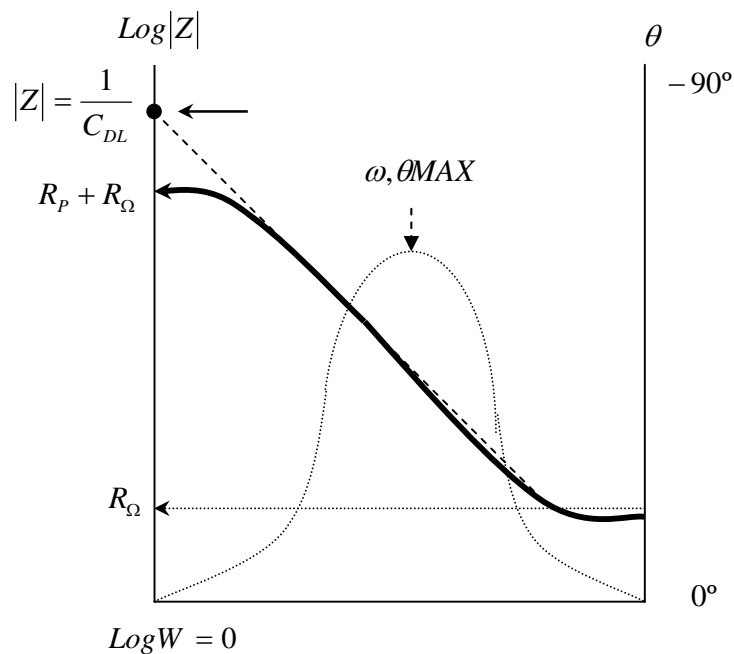
( $R_{\Omega}$ ) puede ser leída de la línea horizontal. A bajas frecuencias, la resistencia a la polarización también contribuye, y  $\text{Log}(R_{\Omega}+R_p)$  puede leerse de la línea horizontal. A frecuencias intermedias, esta curva puede ser una línea recta con una pendiente de -1. La extrapolación de esta línea al eje  $\text{Log}|Z|$  a  $W=1$  produce el valor de  $C_{DL}$  de la relación:

$$|Z| = \frac{1}{C_{DL}} \quad (42)$$

Donde  $\omega = 2\pi f$

El diagrama Bode también muestra el ángulo de fase,  $\theta$ . Para los límites a altas y bajas frecuencias, donde el comportamiento de la celda Randles es como un resistor, el ángulo de fase es cercano a cero. Para frecuencias intermedias,  $\theta$  incrementa cuando el componente imaginario de la impedancia aumenta <sup>[1]</sup>.

**FIGURA 8.** Diagrama Bode para un sistema electroquímico simple



### 3. METODOLOGÍA

La fase experimental del proyecto en general se dividió en 5 etapas, que incluyen revisión bibliográfica, adaptación de equipos, estudio experimental de la corrosión por CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S-aceite en el circuito simulador de flujo del GIC-UIS a diferentes condiciones de flujo y temperaturas, ensayos y análisis de resultados (figura 9).

A continuación se realiza la descripción de los objetivos de las fases correspondientes a los sistemas objeto de estudio.

- Pruebas en el simulador de flujo (Loop)

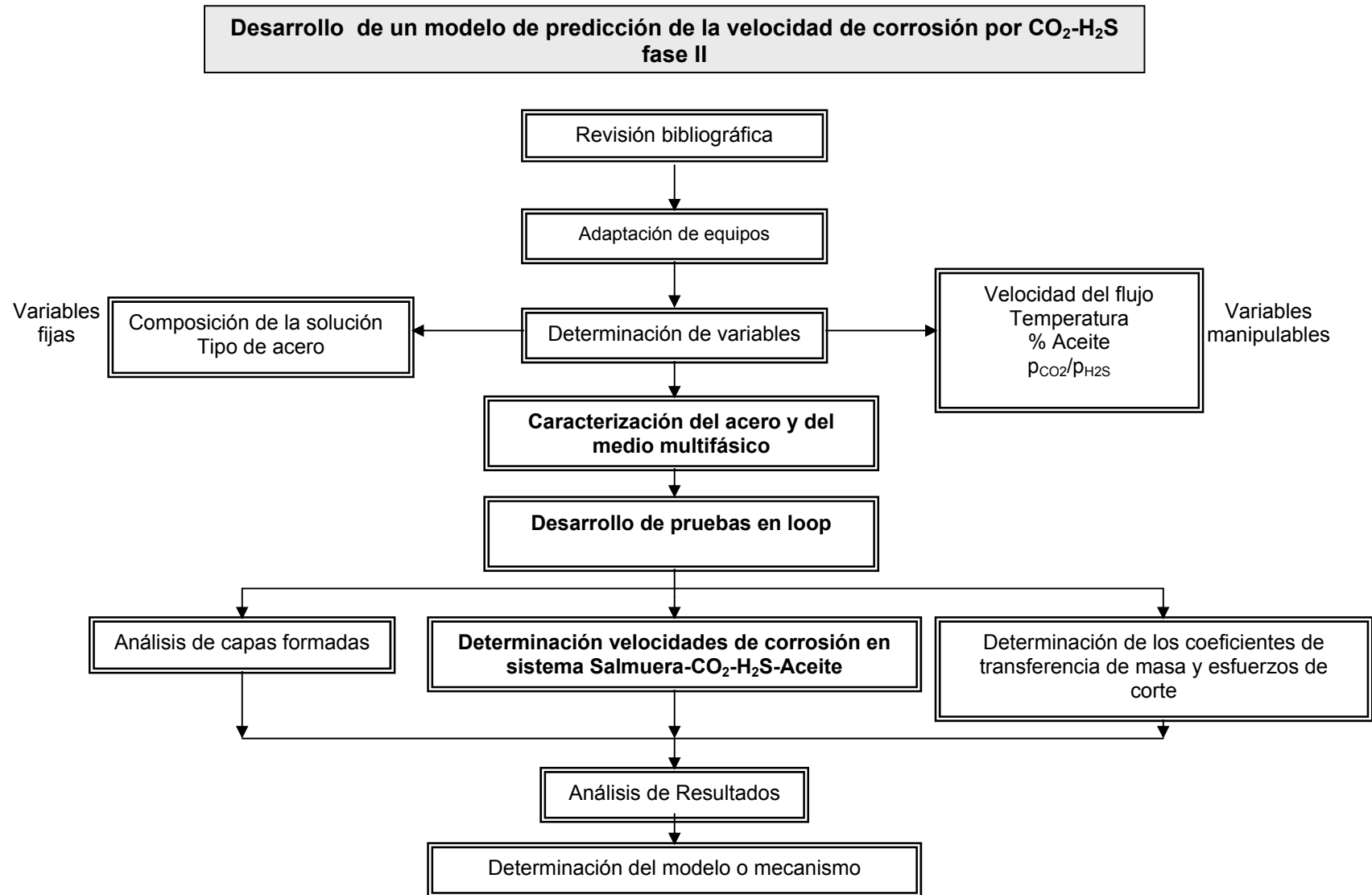
En esta geometría, se experimentó con las mezclas establecidas en los sistemas Salmuera-CO<sub>2</sub>, salmuera-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S, salmuera-CO<sub>2</sub>-Aceite y salmuera-aceite-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S, donde se determinó la velocidad de corrosión en estas atmósferas y se obtuvo información sobre los productos de corrosión formados. El objetivo primordial de esta fase fue determinar las energías de activación, realizar un análisis estadístico para determinar que variables son las más determinantes sobre las velocidades de corrosión y calcular los coeficientes de transferencia de masa para las mezclas.

Se establecieron las variables fijas y manipulables, las cuales se describen en la tabla siguiente, especificada para cada geometría.

**Tabla 1.** Condiciones para evaluar las velocidades de corrosión

EQUIPOS	PRUEBAS	VELOCIDAD FLUJO (m/s)	MEZCLA GASES	1 2	T ° C	% ACEITE	OBJETIVOS
LOOP	Rp Pendiente Tafel Impedancias	1 3 5	CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S (5% CO <sub>2</sub> / 5 ppm H <sub>2</sub> S)		60 75 90	0 30 60	Velocidad de corrosión Esfuerzo de corte Coeficiente de transferencia de masa Capas formadas

Figura 9. Metodología de la fase experimental del proyecto



### **3.1 FASE 1. REVISIÓN Y ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO**

El objetivo fue obtener información necesaria para comprender los conceptos acerca de los sistemas corrosivos que se presentan, debido a las diferentes condiciones de trabajo en un sistema multifásico, y los estudios realizados por otros investigadores a nivel nacional e internacional, sobre el tema.

**3.1.1 Determinación de variables** Con la información obtenida en las etapas anteriores, se establecieron las variables más influyentes del sistema tales como:

- Velocidad de flujo
- Temperatura
- CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S
- % Aceite

De donde la temperatura, la relación aceite/agua y la velocidad de flujo, son las variables independientes y la velocidad de corrosión, los esfuerzos de corte y el coeficiente de transferencia de masa fueron las variables dependientes. Además, se caracterizaron el sistema multifásico y el material de trabajo.

#### **3.1.2 Caracterización Acero de trabajo y del medio multifásico**

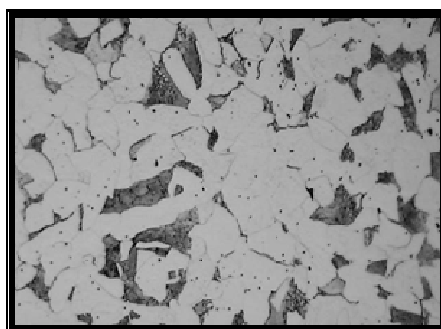
- **Caracterización del acero** El acero utilizado para el desarrollo de la experimentación fue un acero AISI SAE 1020 porque presenta una composición similar a la de los aceros usados en las líneas de transporte de hidrocarburos en Colombia, además, permite la reproducibilidad de las pruebas; su caracterización se realizó mediante la técnica de Espectroscopía de Emisión Óptica – EEO, de acuerdo a las especificaciones de la norma ASTM E – 415 de 1999. Los resultados promedio se muestran en la tabla 2 y adicionalmente se relacionan los valores estipulados para un acero AISI – SAE 1020.

**Tabla 2.** Resultados de composición química

ELEMENTO	MUESTRA	AISI – SAE 1020
C	0.224 ±0.0014	0.18 – 0.23
Mn	0.521 ±0.0071	0.30 – 0.60
P	0.001 ±0.0012	0.040 máx.
S	0.009 ±0.0041	0.050 máx.
Si	0.157 ±0.0031	
<i>Cu</i>	0.322 ±0.0366	
	0.135 ±0.0053	
<i>Ni</i>	0.189 ±0.0017	
Cr	0.023 ±0.0005	
Mo	0.007 ±0.0008	
As	0.013 ±0.008	
Nb	0.028 ±0.0023	
Co	Balance	
Sn		
Fe		

La microestructura observada es característica de los aceros de bajo contenido de carbono en estado normalizado y está compuesta de granos de ferrita y perlita con un tamaño de grano ferrítico fino No 8 de acuerdo a las especificaciones de la norma ASTM E – 112 de 1996. Ver figura 10.

**Figura 10.** Microestructura acero AISI SAE 1020



Así mismo, se determinó la dureza del acero en escala Brinell – HB (187.5 Kg/ 2.5 mm) de acuerdo a las especificaciones de la norma ASTM – 10 de 2001. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 3.

**Tabla 3.** Resultados del ensayo de dureza escala Brinell – HB

PUNTO	DUREZA BRINELL - HB
1.	99.8
2.	100.6
3.	100.4
4.	100.8
<b>Dureza promedio: 100.4 ± 0.43</b>	

- **Caracterización del electrolito** El electrolito está compuesto por una solución salina al 3% en peso de NaCl y agua desionizada, su caracterización se presenta en la tabla 4.

**Tabla 4.** Caracterización del electrolito

CARACTERIZACIÓN DEL ELECTROLITO	
NaCl (% W)	3
pH	6.8
Alcalinidad	N.D
Dureza	N.D
Cloruros (ppm)	30.000
Hierro disuelto	N.D*
Oxígeno Disuelto (ppb)	20 - 50
Conductividad (Siemens)	1.3

\* No Detectable

- **Caracterización de la mezcla salmuera-Aceite** Este electrolito está compuesto de la salmuera caracterizada anteriormente y de aceite mineral, se escogió este tipo de hidrocarburo ya que no presenta impurezas que interfieran en el estudio del fenómeno corrosivo. La caracterización de las viscosidades y densidades de la mezcla a diferentes temperaturas se presenta en la tabla 5.

**Tabla 5.** Caracterización de la mezcla salmuera – Aceite

T [°C]	DENSIDAD [g/cm <sup>3</sup> ]	VISCOSIDAD [cP]
60	1.0064	2.38
75	1.0944	1.212
90	1.1619	0.256

### 3.2 FASE 2. ADAPTACIÓN DE EQUIPOS

En esta etapa, se prepararon los materiales (electrodos) y la solución de trabajo. Con la determinación de las variables más influyentes, se adecuaron los equipos (simulador de flujo, potencióstato, baño calentador, bomba, etc.), mediante pruebas preliminares que permiten detectar posibles fallos en el desarrollo de las pruebas.

Para lograr un mejor acercamiento a la hidrodinámica en tubería real, se realizaron pruebas en un circuito simulador de flujo (loop), la figura 11 muestra el aspecto del montaje. El sistema está construido en CPVC Schedule 80 para que soporte el medio ácido y las temperaturas de trabajo; consta de dos celdas dotadas cada una con su electrodo en acero AISI SAE 1020 (trabajo), un electrodo en Hastelloy que hace las veces de electrodo de referencia y un contraelectrodo de grafito. A una de las celdas se le adaptó un medidor de temperatura. Las figuras 12 y 13, detallan los electrodos de trabajo para medida de transferencia de masa y los electrodos cortos usados.

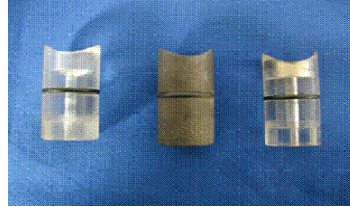
**Figura 11.** Aspecto loop utilizado en las pruebas



**Figura 12.** Electrodo largo usado en el loop



**Figura 13.** Electrodo cortos usados en el loop



Se utilizaron dos tipos de celda; una con electrodos cortos y otra con electrodos largos. Se determinó una forma de validar los datos obtenidos en varios ensayos, así como, permitir la formación completa de las capas hidrodinámicas límite y de transferencia de masa.

### **3.3 FASE 3. DESARROLLO DE PRUEBAS EN EL SIMULADOR DE FLUJO, LOOP**

#### **3.3.1 Equipos y materiales empleados en la experimentación**

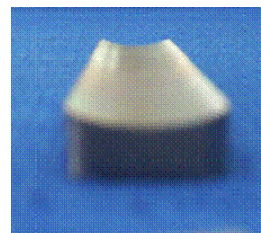
- Simulador de flujo, loop
- Potenciostato (Gamry)
- Software para el análisis de curvas de polarización
- Software para análisis de impedancias
- pH-metro (Metrohm)
- Multímetro digital (PROTEK 506)
- Balanza digital Mettler-Toledo
- Electrodo de referencia Acero inoxidable 316 y Hastelloy
- Electrodo auxiliares (grafito)
- Termómetros
- Vidriería en general
- Detector de H<sub>2</sub>S
- Baño termostatado
- Mezcla 5% en volumen de CO<sub>2</sub>- 5 ppm de H<sub>2</sub>S

**Simulador de flujo, LOOP** Para las pruebas en el “Loop”, se utilizaron dos tipos de electrodos del mismo material; uno para la celda de transferencia de masa con flujo medianamente desarrollado donde el tipo de electrodo fue cilíndrico con una curvatura superficial igual a la de la tubería como se aprecia en la figura 14 y con un área de exposición de  $1 \text{ cm}^2$ , y para la celda de transferencia de masa completamente desarrollada, se usó un electrodo rectangular de  $7,9 \text{ cm}^2$  con una curvatura similar a la de la tubería en la superficie expuesta, como se aprecia en la figura 15. Con estos diseños se permitió la formación completa de la capa hidrodinámica límite. La longitud del electrodo se obtuvo del trabajo de Pedraza <sup>[3]</sup> [34].

**Figura 14.** Electrodo corto



**Figura 15.** Electrodo largo



**3.3.2 Descripción del montaje realizado para los ensayos** Se realizó siguiendo el protocolo de los equipos (ver anexo A).

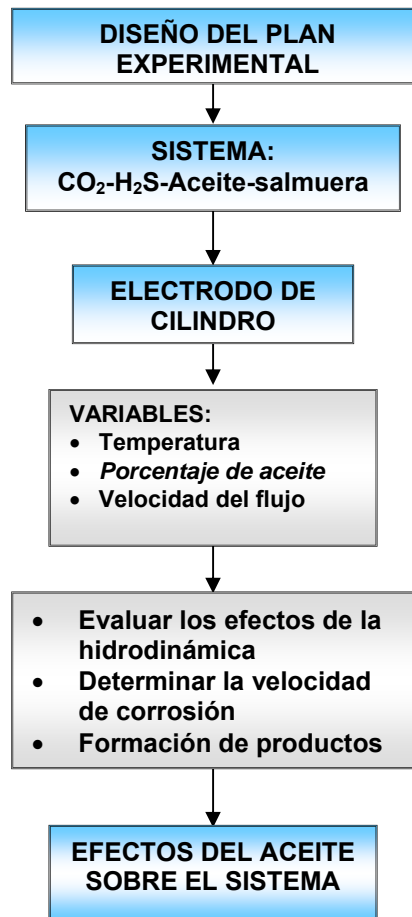
**3.3.3 Diagrama de variables** Ver figura 16

**3.3.4 Técnica de experimentación**

- **Electroquímicas.** Antes de realizar las respectivas pruebas electroquímicas se llevó a cabo el siguiente procedimiento de uso del Loop:

- Se realizó la preparación superficial de los electrodos de trabajo, mediante un proceso de pulido que va desde la lija 150, 220, 240, 320, 400 para terminar en 600. Procedimiento según norma ASTM G1-90.

**Figura 16.** Diagramas variables

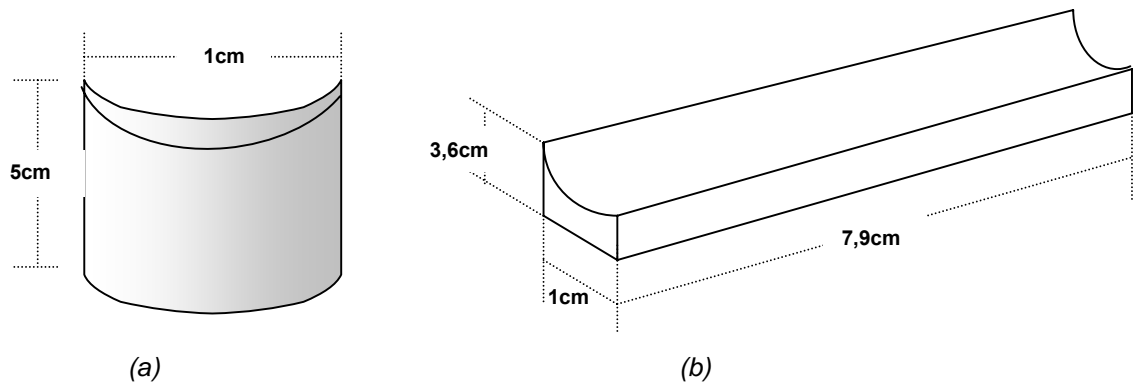


- Se midió el área del electrodo de trabajo y se colocó en la celda electroquímica, véase figura 17.

- De acuerdo al diseño experimental, se vertió la relación de salmuera y aceite en el tanque del loop, se inyectó nitrógeno (grado 5.0) para purgar la solución durante dos horas a una razón de 150 cc/min, según la norma ASTM G5-90, luego se encendió la bomba y el controlador de temperatura y se siguió purgando por 2 horas más. Se ajustó la velocidad de flujo y se suspendió la inyección de nitrógeno para reemplazarlo por el gas de trabajo; estas condiciones se mantuvieron por dos horas, y luego se inició el ensayo.

- Se midió el pH y la concentración de oxígeno durante todo el ensayo con el fin de determinar cambios en el comportamiento de interfase metal-solución.

**Figura 17.** Dimensiones de los electrodos de trabajo del simulador de flujo, (a) electrodo corto, (b) electrodo largo



- Una vez terminado el montaje se comienza con las pruebas electroquímicas anteriormente descritas, mediante el uso del equipo Potenciostato-galvanostato GAMRY.

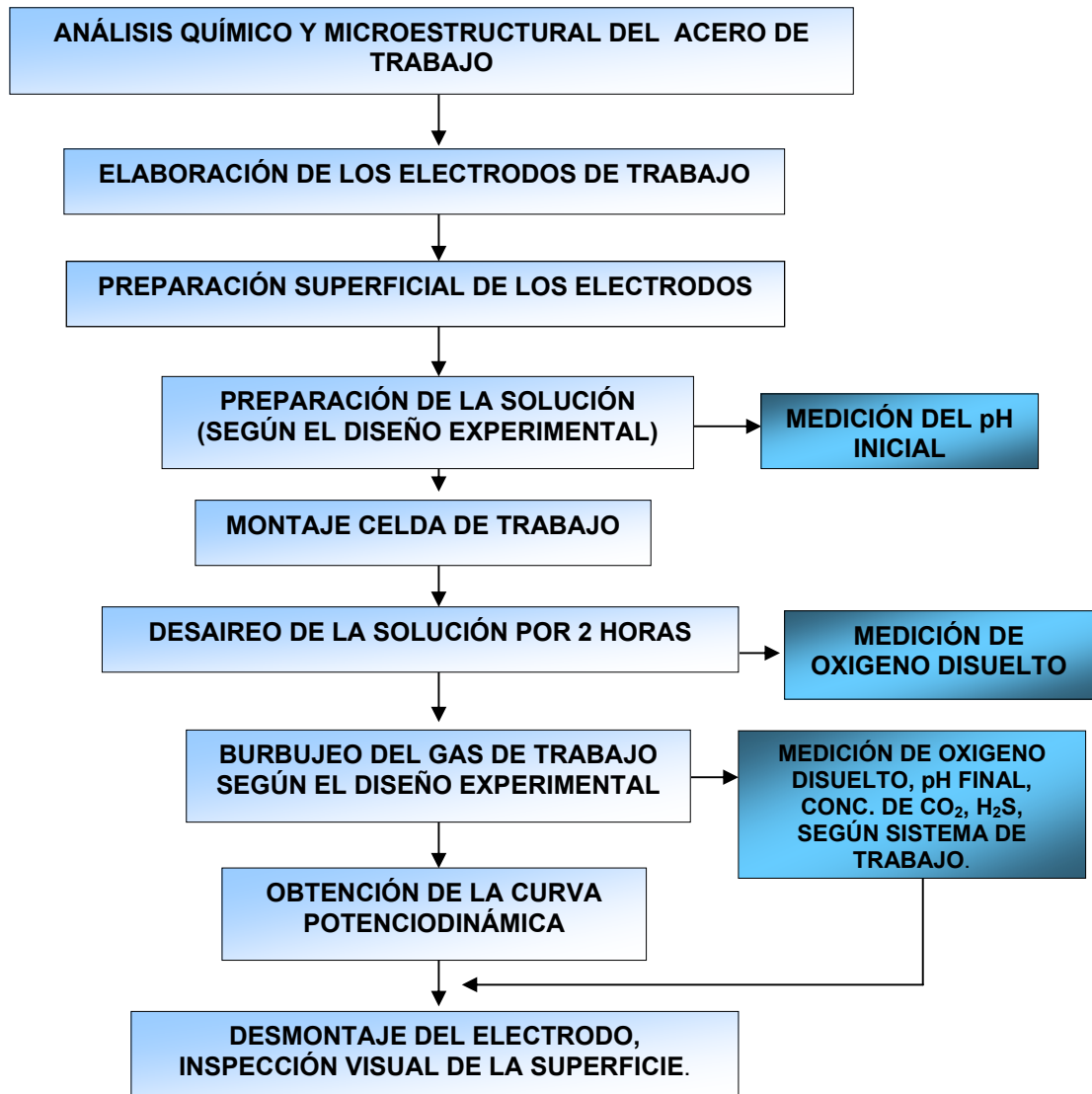
- Al finalizar cada ensayo se midió respectivamente la concentración de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$  para cada uno de los ensayos. El diagrama de flujo empleado para llevar a cabo el desarrollo experimental en el simulador de flujo (loop), se aprecia en la figura 18.

Para evitar la contaminación del ambiente con gases, se utilizó una lechada sobresaturada de NaOH, con la cual se neutralizó los gases nocivos producto del ensayo. Los conductos de salida de gases del tanque ponen en contacto a los gases con la parte superficial de la lechada, la cual se debe renovar continuamente.

**3.3.5 Diseño experimental** Al hacer una investigación a nivel de ingeniería, es necesario plantear racionalmente las experiencias a realizar de tal manera que se puedan obtener de sus resultados el máximo de información con el menor número

de ensayos, logrando obtener valiosa información para el objeto de estudio involucrando todos los factores que afectan el desarrollo del mismo. Esto incide indudablemente sobre el costo y el tiempo de investigación <sup>[4]</sup>.

**Figura 18.** Diagrama de flujo del desarrollo experimental para el simulador de flujo



Para tal fin es importante tomar como herramienta útil y fundamental para realizar una acertada planificación y evaluación de los resultados obtenidos el diseño

estadístico experimental; con el cual se sintetizan previamente las posibles variaciones que se puedan presentar a través de los ensayos.

La presente investigación se realizó teniendo en cuenta el diseño de experimentos para ingenieros, por lo cual se hizo siguiendo tres etapas generales:

- **Selección de respuestas. (Variables Dependientes)** Las respuestas no son otra cosa que las variables de salida del experimento. Son variables dependientes o respuestas a las variables de entrada.

En este caso se tuvo como respuesta principal e importante la velocidad de corrosión, con la cual se procedió a realizar el análisis de la investigación.

- **Selección de los Factores. (Variables Independientes-Controlables)** Las variables que afectan la velocidad de corrosión en un ambiente salino con CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S se observan en la tabla 6.

**Tabla 6.** Clasificación de las Variables del Proceso

<b>Variables independientes</b>				
<b>Controlables</b>		<b>Incontrolables</b>	<b>De Rendimiento</b>	<b>Físicas</b>
<b>Principales</b>	<b>Secundarias</b>			
Temperatura Velocidad del flujo Porcentaje de aceite	Presión de CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S pH Concentración	- Materia Prima - Condiciones Ambientales - Factores Económicos - Condiciones de Operación - Formación de capas - Contenido de carbonatos, de hierro y sulfuros de hierro solubles, iones ferrosos.	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Cantidad de gas</li> <li>▪ Intensidad de burbujeo</li> <li>▪ Tiempo entre Mediciones</li> </ul>	Modo Operacional

- **Elección de los niveles a considerar.** Los niveles son los distintos valores asignados a las variables. En este caso se consideraron tres niveles; para la temperatura se escogió  $60 \pm 1$  °C,  $75 \pm 1$  °C y  $90 \pm 1$  °C; teniendo en cuenta el contenido de aceite se seleccionaron los porcentajes según la relación o/w: 0/100, 30/70 y 60/40; para el fluido las velocidades fueron: 1m/s, 3m/s y 5m/s.

En el sistema se utilizó un diseño factorial de  $2^3$  el cual reduce el número de variables al hacer de la concentración un valor constante. El diseño factorial utilizado para el sistema puede verse en la tabla 7. Además, para cada diseño se tomaron puntos intermedios para obtener mayor información y minimizar los grados de libertad del diseño.

**Tabla 7.** Diseño experimental para los ensayos realizados con mezcla gaseosa 5% CO<sub>2</sub> / 5ppm H<sub>2</sub>S

VARIABLES	VALORES		
TEMPERATURA (T)	60	75	90
RELACIÓN ACEITE/AGUA (O/W)	0/100	30/70	60/40
VELOCIDAD DE FLUJO (v)	1	3	5

Para respaldar las conclusiones de los resultados obtenidos, se utilizaron análisis por medio de Microscopía Electrónica de barrido (SEM).

## 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

A continuación se presentan los resultados obtenidos de las pruebas electroquímicas para el sistema acero al carbono AISI-SAE 1020 en contacto con una solución acuosa de NaCl al 3% en peso, en presencia de CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S y aceite. Para realizar una comparación, se tiene en cuenta algunos datos producidos a partir del análisis con una solución acuosa en presencia de CO<sub>2</sub>.

Los resultados se ordenaron de la siguiente manera: en una primera parte se muestra el efecto de la velocidad del fluido, temperatura y relación aceite/agua en la geometría analizada, posteriormente se presentan los parámetros electroquímicas para el cálculo de las velocidades de corrosión, se realiza un análisis de las capas formadas, análisis de los valores de corriente límite electroquímica para el cálculo de los coeficientes de transferencia de masa y esfuerzos de corte en la pared, luego se realiza un análisis de los mecanismos de corrosión teniendo en cuenta los diagramas de Bode confrontándolos a las fotografías producidas por SEM y por último se realiza un análisis estadístico del proceso de degradación en la interfase metal-solución.

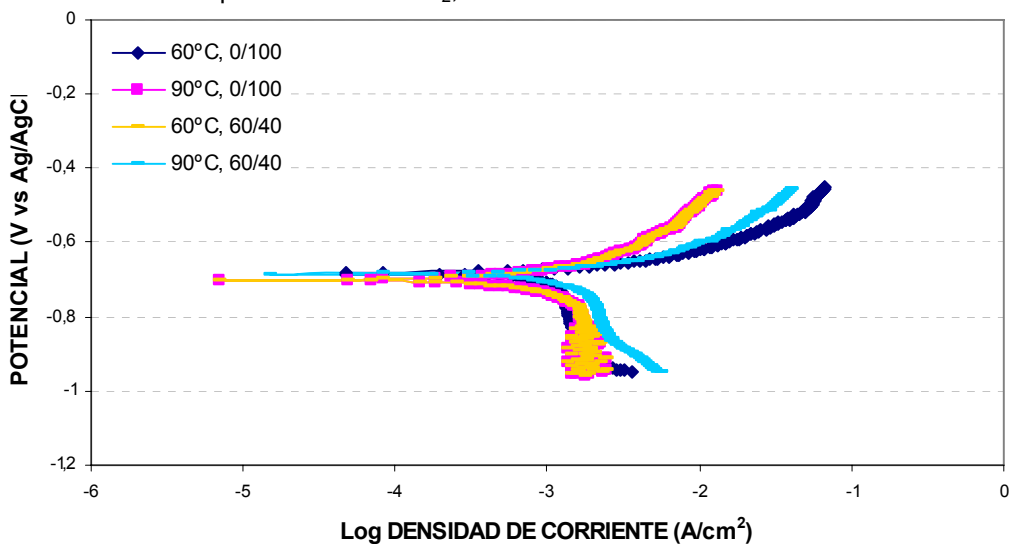
### 4.1 EFECTO DE LA VELOCIDAD DEL FLUIDO

En las curvas de Tafel, figura 19 y 20, se muestran los efectos de la velocidad de flujo sobre la corriente de difusión límite, para el sistema con CO<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S, estudiado a diferentes temperaturas de operación y relaciones aceite/agua.

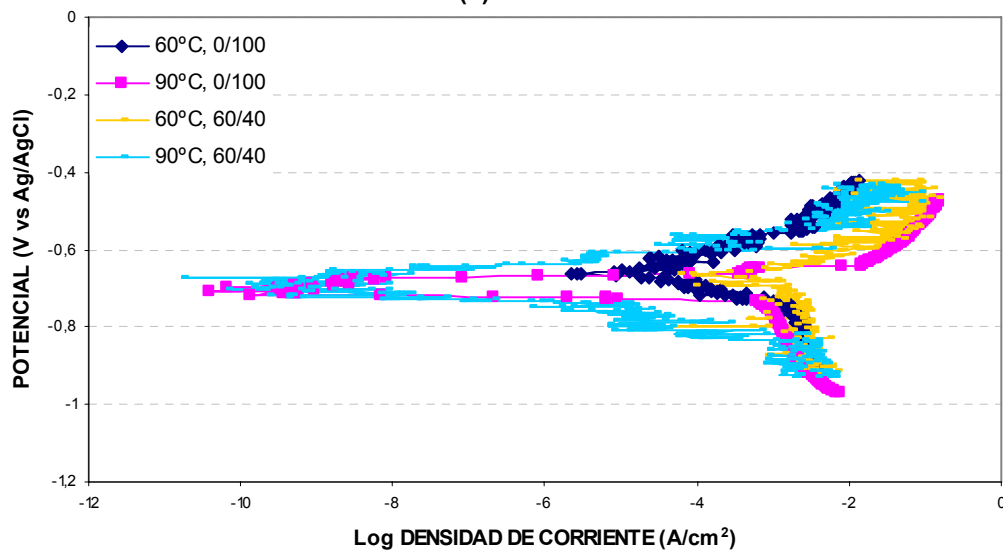
La parte catódica de las curvas representa la reducción del hidrógeno en la cual se aprecia, en algunas, la formación de la corriente límite de difusión, y en la parte anódica se presenta el fenómeno de disolución del hierro.

El desplazamiento de la zona catódica hacia la derecha, muestra un aumento en la cinética de reacción lo que conlleva a mayores densidades de corriente de corrosión a medida que aumenta la velocidad en el sistema, mientras el desplazamiento hacia arriba evidencia que termodinámicamente existe un aumento del potencial de corrosión, lo que indica que el metal tiende a protegerse (a comportarse como noble con respecto a los que tienen potenciales más negativos).

**Figura 19.** Curvas tafel para el sistema CO<sub>2</sub>, en una solución de NaCl al 3%



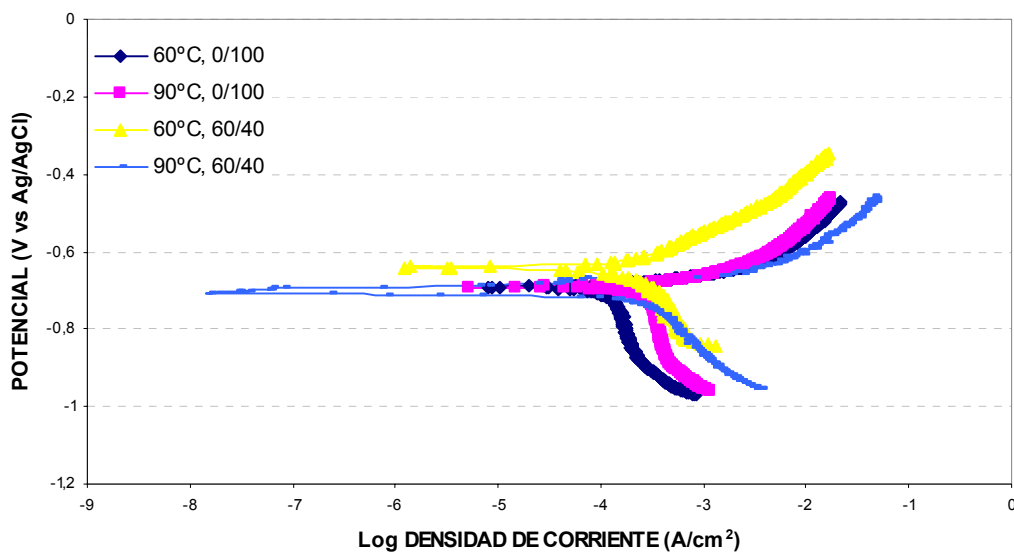
(a) V: 1m/s



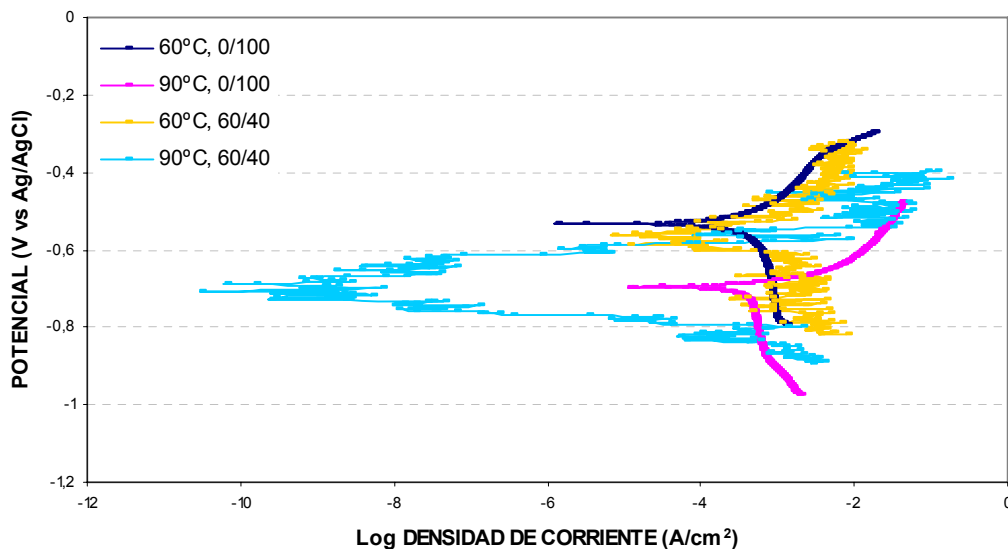
(b) V: 5m/s

En las curvas tafel (figura 20), se observa un gran aumento de la densidad de corriente y no existe la formación de ninguna capa pasiva sobre la superficie del electrodo. La corriente de pasivación es menor entre mayor es la velocidad de flujo, y la corriente de corrosión aumenta con el aumento de la velocidad del fluido.

**Figura 20.** Curvas tafel para el sistema  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ , en una solución de NaCl al 3%



(a) V: 1m/s



(b) V: 5m/s

El aumento de la velocidad relativa de la solución hace que un medio pueda adquirir características de mayor corrosividad. Para reacciones controladas por transferencia de masa se ha observado que un aumento en la agitación ocasiona el incremento en la densidad de la corriente límite, lo que supone un aumento en la velocidad de corrosión. Por otra parte, cuando el proceso de corrosión es controlado por la transferencia de carga, la velocidad de corrosión se hace generalmente independiente de la velocidad de flujo <sup>[48]</sup>.

Es así que en el sistema con CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S, para ambas velocidades, el aumento de la temperatura produce un aumento en la velocidad de corrosión del sistema en ausencia de aceite debido al aumento de la actividad de las especies corrosivas sobre el sustrato metálico <sup>[34]</sup>.

Perdomo sugiere que el incremento de la velocidad de corrosión a bajas temperaturas ha sido atribuido a la reducción acelerada del H<sup>+</sup> (reacción catódica) o la disolución acelerada del hierro (reacción anódica). La capa de sulfuro crece debajo de una capa de FeCO<sub>3</sub> en tales casos, sugiriendo que reacciona primero el sulfuro con el metal mucho antes que lo haga el HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. La secuencia de reacción es iniciada por la disolución del gas H<sub>2</sub>S en el agua para formar HS<sup>-</sup>, que se adsorbe en la superficie del acero, bloqueando la acción del CO<sub>2</sub>, y reaccionando directamente con los iones ferrosos (Fe<sup>2+</sup>) producidos por la reacción anódica <sup>[35]</sup>.

Es así que en el sistema con CO<sub>2</sub>, para ambas velocidades, también se tiene que con el aumento de la temperatura se produce un aumento en la velocidad de corrosión del material en ausencia de aceite <sup>[34]</sup>.

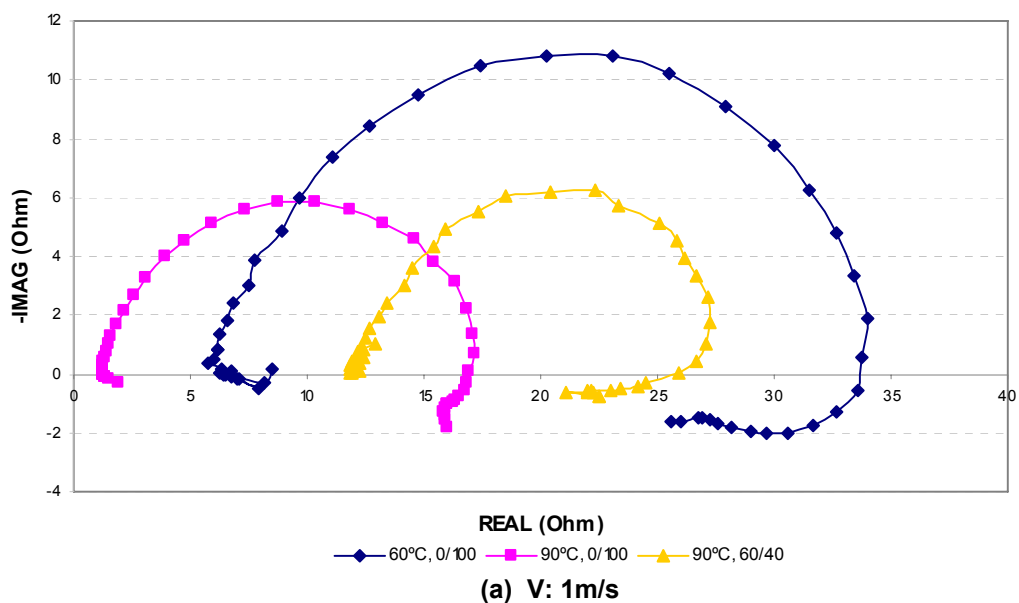
Las figuras 21 y 22, corresponden a los diagramas Nyquist de espectroscopía de impedancia electroquímica, los cuales son arcos donde la frecuencia aumenta en sentido contrario a las manecillas del reloj y permiten la lectura de las resistencias óhmicas y de polarización. En ellos se muestra el efecto de la velocidad de flujo

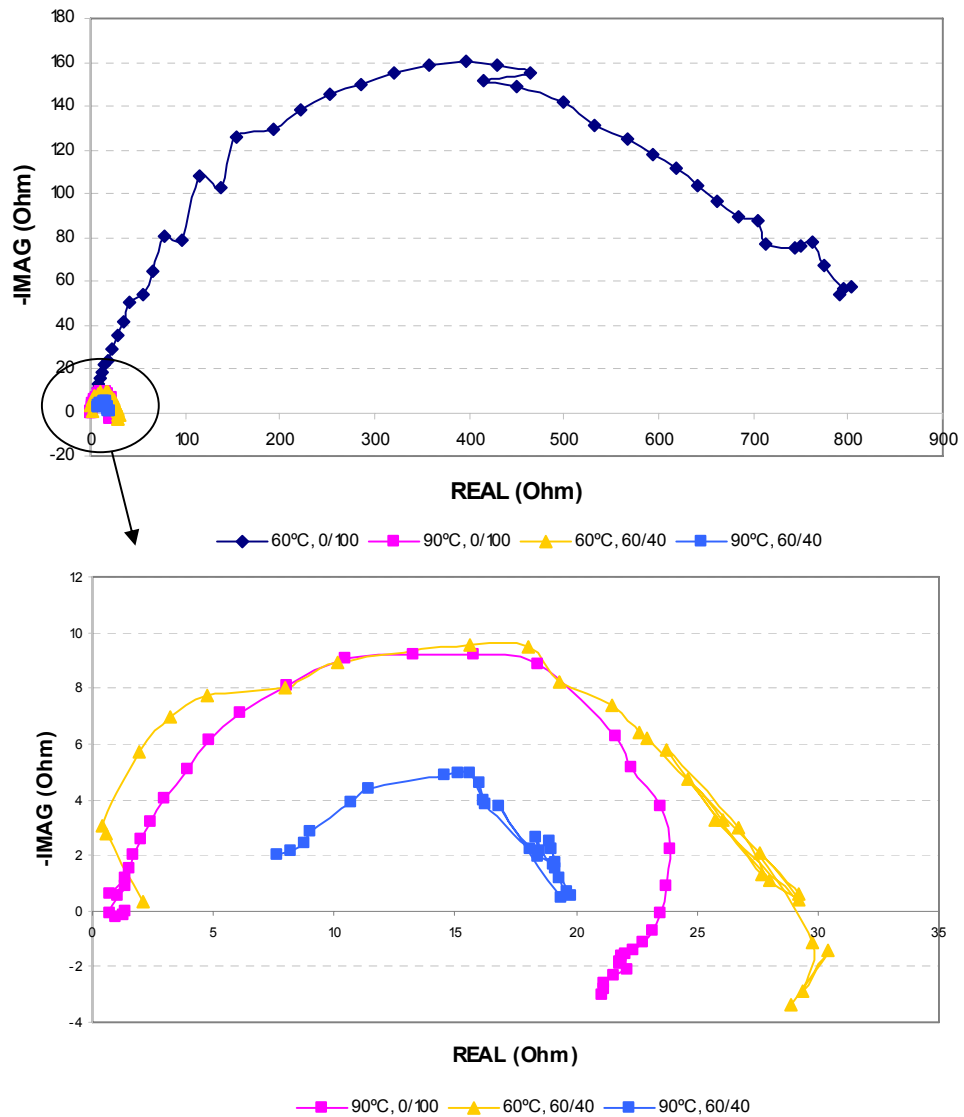
para el sistema de estudio bajo condiciones de CO<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S saturado, a diferentes temperaturas y relaciones aceite/agua.

Para el sistema saturado con CO<sub>2</sub>, al igual que en el anterior caso, el comportamiento más resistivo (se corroe menos) se presenta cuando el sistema está libre de aceite, a bajas temperaturas y velocidades de flujo, mostrando una formación de posibles productos de corrosión más estables, con capas firmes y adherentes [20]. En este caso también se presentan inductancias por debajo el eje real, que muestran la formación de productos de corrosión o procesos de adsorción del CO<sub>2</sub> presente en la solución [1], [29].

La corrosividad de la solución aumenta fuertemente para temperaturas de 90°C y en ausencia de aceite, mientras que el sistema con una relación de aceite 60/40 es menos agresivo (figura 21). Pero, la influencia de una baja velocidad impide una alta mojabilidad preferencial del aceite por el sustrato metálico lo que aumenta la cinética de reacción sobre el mismo.

**Figura 21.** Curvas Nyquist para el sistema CO<sub>2</sub>, en una solución de NaCl al 3%





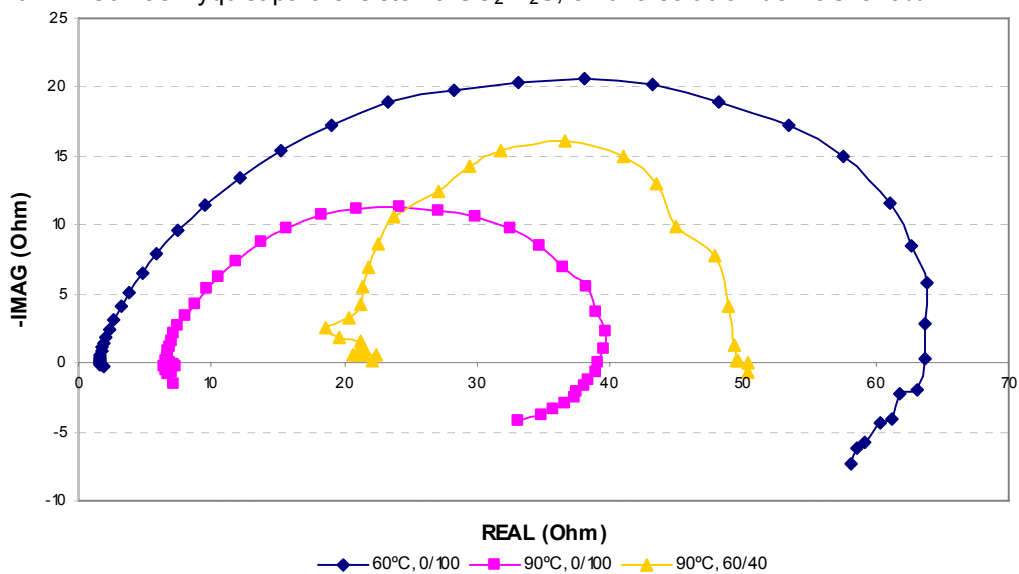
(b) V: 5m/s

Al observar el caso de mayores velocidades del fluido, se encuentra que el comportamiento más resistivo se presenta cuando las condiciones son las menores, es decir, menor temperatura y ausencia de aceite, lo que indica nuevamente, la formación de productos de corrosión posiblemente más adherentes y estables, mostrado por menores velocidades de corrosión.

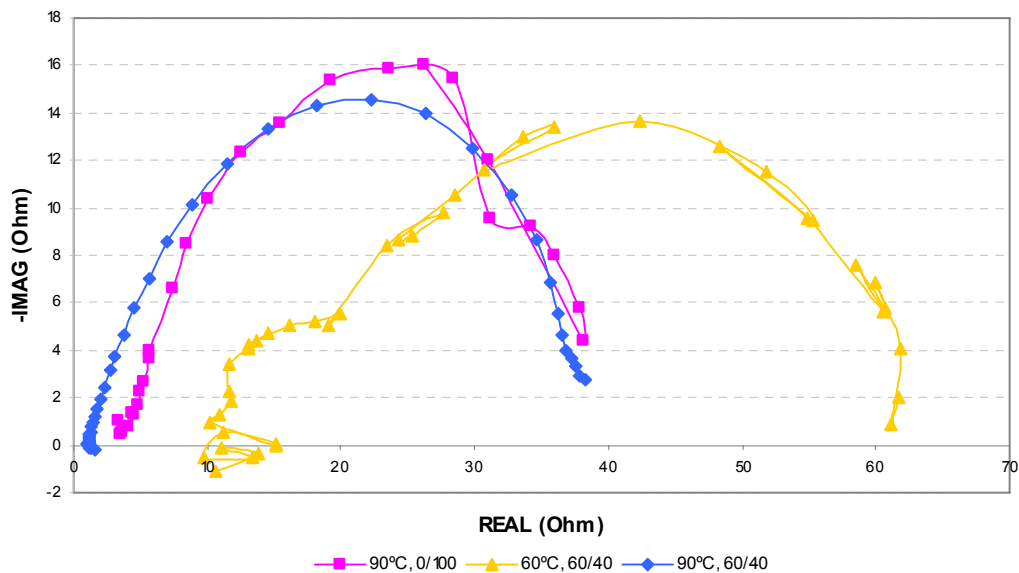
Según Sridhar <sup>[44]</sup>, la presencia combinada de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S incrementa la cinética de reacción anódica sin un cambio significativo en el potencial de corrosión. Esto es

consistente con la especificación termodinámica que sugiere que la adición de  $\text{CO}_2$  resulta en un cambio en el campo de estabilidad de la mackinawita a altas concentraciones de hierro, reduciendo así el efecto de bloqueo de los sulfuros de hierro.

**Figura 22.** Curvas Nyquist para el sistema  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ , en una solución de NaCl al 3%



**(a) V: 1m/s**



**(b) V: 5m/s**

La presencia de un segundo semicírculo o lazo inductivo indica la adherencia de una especie al sustrato, es decir, la formación de un producto de corrosión, o de un posible mecanismo de adsorción de una especie del electrolito [27].

La diferencia en la resistencia de la solución en las curvas Nyquist indica mayor corrosividad de la solución sobre el sustrato metálico, mostrando que los iones en solución alcanzan más rápidamente la superficie del material. Para algunas condiciones a bajas temperaturas, y velocidades de flujo y con una solución libre de aceite, aunque los iones alcancen la superficie metálica, se forman productos de corrosión estables, lo que demuestra que el metal se comporta con mayor resistencia a la corrosión. No obstante, para el sistema a mayores temperaturas y en presencia de aceite, Echeverría sugiere que el sustrato metálico parece presentar en la zona expuesta pequeñas zonas anódicas y catódicas, donde la interfase metal-medio acuoso es la zona anódica, y la catódica correspondería a la interfase metal-medio oleico, generando un comportamiento menos resistivo [10].

Al analizar los resultados teniendo en cuenta la influencia de las demás variables puede notarse que a mayores velocidades, la temperatura no influye fuertemente dentro del sistema como variable independiente, pues para las condiciones analizadas, las curvas exhiben un comportamiento capacitivo muy similar con ausencia de lazos inductivos, demostrando que el mecanismo que domina es transferencia de carga sobre la superficie del acero; mientras en el caso donde las condiciones son bajas velocidades y en presencia de aceite, se observa un comportamiento más resistivo (ver figuras 22 (a) y(b)).

#### **4.2 EFECTO DE LA TEMPERATURA**

En las curvas Tafel, figuras 23 y 24 se muestra el efecto de la temperatura sobre la corriente de difusión límite, a condiciones de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$  saturado a diferentes condiciones de flujo y relación aceite/agua.

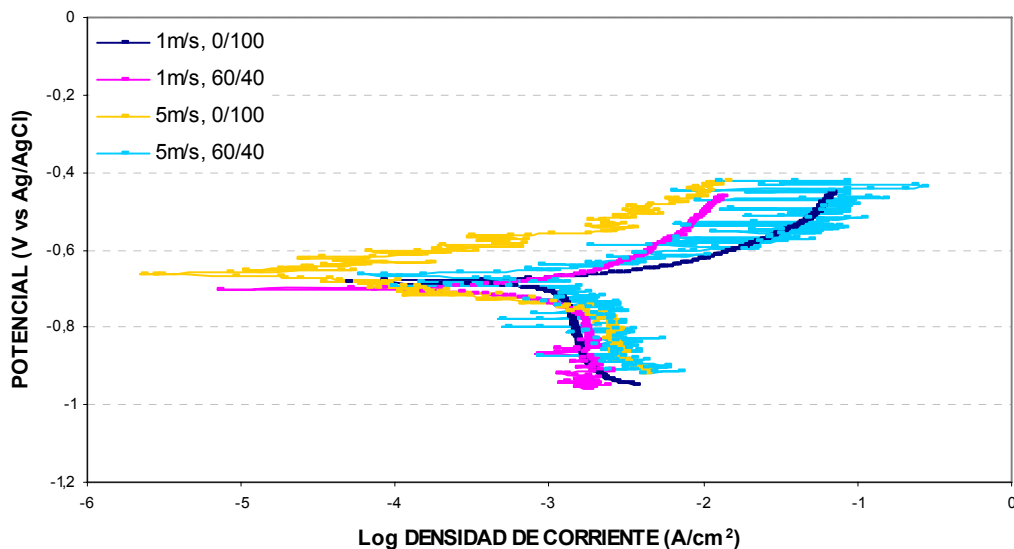
El desplazamiento de la zona catódica hacia la derecha, indica mayores densidades de corriente de corrosión a medida que aumenta la velocidad del fluido para una misma temperatura.

El aumento de la temperatura en un sistema tiene varios efectos<sup>[48]</sup>, entre ellos:

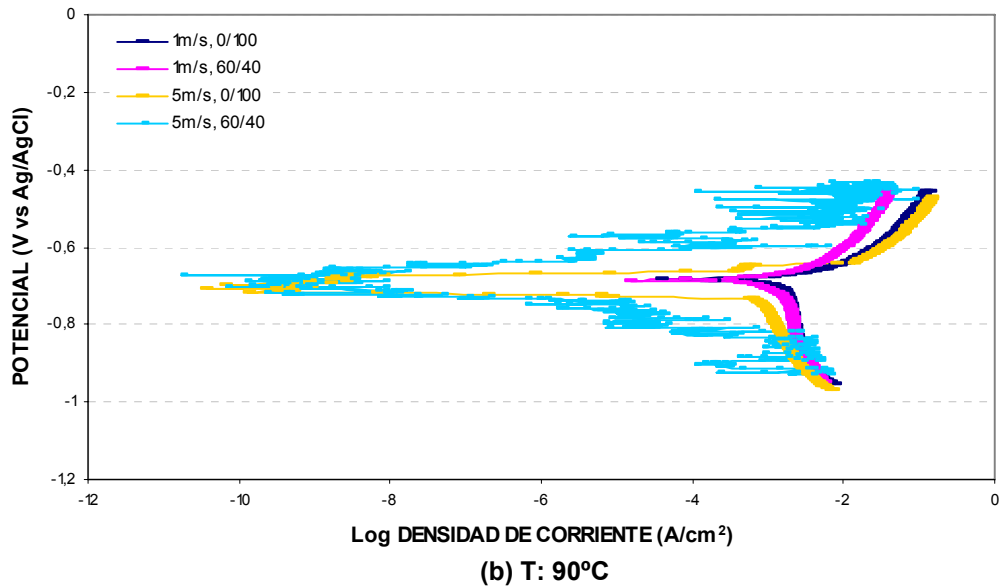
- Incremento en la velocidad de reacción química
- Disminución de la solubilidad de los gases en el agua
- Disminución de la viscosidad de la solución
- Incremento en el coeficiente de difusión de las especies reaccionantes

En el sistema dominado por CO<sub>2</sub>, el potencial de corrosión es en general el mismo, mientras la cinética de reacción del sistema es afectada directamente por la presencia de aceite y la velocidad del fluido, debido a la remoción de películas, que generan un aumento en el transporte de reactantes y dan origen a productos de corrosión en la superficie<sup>[1]</sup>.

**Figura 23.** Curvas tafel para el sistema CO<sub>2</sub>, en una solución de NaCl al 3% a las temperaturas estudiadas

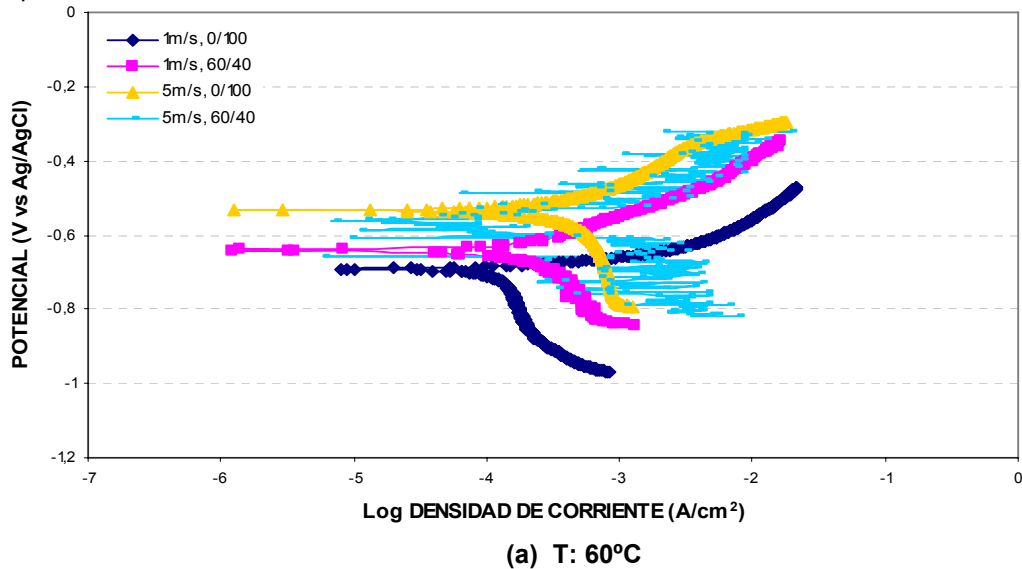


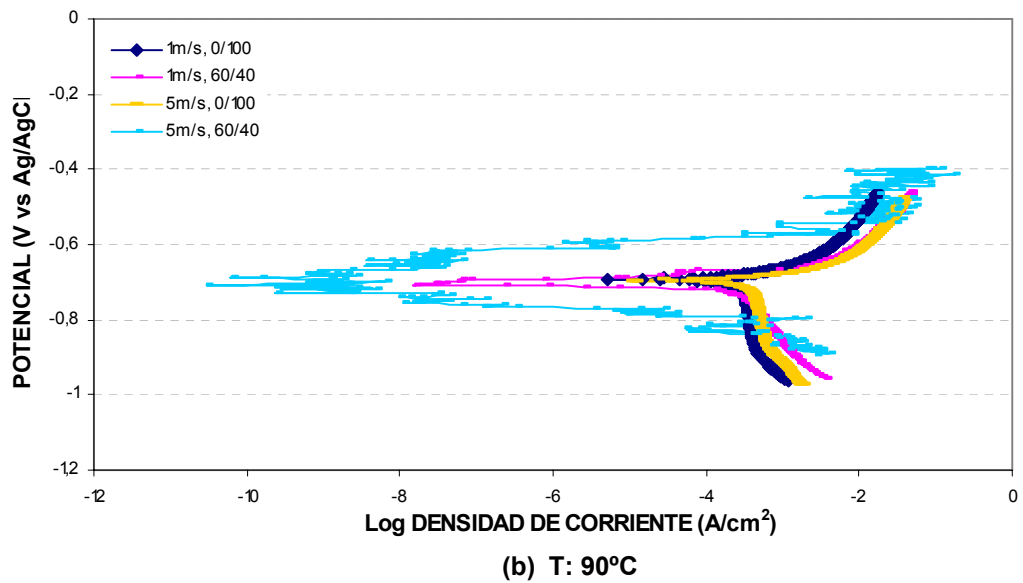
(a) T: 60°C



Para 60°C en presencia de CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S (figura 24), se puede observar la marcada influencia de la relación aceite/agua, ya que a las mismas condiciones (velocidad de flujo), se nota que la velocidad de reacción química aumenta cuando la relación aceite pasa de 0/100 a 60/40, lo que demuestra un aumento en la cinética de reacción, aunque la termodinámica del sistema indique potenciales más nobles.

**Figura 24.** Curvas tafel para el sistema CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S, en una solución de NaCl al 3% a las temperaturas estudiadas

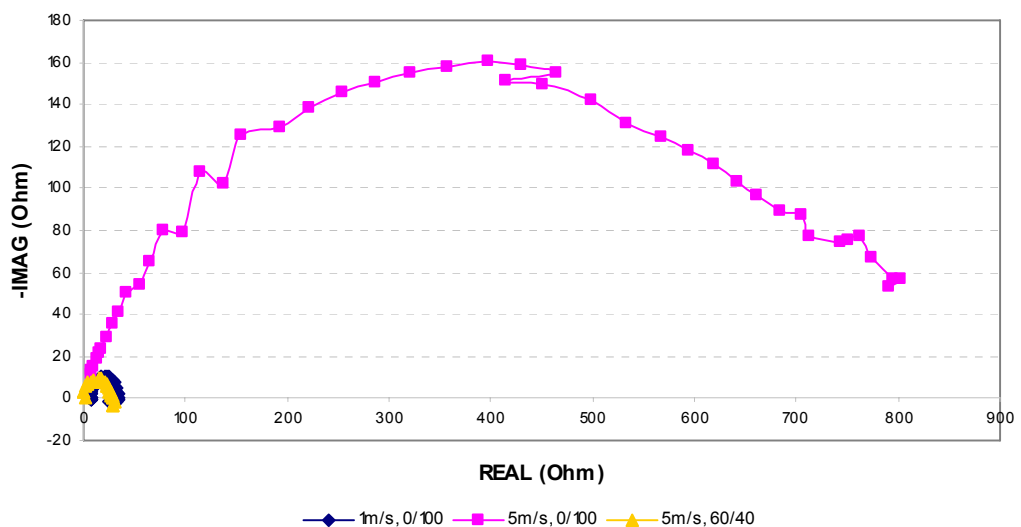


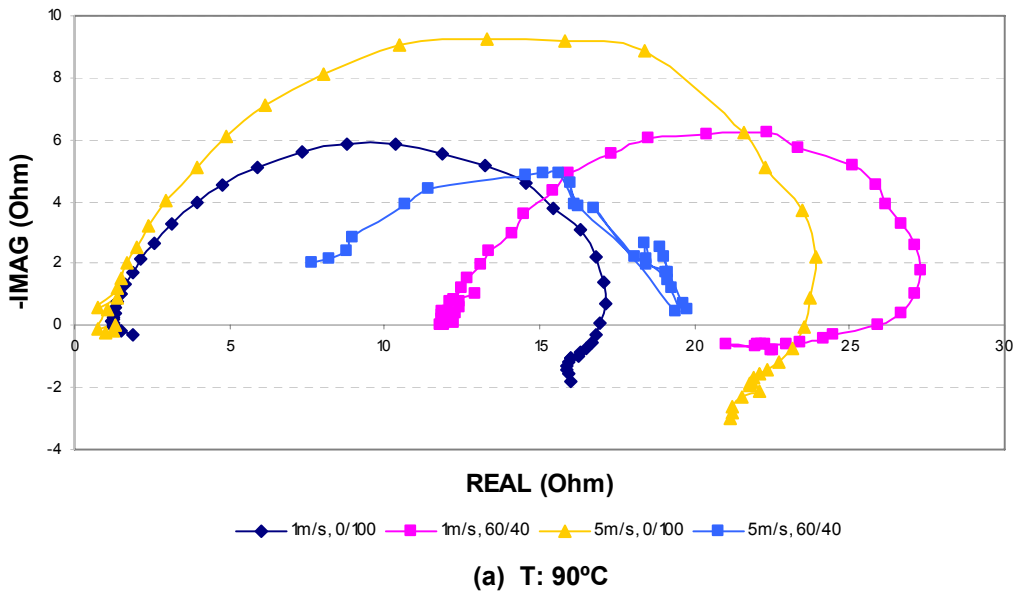
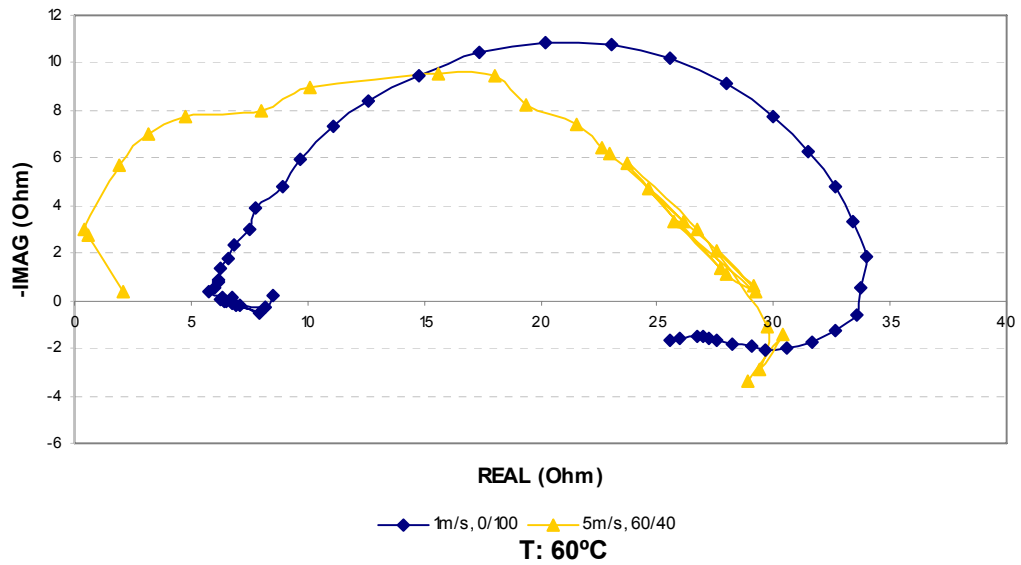


Ahora, para la temperatura de 90°C, el potencial de corrosión permanece en un rango muy cercano para todas las condiciones, mientras la interacción de la temperatura y la relación aceite/agua favorece la mojabilidad y la formación de capas protectoras estables, al aumentar la velocidad del fluido.

En las figuras 25 y 26 se presentan los diagramas de impedancia electroquímica donde se muestra el efecto de la temperatura en el sistema NaCl al 3%, saturado con CO<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S a diferentes velocidades de flujo.

**Figura 25.** Curvas Nyquist para el sistema CO<sub>2</sub>, en una solución de NaCl al 3% a diferentes temperaturas



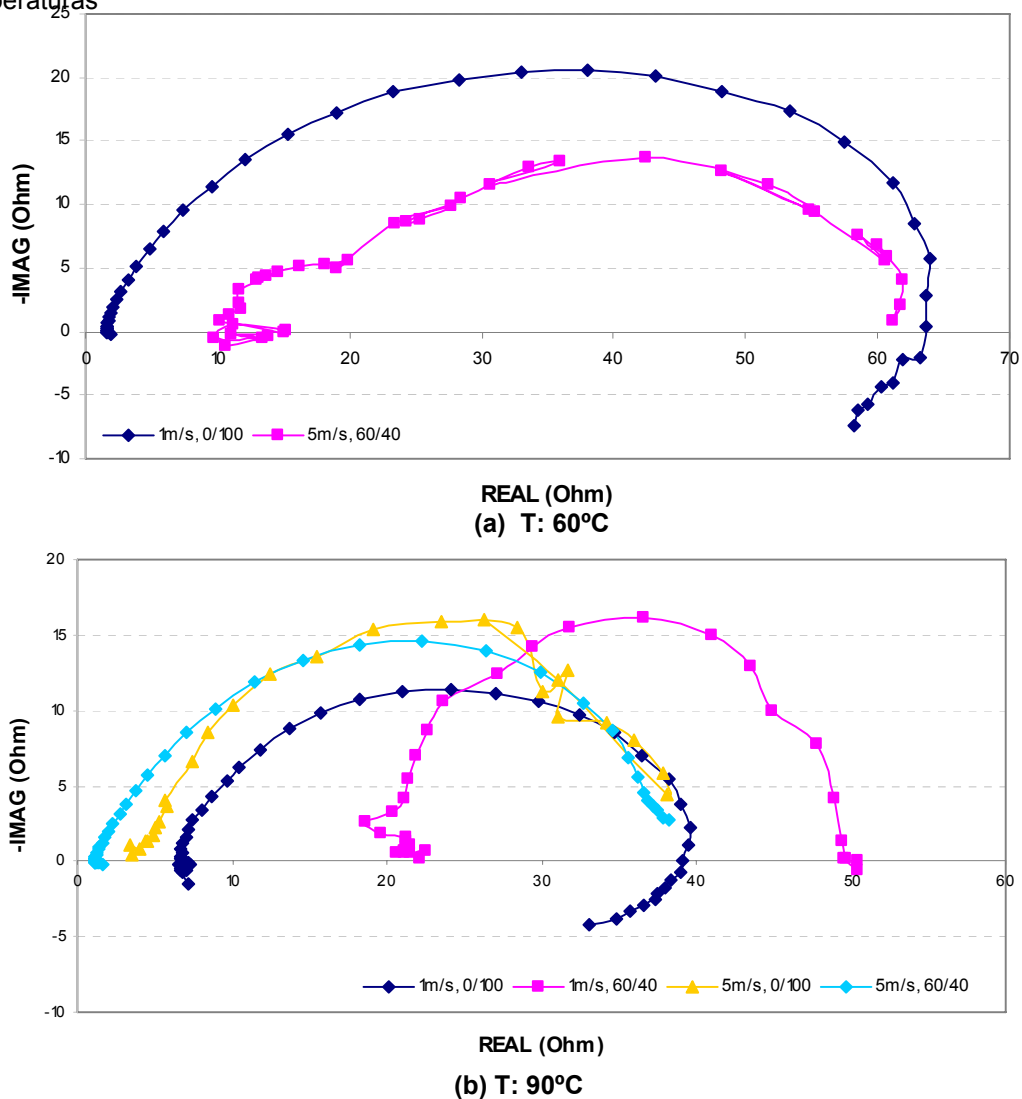


Para el medio con  $\text{CO}_2$ , el comportamiento a menores condiciones (1m/s, 0/100) muestra la presencia de una mayor resistencia del metal a corroerse, este comportamiento puede verse a través de un domo más grande que los demás, lo que demuestra la posible formación de capas de  $\text{FeCO}_3$ , menos porosas y más densas. Similar comportamiento fue observado para el flujo con 60/40 y 5m/s.

En el sistema dominado por  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ , a temperaturas de 60°C, puede notarse la influencia del aceite y la velocidad del fluido sobre la resistencia a la polarización

del metal; en presencia de aceite el material tiene una mayor velocidad de corrosión, lo que supone formación de capas menos estables que bajo otras condiciones (bajas velocidades y solución libre de aceite), lo que permite una mayor formación de capas de corrosión, con posible adsorción de  $\text{CO}_2$ , ya que es el gas dominante.

**Figura 26.** Curvas Nyquist para el sistema  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ , en una solución de NaCl al 3% a diferentes temperaturas

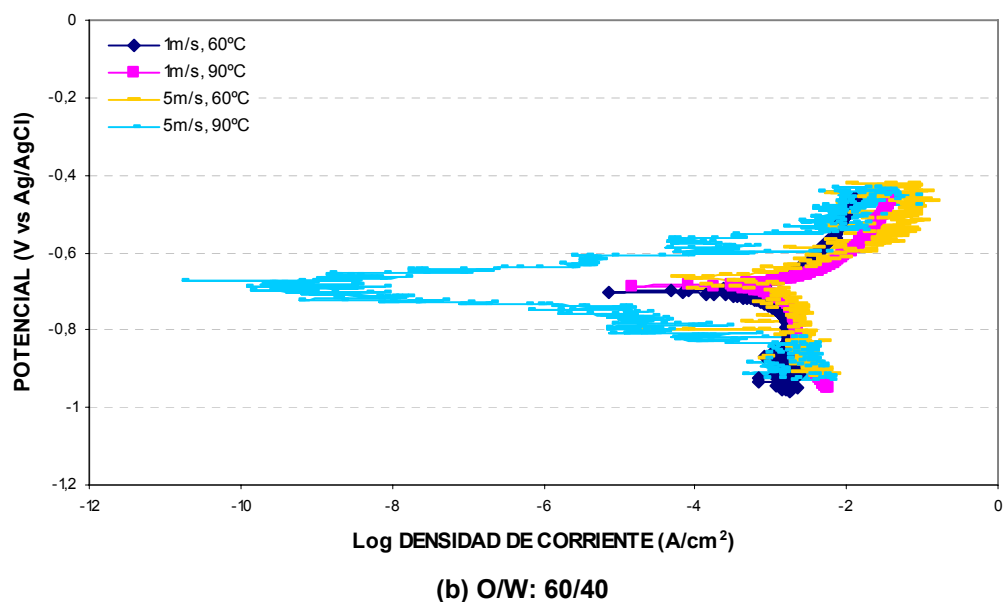
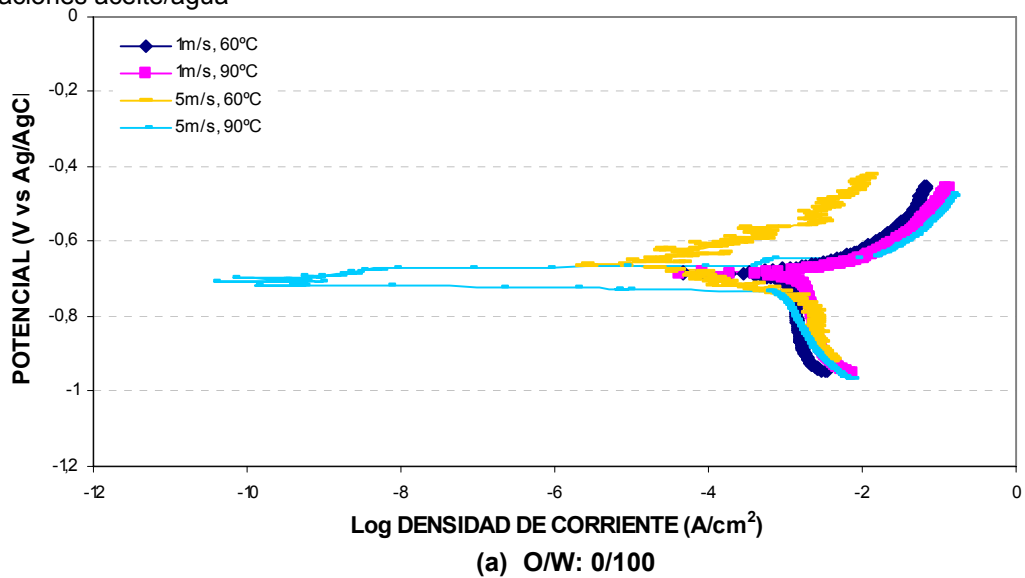


Mientras a mayores temperaturas como se observó en las curvas tafel, los domos muestran un comportamiento muy similar, cambiando solo en la resistencia a la polarización.

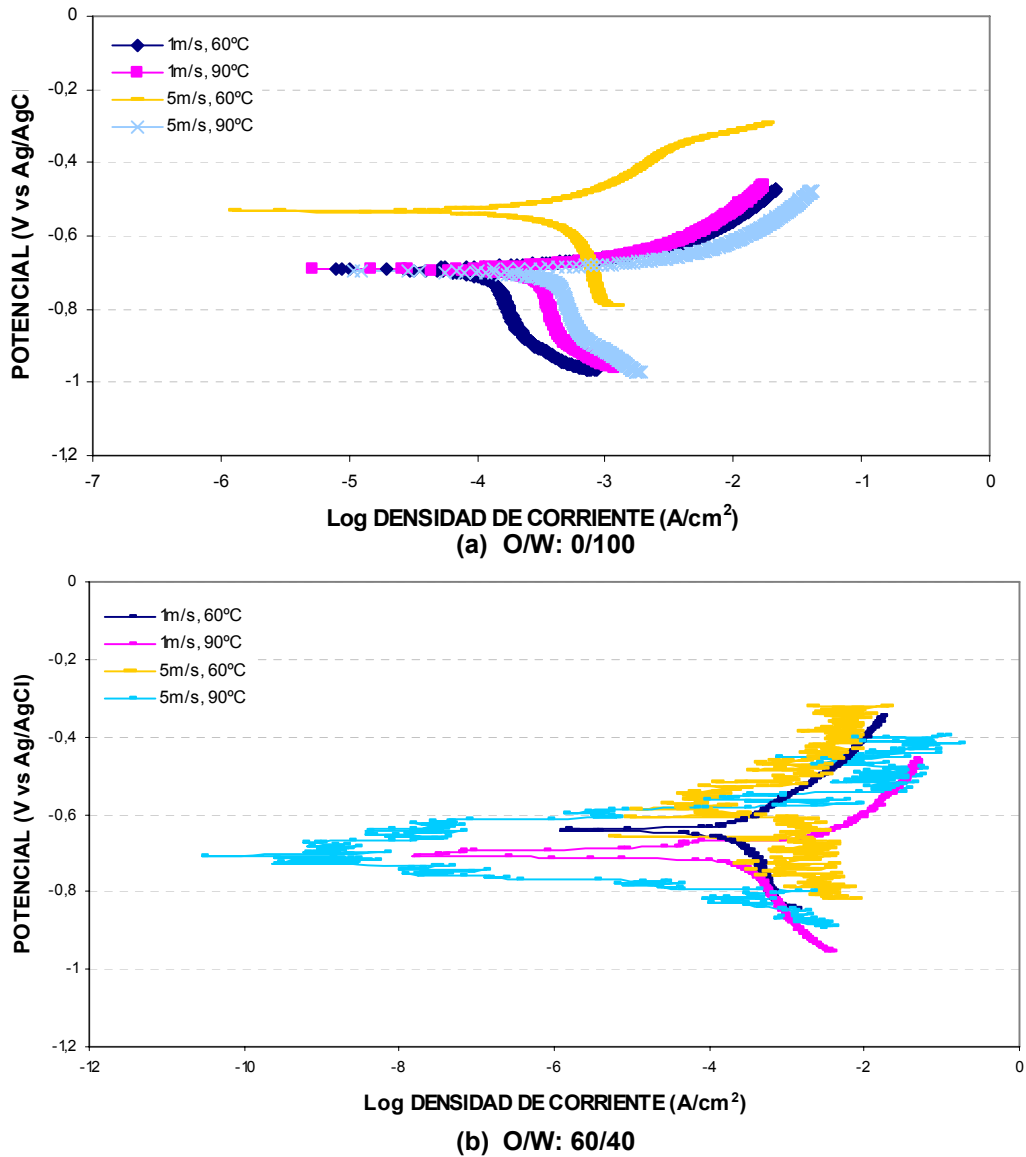
### 4.3 EFECTO DE LA RELACIÓN ACEITE/AGUA

En las curvas de Tafel, figuras 27 y 28 se muestra el efecto de la relación aceite/agua sobre la corriente de difusión límite para el sistema de estudio, a condiciones de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$  saturado, a diferentes velocidades de flujo y temperaturas.

**Figura 27.** Curvas tafel para el sistema  $\text{CO}_2$ , en una solución de NaCl al 3% para diferentes relaciones aceite/agua



**Figura 28.** Curvas tafel para el sistema  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ , en una solución de NaCl al 3% para diferentes relaciones aceite/agua

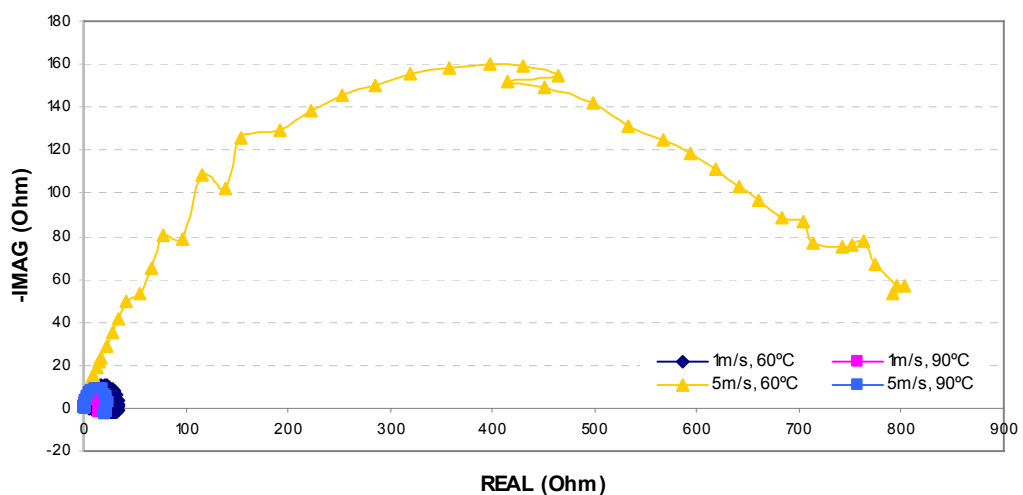


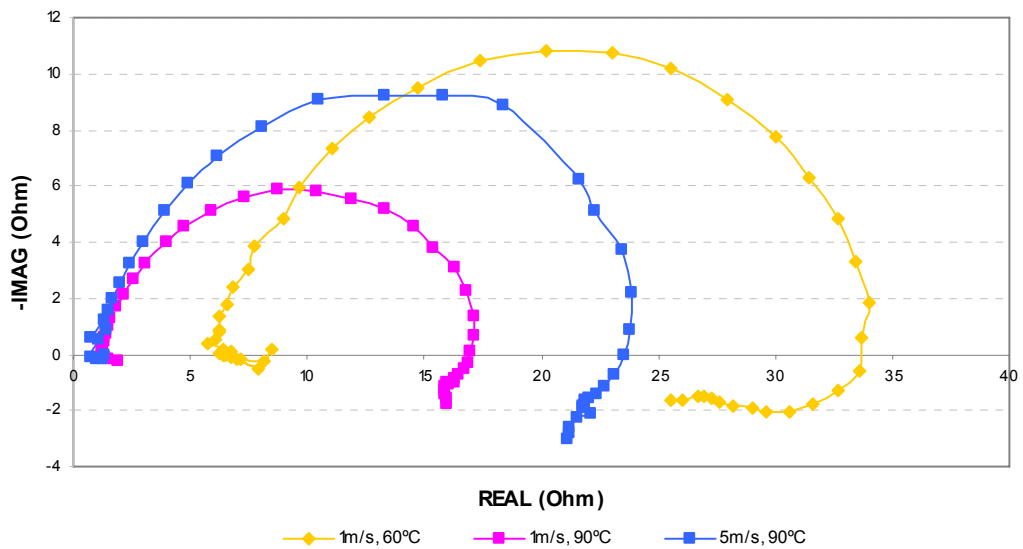
El comportamiento del metal ante el medio dominado por  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$  en ausencia de aceite muestra que la corriente límite es mayor bajo condiciones de mayor velocidad y menor temperatura, lo que muestra el rompimiento de capas o no formación de productos de corrosión, aunque se observa que el potencial de corrosión del metal se hace ligeramente más positivo, haciendo pensar que el acero pudiera estar más estable a estas condiciones.

Teniendo en cuenta la relación 60/40, puede observarse que bajo condiciones de mayor velocidad y menor temperatura al igual que en el caso anterior, la corriente límite es mayor, lo que indica una mayor cinética de reacción y poca mojabilidad del aceite sobre el metal, por lo tanto hay menos protección del mismo. Caso contrario donde las condiciones son las mayores (90°C, 5m/s, 60/40), la protección del metal es mayor y por lo tanto, el metal tiene una menor velocidad de corrosión. Echeverría reporta que esto se explica a partir de la disminución de la cantidad de superficie activa, en términos de la dificultad que ofrece el sistema para que las moléculas del agua alcancen la superficie metálica <sup>[10]</sup>.

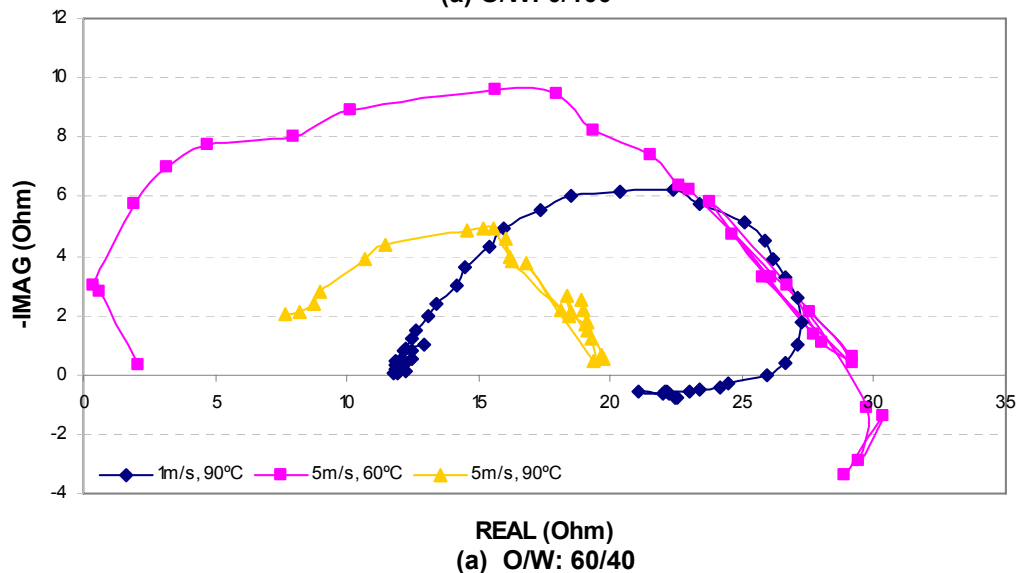
En las figuras 29 y 30 se presentan los diagramas de impedancia electroquímica donde se muestra el efecto de la temperatura en el sistema NaCl al 3%, saturado con CO<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S a las diferentes velocidades de flujo. Los diagramas de Nyquist, no muestran la formación de una capa de óxido, pues presenta un solo arco capacitivo, así se refleja la disminución de la resistencia a la polarización para el acero al aumentar la temperatura.

**Figura 29.** Curvas Nyquist para el sistema CO<sub>2</sub>, en una solución de NaCl al 3% a diferentes relaciones aceite/agua





(a) O/W: 0/100



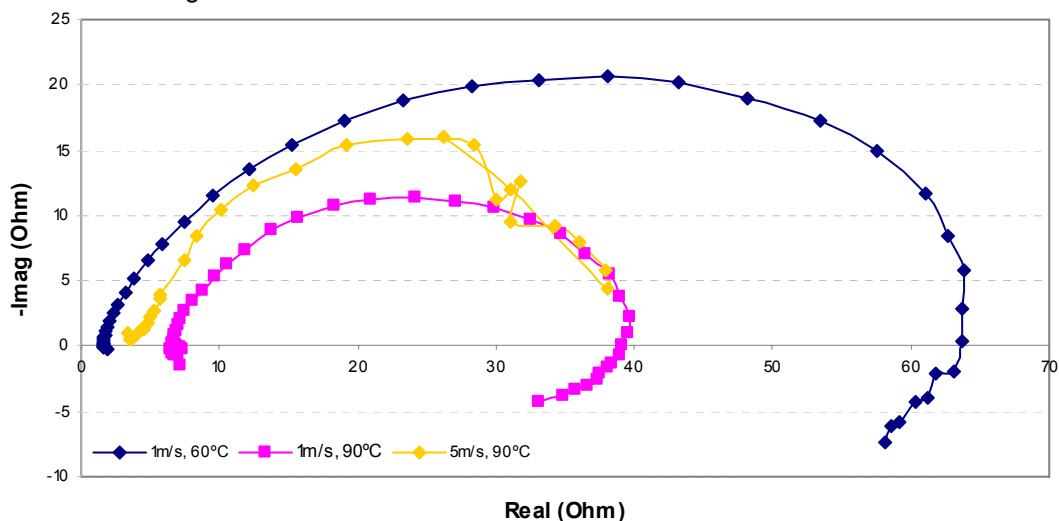
(a) O/W: 60/40

A condiciones de saturación por  $\text{CO}_2$ , con la solución libre de aceite, la mayor resistencia a la polarización ( $R_p$ ) se presenta a mayores velocidades, lo que muestra que la cinética de reacción entre el medio y el metal es menor y podría pensarse que no hay eliminación rápida de productos de corrosión.

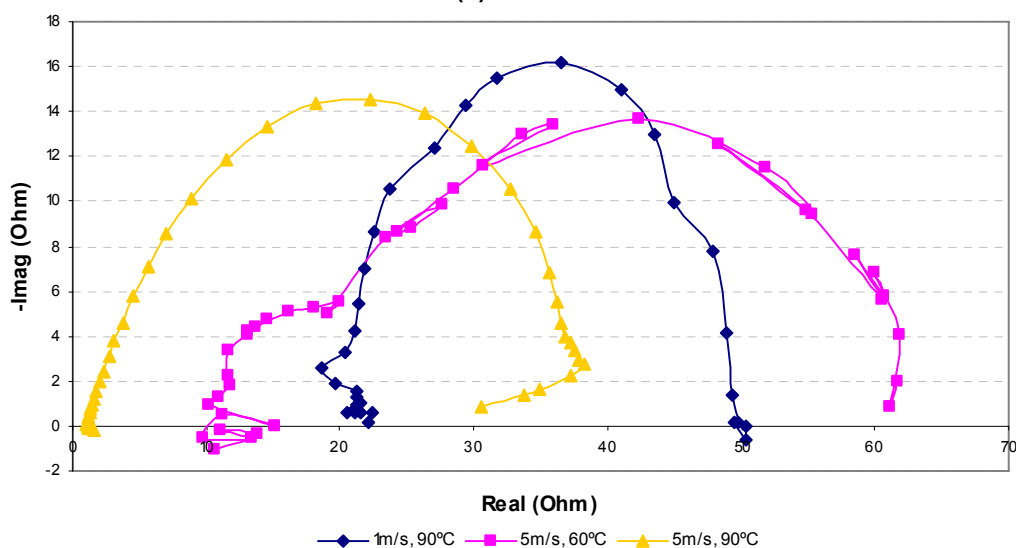
El sistema libre de aceite saturado por  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$  a bajas temperaturas y velocidades (1m/s,  $60^\circ\text{C}$ ) muestra mayor resistencia a la polarización y por ello habría mayor tendencia a la formación de capas protectoras, densas y más

estables, y por tanto la velocidad de corrosión se ve altamente disminuida en comparación a las otras condiciones debido a la presencia de  $H_2S$  [17].

**Figura 30.** Curvas Nyquist para el sistema  $CO_2/H_2S$ , en una solución de NaCl al 3% a diferentes relaciones aceite/agua



(a) O/W: 0/100



(b) O/W: 60/40

#### 4.4 VELOCIDADES DE CORROSIÓN

Como se mencionó en el capítulo 2, para el cálculo de la velocidad de corrosión se tiene en cuenta los parámetros electroquímicos de resistencia a la polarización lineal y pendientes anódica y catódica de Tafel. En la siguiente tabla se presentan los valores obtenidos para cada uno de estos parámetros y la respectiva velocidad de corrosión calculada.

**Tabla 8.** Parámetros electroquímicos obtenidos de las pruebas en presencia de CO<sub>2</sub>

T [°C]	relación o/w	V [m/s]	Rp [Ω cm <sup>2</sup> ]	E <sub>corr</sub> (V vs Ag/AgCl)	I <sub>corr</sub> [μA/cm <sup>2</sup> ]	β <sub>c</sub> (V/década)	β <sub>A</sub> (V/década)	mpy
60	0/100	1	20,94	-0,69319	33,1	-0,036411	0,545734	15,14
90	0/100	1	12,3944	-0,693591	55,96	-0,0455348	0,196765	25,6
60	60/40	1	374,08	-0,70403	78,7	-0,131109	0,235916	36
60	0/100	5	14,03	-0,682242	48,6	-0,10228	0,0912813	2,22
90	60/40	1	5,776	-0,688502	119,2	-0,0795948	0,308259	54,53
90	0/100	5	8,9	-0,70164	78,8	-0,0285929	0,0327018	36,05
60	60/40	5	9,344	-0,66858	71,55	-0,06843	0,175882	32,73
90	60/40	5	855547,355	-0,69556	8,13E-04	-0,0266727	0,0190327	0
75	30/70	3	5,725	-0,620653	108,4	-0,0601716	0,129699	49,593
75	30/70	3	3,49	-0,67883	194,5	-0,0449643	0,454938	88,98
60	60/40	1	66,864	-0,686228	60,93	-0,103308	0,186671	27,87
90	60/40	1	8,4987	-0,638443	56,19	-0,0702627	0,0958784	25,7

**Tabla 9.** Parámetros electroquímicos obtenidos de las pruebas en presencia de CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S

T [°C]	relación o/w	V [m/s]	Rp [Ω cm <sup>2</sup> ]	E <sub>corr</sub> (V vs Ag/AgCl)	I <sub>corr</sub> [μA/cm <sup>2</sup> ]	β <sub>c</sub> (V/década)	β <sub>A</sub> (V/década)	mpy
60	0/100	1	111,39	-0,6933	32,68	-0,036411	0,526545	60,66
90	0/100	1	30,28	-0,695201	64,04	-0,0524582	0,287909	290,75
60	60/40	1	115,63	-0,644164	17,77	-0,126577	0,644164	181,52
60	0/100	5	76,244	-0,53212	48,07	-0,0778688	0,111222	119,19
90	60/40	1	53,641	-0,706624	13,73	-0,0430432	0,706624	150,068
90	0/100	5	61,112	-0,698016	105,4	-0,0403802	0,613983	123,01
60	60/40	5	35,852	-0,562808	19,47	-0,0796134	0,111526	257,07
90	60/40	5	1478,12	-0,730077	9,18E-04	-0,017518	0,03700517	15,92
75	30/70	3	50,58	-0,699778	40,73	-0,0681182	0,313969	219,56
75	30/70	3	13651	-0,65638	0,1067	-0,120388	0,166507	1,0155
60	60/40	1	115,63	-0,644641	6,951	-0,0531275	0,0629135	49,42
90	60/40	1	53,641	-0,70821	16,7	0,0482823	-0,159428	137,07

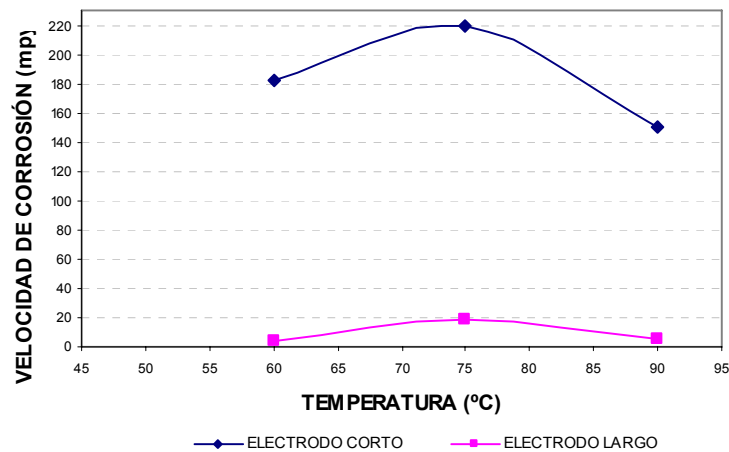
Teniendo en cuenta los dos tipos de electrodos utilizados, se presentan las velocidades de corrosión en presencia de CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S en la tabla 10. El

comportamiento en las velocidades de corrosión para los electrodos analizados es similar al reportado por Pedraza donde el electrodo corto presentó mayores velocidades de corrosión, debido a que la capa límite no está completamente desarrollada y por tanto, éstos presentan altos valores de los coeficientes de transferencia de masa que conllevan a una corrosión más alta que la real <sup>[34]</sup>. La diferencia entre electrodos se refleja en las figuras 31 y 32.

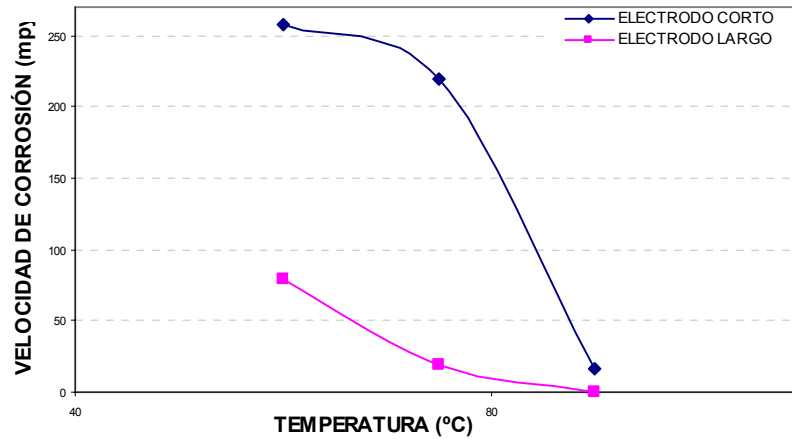
**Tabla 10.** Velocidades de Corrosión del electrodo corto y largo en el loop para condiciones de CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S

T [°C]	relación o/w	V [m/s]	mpy	
			Electrodo largo	Electrodo corto
60	0/100	1	20,59	60,66
90	0/100	1	33,53	290,75
60	60/40	1	3,784	181,52
60	0/100	5	12,54	119,19
90	60/40	1	5,86	150,068
90	0/100	5	1,037	123,01
60	60/40	5	79,44	257,07
90	60/40	5	0	15,92
75	30/70	3	18,63	219,56
75	30/70	3	0	1,0155

**Figura 31.** Comparación de velocidades de corrosión variando la longitud del electrodo de trabajo, para las menores velocidades



**Figura 32.** Comparación de velocidades de corrosión variando la longitud del electrodo de trabajo, para las mayores velocidades



**4.4.1 Efecto de la velocidad de flujo sobre la velocidad de corrosión** en las velocidades de corrosión obtenidas para cada una de las condiciones estudiadas, se aprecia el efecto que tiene la velocidad del fluido dentro del sistema. En ausencia de aceite, el material tiene un mayor deterioro al aumentar la velocidad debido al incremento de la velocidad de transporte de especies reactantes a la superficie del material por prevenir o destruir las capas protectoras <sup>[31]</sup>.

Cuando la solución es saturada por  $\text{CO}_2$ , la influencia de la velocidad del fluido a bajas temperaturas ( $60^\circ\text{C}$ ) hace que la velocidad de corrosión disminuya tanto para el medio con y sin aceite, lo que demuestra que los productos de corrosión formados no son completamente removidos bajo estas condiciones de flujo y temperatura. Mientras, a temperaturas mayores, se observa que a bajas velocidades ( $1\text{m/s}$ ), es mayor la velocidad de corrosión ( $25,6\text{mpy}$ ) en ausencia de aceite, lo que sugiere que las especies reactivas alcanzan más rápidamente la superficie metálica y la mojabilidad del agua sobre el sustrato es mayor en presencia de aceite, posiblemente debido a la formación de una dispersión aceite en agua.

Para el caso de  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ , la velocidad de corrosión está muy influenciada por la velocidad del flujo cuando pasa de 1m/s (60,66mpy) a 5m/s (119,19mpy) en ausencia de aceite y de 1m/s (181,52mpy) a 5m/s (257,07mpy) con aceite, para bajas temperaturas. Para el caso a altas temperaturas, la velocidad de corrosión en ausencia de aceite cambia de 290,75mpy (1m/s) a 123,01mpy (5m/s), mientras en presencia de aceite aumenta la protección del metal debido a existir mayor mojabilidad por el aceite cuando la velocidad del flujo cambia de 1m/s (150,068mpy) a 5m/s (15,92mpy). Al respecto Perdomo <sup>[35]</sup> sugiere que una capa compacta se puede formar para prevenir que las especies reactivas alcancen el sustrato del metal. Sin embargo, esas especies reactivas ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{H}^+$ ) eventualmente alcanzarían la superficie del metal como un resultado de los defectos y discontinuidades inherentes a la misma capa.

En las figuras 33 y 34 se presentan el efecto de la velocidad de flujo sobre la velocidad de corrosión para el sistema acero al carbono AISI SAE 1020 en contacto con una solución de cloruro de sodio al 3% en peso saturado con  $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ . En estas figuras se ilustra el comportamiento presentado en las tablas 8 y 9. Como se puede apreciar en cada una de las gráficas se observan diferentes regiones en los rangos de velocidad estudiados. Cuando se presentan cambios de la velocidad de corrosión con el flujo, según Suárez este comportamiento usualmente indica un cambio mecanístico <sup>[48]</sup>.

Según Suárez, al incrementarse la velocidad de flujo se aumenta el suministro de agentes oxidantes, en este caso del hidrógeno hacia la superficie metálica, sin embargo la velocidad con la cual sean transportados a través de la capa límite de difusión y/o capa de óxido, va a contribuir a la cinética de corrosión del sistema <sup>[48]</sup>.

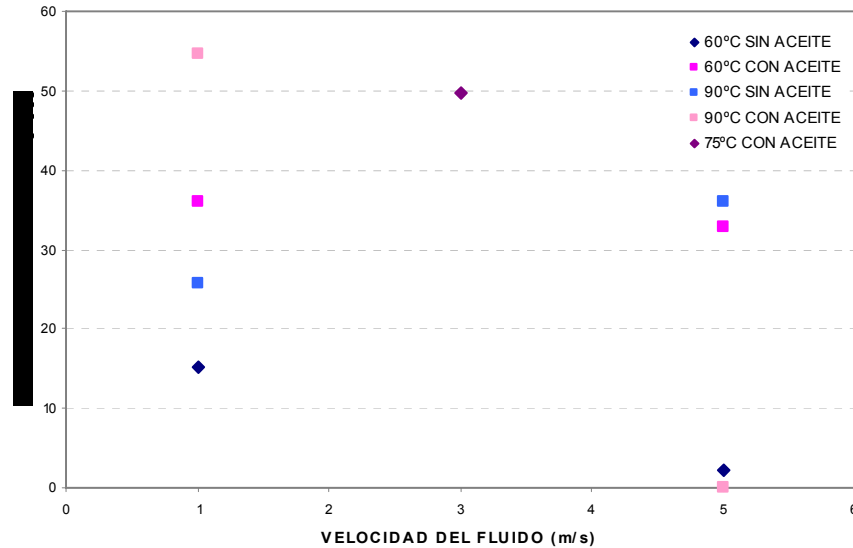
Como se observa en las figuras 33 y 34, al aumentar la velocidad de flujo se incrementa la velocidad de corrosión, sin embargo, en todos los casos el aumento no es en las mismas proporciones, esto se debe en parte al suministro de

hidrógeno. Normalmente se espera que un incremento en la velocidad aumente la corrosión total por presencia de más hidrógeno en la interfase metal/solución, no obstante el hidrógeno no puede ser distribuido uniformemente debido a la existencia de capas de óxido superficiales y aceite que impiden la difusión del mismo y crean celdas de concentración diferenciales debido a las variaciones locales del contenido de hidrógeno y producen una disminución en la velocidad de corrosión. Según Postletwaite, la reducción de la velocidad de corrosión mientras crecen capas de óxido sobre la superficie del metal se debe a una situación que dificulta la transferencia de carga, en donde la capa de óxido actúa como un gran cátodo <sup>[37]</sup>.

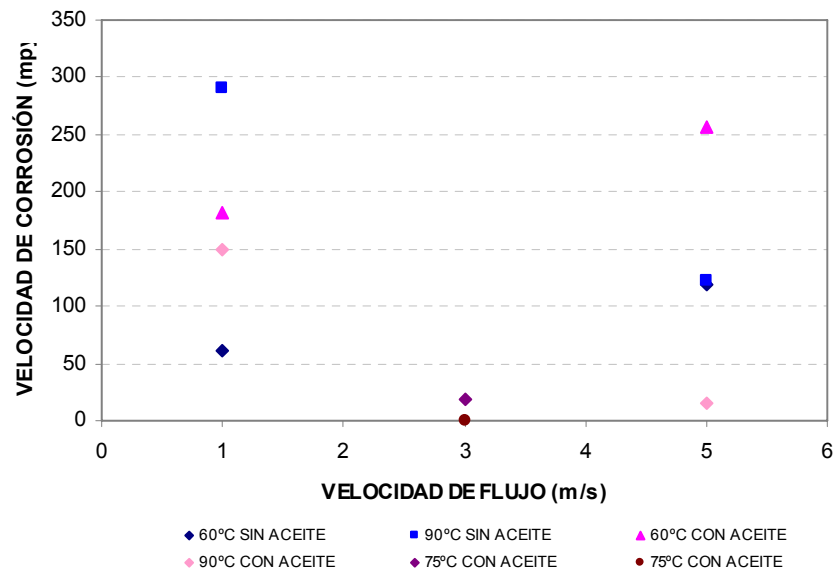
Las películas de productos de oxidación son un factor importante en los procesos de corrosión, debido a que su carácter protector aumentará o disminuirá, en determinado momento, la velocidad de corrosión de un sistema específico. Para las pruebas con CO<sub>2</sub>, se formó una capa de óxido sobre la superficie metálica, la cual bloquea la difusión del hidrógeno, ocasionando velocidades de corrosión bajas en comparación al sistema CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S, pero con movimiento del fluido, los esfuerzos de corte disminuyen el espesor de la capa generando un aumento en la velocidad de corrosión. Al introducir el acero al carbono en solución de NaCl saturada con CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S, el aumento de la velocidad de flujo facilitará la disponibilidad de hidrógeno y formación de productos como el carbonato de hierro, el cual precipita en la superficie metálica y actúa como una barrera protectora, cuya estabilidad se verá afectada por factores como la temperatura y los esfuerzos de corte.

En las pruebas realizadas con cada una de las soluciones estudiadas se evidenció la presencia de productos de corrosión adheridos a la superficie del metal. En la figura 35 se presentan los electrodos de trabajo utilizados en las pruebas realizadas, en los cuales, se puede observar la formación de dichas películas.

**Figura 33.** Efecto de la velocidad de flujo sobre la velocidad de corrosión para el sistema acero al carbono AISI 1020, solución 3% NaCl saturado con CO<sub>2</sub>, a diferentes temperaturas



**Figura 34.** Efecto de la velocidad de flujo sobre la velocidad de corrosión para el sistema acero al carbono AISI 1020, solución 3% NaCl saturado con CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S, a diferentes temperaturas



En las capas de productos de corrosión, además de ocurrir fenómenos de difusión, se pueden presentar otro tipo de etapas químicas o electroquímicas que afectan

las reacciones de corrosión. Dentro de las posibles reacciones que ocurren entre la superficie metálica y las capas superficiales, están la formación de hidróxidos de hierro y la formación de diferentes tipos de sulfuro de hierro; sin embargo, éstas últimas suelen ocurrir a valores de pH bastante ácidos <sup>[8]</sup>.

**Figura 35.** Formación de capas superficiales de productos de corrosión sobre el electrodo de acero al carbono en una solución de NaCl al 3% saturada con CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S

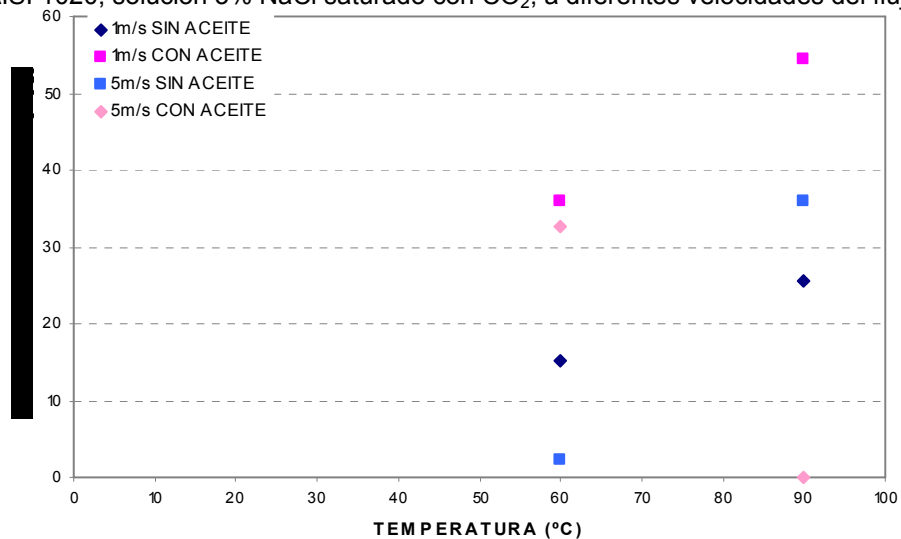


**4.4.2 Efecto de la temperatura sobre la velocidad de corrosión** la temperatura afecta la cinética de corrosión, la concentración de hidrógeno disuelto y la difusión de las especies hacia la superficie metálica en una solución acuosa. En las figuras 36 y 37 se presentan el efecto de la temperatura sobre la velocidad de corrosión para el sistema de estudio en cada una de las soluciones analizadas.

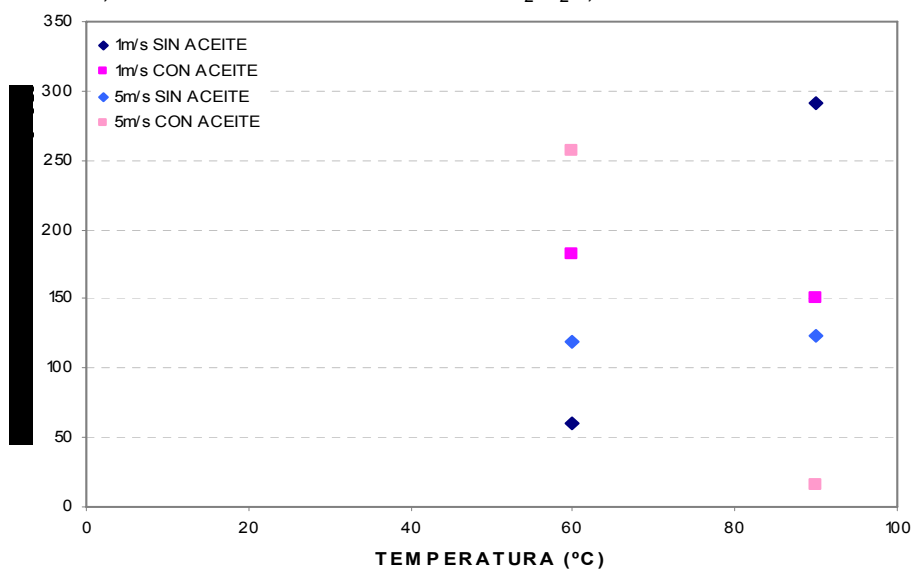
De igual forma que para el caso de la velocidad de flujo, al aumentar la temperatura aumenta la velocidad de corrosión para el sistema libre de aceite. Este comportamiento se ha presentado porque la difusividad de las especies se favorece con el incremento de esta variable y se disminuye la disolución de los gases. Sin embargo, el aumento no es en las mismas proporciones debido a la presencia de productos de corrosión, cuya estabilidad depende de la temperatura, lo cual dificulta la difusión del hidrógeno a la superficie metálica. Este comportamiento muestra que la etapa controlante de las reacciones de corrosión

para éstas condiciones es la evolución de hidrógeno, que a su vez es controlada por la formación homogénea y heterogénea de  $H_2CO_3$  en el seno de la solución, produciendo un aumento de la concentración del ion hidrógeno, por lo que el pH decrece y la velocidad de corrosión aumenta para sistemas libres de aceite. La aparición de estas especies hidratadas aumenta el número de sustancias ávidas de electrones presentes en el electrolito, incrementando su agresividad, entre ellas el ion  $Cl^-$  proveniente del NaCl del agua.

**Figura 36.** Efecto de la temperatura sobre la velocidad de corrosión para el sistema acero al carbono AISI 1020, solución 3% NaCl saturado con  $CO_2$ , a diferentes velocidades del flujo



**Figura 37.** Efecto de la temperatura sobre la velocidad de corrosión para el sistema acero al carbono AISI 1020, solución 3% NaCl saturado con  $CO_2/H_2S$ , a diferentes velocidades del flujo



Los principales parámetros hidrodinámicos sobre los cuales la temperatura tiene influencia, son resumidos en la tabla 11

**Tabla 11.** Propiedades de la solución de NaCl al 3% a diferentes temperaturas

TEMPERATURA (°C)	VISCOSIDAD DINÁMICA ( $\mu$ ) (g/cm s)	DENSIDAD ( $\rho$ ) (g/cm <sup>3</sup> )	VISCOSIDAD CINEMÁTICA ( $\nu$ ) (cm <sup>2</sup> /s)	COEFICIENTE DE DIFUSIÓN H <sup>+</sup> (cm <sup>2</sup> /s)	COEFICIENTE DE DIFUSIÓN CO <sub>2</sub> (cm <sup>2</sup> /s)
60	0.04587	1.0426	0.044	2.081E-5	7.256 E-8
90	0.05260	1.3501	0.039	3.522 E-5	1.228 E-7

Los datos de viscosidad dinámica ( $\mu$ ) para las condiciones de aceite (0/100) a 60°C y 90°C, fueron determinados a partir de la ecuación de ajuste de datos experimentales para agua pura entre 0 y 100°C<sup>[50]</sup>. La viscosidad cinemática ( $\nu$ ) fue calculada a partir de datos de viscosidad dinámica y densidad; la densidad ( $\rho$ ) fue obtenida a partir de datos reportados en literatura para una solución al 3% NaCl<sup>[36]</sup>. Teniendo en cuenta la expresión de Wilke-Chang para difusión de un gas en una solución acuosa, se determinó la difusividad del CO<sub>2</sub><sup>[53]</sup>

Los datos de viscosidad dinámica y densidad, para la mezcla o/w (30/70) a 75°C (ver tabla 12), fueron extrapolados de una tesis de maestría que presentaba la misma relación<sup>[32]</sup>. Al igual que en las otras condiciones, la viscosidad cinemática fue calculada a partir de datos de viscosidad dinámica y densidad, la difusividad del CO<sub>2</sub> a partir de la expresión de Wilke-Chang y del H<sup>+</sup> a partir de la ecuación 26.

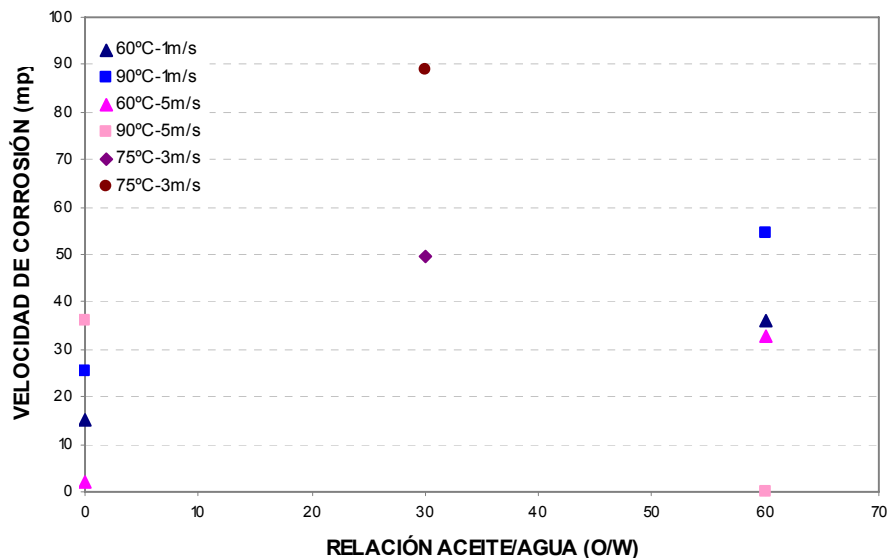
**Tabla 12.** Propiedades de la solución para la relación aceite/agua (30/70) a 75°C

TEMPERATURA (°C)	VISCOSIDAD DINÁMICA ( $\mu$ ) (g/cm s)	DENSIDAD ( $\rho$ ) (g/cm <sup>3</sup> )	VISCOSIDAD CINEMÁTICA ( $\nu$ ) (cm <sup>2</sup> /s)	COEFICIENTE DE DIFUSIÓN H <sup>+</sup> (cm <sup>2</sup> /s)	COEFICIENTE DE DIFUSIÓN CO <sub>2</sub> (cm <sup>2</sup> /s)
75	1.21 E-2	1.0988	1.101 E-2	1.046 E-4	3.1628 E-7

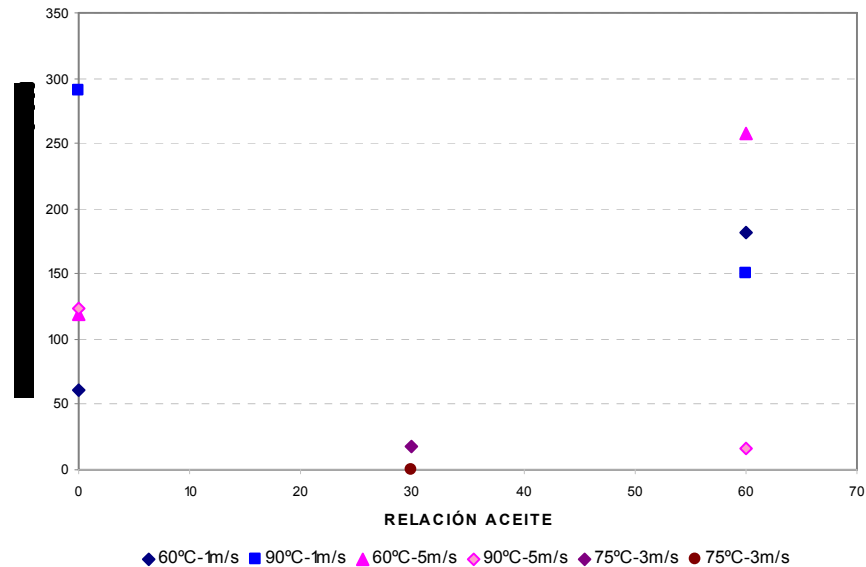
**4.4.3 Efecto de la relación o/w sobre la velocidad de corrosión** en las figuras 38 y 39 se presenta el efecto de la relación aceite/agua sobre la velocidad de corrosión para el sistema de estudio en cada una de las soluciones utilizadas.

De la mezcla de las dos fases, aceite/agua, surgen interacciones de diferentes tipos, las cuales afectan los procesos electroquímicos que se observan cuando las fases actúan sobre el metal de manera individual. De lo anterior, Echeverría sugiere que se asume que la interfase entre el medio heterogéneo y la superficie metálica alcanza un estado de equilibrio en cuanto a la disposición de las fases en tal interfase, a menos que una fase cubra toda la superficie, caso en el cual se tendría una situación muy similar a la encontrada cuando se tiene un medio monofásico <sup>[10]</sup>.

**Figura 38.** Efecto de la relación O/W sobre la velocidad de corrosión para el sistema acero al carbono AISI 1020, solución 3% NaCl saturado con CO<sub>2</sub>, a diferentes velocidades del flujo y temperaturas



**Figura 39.** Efecto de la relación O/W sobre la velocidad de corrosión para el sistema acero al carbono AISI 1020, solución 3% NaCl saturado con CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S, a diferentes velocidades del flujo y temperaturas



La magnitud y el tipo de corrosión, dependerá de la formulación y las propiedades de la dispersión, así como las condiciones de flujo que se tenga en el sistema. Se debe tener en cuenta que una vez mezcladas íntimamente las dos fases, surgen interacciones de diferentes tipos, las cuales seguramente afectarán los procesos electroquímicos que se observan cuando las fases actúan sobre el metal de manera individual. Así, el metal estará expuesto a un electrolito cuyas propiedades eléctricas, químicas y físicas varían de manera puntual a través de toda el área de contacto con tal solución heterogénea <sup>[10]</sup>.

La presencia del aceite sobre la velocidad de corrosión para el caso de CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S, a 60°C y con variación de las velocidades del fluido, tanto en el sistema libre o con aceite, presenta un aumento en la velocidad de corrosión, lo que indica una baja resistencia a la corrosión del metal a esas condiciones, caso contrario para 90°C, donde al aumentar la velocidad del fluido la velocidad de corrosión disminuye notablemente.

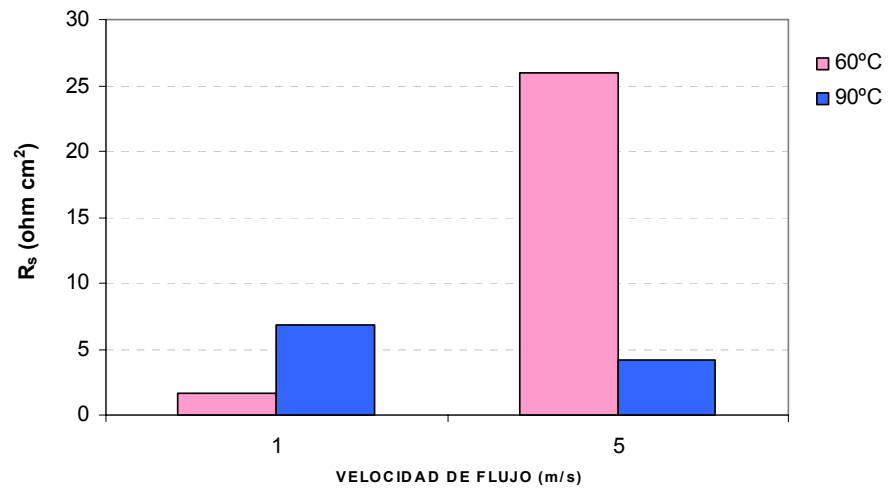
Al saturar la solución con CO<sub>2</sub>, la velocidad de corrosión sufre un cambio bastante notable para condiciones de igual temperatura, pero con variación en la velocidad del fluido, donde la velocidad de corrosión es mucho mayor. Caso contrario se presenta para las condiciones a mayores temperaturas, donde a menores velocidades del fluido, la velocidad de corrosión aumenta, tanto en presencia como en ausencia de la fase oleica, mientras para mayores velocidades, el metal tiende a protegerse fuertemente, lo que demuestra la formación de capas de corrosión o mayor mojabilidad del aceite por lo que se produce una disminución de la velocidad de corrosión.

#### **4.5 RESISTENCIA DEL ELECTROLITO**

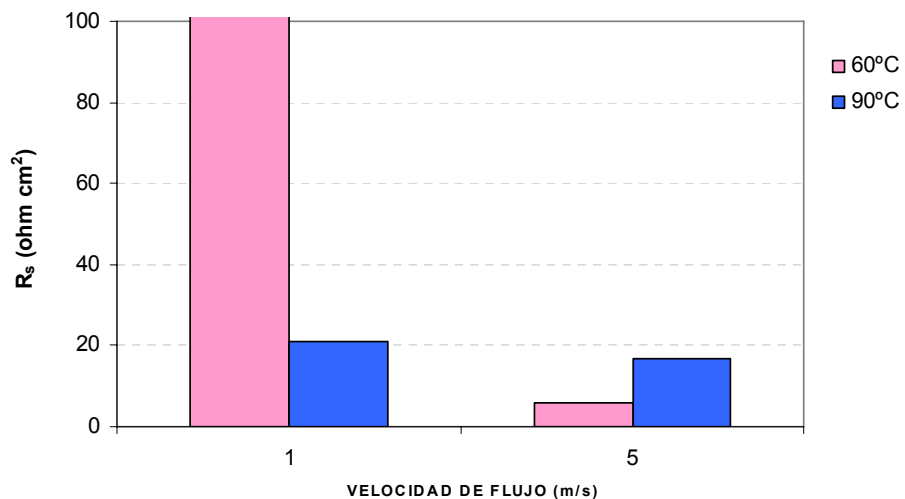
La resistencia del electrolito se calcula a partir del diagrama Nyquist a altas frecuencias. Para la relación 0/100 (ver figura 40), se tiene que al aumentar la temperatura del medio a una baja velocidad (1m/s), se presenta un aumento en la resistencia de la solución, mientras que al aumentar la velocidad (5m/s), se disminuye notablemente. También puede observarse que al cambiar la velocidad a 60°C, se incrementa la concentración de agentes oxidantes sobre la superficie metálica, y para 90°C dicha condición disminuye. (ver anexo C)

Modificando la proporción aceite/agua a 60/40 (ver figura 41), los cambios son notables en comparación a la figura 42. Mientras la resistencia del electrolito es mucho mayor a 60°C que para la temperatura de 90°C con una velocidad del fluido de 1m/s, se muestra que al aumentar la velocidad del fluido a 5m/s, la resistencia del electrolito se ve disminuida notablemente para el caso a 60°C, mientras a 90°C el comportamiento es muy similar a la figura anterior. El comportamiento mostrado por la solución a 60°C y 1m/s, puede deberse a la influencia del aceite sobre el metal, lo que genera un aumento en la caída óhmica entre los electrodos de trabajo y de referencia. El comportamiento de la solución para 90°C permanece poco variable entre las condiciones de ausencia y presencia de aceite.

**Figura 40.** Resistencia del electrolito calculada para la solución saturada por CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S sin aceite



**Figura 41.** Resistencia del electrolito calculada para la solución saturada por CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S con aceite



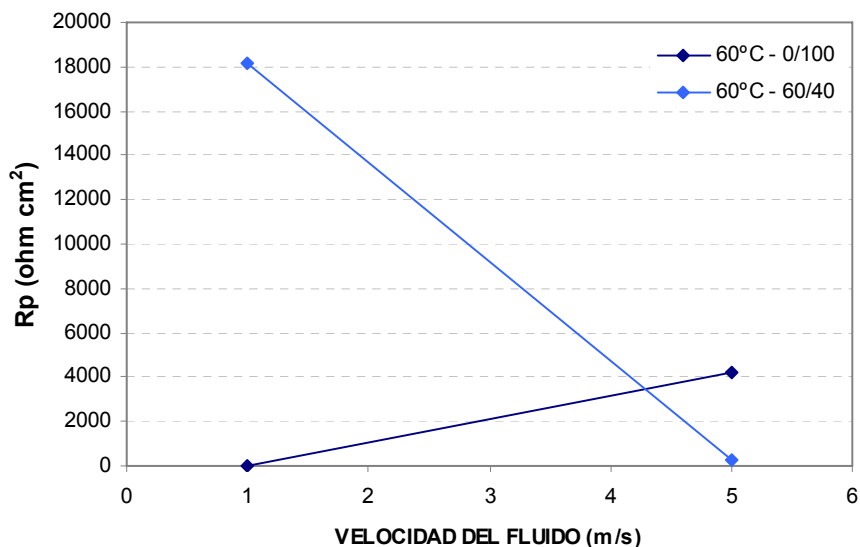
#### 4.6 RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN

La resistencia a la polarización ( $R_p$ ) se define como la resistencia a la transferencia de carga que ofrece la interfase electrodo/solución. Las figuras 42 y 43 muestran el comportamiento de la resistencia a la polarización en presencia de una solución saturada por CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S a diferentes temperaturas (Ver anexo C).

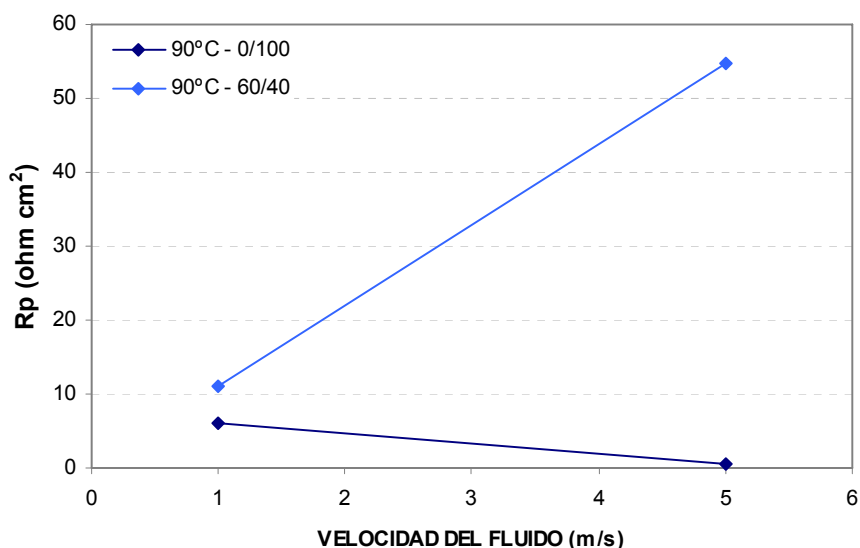
En la figura 42 se observa un incremento en la  $R_p$  en ausencia de aceite, lo que hace pensar en la formación de una película protectora y por ende disminución en la velocidad de la corrosión. También se ve que la resistencia a la polarización cambia drásticamente al variar la velocidad del fluido al adicionar aceite a 60°C,

debido a un proceso de formación y destrucción de capas poco protectoras o no hay tiempo para la formación de ellas, lo que implica la formación de zonas anódicas y catódicas.

**Figura 42.** Resistencia a la polarización del metal en presencia de una solución saturada por  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$  a  $60^\circ\text{C}$



**Figura 43.** Resistencia a la polarización del metal en presencia de una solución saturada por  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$  a  $90^\circ\text{C}$



El comportamiento de la resistencia a la polarización, cambia notablemente al aumentar la temperatura (ver figura 43). Cuando el sistema está libre de aceite, la

resistencia a la polarización sufre una disminución al aumentar la velocidad, lo que indica un aumento en la velocidad de corrosión, debido al aumento de las reacciones electroquímicas sobre la superficie del metal, causadas por efecto de la temperatura ya que contribuye a disociar más fácilmente los iones del electrolito y aumenta la conductividad del mismo. Al adicionar aceite, el sistema tiende al aumento en la  $R_p$  promovida por un aumento en la mojabilidad preferencial del aceite al acero, lo que comprende la formación de una posible capa protectora de aceite sobre el sustrato metálico y en consecuencia disminución de la velocidad de la corrosión.

#### **4.7 IONES EN SOLUCIÓN**

El primer paso a seguir para realizar un estudio de transferencia de masa es analizar las especies en solución. A partir de las mediciones de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$  disueltos en la solución y el pH de la misma, se pueden determinar las concentraciones de los iones en la salmuera. Para el caso de  $\text{CO}_2$ , se usaron las constantes de reacción expuestas en la tabla 13 para determinar las constantes de equilibrio y así obtener las concentraciones de sus iones (ver tabla 14). Los cálculos se hicieron teniendo en cuenta el pH de cada una de las pruebas, debido a que este varió según la condición de ensayo (Ver anexo D).

Los datos obtenidos, resaltan la importancia del pH en las concentraciones de las especies, especialmente las de  $\text{HCO}_3^-$  en el comportamiento corrosivo de la mezcla. Se observó que en condiciones máximas ( $90^\circ\text{C}$ , 60/40 y 5m/s) un aumento en la concentración de iones  $\text{H}^+$  marcan la diferencia en la introducción al sistema de mayor cantidad de  $\text{H}_2\text{S}$  (Ver figura 44).

Se concluye en forma general que el pH osciló entre 5 y 6 para la mezcla, condición en que la reducción de bicarbonato es importante <sup>[34]</sup> <sup>[57]</sup> (Ver Anexo D) en todos los resultados, tanto que excede la concentración del ácido carbónico.

**Tabla 13.** Reacciones y constantes de equilibrio para el CO<sub>2</sub><sup>[11], l</sup>

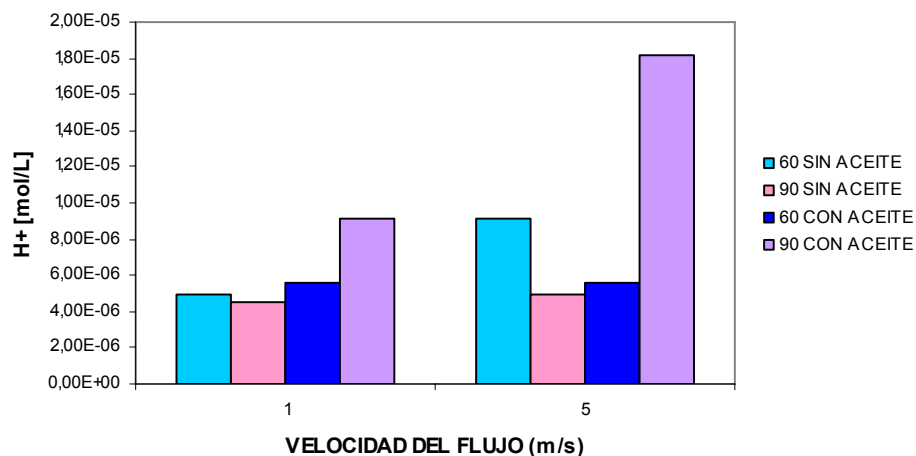
REACCIÓN	EQUILIBRIO	OBSERVACIÓN
$CO_2 + H_2O \xrightarrow{K_1} H_2CO_3$ $H_2CO_3 \xrightarrow{K_{-1}} CO_2 + H_2O$	$K_{CO_2} = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[H_2CO_3]}{[CO_2]}$ $K_1 = 4.3E-2^*$ $K_{-1} = 1.5E1$	Hidratación del dióxido de carbono disuelto produce ácido carbónico.
$H_2CO_3 \xrightarrow{K_2} HCO_3^- + H^+$ $HCO_3^- + H^+ \xrightarrow{K_{-2}} H_2CO_3$	$K_{H_2CO_3} = \frac{k_2}{k_{-2}} = \frac{[HCO_3^-][H^+]}{[H_2CO_3]}$ $K_2 = 7.2E6$ $K_{-2} = 4.7E10$	Disociación y recombinación de ácido carbónico
$HCO_3^- + OH^- \xrightarrow{K_3} CO_3^{2-} + H_2O$ $CO_3^{2-} + H_2O \xrightarrow{K_{-3}} HCO_3^- + OH^-$	$K_{HCO_3^-} = \frac{k_3}{k_{-3}} = \frac{[CO_3^{2-}][OH^-]}{[HCO_3^-]}$ $K_3 = 9.1E9$ $K_{-3} = 2E6$	Reacción entre los iones bicarbonato e hidróxido
$H_2O \xrightarrow{K_4} H^+ + OH^-$ $H^+ + OH^- \xrightarrow{K_{-4}} H_2O$	$K_{HCO_3^-} = \frac{k_4}{k_{-4}} = [H^+][OH^-]$ $K_4 = 2.5E-5$ $K_{-4} = 1.4E11$	Autodifusión del agua

\* Valores obtenidos a 25°C.

**Tabla 14.** Constantes de equilibrio de CO<sub>2</sub>

T (°C)	K	REACCIÓN
60	3,10E-03	$CO_2 + H_2O \xrightarrow{K_1} H_2CO_3$
75	3,25E-03	$H_2CO_3 \xrightarrow{K_{-1}} CO_2 + H_2O$
90	3,40E-03	$H_2CO_3 \xrightarrow{K_2} HCO_3^- + H^+$
60	1,66E-04	$HCO_3^- + H^+ \xrightarrow{K_{-2}} H_2CO_3$
75	1,45E-04	$HCO_3^- + OH^- \xrightarrow{K_3} CO_3^{2-} + H_2O$
90	1,06E-04	$CO_3^{2-} + H_2O \xrightarrow{K_{-3}} HCO_3^- + OH^-$
60	4,00E-12	
75	2,50E-11	
90	6,40E-11	

**Figura 44.** Variación de iones  $H^+$  con la velocidad en solución saturada con  $CO_2/H_2S$

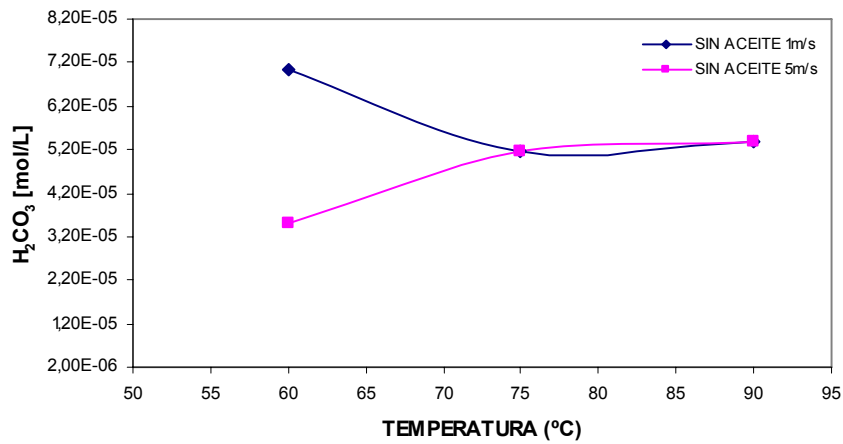


La concentración de  $H_2CO_3$ , es directamente proporcional a la concentración de  $CO_2$  medida en solución, puesto que su formación depende de la reducción de esta especie. Sin embargo, se observó que el  $H_2CO_3$  disuelto varió notablemente con la temperatura en presencia de aceite. A bajas velocidades, se exhibe una disminución de la concentración de esta especie, ya que en este caso el  $H_2S$  y el aceite actúan como una barrera para que el  $CO_2$  no difunda fácilmente. Al aumentar la velocidad, se nota que la concentración disminuye y luego aumenta.

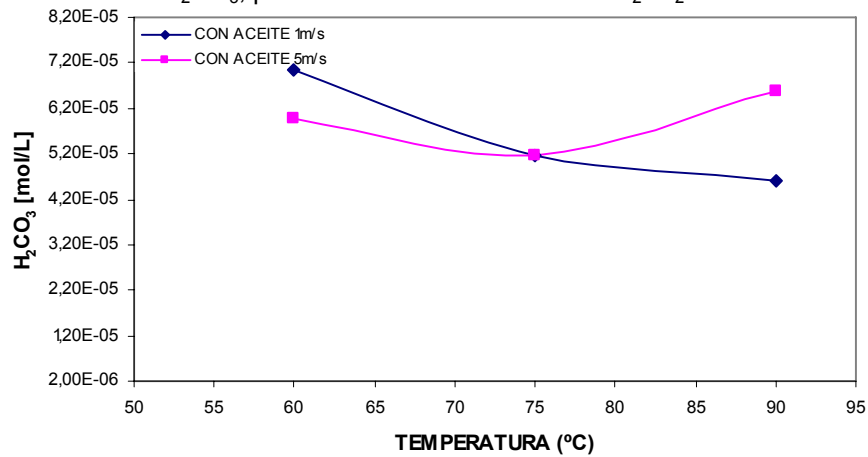
Para el caso donde se presenta una relación de aceite 0/100, la disminución de la velocidad genera una disminución en la concentración de la especie  $H_2CO_3$ , y un aumento en la velocidad del fluido muestra un aumento en la concentración de dicha especie.

Los iones en solución también fueron analizados, y sus valores se reportan en el anexo C. En general todos los iones en solución disminuyeron con la temperatura cuando la velocidad del flujo era la menor (1m/s), mientras para 5m/s, se observa un aumento de la concentración de los mismos al aumentar la temperatura, los resultados se presentan en las figuras 45 y 46.

**Figura 45.** Variación de  $H_2CO_3$ , para el sistema saturado con  $CO_2/H_2S$  en presencia de aceite



**Figura 46.** Variación de  $H_2CO_3$ , para el sistema saturado con  $CO_2/H_2S$  en ausencia de aceite



#### 4.8 CAPACITANCIA DE LA DOBLE CAPA ELECTROQUÍMICA

La capacitancia de la doble capa electroquímica se calcula a partir de medidas de impedancia de acuerdo a la ecuación (44).

$$C_p = \frac{1}{2\pi f z} \quad (44)$$

Donde:

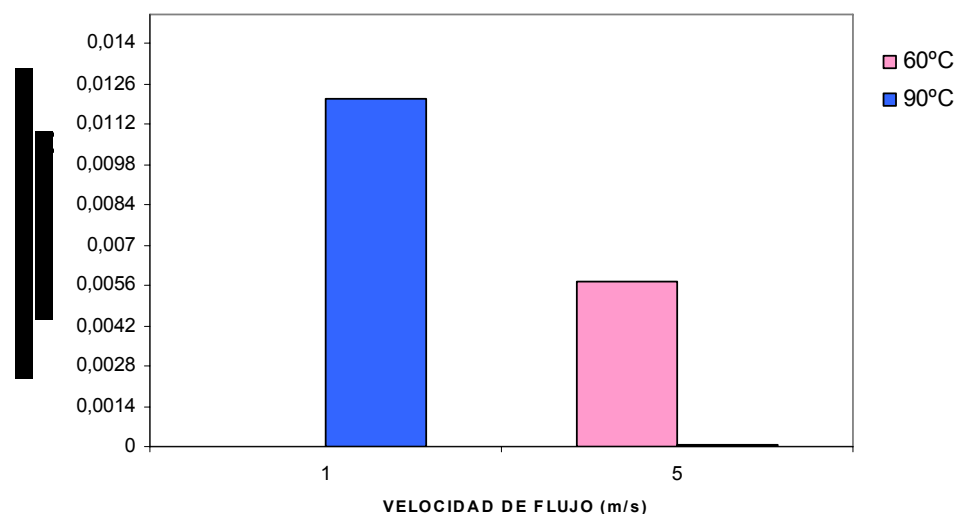
$C_p$  Capacitancia de la doble capa electroquímica (F)

$f$  Frecuencia angular (Hz)

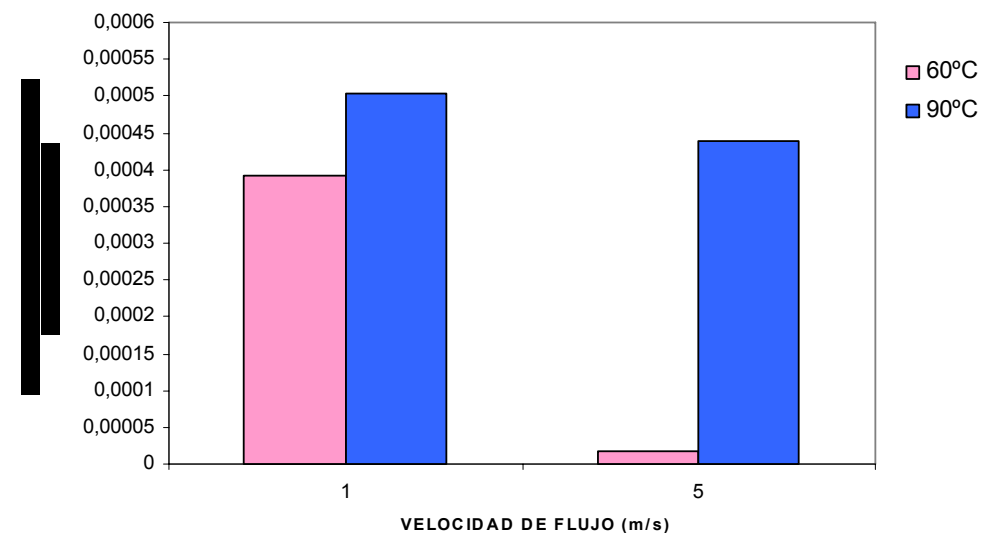
$z$  Impedancia (ohm)

En presencia de aceite (ver figura 47) se observa un aumento en la capacitancia al aumentar la temperatura y mantener la velocidad en 1m/s, caso contrario al aumentar la velocidad y variar la temperatura, se observa que para 60°C, la capacitancia aumenta, y a 90°C disminuye con la velocidad.

**Figura 47.** Capacitancia de la doble capa electroquímica para el sistema CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S en presencia de aceite



**Figura 48.** Capacitancia de la doble capa electroquímica para el sistema CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S en ausencia de aceite



En ausencia de aceite (figura 48), la capacitancia aumenta para ambas velocidades al variar la temperatura, pero se observa que para una temperatura de

60°C, al variar la velocidad, la capacitancia se reduce y para 90°C, la variación es poca, lo que probablemente se debe a la formación de una capa/productos de corrosión <sup>[1]</sup>

#### 4.9 ANÁLISIS DE CAPAS FORMADAS

Otro de los iones analizados fue el  $Fe^{2+}$ , éste fue medido en cada una de las pruebas. Con la concentración de  $Fe^{2+}$  y de  $CO_3^{2-}$  se calcula la constante de solubilidad a las condiciones medidas ( $Q_{FeCO_3}$ ). Por referencia bibliográfica se tiene que  $K_{PS_{FeCO_3}} = 9.69E-12$  a 60°C; y  $9.96E-12$  a 90°C entonces el carbonato precipitará si el producto de las concentraciones medidas exceden dicho valor <sup>[36]</sup>. La tabla 16 muestra los valores de Q para el carbonato.

Cómo se observa, a las condiciones evaluadas no es posible que se formen carbonatos de Fe, pues el producto de las concentraciones está por debajo del límite de solubilidad. Por otra parte los pH obtenidos entre la mezcla no favorecen la formación de esta capa <sup>[34], [57]</sup>.

Con el fin de determinar la concentración de los iones  $HS^-$  en solución, se determinó la constante de equilibrio para las especies relacionadas con la reducción del  $H_2S$  <sup>[34]</sup> según la reacción 45. La descomposición de este último no se tuvo en cuenta pues su constante de disociación es del orden de  $10^{-14}$ . La constante de equilibrio usada se describe en la tabla 16, y la concentración del ión  $HS^-$  para las distintas condiciones se describe en el anexo D.



**Tabla 15.**  $Q_{FeCO_3}$  para la solución saturada con  $CO_2/H_2S$

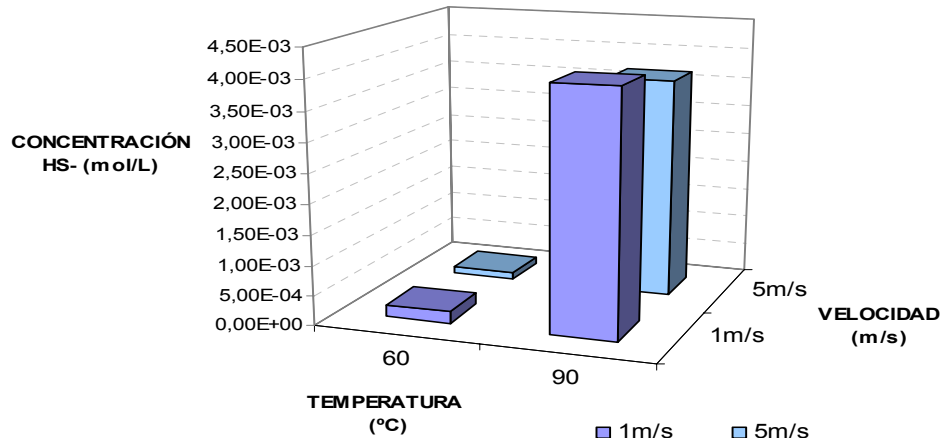
T (°C)	RELACIÓN O/W	VELOCIDAD DEL FLUIDO m/s	$[CO_3^{2-}]$	Fe <sup>+2</sup> [mg/L]	Fe <sup>+2</sup> [mol/L]	Q FeCO <sub>3</sub> [M <sup>2</sup> ]
60	0/100	1	4,20E-12	0,204	8,94E-06	3,75E-17
90	0/100	1	7,82E-12	0,188	3,36E-06	2,63E-17
60	60/40	1	4,81E-12	0,204	8,94E-06	4,30E-17
60	0/100	5	1,57E-11	0,22	3,94E-06	6,20E-17
90	60/40	1	1,87E-11	0,237	4,24E-06	7,92E-17
90	0/100	5	8,54E-12	0,188	3,36E-06	2,87E-17
60	60/40	5	5,68E-12	0,237	4,24E-06	2,41E-17
90	60/40	5	2,62E-11	0,188	3,36E-06	8,80E-17
75	30/70	3	6,53E-12	0,498	8,92E-06	5,83E-17
75	30/70	3	1,13E-11	0,237	4,24E-06	4,79E-17

**Tabla 16.** Constante de equilibrio para  $H_2S$

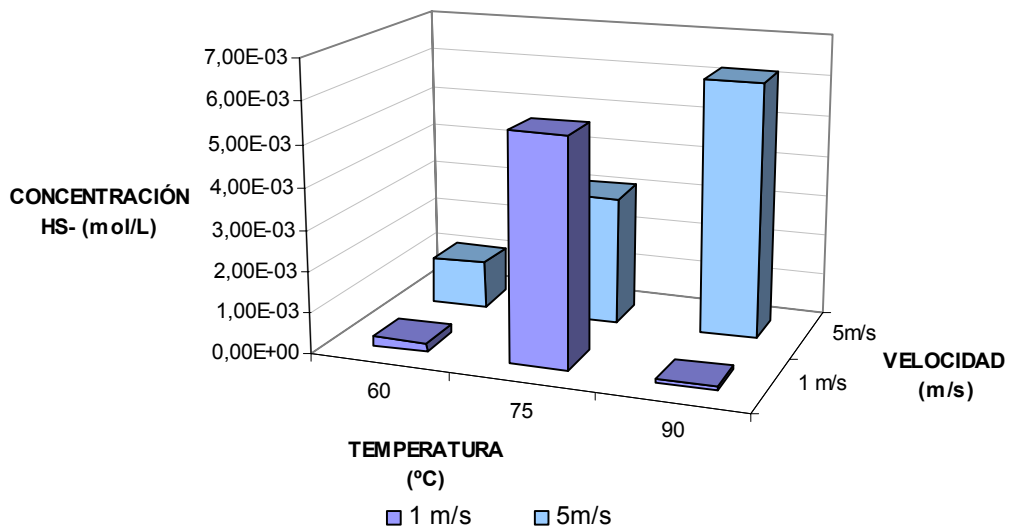
T °C	K
60	1.5E-3
75	1.8E-3
90	2.1E-3

De las concentraciones calculadas para el  $HS^-$ , se encontró que éstas son directamente proporcionales al incremento de la temperatura del sistema; además se encontró que las concentraciones diferían entre sí al variar la velocidad a temperatura constante, esto debido a que el  $HS^-$ , depende directamente del pH del sistema que varió de una condición a otra; por ejemplo, en la solución libre de aceite se nota el aumento en la concentración de los iones  $HS^-$  para ambas velocidades, lo que indica que no está siendo consumido por el hierro para formar un producto de reacción. Para la mezcla con aceite no se observa un comportamiento constante a lo largo de barrido de 1m/s, debido a la acción mayoritaria de los iones  $H_2CO_3$ , mientras se observa un comportamiento de aumento en 5m/s. La variación  $HS^-$  con la temperatura y la velocidad se pueden ver en las figuras 49 y 50.

**Figura 49.** Variación de  $\text{HS}^-$  con la Temperatura y la velocidad para el sistema saturado con  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$  sin aceite



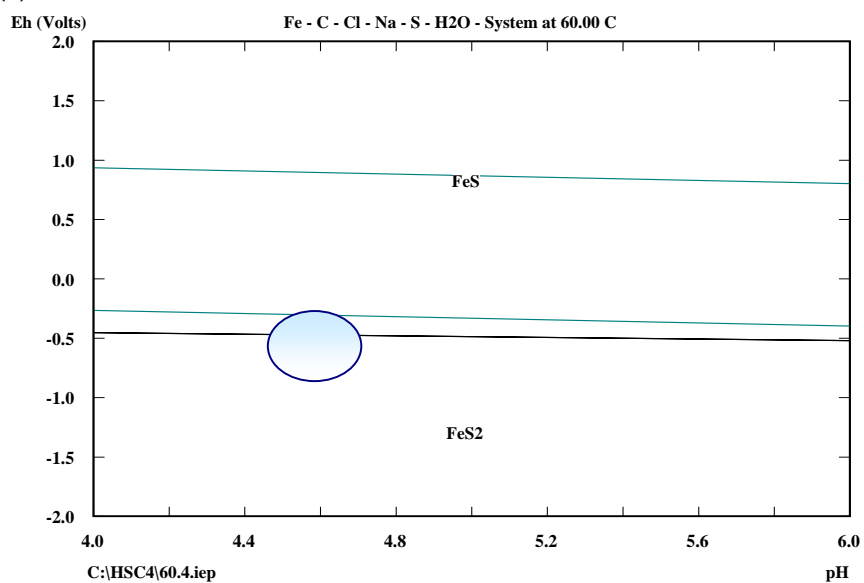
**Figura 50.** Variación de  $\text{HS}^-$  con la Temperatura y la velocidad para el sistema saturado con  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$  con aceite



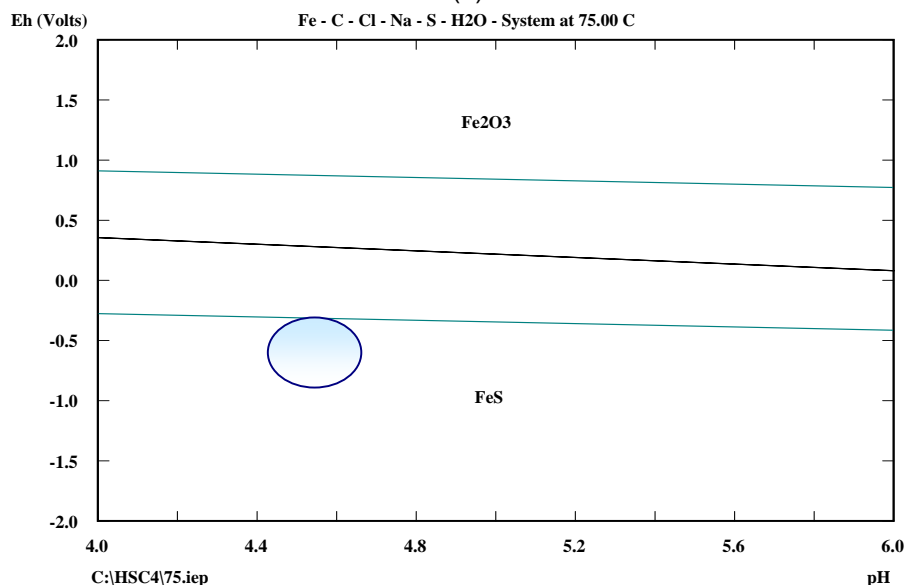
El análisis de los iones en solución no estaría completo sin el diagrama de Pourbaix a las temperaturas de ensayo, este demuestra la estabilidad de una capa de sulfuro de hierro ( $\text{FeS}$ ) en las condiciones de experimentación, así como presencia de  $\text{FeS}_2$ . Los cálculos realizados demuestran una mayor concentración de iones  $\text{HS}^-$ , pues estos dependen directamente del pH de la solución y que conllevan a la formación de sulfuros. La figura 51 presenta el diagrama de Pourbaix a las condiciones de ensayo.

A partir de las concentraciones de iones y gases medidos en solución después de las pruebas, se construyeron los diagrama de Pourbaix para el sistema de estudio (ver anexo D). De donde puede concluirse que las especies que precipitarán bajo las condiciones evaluadas son  $\text{FeS}_2$  y  $\text{FeS}$ , y no carbonatos de hierro.

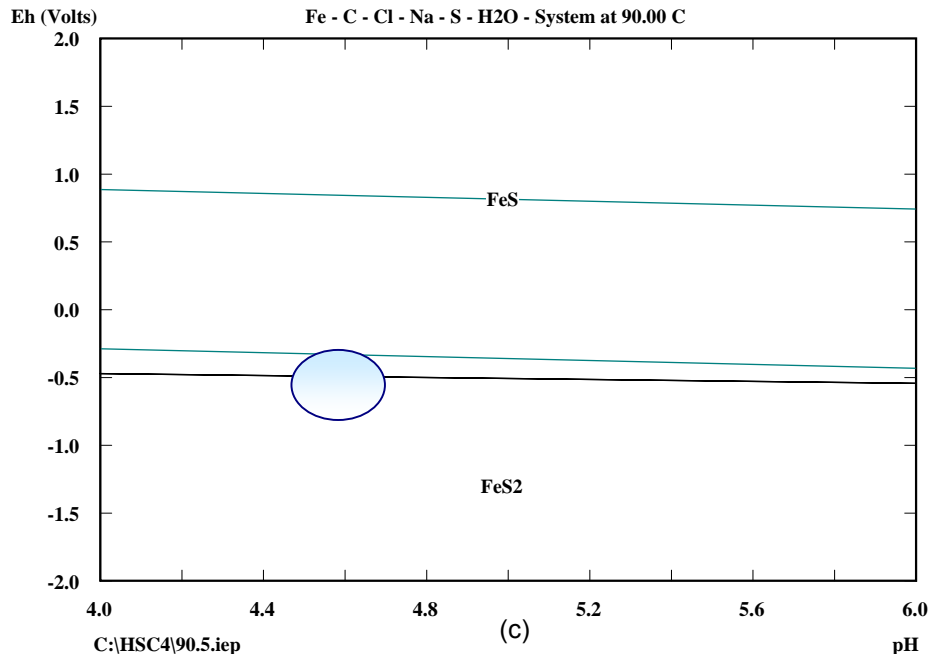
**Figura 51** Diagramas de Pourbaix, especies en solución para las condiciones evaluadas (a) 60°C (b) 75°C (c) 90°C



(a)



(b)



#### 4.10 CORRIENTE LÍMITE

Como se mencionó en el capítulo 2, sección 2.4.1, la velocidad de transferencia de masa se puede medir mediante la técnica de corriente de difusión límite electroquímica. En la siguiente tabla se presentan los valores obtenidos.

**Tabla 17.** Corrientes límite obtenidas experimentalmente para las diferentes condiciones

T [°C]	relación o/w	V [m/s]	$I_{\text{Limite}}$ [mA/cm <sup>2</sup> ] CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S	$I_{\text{Limite}}$ [mA/cm <sup>2</sup> ] CO <sub>2</sub>
60	0/100	1	0.68	0.54
90	0/100	1	0.61	0.53
60	60/40	1	0.77	0.68
60	0/100	5	0.57	0.89
90	60/40	1	0.80	0.53
90	0/100	5	0.62	0.74
60	60/40	5	1.28	1.62
90	60/40	5	1.56	1.99
75	30/70	3	0.63	0.47
75	30/70	3	0.93	0.48

#### 4.11 VALIDACIÓN DE LAS CORRELACIONES

Para el cálculo de los coeficientes de transferencia de masa (K), se hizo uso del parámetro de corriente límite electroquímica, cuyos valores se encuentran en la tabla 16. Este valor fue reemplazado en la ecuación (32) y se obtuvo los resultados del  $K_{\text{experimental}}$  resumidos en las tablas 20 y 21 para cada una de las soluciones estudiadas.

**4.11.1 Coeficiente de transferencia de masa** La transferencia de masa juega un papel importante en el proceso de corrosión. Debido a las reacciones electroquímicas que toman lugar en la superficie del metal, las concentraciones de varias especies en la superficie del metal son diferentes a la del seno de la solución. Como un resultado de este gradiente de concentración en el fluido, hay un movimiento de las especies del seno de la solución a la pared de la tubería y viceversa. Para calcular el flujo de transferencia de masa de las especies es necesario calcular los coeficientes de transferencia de masa de las especies <sup>[48]</sup>.

Para el cálculo del coeficiente de transferencia de masa, existen expresiones semi-empíricas, semi-analíticas, desarrolladas por diversos autores para flujo a través de un tubo, las cuales se resumen en la siguiente tabla <sup>[34]</sup>.

**Tabla 18.** Correlaciones para el cálculo del coeficiente de transferencia de masa para un flujo a través de un tubo (Estas correlaciones son para régimen de flujo turbulento) <sup>[48]</sup>

PROPIEDAD	AUTOR	CORRELACIÓN
Transferencia de masa	Chilton - Colburn	$Sh = 0,023 Re^{0,8} Sc^{0,33}$
	Harriot - Hamiltong	$Sh = 0,0096 Re^{0,913} Sc^{0,346}$
	Berger y Hau	$Sh = 0,0165Re^{0,86} Sc^{0,33}$

**Tabla 19.** Coeficientes de Transferencia de masa para la especie  $H_2CO_3$  del sistema acero al carbono AISI 1020, en solución 3% NaCl, saturado con  $CO_2/H_2S$ , obtenidos experimentalmente y calculados de las correlaciones existentes para la transferencia de masa en la celda de flujo a través de un tubo

T (°C)	60				75		90			
Re	17954,54	89772,72	17954,54	89772,72	358764,75	358764,75	20256,41	101282,05	20256,41	101282,05
k CHILTON (cm/s)	4,33E-05	1,57E-04	4,33E-05	1,57E-04	8,07E-04	8,07E-04	6,52E-05	2,36E-04	6,52E-05	2,36E-04
k BERGER (cm/s)	5,59E-05	2,23E-04	5,59E-05	2,23E-04	1,24E-03	1,24E-03	8,48E-05	3,38E-04	8,48E-05	3,38E-04
k HARRIOT (cm/s)	6,76E-05	2,94E-04	6,76E-05	2,94E-04	1,68E-03	1,68E-03	1,02E-04	4,44E-04	1,02E-04	4,44E-04
k EXPERIMENTAL (cm/s)	3,20E-04	5,37E-04	2,68E-04	6,98E-04	4,10E-03	6,42E-04	4,21E-04	4,28E-04	6,37E-04	7,34E-04

**Tabla 20.** Coeficientes de Transferencia de masa para la especie  $H^+$  del sistema acero al carbono AISI 1020, sol 3% NaCl, saturado con  $CO_2/H_2S$ , obtenidos experimentalmente y calculados con las correlaciones existentes para la transferencia de masa en la celda de flujo a través de un tubo

T (°C)	60				75		90			
Re	17954,54	89772,72	17954,54	89772,72	358764,75	358764,75	20256,41	101282,05	20256,41	101282,05
k CHILTON (cm/s)	0,0917	0,332	0,0917	0,332	0,039	0,039	1,35E-03	4,90E-03	1,35E-03	4,90E-03
k BERGER (cm/s)	0,1184	0,472	0,1184	0,472	0,0607	0,0607	1,76E-03	7,01E-03	1,76E-03	7,01E-03
k HARRIORT (cm/s)	0,1129	0,491	0,1129	0,491	0,075	0,075	1,86E-03	8,10E-03	1,86E-03	8,10E-03
k EXPERIMENTAL (cm/s)	0,091	0,04	0,0898	0,149	0,084	0,071	0,089	0,082	0,107	0,562

Estas ecuaciones contienen información de los números adimensionales de  $Sh$ ,  $Re$  y  $Sc$  definidos en las ecuaciones (22), (25) y (33), donde se tiene en cuenta parámetros hidrodinámicos tales como el coeficiente de difusión de las especies  $H^+$  y  $H_2CO_3$  (se asume que la constante de difusión para el  $CO_2$  en aceite corresponde a la Difusividad del  $H_2CO_3$  <sup>[34]</sup>, por lo tanto para esta especie se retoman los valores calculados y reportados en las tablas 11 y 12), el coeficiente de transferencia de masa, la característica dimensional, viscosidad cinemática y

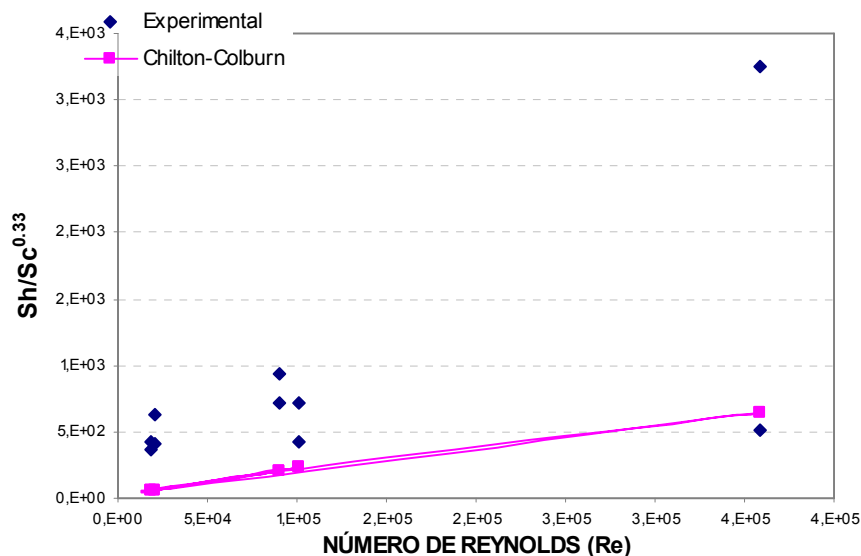
viscosidad dinámica. Estos resultados se encuentran en las tablas (ver tablas 19 y 20).

En las figuras 52 y 53 se presentan los datos experimentales obtenidos, comparados con los predichos por las correlaciones para cada una de las condiciones analizadas.

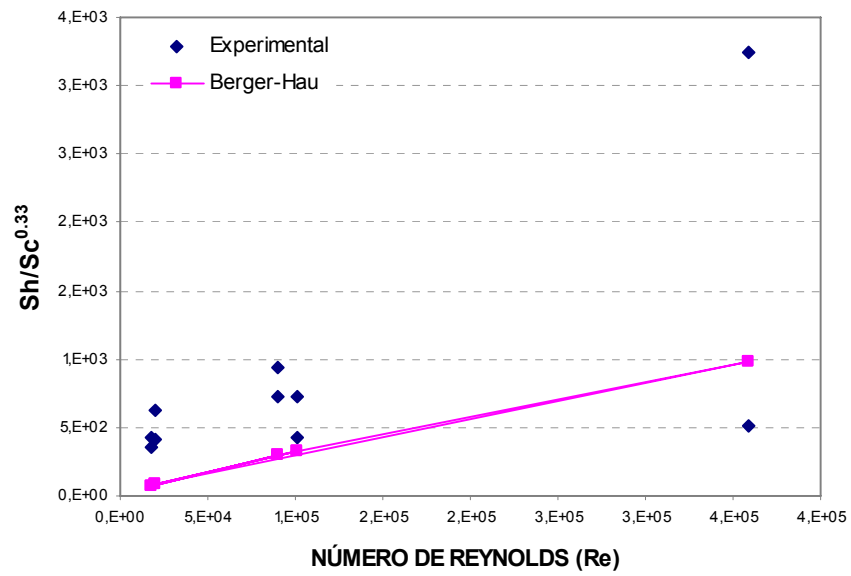
Los coeficientes de transferencia de masa calculados a partir de la correlación de Harriot-Hamilton presentaron el mejor ajuste con los datos experimentales obtenidos en comparación con las correlaciones de Chilton-Colburn y Berger-Hau.

Estas diferencias en los resultados se deben porque para el caso de flujo a través de un tubo debido a la longitud del electrodo de trabajo (1 cm) no se presenta una capa límite totalmente desarrollada, por lo tanto es necesario convertir los resultados en las condiciones a las cuales se llevó a cabo la experimentación <sup>[48]</sup>.

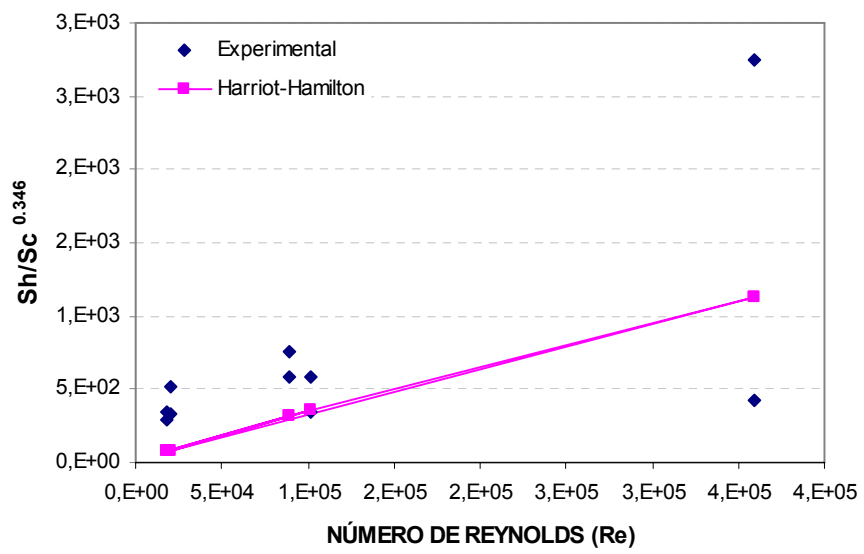
**Figura 52.** Comparación de los datos experimentales para la especie  $H_2CO_3$ , con las correlaciones de (a) Chilton-Colburn, (b) Berger y Hau, (c) Harriot-Hamilton para flujo a través de un tubo



(a)

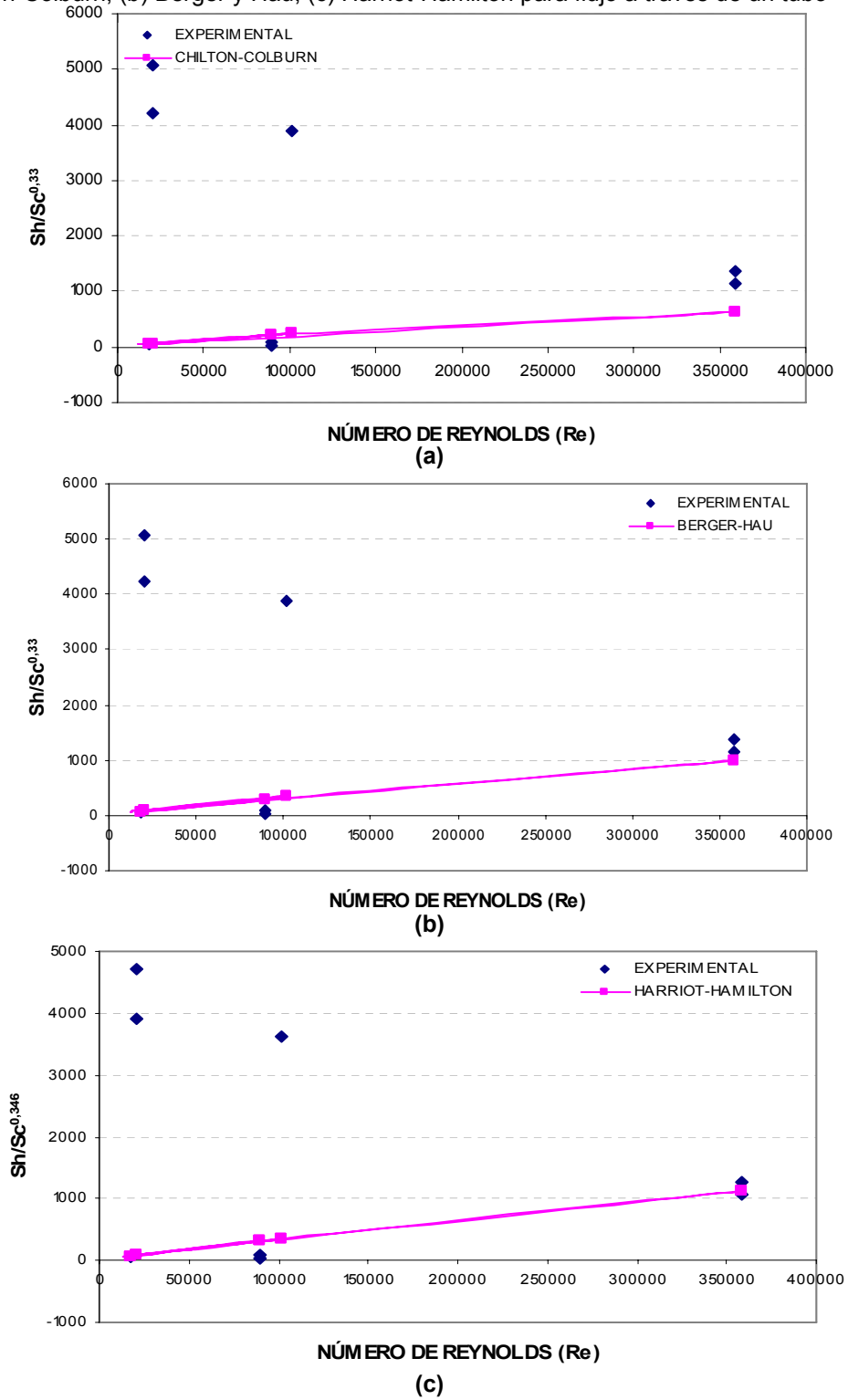


(b)



(c)

**Figura 53.** Comparación de los datos experimentales para la especie  $H^+$ , con las correlaciones de (a) Chilton-Colburn, (b) Berger y Hau, (c) Harriot-Hamilton para flujo a través de un tubo



Para el tipo de electrodos trabajados existe la correlación de Shaw <sup>[34]</sup> y colaboradores:

$$Sh' = 0,276 Re^{0,58} Sc^{0,33} \left(\frac{l}{d}\right)^{-0,33} \quad (46)$$

Donde:

Sh'= Número de Sherwood para electrodos cortos

l = Longitud del electrodo (cm)

d = Diámetro de la tubería (cm)

Para convertir las mediciones de transferencia de masa obtenidas con electrodos cortos se hace uso de las correlaciones (Ver Tabla 18), por ejemplo para el caso de la correlación de Harriot-Hamilton:

$$Sh = 0.0096 Re^{0.913} Sc^{0.346} \quad (47)$$

Eliminando el Número de Reynolds entre las ecuaciones (46) y (47) se obtiene:

$$Sh = 0,073 Sh'^{(1,57)} Sc^{0,173} \left(\frac{l}{d}\right)^{0,52} \quad (48)$$

La ecuación 48 representa el valor del número de Sherwood para condiciones de capa límite evaluada. En la tabla 21 y 22 se presentan los resultados del coeficiente de transferencia de masa calculado mediante la correlación de Harriot-Hamilton.

De acuerdo con los resultados de las tablas 21 y 22, se puede observar que en el caso de electrodos cortos al no formarse completamente la capa límite se obtienen valores que difieren de los que se producen al convertir los datos en condiciones de capa límite totalmente desarrollada, usando consideraciones teóricas.

**Tabla 21.** Coeficientes de Transferencia de masa de la especie  $H_2CO_3$  del sistema acero al carbono AISI 1020, solución 3% NaCl, saturado con  $CO_2/H_2S$ , obtenidos experimentalmente y calculados mediante la correlación de Harriot-Hamilton para condiciones de capa límite evaluada

T (°C)	60				75		90			
Re	17954,54	89772,72	17954,54	89772,72	358764,75	358764,75	20256,41	101282,05	20256,41	101282,05
k HARRIOT (cm/s)	6,76E-05	2,94E-04	6,76E-05	2,94E-04	1,68E-03	1,68E-03	1,02E-04	4,44E-04	1,02E-04	4,44E-04
k HARRIOT (corregido) (cm/s)	6,60E-03	2,80E-02	6,60E-03	2,80E-02	4,46E-03	4,46E-03	7,98E-03	3,40E-02	7,98E-03	3,40E-02
k EXPERIMENTAL (cm/s)	3,20E-04	5,37E-04	2,68E-04	6,98E-04	4,10E-03	6,42E-04	4,21E-04	4,28E-04	6,37E-04	7,34E-04

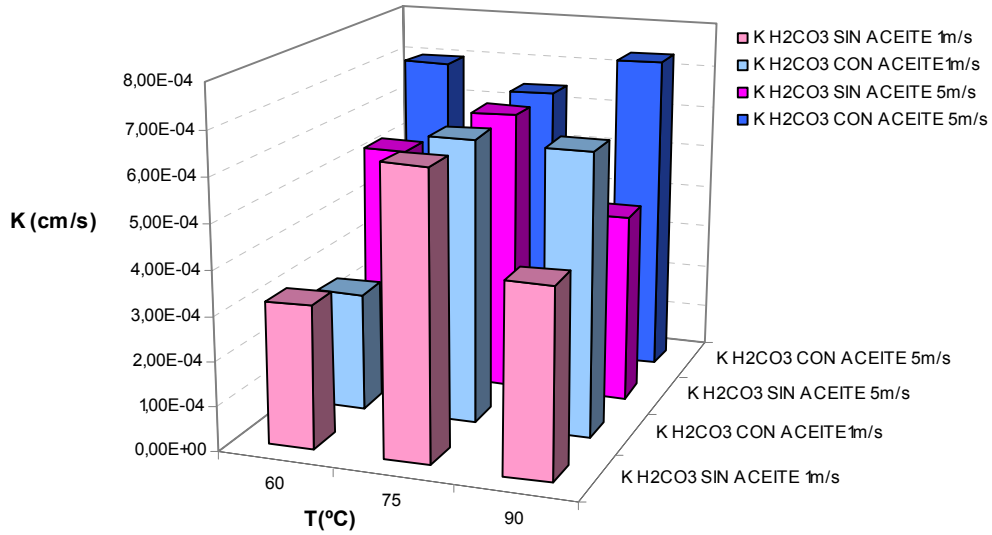
**Tabla 22.** Coeficientes de Transferencia de masa de la especie  $H^+$  del sistema acero al carbono AISI 1020, solución 3% NaCl, saturado con  $CO_2/H_2S$ , obtenidos experimentalmente y calculados mediante la correlación de Harriot-Hamilton para condiciones de capa límite evaluada.

T (°C)	60				75		90			
Re	17954,54	89772,72	17954,54	89772,72	358764,75	358764,75	20256,41	101282,05	20256,41	101282,05
k HARRIOT (cm/s)	0,1129	0,491	0,1129	0,491	0,075	0,075	1,86E-03	8,10E-03	1,86E-03	8,10E-03
k HARRIOT (corregido) (cm/s)	0,065	0,281	0,065	0,281	0,366	0,366	9,33E-03	0,0403	9,33E-03	0,0403
k EXPERIMENTAL (cm/s)	0,091	0,04	0,0898	0,149	0,084	0,071	0,089	0,082	0,107	0,562

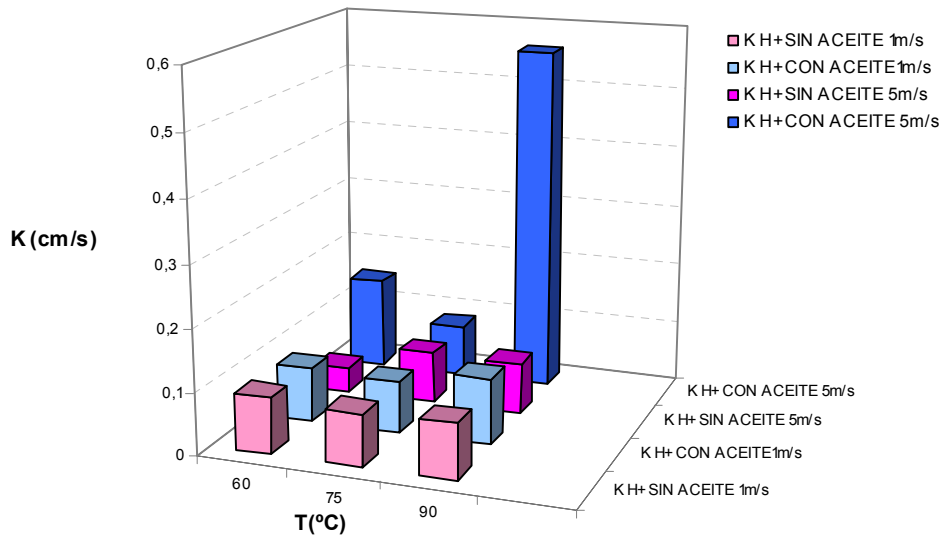
Se compararon los coeficientes de transferencia calculadas para las dos especies, donde se observa que para el  $H_2CO_3$  se encuentran en el mismo orden de magnitud, mientras para la especie  $H^+$  se evidencia un aumento para las condiciones de alta temperatura con aceite y velocidad de 5m/s.

Las figuras 54 y 55, muestran la diferencia calculada para los coeficientes de transferencia de masa para las especies.

**Figura 54.** Diferencia entre los coeficientes de transferencia de masa obtenidos para la especie  $H_2CO_3$  a las diferentes condiciones



**Figura 55.** Diferencia entre los coeficientes de transferencia de masa obtenidos para la especie  $H^+$  a las diferentes condiciones



**4.11.2 Esfuerzo de corte** Otro parámetro hidrodinámico analizado es el esfuerzo de corte en la pared, que puede ser calculado mediante la correlación derivada por Silverman, quien trabajó bajo un régimen turbulento con un acero al carbono en una solución de acetona y dedujo una relación entre el esfuerzo de corte en la

pared y el coeficiente de transferencia de masa para flujo a través de un tubo <sup>[41]</sup>.  
[50].

$$k = 0,089 \left[ \sqrt{\frac{\tau_w}{\rho}} \right] Sc^{-0,704} \quad (49)$$

A continuación se presentan las tablas 23 y 24 con los resultados de los esfuerzos de corte calculados mediante la correlación 49 y obtenido a partir de los valores del coeficiente de transferencia de masa. Al respecto se han realizado muchos estudios sobre la relación entre estos dos parámetros <sup>[9]</sup> [48].

**Tabla 23.** Esfuerzos de corte del sistema acero AISI 1020, solución 3% NaCl, saturado con CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S, obtenidos a partir de los valores de transferencia de masa para la especie H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y calculados de la correlación de Silverman para la celda de flujo a través de un tubo

T (°C)	60		75	90	
Re	17954,54	89772,72	358764,75	20256,41	101282,05
$\tau_w$ Silverman (Pa)	35,577	770,22	159,608	44,701	747,34
$\tau_w$ A partir de K (Pa)	34,23	450,045	224,19	40,43	529,7

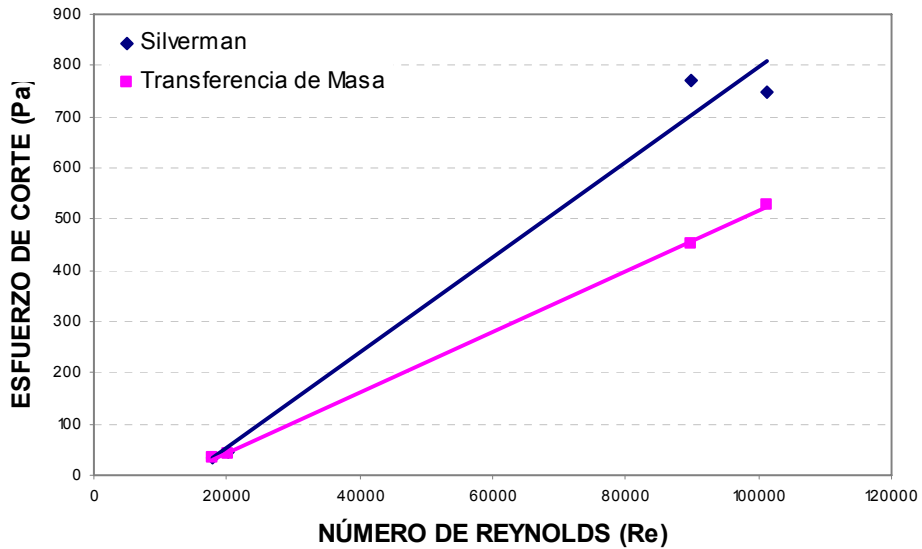
**Tabla 24.** Esfuerzos de corte del sistema acero AISI 1020, solución 3% NaCl, saturado con CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S, obtenidos a partir de los valores de transferencia de masa para la especie H<sup>+</sup> y calculados de la correlación de Silverman para la celda de flujo a través de un tubo

T (°C)	60		75	90	
Re	17954,54	89772,72	358764,75	20256,41	101282,05
$\tau_w$ Silverman (Pa)	35,577	770,223	159,608	44,701	747,342
$\tau_w$ A partir de K (Pa)	0,206	3,279	0,511	6,319	5,143

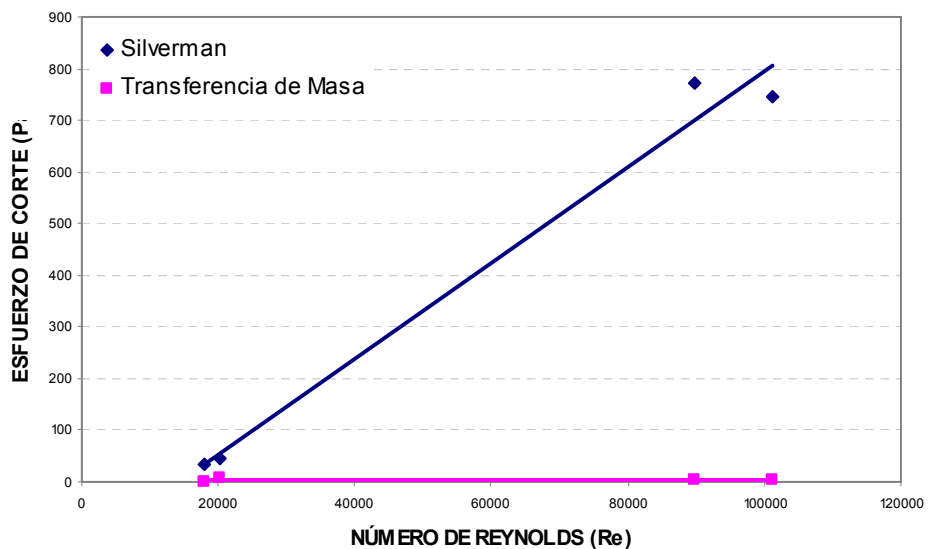
Los resultados obtenidos muestran un buen ajuste a bajas velocidades de flujo pero al aumentar el Número de Reynolds se produjo un alejamiento significativo. Este resultado confirma la ausencia de un control total por transferencia de masa,

el cual es asumido por la correlación que relaciona el esfuerzo de corte con la transferencia de masa, lo que supone que el comportamiento es mixto.

**Figura 56.** Relación entre los esfuerzos de corte a partir de los valores de transferencia de masa para la especie  $\text{H}_2\text{CO}_3$  y el ajuste lineal de la correlación de Silverman para el sistema acero AISI-SAE 1020 en una solución 3% NaCl, saturado con  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$



**Figura 57.** Relación entre los esfuerzos de corte a partir de los valores de transferencia de masa para la especie  $\text{H}^+$  y el ajuste lineal de la correlación de Silverman para el sistema acero AISI-SAE 1020 en una solución 3% NaCl, saturado con  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$



**4.11.3 Capas límite** Además, se calcularon las capas límite que caracterizan el flujo (subcapa viscosa) y la subcapa de difusión que se calcula para cada especie que difunde.

El espesor de la capa de difusión es función de propiedades como la velocidad, la viscosidad y el coeficiente de difusión, y se mide por medio de la intensidad de la corriente límite, pues a medida que ésta disminuye, la capa reduce su espesor. Sin embargo, en flujo turbulento se puede usar la siguiente expresión para determinar el espesor <sup>[25], [35]</sup>.

$$\delta = 1.41 \times \alpha \times \text{Pr}^{\frac{3}{4}} \times \frac{D}{F^{\frac{1}{2}}} \times U_0 \quad (50)$$

Pr es el número de Prandtl, D el coeficiente de difusión y  $U_0$  la energía cinética por unidad de volumen.

Otra forma de determinar el espesor de la capa de difusión es mediante la expresión <sup>[45]</sup>:

$$\delta = \frac{D}{K} \quad (51)$$

Donde, D es el coeficiente de difusión y K es el coeficiente de transferencia de masa, calculado usando la correlación de Berger and Hau.

El espesor de la subcapa viscosa  $\delta_{vl}$ , está basado en los valores de los esfuerzos de corte <sup>[23]</sup>:

$$\delta_{vl} = 5 \cdot \frac{\mu}{\sqrt{\rho \cdot \tau}} \quad (52)$$

donde  $\rho$  densidad,  $\tau$  esfuerzo de corte.

Usando la ecuación dada por Levich, la capa límite de transferencia de masa  $\delta_{m,i}$ , para cada espécimen puede ser calculada:

$$\delta_{vl} = \frac{\delta_{vl}}{Sc^{0.33}} \quad (53)$$

La capa límite de difusión y la capa hidrodinámica se encuentran relacionadas por medio del número adimensional de Schmidt:

$$Sc = \frac{\gamma}{D} \text{ [ Viscosidad cinemática / Difusividad ]} \quad (54)$$

Cuando éste aumenta, disminuye el valor de la capa límite de difusión y su formación será más rápida [34]. Los resultados para la subcapa viscosa se presentan en la tabla 25 y 26.

**Tabla 25.** Longitud de la subcapa viscosa para H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

T (°C)	RELACIÓN O/W	VELOCIDAD DEL FLUIDO m/s	$\tau_w$ (N/m <sup>2</sup> )	$\delta_{vl}$ (m)
60	0/100	1	34,23	1,24E-04
90	0/100	1	40,43	1,13E-04
60	60/40	1	34,23	1,24E-04
60	0/100	5	450,045	3,35E-05
90	60/40	1	40,43	1,13E-04
90	0/100	5	529,7	3,11E-05
60	60/40	5	450,045	3,35E-05
90	60/40	5	529,7	3,11E-05
75	30/70	3	224,19	1,22E-05
75	30/70	3	224,19	1,22E-05

**Tabla 26.** Longitud de la subcapa viscosa para H<sup>+</sup>

T (°C)	RELACIÓN O/W	VELOCIDAD DEL FLUIDO m/s	$\tau_w$ (N/m <sup>2</sup> )	$\delta_{vl}$ (m)
60	0/100	1	0,206	1,56E-03
90	0/100	1	6,319	2,85E-04
60	60/40	1	0,206	1,56E-03
60	0/100	5	3,279	3,92E-04
90	60/40	1	6,319	2,85E-04
90	0/100	5	5,143	3,15E-04
60	60/40	5	3,279	3,92E-04
90	60/40	5	5,143	3,15E-04
75	30/70	3	0,511	2,55E-04
75	30/70	3	0,511	2,55E-04

Así mismo, se determinaron los espesores de las subcapas de difusión para el  $H^+$  y el  $H_2CO_3$ , para solución saturada con  $CO_2/H_2S$ , los resultados se resumen en las tablas 27 y 28, y las figuras 58 y 59. La subcapa de difusión se calculó a partir de los coeficientes de transferencia de masa.

La longitud de la subcapa de difusión disminuye con la agitación y es inversamente proporcional a los coeficientes de transferencia de masa.

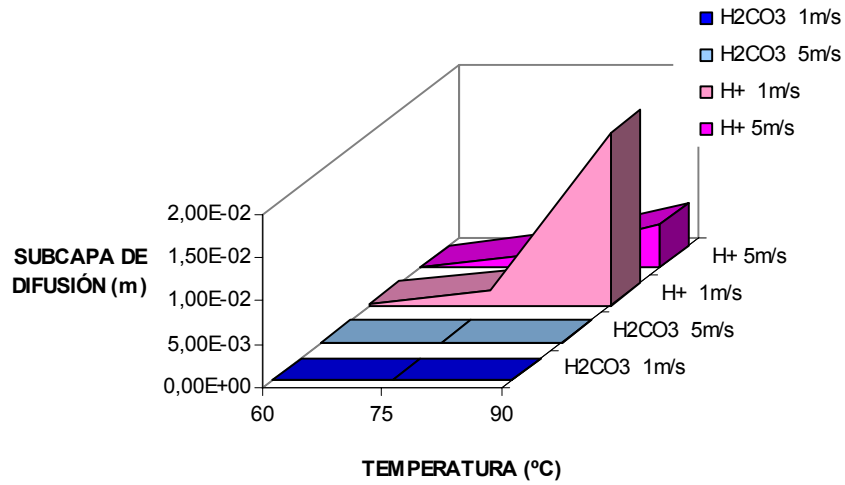
**Tabla 27.** Longitud de la capa de difusión para  $H_2CO_3$

T (°C)	RELACIÓN O/W	VELOCIDAD DEL FLUIDO m/s	D (cm <sup>2</sup> /s)	δ (m)
60	0/100	1	7,26E-08	1,30E-05
90	0/100	1	1,23E-07	1,45E-05
60	60/40	1	7,26E-08	1,30E-05
60	0/100	5	7,26E-08	3,25E-06
90	60/40	1	1,23E-07	1,45E-05
90	0/100	5	1,23E-07	3,63E-06
60	60/40	5	7,26E-08	3,25E-06
90	60/40	5	1,23E-07	3,63E-06
75	30/70	3	3,16E-07	2,55E-06
75	30/70	3	3,16E-07	2,55E-06

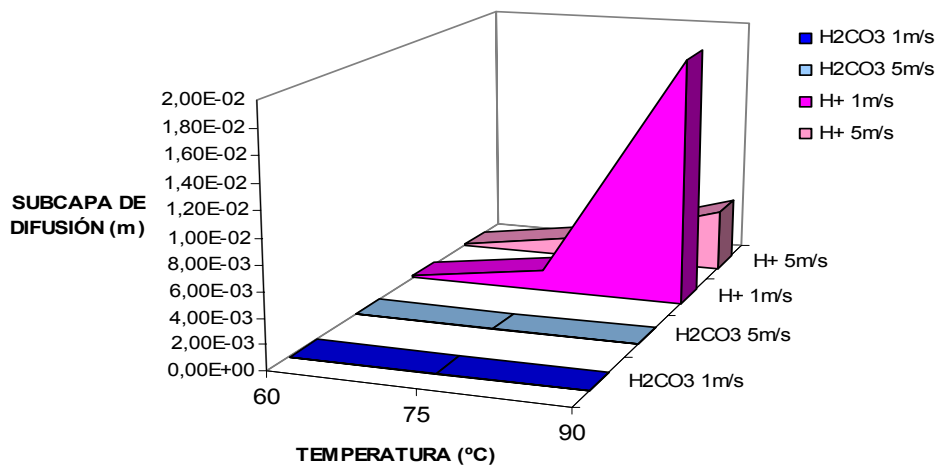
**Tabla 28.** Longitud de la capa de difusión para  $H^+$

T (°C)	RELACIÓN O/W	VELOCIDAD DEL FLUIDO m/s	D (cm <sup>2</sup> /s)	δ (m)
60	0/100	1	7,26E-08	1,76E-04
90	0/100	1	1,23E-07	2,00E-02
60	60/40	1	7,26E-08	1,76E-04
60	0/100	5	7,26E-08	4,41E-05
90	60/40	1	1,23E-07	2,00E-02
90	0/100	5	1,23E-07	5,02E-03
60	60/40	5	7,26E-08	4,41E-05
90	60/40	5	1,23E-07	5,02E-03
75	30/70	3	3,16E-07	1,72E-03
75	30/70	3	3,16E-07	1,72E-03

**Figura 58.** Diferencia entre la capa de difusión de  $\text{H}_2\text{CO}_3$  y  $\text{H}^+$  para la mezcla  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$  en ausencia de aceite



**Figura 59.** Diferencia entre la capa de difusión de  $\text{H}_2\text{CO}_3$  y  $\text{H}^+$  para la mezcla  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$  con aceite



Al comparar el espesor de la capa de difusión entre las soluciones en presencia y ausencia de aceite, se observa que la longitud de la capa de difusión para el ion  $\text{H}^+$  es de mayor proporción comparada con la proveniente del  $\text{CO}_2$ ; esto significa que la capa de menor espesor es la que se forma más rápido, y por lo tanto tiende a ser consumida primero por la superficie metálica, lo que confirma que las especies relacionadas con el  $\text{CO}_2$ , son las que predominan en el mecanismo bajo las concentraciones de agentes corrosivos aquí manejadas.

**4.11.4 Corrientes catódicas** Otro análisis realizado fue la determinación de las corrientes catódicas para las curvas tafel de las figuras 19 y 20, para compararlas con las corrientes de difusión de los iones  $\text{H}_2\text{CO}_3$  y  $\text{H}^+$ . Estas corrientes son proporcionales al coeficiente de transferencia de masa y se calculan teniendo en cuenta la concentración de los estas especies en solución mediante la siguiente ecuación <sup>[34]</sup>.

$$I_d = ZFKC_s \quad (55)$$

Donde  $I_d$ : corriente de difusión ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ),  $Z$ : Electrones transferidos,  $F$ : constante de Faraday,  $K$ : coeficiente de transferencia de masa,  $C_s$ : concentración de la especie en solución. La comparación entre la corriente límite catódica y las corrientes de difusión para las dos especies mencionadas se reportan en tabla 29.

**Tabla 29.** Comparación  $I_L$  catódica con  $I_d \text{H}_2\text{CO}_3$  y  $\text{H}^+$

T [°C]	relación o/w	V. [rpm]	$I_{L\text{límite}}^{\text{CATÓDICA}}$ [mA/cm <sup>2</sup> ] CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S	$I_D \text{H}_2\text{CO}_3$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$I_D \text{H}^+$ [mA/cm <sup>2</sup> ]
60	0/100	1032	0.68	2.173E-9	8.604E-8
90	0/100	1032	0.61	2.197E-9	7.678E-8
60	60/40	1032	0.77	1.820E-9	9.740E-8
60	0/100	5411	0.57	1.813E-9	7.040E-8
90	60/40	1032	0.80	2.839E-9	1.883E-7
90	0/100	5411	0.62	2.234E-9	7.754E-8
60	60/40	5411	1.28	4.027E-9	1.616E-7
90	60/40	5411	1.56	4.646E-9	1.947E-6
75	30/70	3198	0.63	2.045E-8	7.942E-8
75	30/70	3198	0.93	3.202E-9	1.166E-7

La comparación de estas corrientes indica, que la contribución de las corrientes de difusión  $\text{H}_2\text{CO}_3$  y  $\text{H}^+$  a la corriente catódica límite es muy poca, lo que indica que el mecanismo predominante tiene un marcado componente de transferencia de carga.

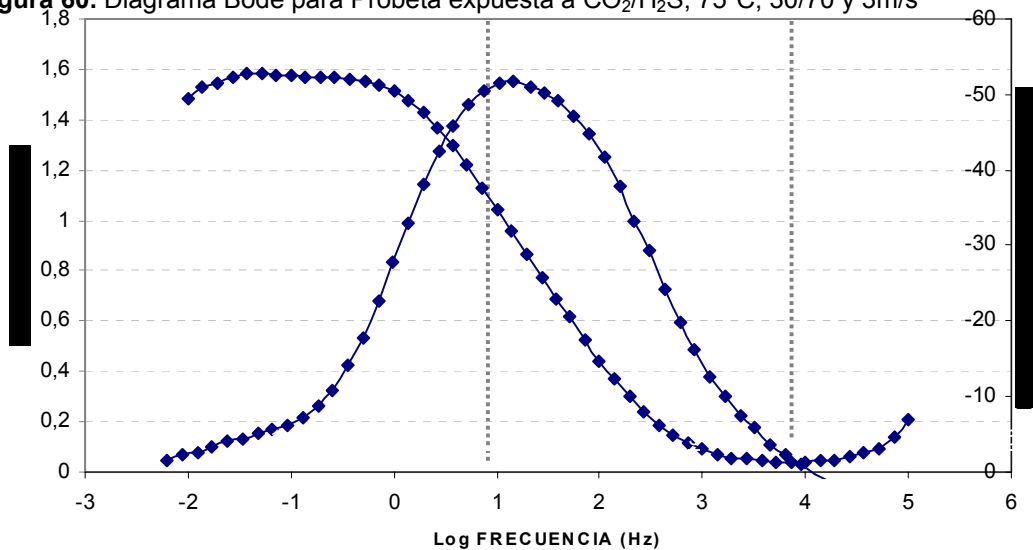
#### 4.12 MECANISMOS DE CORROSIÓN

Para evidenciar la formación de capas protectoras, se realizó el análisis de la gráfica Bode de espectroscopía de impedancia electroquímica, y para asegurar la detección de sulfuros o carbonatos, se realizaron pruebas de Microscopía electrónica de barrido (SEM). Las fotografías 1 a la 5 muestran la morfología de las capas obtenidas y las figuras 60 a 69 muestran los espectros EIE- diagrama de Bode y el análisis de composición.

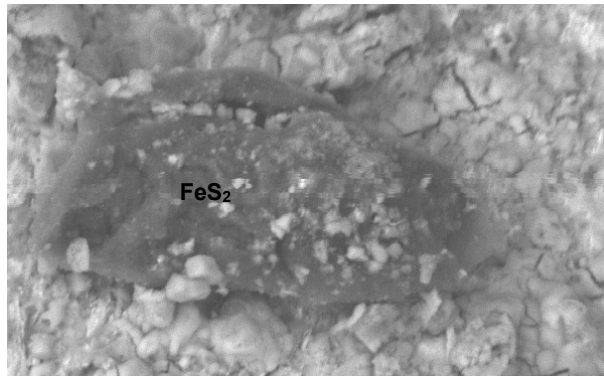
Cuando en un sistema de flujo, se alcanza un equilibrio dinámico de las especies transportadas desde el seno de la solución hasta la superficie y viceversa, ocurre una saturación de productos que favorece la formación de depósitos sobre la superficie del material expuesto al medio corrosivo. La protección dada por estos productos de corrosión depende del medio y las características del acero.

Los factores del medio se refieren al ambiente al cual el acero está expuesto (temperatura, presión, composición química de la solución, velocidad del fluido, fases, geometrías de superficies, pH, etc), y las características del acero incluyen entre otras su composición química <sup>[13]</sup>.

**Figura 60.** Diagrama Bode para Probeta expuesta a CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S, 75°C, 30/70 y 3m/s

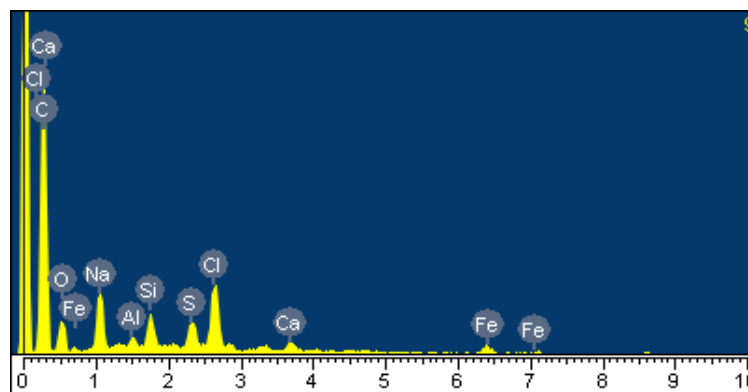


**Fotografía 1.** Probeta expuesta a CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S, 75°C, 30/70 y 3m/s (x 2000)



Para las condiciones intermedias, (figura 60), la respuesta de impedancia se caracteriza por un comportamiento capacitivo a altas frecuencias. Según Kinsella, un aumento en la capacitancia es causado porque el área de la escama de corrosión es mayor <sup>[21]</sup>. En el espectro del ángulo de fase puede notarse un pico simple, que caracteriza la formación de una capa estable y compacta. En el espectro del módulo, para la región de frecuencia intermedia se obtiene una pendiente de -0.71, lo que corresponde a un comportamiento capacitivo del electrodo y además describe las propiedades dieléctricas de la película.

**Figura 61.** Composición interfase capa /metal, probeta expuesta a CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S, 75°C, 30/70 y 3m/s

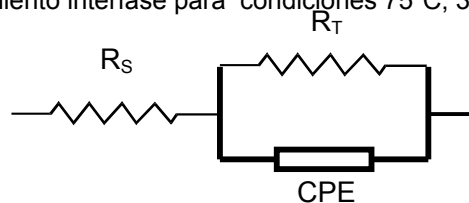


El análisis de composición (figura 61) indica la presencia de productos de corrosión como óxido de hierro, carburo de hierro algunas trazas de sulfuro de hierro. Aunque Pedraza comenta que el sulfuro de hierro se presenta en forma

de cristales lisos mezclados entre los carbonatos presentes <sup>[32]</sup>, en la fotografía 1, se muestra como una escama sobre la superficie del metal.

El comportamiento determinado a partir del análisis de los difractogramas EIE, pueden ser simulados utilizando modelamiento de circuitos equivalentes. Estos circuitos son comúnmente usados para simular la superficie del electrodo con una pequeña capa superficial conductora. Es así que para las condiciones de la figura 60, el circuito que simula la superficie se muestra en la figura 62, los valores calculados para la determinación de los circuitos equivalentes se presentan en el anexo C.

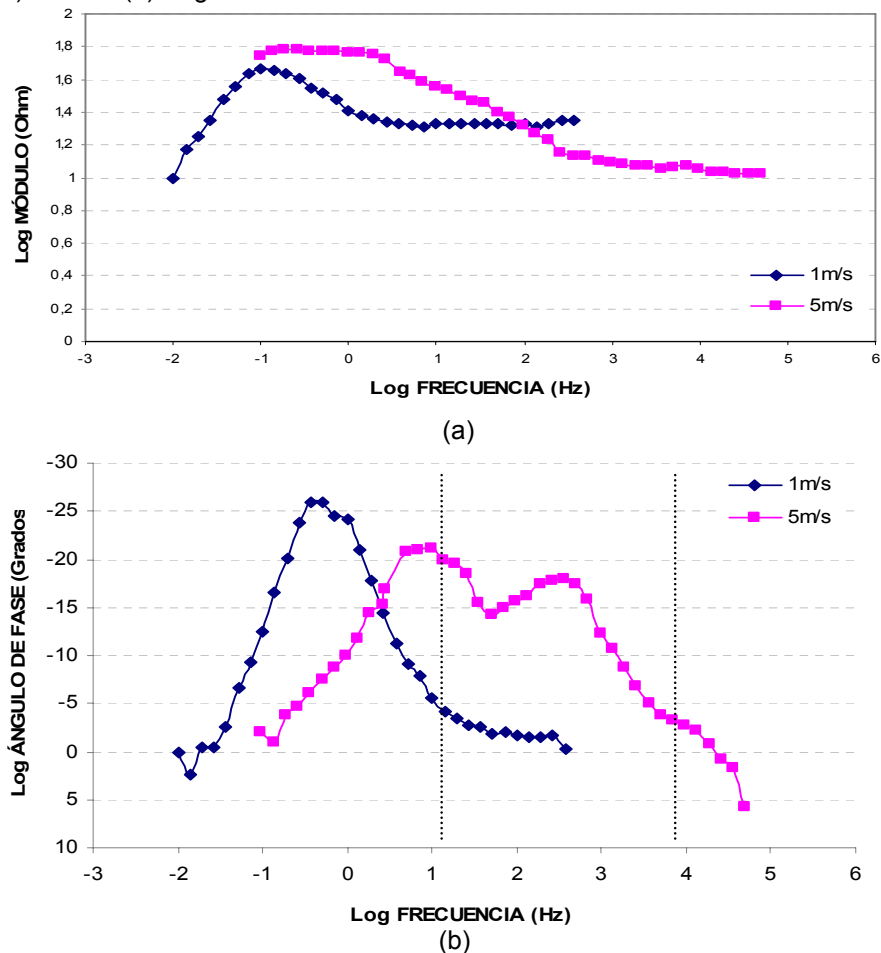
**Figura 62.** Comportamiento interfase para condiciones 75°C, 30/70 y 3m/s



Al variar las condiciones del ensayo manteniendo la temperatura a 90°C, en presencia de aceite y variando la velocidad del fluido (Figura 63), el diagrama de ángulo de fase (figura 63b) para una velocidad de 1m/s muestra un pico simple, mientras que al aumentar la velocidad a 5m/s se observan dos picos. Estudios realizados por Kinsella, indican que este comportamiento señala que cambios significativos ocurren en la estructura interfacial del electrodo. El pico simple en el ángulo de fase a altas frecuencias probablemente fue causado por la formación de productos de corrosión ya que su aparición se relaciona con la formación de una escama. Las películas dieléctricas superficiales normalmente tienen pequeñas constantes de tiempo, que a menudo resultan en un pico del ángulo de fase a altas frecuencias. Cuando se presenta un pico del ángulo de fase a bajas frecuencias, por lo general se relacionan con procesos de corrosión electroquímica [21].

La fotografía 2 muestra la formación de una capa compacta a condiciones máximas (90°C, 60/40 y 5m/s) dicha escama es más protectora y estable, lo que genera la disminución de la velocidad de corrosión, en comparación con la formada a menor velocidad (fotografía 3). También la composición en la interfase capa-superficie metálica, muestra la ausencia de sulfuros, aunque el diagrama de Pourbaix indique presencia de éstos, puede suponerse que ellos se forman como una capa compacta sobre el sustrato y luego ocurre la formación de los otros productos de corrosión, que son ricos en óxidos de hierro y están repartidos a lo largo de toda la capa [58].

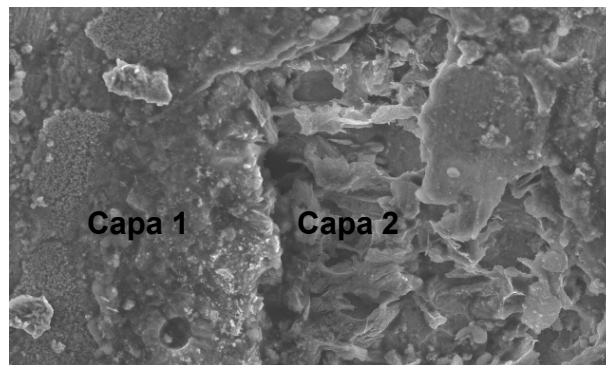
**Figura 63.** Diagrama Bode para Probeta expuesta a CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S, 90°C, 60/40 variando la velocidad del fluido (a) Módulo (b) Ángulo de fase



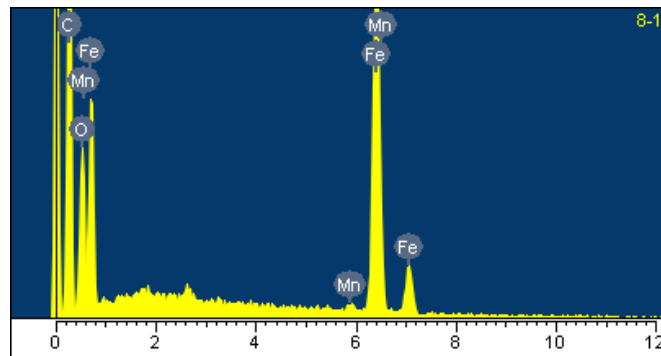
Por otra parte, no se encontraron dos capas perfectamente limitadas, esto explica porqué las pruebas de impedancia no indicaron una doble capacitancia. Por el contrario, los sulfuros que se esperaban hallar en la interfase metal/ capa se encuentran embebidos en capas de óxido de hierro y carbonato <sup>[20]</sup>, y además, las capas que se forman son muy porosas y poco adherentes, que bajo condiciones de movimiento tienden a desprenderse.

La fotografía 2 muestra la presencia de una capa inferior o lámina primaria que luego es cubierta por una segunda. Al respecto García, sugiere que puede comprobarse que en los aceros de baja aleación la velocidad de corrosión está dominada por la estabilidad química y física de precipitación de dos tipos de capas o láminas, las cuales consisten de carbonato de hierro primario. El primer tipo de capa o lámina primaria, se forma directamente sobre la superficie del metal corroído. La segunda capa o tipo secundario se forma sobre la parte superior de la lámina primaria, debido a la recristalización del carbonato de hierro, la cual se presenta cuando el volumen de la solución se satura de carbonato <sup>[13]</sup>.

**Fotografía 2.** Probeta expuesta a CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S, 90°C, 60/40 y 5m/s (x1000)

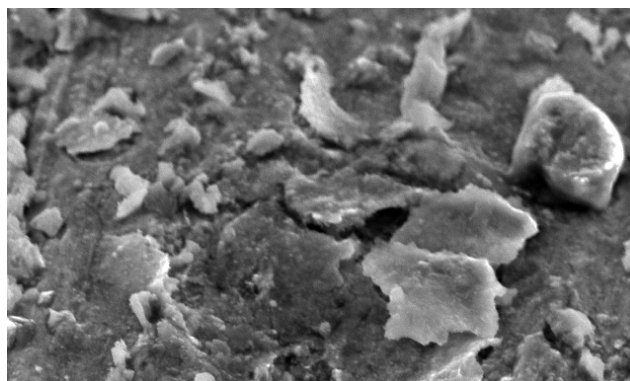


**Figura 64.** Composición interfase capa /metal, probeta expuesta a CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S, 90°C, 60/40 y 5m/s

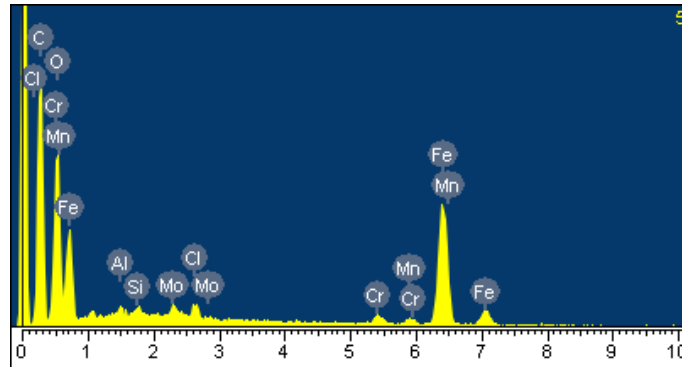


Palacios explica que los cristales de carbonato de hierro de la lámina primaria son más alargados que los de la lámina secundaria. Dependiendo de la microestructura del metal las láminas primarias no siempre cubren completamente la superficie de éste, por lo que quedan algunos poros, o áreas con metal puro entre los cristales de FeCO<sub>3</sub>. Contrariamente, las láminas secundarias están densamente empaquetadas, formando una lámina uniforme a través de la superficie del cupón. Sin embargo, para algunos aceros al carbono, la unión entre la lámina primaria y la secundaria no es tan fuerte como la unión entre la lámina primaria y la superficie del metal (ver fotografía 3) [33].

**Fotografía 3.** Probeta expuesta a CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S, 90°C, 60/40 y 1m/s (x2000)

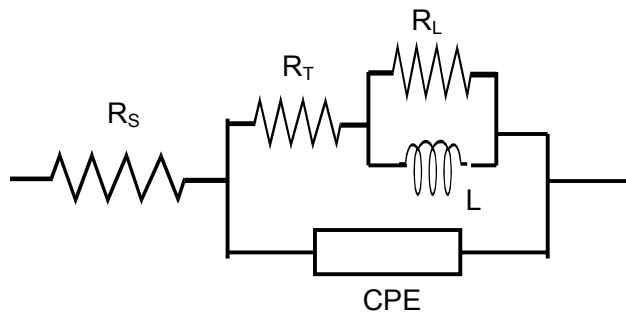


**Figura 65.** Composición interfase capa /metal, probeta expuesta a CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S, 90°C, 60/40 y 1m/s



El comportamiento para las interfases de las anteriores condiciones evaluadas (fotografías 2 y 3) se presenta en la figura 66. En estos diagramas puede notarse la presencia de una inductancia, debido a la presencia de procesos de adsorción de especies.

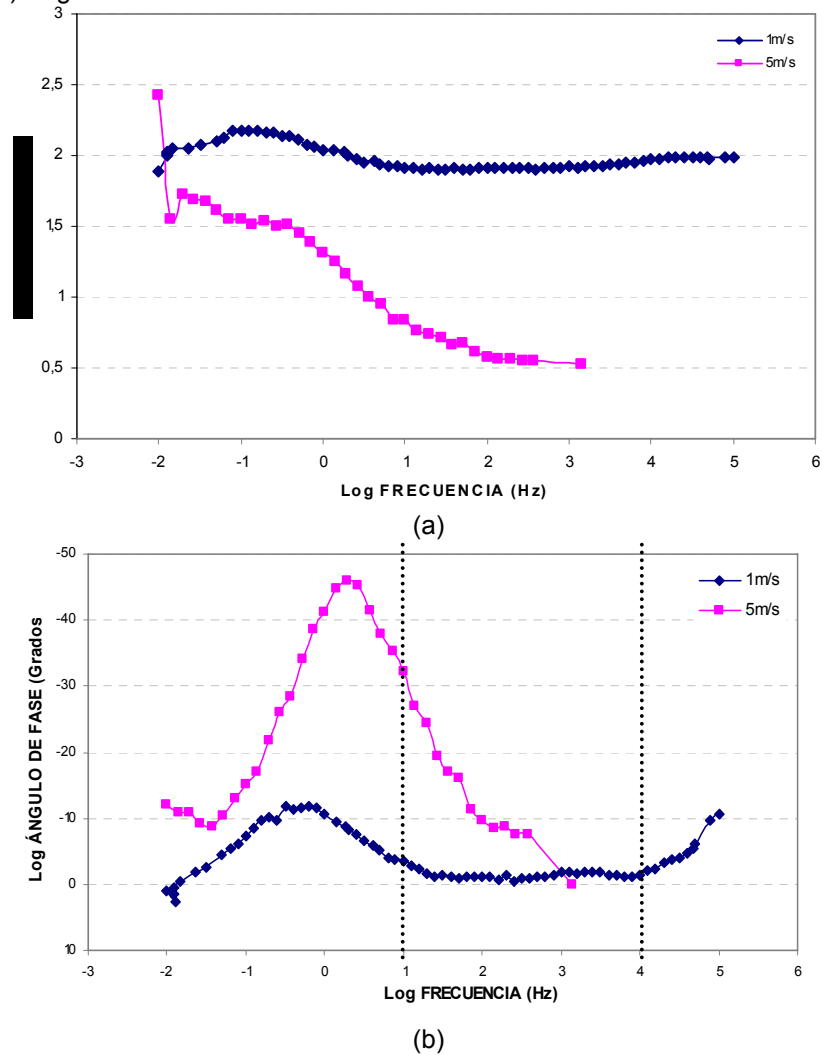
**Figura 66.** Comportamiento interfase para condiciones 90°C, 60/40 y variando la velocidad del fluido



Para condiciones de ensayo donde la velocidad cambia de 1m/s a 5m/s y con las demás variables estables, puede verse en los espectros del ángulo de fase (figura 67b) que el crecimiento de las capas protectoras fue mucho más bajo a 1m/s, debido al efecto que dicha variable tiene sobre cinética de reacción electroquímica. Un cambio significativo, solo ocurre cuando la velocidad se incrementa. Aún, la presencia de aceite afecta la formación de las capas, por el efecto de mojabilidad que se desarrolla con la sinergia velocidad del fluido/aceite. El comportamiento presentado a 5m/s puede ser debida a que los iones [HS<sup>-</sup>],

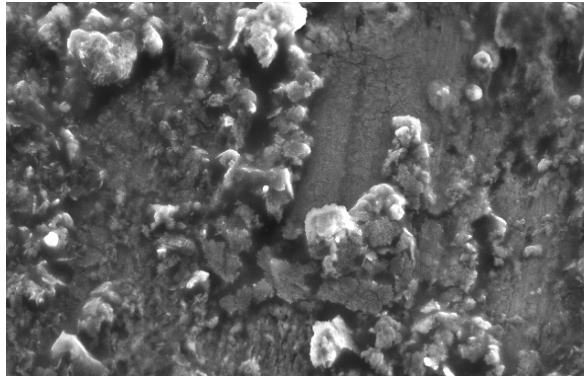
[ $CO_3^{2-}$ ] y [ $Fe^{2+}$ ], exceden el límite de solubilidad y precipitan de una manera más rápida sobre el sustrato metálico.

**Figura 67.** Diagrama Bode para Probeta expuesta a  $CO_2/H_2S$ ,  $60^\circ C$ , 60/40, variando la velocidad (a) Módulo (b) Ángulo de fase

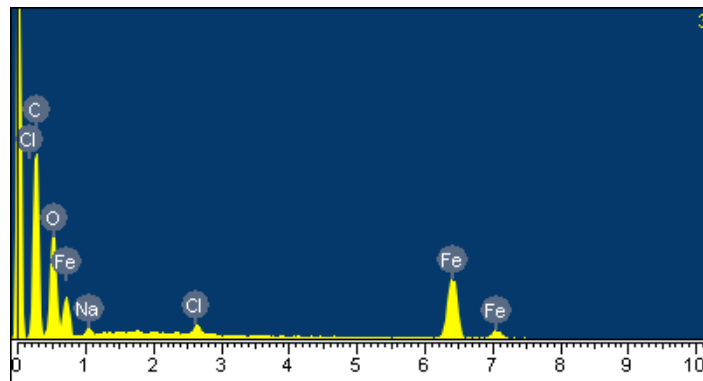


En las micrografías 4 y 5 (ver fotografías 4 y 5), puede verse la formación de productos de corrosión conteniendo pequeños granos cristalinos, compuestos de óxido de hierro, carburo de hierro y carbonato de hierro. Se descarta la formación de sulfuros de hierro, ya que al observar los difractogramas (ver figuras 68 y 69), se nota la ausencia de azufre dentro de la composición de los productos analizados.

**Fotografía 4.** Probeta expuesta a CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S, 60°C, 60/40 y 1m/s (x1000)

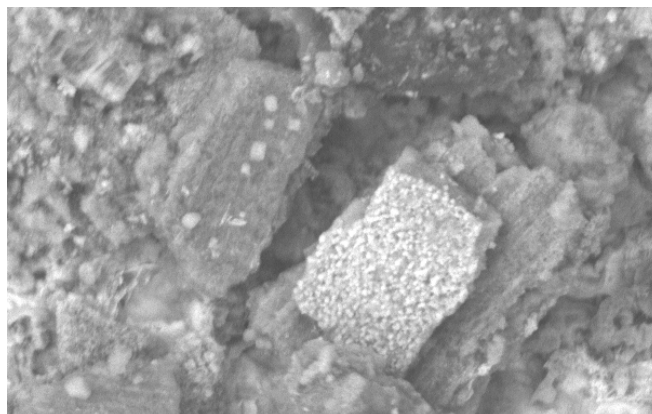


**Figura 68.** Composición interfase capa /metal, probeta expuesta a CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S, 60°C, 60/40 y 1m/s

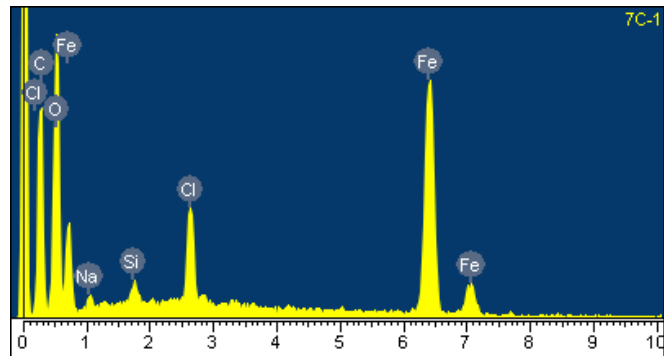


La fotografía 4, muestra la formación inicial de cristales finos que producen poca protección posiblemente por su baja adherencia, mientras los cristales de la fotografía 5, contribuyen a la protección de la corrosión que probablemente resultaron de una rápida velocidad de corrosión y procesos de cristalización por efecto del aumento en la velocidad del fluido.

**Fotografía 5.** Probeta expuesta a CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S, 60°C, 60/40 y 5m/s (x2000)

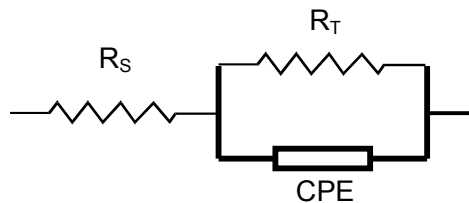


**Figura 69.** Composición interfase capa /metal, probeta expuesta a CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S, 60°C, 60/40 y 5m/s



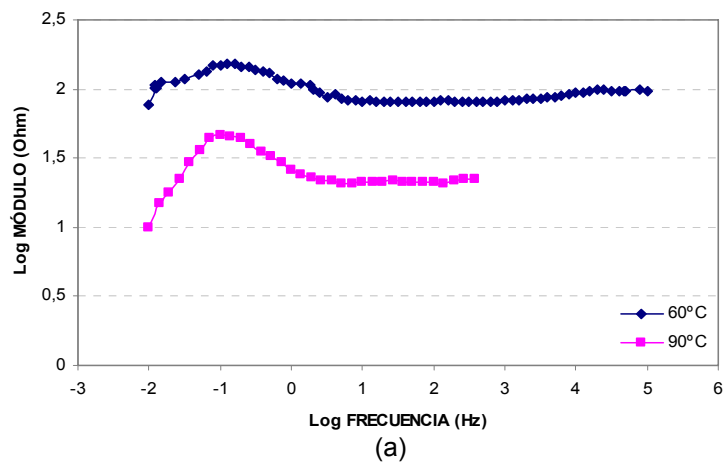
El comportamiento para la interfase de la fotografía 4, se muestra en la figura 70.

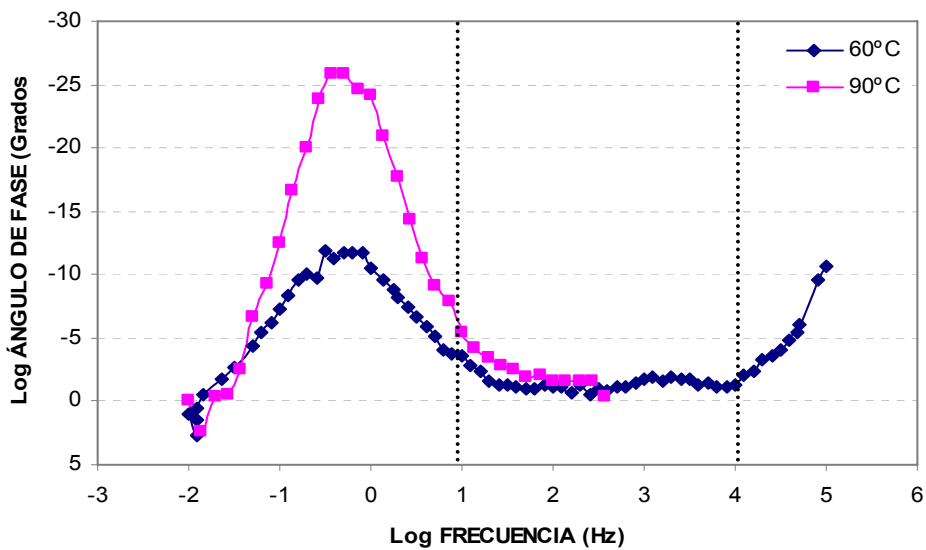
**Figura 70.** Comportamiento interfase para condiciones 60°C, 60/40 y 5m/s



Los espectros de Bode presentados en las figuras 71 y 72, presentan los resultados obtenidos, que confirman que bajo condiciones de 90°C y baja velocidad de fluido, las capas formadas tienen un carácter más protector. Cabe notar que la formación de las capas es función del proceso sinérgico entre la temperatura y la velocidad.

**Figura 71.** Diagrama Bode para Probeta expuesta a CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S, 60/40, 1m/s, variando la temperatura (a) Módulo (b) Ángulo de fase





(b)

Al observar el anterior espectro (ver figura 71), puede notarse que al aumentar la temperatura, el pico del curva aumenta, indicando un cambio en la morfología de la capa formada sobre el sustrato metálico, lo que conlleva a una mayor protección.

En el espectro del módulo (figura 71a), la variación de la pendiente para 1m/s es de -0.63 para y de -0.61 a 5m/s, lo que supone para ambas condiciones un comportamiento capacitivo.

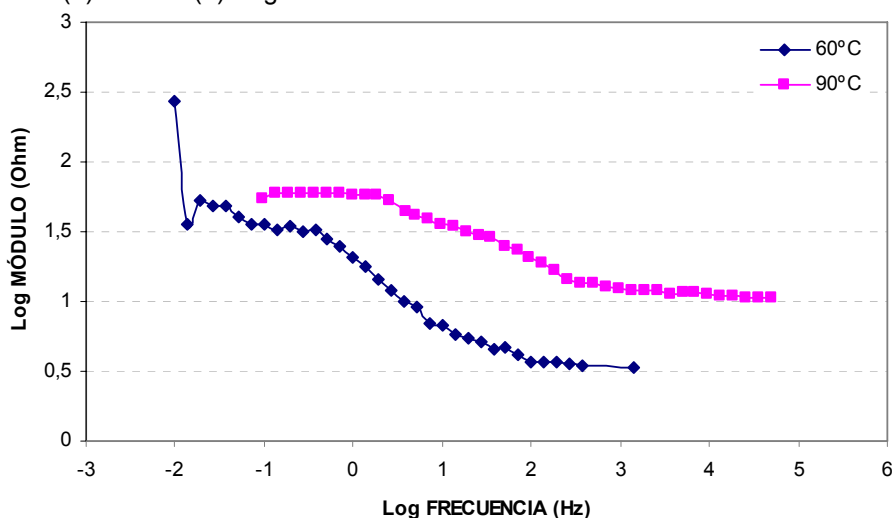
En la figura 72, se observó que al aumentar la temperatura a una mayor velocidad se observa un cambio en la forma de la curva del ángulo de fase (figura 72b), lo que hace suponer que ocurren cambios significativos en la estructura de los productos de corrosión, además que su formación ocurre más fácilmente a 90°C.

Al igual que en el estudio realizado por Pedraza, las características de la capa formada en el sistema con aceite, explican en parte las altas velocidades de corrosión exhibidas a bajas velocidades <sup>[34]</sup>; un barrido en la capa, presentó indicios de carbonatos y óxidos de hierro, el sulfuro no se observa en estas condiciones.

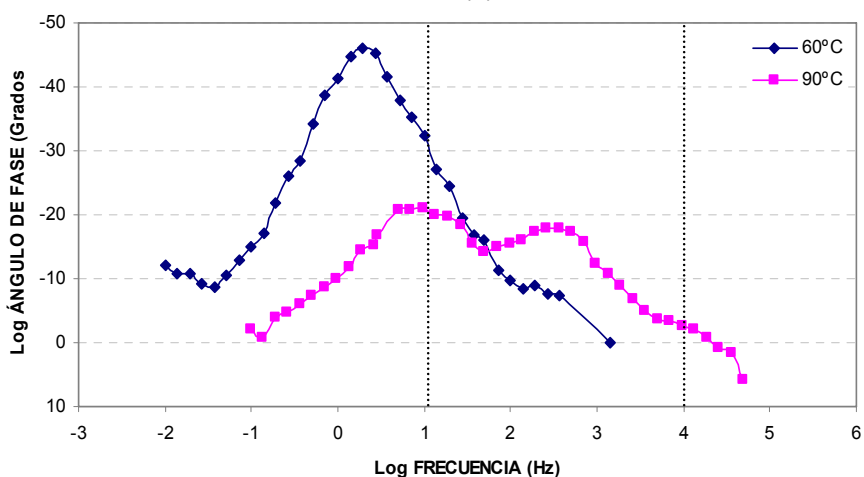
Cabe notar que la toma de composiciones mediante el microscopio electrónico es muy puntual, y que los resultados presentados corresponden al punto más representativo de los analizados a lo largo de la capa.

Al analizar la respuesta de impedancia en el módulo (figura 72a) para condiciones de 60°C y una relación de 60/40, variando la velocidad, la pendiente del módulo cambia de -0.61 para 1m/s a -0.15 para 5m/s, lo que sugiere un cambio de comportamiento de capacitivo a resistivo.

**Figura 72.** Diagrama Bode para Probeta expuesta a CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S, 60/40, 5m/s, variando la temperatura (a) Módulo (b) Ángulo de fase



(a)



(b)

#### 4.13 CORRELACIONES EXPERIMENTALES

Uno de los objetivos de la presente investigación, es la determinación de relaciones matemáticas de las variables hidrodinámicas y de transferencia de masa con las velocidades de corrosión, por ello los parámetros empleados para describir el proceso de corrosión del sistema acero al carbono AISI-SAE 1020 en solución saturada con CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S de NaCl al 3% en peso, son el esfuerzo de corte y el coeficiente de transferencia de masa.

Los datos fueron analizados estadísticamente usando un software estadístico mediante el análisis de regresión lineal múltiple <sup>[4]</sup>. Los datos de la regresión lineal múltiple fueron analizados teniendo en cuenta el factor de correlación (R<sup>2</sup>), el cual indica el porcentaje de ajuste del modelo, y el valor de probabilidad (P) del análisis de varianza (ANOVA). Un valor de P inferior a 0,10 indica que existe una relación estadística entre las variables en un nivel de confianza del 90%. Valores menores a 0,05 muestran una relación estadística entre las variables en un nivel de confianza del 95%.

En la tabla 30, se indican los resultados del análisis estadístico de los parámetros involucrados en el modelo experimental (Ver anexo E).

**Tabla 30.** Resultados del análisis estadístico de los parámetros involucrados en la correlación experimental

<b>GAS PRESENTE</b>	<b>Probabilidad (P)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S	0.0208	99.9427
CO <sub>2</sub>	0.5675	71.1805

Las correlaciones experimentales obtenidas se describen a continuación para cada solución:

#### **CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S**

- Relación de variables con la velocidad de corrosión

$$\text{mpy} = -511,751 + 9,3481*T + 10,2817*A + 122,589*V - 0,140698*T*A - 1,81653*T*V + 0,105442*A*V$$

- Relación entre el coeficiente de transferencia de masa, el esfuerzo de corte y la velocidad de corrosión

$$\begin{aligned}\text{mpy} &= 163.011 - 0.0502169*\tau_w \\ \text{mpy} &= 177.736 - 55330.1* K\end{aligned}$$

## CO<sub>2</sub>

- Relación de variables con la velocidad de corrosión

$$\text{mpy} = -60,8306 + 1,08679*T + 1,74873*A + 8,40688*V - 0,0162472*T*A - 0,116208*T*V - 0,115271*A*V$$

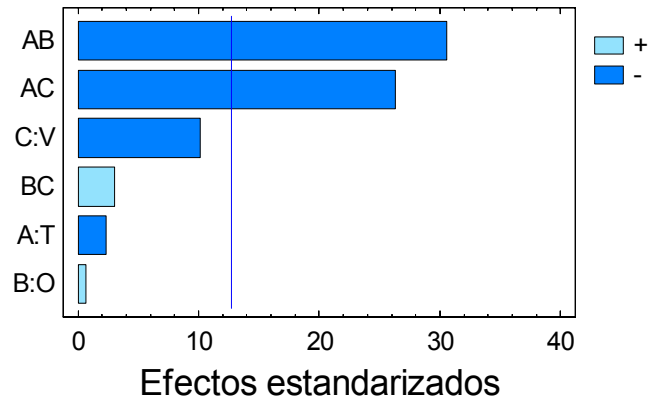
Donde:

mpy	Velocidad de corrosión
k	Coefficiente de transferencia de masa [m/s]
$\tau_w$	Esfuerzo de corte en la pared [N/m <sup>2</sup> ]
T	Temperatura [°C]
A	Aceite
V	Velocidad de flujo [m/s]

Estas expresiones predicen el comportamiento de la velocidad de corrosión, en donde las variables independientes pueden tomar valores diferentes a los establecidos para efectos del diseño, siempre y cuando estos valores se encuentren en el rango de valores especificado en el diseño para cada variable.

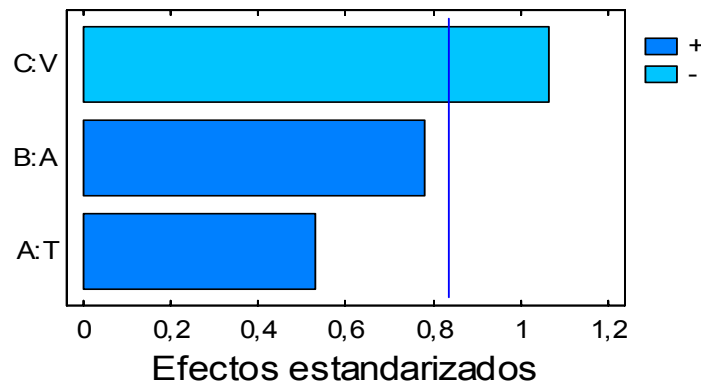
También, se efectuó un análisis del comportamiento de cada variable de manera independiente, así como sus interacciones en el llamado efecto combinado de variables sobre la velocidad de corrosión, haciendo uso de las graficas de Pareto, mostradas en las figuras 73 y 74, para cada una de las soluciones estudiadas.

**Figura 73.** Gráfico de Pareto para el sistema AISI-SAE 1020, en solución de NaCl 3% saturado con CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S



Para el sistema saturado por CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S, figura 73, se aprecia que la interacción más significativa se da entre la temperatura y la relación aceite/agua, mientras en la figura 74 la variable más influyente sobre la variable respuesta es la velocidad del fluido; se debe tener en cuenta que la longitud de cada barra es proporcional al efecto estandarizado, que corresponde al efecto estimado dividido por el error estándar.

**Figura 74.** Gráfico de Pareto para el sistema AISI-SAE 1020, en solución de NaCl 3% saturado con CO<sub>2</sub>



La línea vertical, se usa para juzgar cuáles efectos son estadísticamente significantes. Las barras que se extienden más allá de la línea corresponden a efectos que son estadísticamente significantes para un nivel de confianza del 95%.

El efecto combinado de las variables temperatura y relación aceite/agua se observa en la tabla 31 y 32 de la cual se obtienen los siguientes diagramas de doble entrada, véase figura 75 y 76.

**Tabla 31.** Interacciones para el sistema CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S para 1m/s

Ensayo	T °C	o/w	Vcorr mpy
1	-	-	60.66
3	-	+	181.52
2	+	-	290.75
5	+	+	150.068

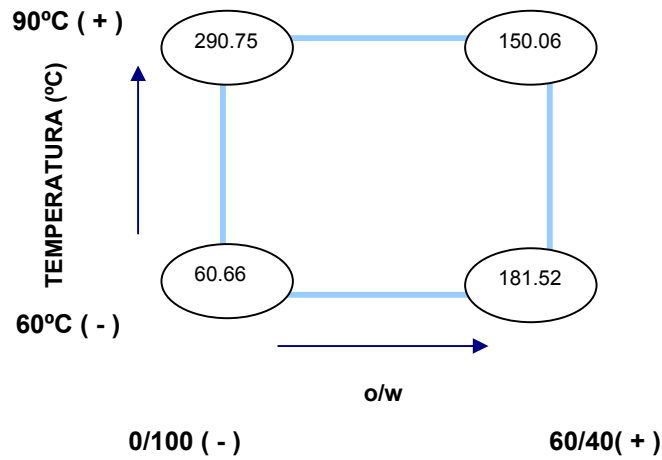
**Tabla 32.** Interacciones para el sistema CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S para 5m/s

Ensayo	T °C	o/w	Vcorr mpy
4	-	-	119.19
7	-	+	257.07
6	+	-	123.01
8	+	+	15.92

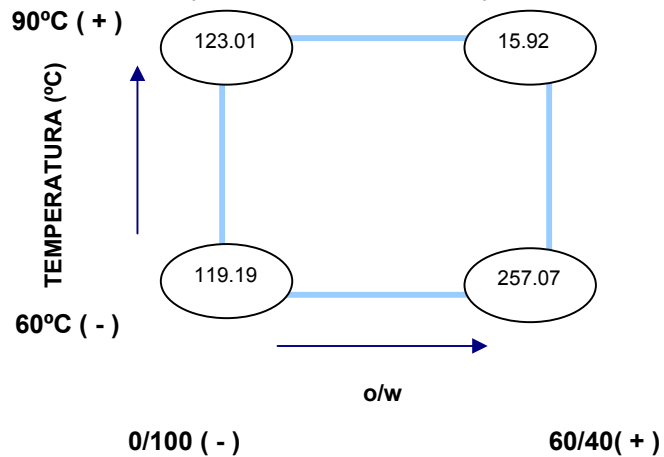
Haciendo un análisis detallado de la figura 74, para condiciones de 1m/s, se puede comprobar el hecho que al aumentar la temperatura y la relación aceite/agua, aumenta la velocidad de corrosión, pero la temperatura muestra una fuerte influencia sobre la variable respuesta cuando la relación aceite/agua es menor, debido a que esta última variable afecta directamente la cinética de las reacciones, esto se puede atribuir a que al ocurrir una interacción entre variables se presenta un efecto combinado donde una variable afecta a la otra.

Físicamente el resultado de este efecto en el sistema CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S ocurre porque la presencia de aceite, genera aumento en las zonas activas del metal, y el efecto es aumentado debido al aumento de la actividad de los iones sobre el sustrato por el aumento de la temperatura, y por el rompimiento continuo de las películas de corrosión.

**Figura 75.** Tabla de doble entrada para el sistema CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S para 1m/s



**Figura 76.** Tabla de doble entrada para el sistema CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S para 5m/s



Teniendo en cuenta la figura 75, y la tabla 32 de doble entrada para este sistema, se puede apreciar la marcada influencia que tiene la velocidad del fluido sobre el aumento de la velocidad de corrosión, ya que a baja temperatura, el aumento de la relación aceite-agua sobre la velocidad de corrosión es de 137.88 unidades, mientras a 90°C este efecto es de 107.09 unidades en disminución. Por lo tanto, la interacción entre la temperatura y la relación aceite/agua conlleva a la protección del metal o disminución de la velocidad de corrosión, debido posiblemente a un aumento en la mojabilidad preferencial del aceite sobre la superficie metálica.

En la figura 74 se puede apreciar la marcada influencia que tiene la velocidad del fluido sobre la velocidad de corrosión, mientras que un efecto combinado de las variables no es tan significativo. Esto también se puede advertir del análisis de la tabla de doble entrada para este sistema, véanse figuras 77 y 78.

**Tabla 33.** Interacciones para el sistema CO<sub>2</sub> para 60°C

Ensayo	V <sub>fluido</sub> m/s	o/w	V <sub>corr</sub> mpy
1	-	-	15.14
3	-	+	36
4	+	-	2.22
7	+	+	32.73

**Tabla 34.** Interacciones para el sistema CO<sub>2</sub> para 90°C

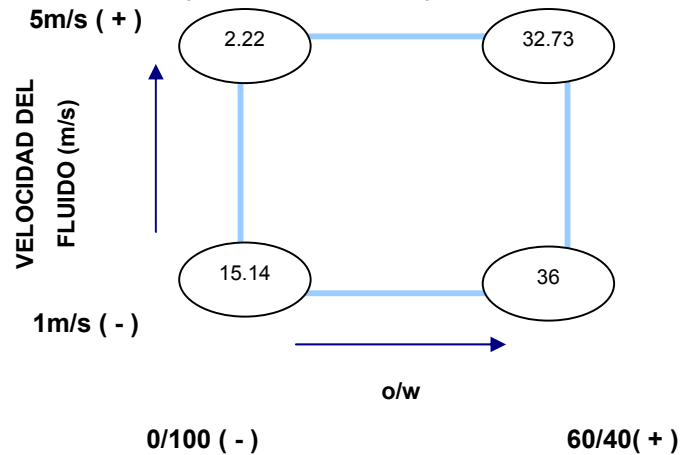
Ensayo	V <sub>fluido</sub> m/s	o/w	V <sub>corr</sub> mpy
2	-	-	25.6
5	-	+	54.53
6	+	-	36.05
8	+	+	0

Analizando las figuras 77 y 78 se observa un contraste similar al encontrado para el sistema saturado por CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S donde a 60°C, la influencia de la interacción velocidad del fluido-aceite sobre la variable respuesta es marcada, aunque el aumento de la velocidad de corrosión es mucho mayor cuando se observa un aumento en la relación aceite-agua. Un caso contrario se presenta en la figura 81, donde las variables velocidad del fluido y relación aceite-agua, demuestran influencia individual sobre la variable respuesta, y la interacción de estas genera una notable disminución en la velocidad de corrosión.

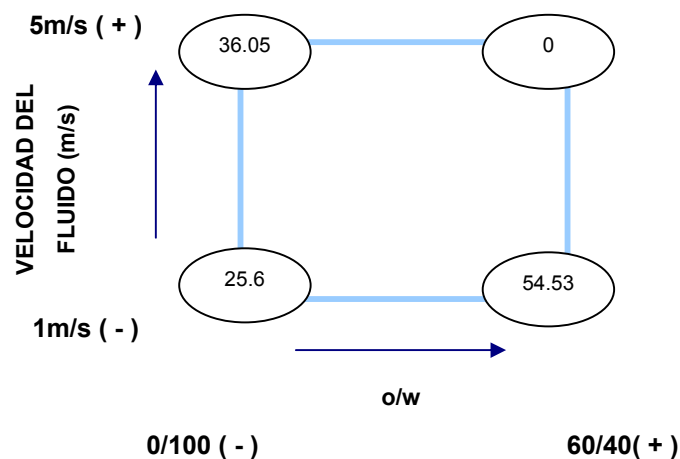
Al igual que en el sistema saturado por CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S, la presencia de aceite en el sistema con CO<sub>2</sub>, genera un aumento en la cinética de reacción debido al aumento en la concentración de zonas preferenciales anódicas y catódicas en el sustrato metálico. Por otro lado, el aumento de la velocidad del fluido, incrementa la

interacciones entre los iones en la solución y el metal, además de general el rompimiento de los pocos productos de corrosión, poco adherentes, aumentando la actividad entre el metal y la solución.

**Figura 77.** Tabla de doble entrada para el sistema CO<sub>2</sub> para 60°C



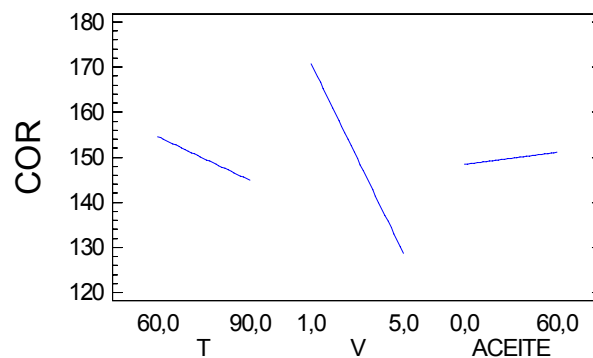
**Figura 78.** Tabla de doble entrada para el sistema CO<sub>2</sub> para 90°C



Otro análisis que se tuvo en cuenta fue el de efectos principales y de interacciones sobre la variable respuesta (velocidad de corrosión), para cada una de las soluciones analizadas. Ver figuras 79 a 82

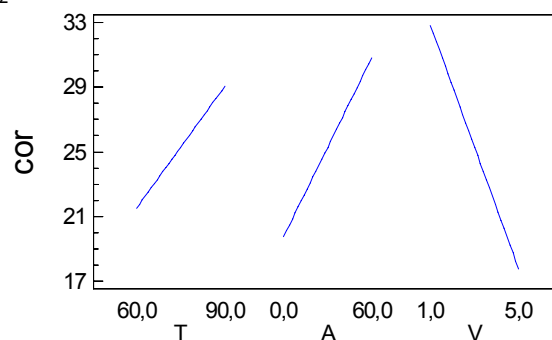
El efecto de un factor se define como el cambio observado en la variable de respuesta debido a un cambio de nivel de tal factor. En particular los efectos principales son los cambios en la media de la variable de respuesta debidos a la acción individual de cada factor.

**FIGURA 79.** Gráfico de Efectos principales para el sistema AISI-SAE 1020, en solución de NaCl 3% saturado con CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S



Se dice que dos factores interactúan entre sí o que tienen un efecto de interacción sobre la variable de respuesta, cuando el efecto de un factor depende del nivel en que se encuentra el otro [14].

**FIGURA 80.** Gráfico de Efectos principales para el sistema AISI-SAE 1020, en solución de NaCl 3% saturado con CO<sub>2</sub>

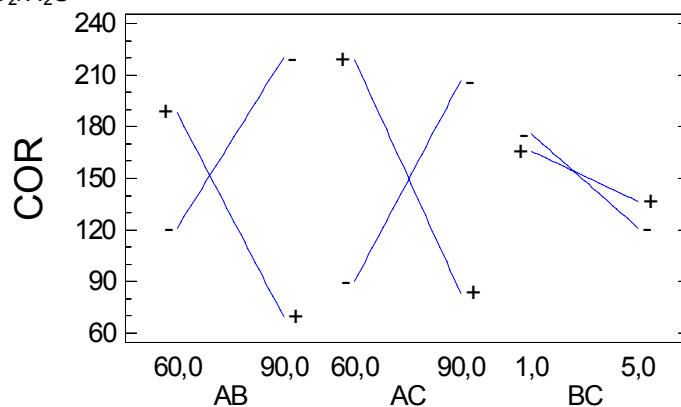


Al observar el comportamiento de las variables independientes, es decir temperatura, relación aceite/agua y velocidad del fluido, puede decirse que en el caso de la solución saturada por CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S, si se quiere disminuir la velocidad de corrosión del metal, un aumento en la temperatura y la velocidad, generan una

disminución notable de dicha condición. Mientras la presencia de aceite puede aumentar un poco la velocidad de corrosión. Podría decirse que la velocidad tiene un efecto significativo en el comportamiento de la velocidad de corrosión, pero al tener en cuenta el diagrama de pareto, puede concluirse que el efecto más influyente sobre la velocidad de corrosión para esta solución, lo tiene la interacción aceite/temperatura, que será analizada más adelante en el gráfico de interacción (ver figura 81).

En la solución saturada por CO<sub>2</sub>, el aumento de la temperatura y la relación aceite/agua, conlleva al aumento notable de la corrosión, mientras el aumento en la velocidad del fluido supone una disminución de esta condición. Entonces, para que la velocidad de corrosión se encuentre en sus menores valores, se requiere que la temperatura y la relación aceite/agua se mantengan en sus mínimas condiciones y la velocidad sea la variable que controle el proceso. Esta conclusión es validada por el diagrama de pareto que muestra que la variable más influyente sobre el sistema es la velocidad del fluido.

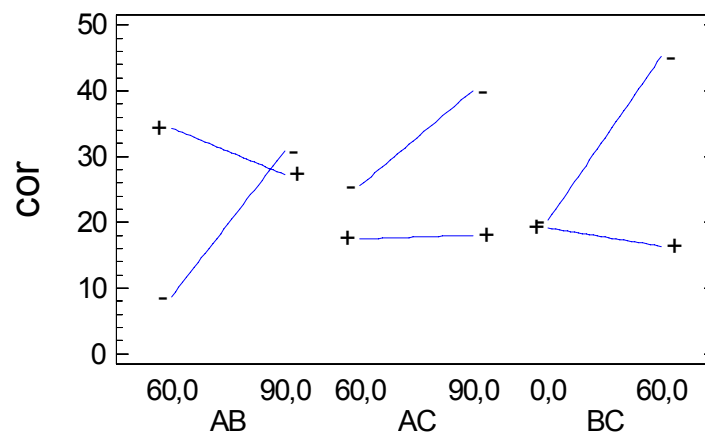
**FIGURA 81.** Gráfico de interacciones para el sistema AISI-SAE 1020, en solución de NaCl 3% saturado con CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S



Al analizar los efectos AB y AC (Temperatura/Velocidad, temperatura/relación aceite/agua respectivamente), en la figura 80, se observa que al aumentar la temperatura, ésta influye sobre la velocidad de corrosión, si tanto la velocidad del

fluido como la relación aceite/agua se encuentran en su mínimo valor. Por lo tanto, se busca el punto más bajo en la escala de velocidad de corrosión y se concluye que los mejores resultados, para los diferentes efectos se da cuando todas la variables se encuentran en su máximo valor.

**FIGURA 82.** Gráfico de Efectos principales para el sistema AISI-SAE 1020, en solución de NaCl 3% saturado con CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S



El efecto de interacción BC es decir, aceite/velocidad para la figura 82, muestra que el hecho de incrementar el porcentaje de aceite tiene un efecto de aumento en la velocidad de corrosión cuando la velocidad de flujo se encuentra en su menor valor. De esta forma se busca el punto más bajo respecto a la escala de la velocidad de corrosión, y se obtiene que los mejores niveles para los factores relación aceite/velocidad del fluido son cuando la proporción aceite se encuentre en una relación (60/40) y velocidad en su máximo (5m/s). En resumen, el mejor escenario es cuando todos los factores, excepto la relación aceite, se encuentran en su nivel más alto.

## 5. CONCLUSIONES

- El fenómeno corrosivo del acero AISI-SAE 1020 en las condiciones experimentadas, presenta una fuerte influencia del  $\text{CO}_2$ ; la introducción de  $\text{H}_2\text{S}$  en el sistema contribuye a la transferencia de masa analizada en el mecanismo de corrosión.
- El ión  $\text{H}^+$ , presenta los mayores coeficientes de transferencia de masa para todas las condiciones analizadas, como consecuencia, su capa y corriente de difusión contribuyen en mayor proporción a la difusión en el sistema. A pesar de lo anterior, la corriente de difusión para el  $\text{H}^+$  es menor en comparación a la corriente catódica límite, lo que indica, que el efecto de la difusión sobre el mecanismo es menos influyente que el efecto de la transferencia de carga; un comportamiento similar se observó para la especie  $\text{H}_2\text{CO}_3$ .
- Las correlaciones halladas en la literatura para la determinación del coeficiente de transferencia de masa y esfuerzo de corte en la pared para el flujo a través de tuberías, no siempre dan resultados confiables. Para el caso de transferencia de masa las correlaciones de Harriot-Hamilton produjo una buena aproximación a bajos números de Reynolds. En el caso del esfuerzo de corte en la pared, la correlación de Silverman para flujo a través de un tubo, mostró un buen ajuste para la especie  $\text{H}_2\text{CO}_3$  para las condiciones de velocidad de flujo evaluadas.
- Las correlaciones obtenidas tuvieron un ajuste aceptable para las soluciones evaluadas que permiten predecir la velocidad de corrosión, teniendo en cuenta parámetros como el coeficiente de transferencia de masa y esfuerzo de corte

en la pared para el sistema acero al carbono AISI SAE 1020 – salmuera-  
CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S-aceite.

- Los depósitos que presentaron una capa más compacta y homogénea sobre la superficie del metal corresponden a sistemas con una velocidad de corrosión menor, dichos depósitos se caracterizan por ser ordenados y uniformes brindando una mejor protección, este comportamiento se encontró bajo condiciones de ensayo más extremas, donde la combinación entre la velocidad del fluido, la temperatura y la presencia de una fase oleica
- Los circuitos equivalentes obtenidos a partir de la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica, son una aproximación del posible comportamiento de la interfase metal-solución, y surgen como un resultado del análisis realizado, sin que esto indique que otros circuitos puedan describir este mismo comportamiento.
- El comportamiento sinérgico entre la velocidad del fluido, la temperatura y la presencia de una fase oleica a condiciones máximas, evidenció una disminución notable de la velocidad de corrosión, lo que demostró la formación de capas estables donde la velocidad de corrosión está dominada por la estabilidad química y física de precipitación de dos tipos de capas o láminas, las cuales consisten de carbonato de hierro primario.

## RECOMENDACIONES

- Realizar un estudio más profundo de la formación y la influencia que tiene la presencia de aceite en la evolución de los productos de corrosión, se sugiere la utilización del autoclave dinámico.
- Realizar estudios similares con otros materiales también utilizados en la perforación de pozos, con el fin de establecer bases para poder seleccionar así los más adecuados.
- Aumentar el rango de concentraciones de H<sub>2</sub>S en presencia de aceite, para experimentar con ellas, y encontrar una mejor correlación entre la velocidad de corrosión y las variables hidrodinámicas.
- Realizar el estudio de la influencia de los iones cloruros en presencia de una fase oléica, ya que la sinergia de estas variables pueden desestabilizar la capa pasivante formada.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AAGOTNES, N.O. HEMMINGSEN, T. HAARSETH, C. MIDTTVEIT, I. "Comparison of corrosion measurements by use of AC-impedance, LPR and polarization methods on carbon steel in CO<sub>2</sub> purged NaCl electrolytes". Paper No. 27 Corrosion, NACE 1999.
2. "Basics of electrochemical impedance spectroscopy (EIS)". Princeton applied research.
3. BERTHIER, F. DIARD, J.P "Method for determining the faradaic impedance of an electrode reaction: application to metal corrosion rate measurements". Corrosion – Vol. 51, No. 2. NACE International 1995
4. BOX, G. HUNTER, W. HUNTER, S. Estadística para investigadores. Editorial Reverté S.A., 1989
5. BRONDEL, D. EDWARDS, R. HAYMAN, A. "Corrosion in the oil industry" , Oilfield review. April 1994
6. CHEN, Y. JEPSON, W.P. "EIS measurement for corrosion monitoring under multiphase flow conditions". Electrochimica Acta 44, January 1999
7. CHEN, T.Y. MOCCARI, A.A and MACDONALD, D.D. "Development of controlled hydrodynamic techniques for corrosion testing". Corrosion-Vol 48, No.3, NACE International 1992

8. CHENG, X.L. MA, H.Y. ZHANG, J.P. CHEN, X . CHEN, S.H. y YANG, H.Q. "Corrosion of iron in acid solutions with Hydrogen Sulfide", Corrosion – Vol. 54 No 5 , NACE international 1998
9. DENPO, K. OGAWA, H. "Fluid flow effects on CO<sub>2</sub> corrosion resistance of oil well materials". Corrosion, 49 (6): 442-449, 1993
10. ECHEVERRÍA, F. "Determinación de velocidades de corrosión en sistemas emulsionados aceite en agua". Tesis de maestría. Escuela de Ingeniería Metalúrgica, Universidad Industrial de Santander. 1995
11. EFIRD, K.D. WRIGHT, E.J. BOROS, J.A. and HALLEY, T.G. "Correlation of steel corrosion in pipe flow with jet impingement and rotating cylinder tests". Corrosion –December 1993. NACE international
12. FRED, F. LYLE. Jr. "CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S corrosion under wet gas pipeline conditions in the presence of bicarbonate, chloride, and oxygen". Paper No. 11 Corrosion, NACE 1.998
13. GARCÍA M., ARCHILA E."Evaluación de la corrosión del acero AISI-SAE 1020 por pruebas electroquímicas en los sistemas salmuera-CO<sub>2</sub>-N y Salmuera-H<sub>2</sub>S N." Tesis de pregrado, Escuela de Ingeniería Metalúrgica. Universidad Industrial de Santander. Noviembre, 2003
14. GUTIÉRREZ, H. VARA, R. Análisis y diseño de experimentos. Editorial Mc Graw-Hill. Primera edición, 2004
15. HARA, T. ASAH, H. "Effect of flow velocity on carbon dioxide corrosion behavior in oil and gas environments". Corrosion- August 2000, NACE international

16. HEDER, J.K. STUBBINS, J.F.N. "An XPS characterization of FeCO<sub>3</sub> films from CO<sub>2</sub> corrosion". Corrosion science, 1998
17. HERNÁNDEZ, S.E. HERNÁNDEZ, S. RINCÓN, H. and VERA, J.R. "Flow-induced carbon dioxide and hydrogen sulfide corrosion studies using the dynamic field tester in crude oil wells". Corrosion- vol. 58, No. 10, NACE International, 2002
18. HONG, T. JEPSON, W.P. "Corrosion inhibitor studies in large flow loop at high temperature and high pressure". Corrosion science, 2000
19. IKEDA, A. UEDA, M. MUKAI, S. "Influence of environmental factors on corrosion in CO<sub>2</sub>, Advances in CO<sub>2</sub> Corrosion". Vol. 2, 1-22 p., NACE 1985.
20. KERMANI, M.B, MORSHED, A. "Carbon dioxide corrosion in oil and gas production - A compendium", Corrosion. Vol. 59, No.8, NACE 2003
21. KINSELLA, B. TAN, Y. BAILEY. S. "Electrochemical impedance spectroscopy and surface characterization techniques to study carbon dioxide corrosion product scales". Corrosion, Vol. 64, No. 10. NACE International, 1998
22. KVAREKVAL, J. "The Influence of Small Amounts of H<sub>2</sub>S on CO<sub>2</sub> Corrosion of Iron and Carbon Steel". EUROCORR'97. Trondheim, Norway. 114
23. KVAREKVAL, J. "A kinetic model for calculating concentration profiles and fluxes of CO<sub>2</sub>- related species across the nerst diffusion layer". Corrosion, paper 5. NACE International, 1997

24. KVAREKVAL, J. VIDEM, K. "Corrosion of carbon steel in carbon dioxide saturated solutions containing small amounts of Hydrogen Sulfide". Corrosion. 260 – 269 p. April 1.995
25. LEVICH, V. Physicochemical hydrodynamics, series in the physical and chemical engineering sciences. Prentice Hall International, 1962
26. LOTZ, U. HEITZ, E. "Flow dependent corrosion. I. Current understanding of the mechanisms involved", Werkstoffe und korrosion, 1983
27. MELGAREJO, C. MUÑOZ, L. "Estudio de las velocidades de corrosión de un acero AISI-SAE 1020 en un sistema salmuera-aceite refinado- CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S utilizando un electrodo de cilindro rotatorio (ECR)". Tesis de pregrado. Escuela de Ingeniería Metalúrgica, Universidad Industrial de Santander. Agosto, 2007
28. NATHAN. Corrosion inhibitors. NACE international publication, 1981
29. NESIC, S. BROWN, B. "CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S corrosion under scale forming conditions". Paper no. 05625. Corrosion NACE, 2005
30. NESIC, S. LEE, K. "The effect of trace amount of H<sub>2</sub>S on corrosion investigated by using the EIS technique". Paper no. 05630. Corrosion NACE, 2005
31. NESIC, S. LUNDE, L. "Carbon dioxide corrosion of carbon steel in two-phase flow". Corrosion. Vol. 50, No. 9. 1994

32. NESIC, S. THEVENOR, N. CROLET, J.L. AQUITAINE, E. DRAZIC, D.M. "Electrochemical properties of iron dissolution in the presence of CO<sub>2</sub> – Basic Revisited". Paper 03. Corrosion NACE. 1996
33. PALACIOS C., SHADLEY JR. "Characteristic of Corrosion Scale on Steels in a CO<sub>2</sub>-Saturated NaCl brine" Corrosion, Volumen 54, No. 3, 1991, 453p.
34. PEDRAZA TORRES, S. "Estudio de la corrosión de un acero AISI 1020 bajo condiciones de flujo multifásico salmuera-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S, salmuera-aceite mineral- CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S, hidrodinámicamente controlado". Tesis de maestría. Escuela de Ingeniería Metalúrgica, Universidad Industrial de Santander. Febrero, 2004
35. PERDOMO, J.J. MORALES, J.L. "Carbon dioxide and hydrogen sulfide corrosion of API 5L grades B and X52 steels". Materials performance. March 2002, 54 p.
36. PERRY, R. Chemicals Engineers Handbook. Editorial Mc Graw-Hill, Sexta edición, 1992
37. POSTLETHWAITE, J. Direct Measurement of the Corrosion Current for Oxygen-Reduction Corrosion, Electrochemical Corrosion Testing, ASTM STP 727, 1981
38. RAMANARAYANAN, T.A. SMITH S.N. Corrosion 46, 1, 1990; 66 p.
39. SARDISCO, J.B. WRIGHT, W.B. GRECO, E.C. Corrosion No 19, 10 1963: pp 354t.

40. SHOESMITH, D.W. TAYLOR, P. BAILEY MG. OWEN, DG.,J. Electrochem. Soc. 127, 5 1980, 1007 p.
41. SILVERMAN, D. "An approach for predicting velocity sensitive corrosion". Corrosion, paper No. 13. NACE, 1990
42. SMITH, L. "Control of corrosion in oil and gas production tubing". British Corrosion journal. Vol. 34, No.4, 1999, 247 p.
43. SMITH, S.N. "Prediction of corrosion in slightly sour environments". Paper 02241. Corrosion NACE. 2002
44. SRIDHAR, N. DUNN, D.S. ANDERKO, A.M. LENCKA, M.M and SCHUTT. H.U. "Effects of water and gas compositions on the internal corrosion of gas pipelines- modelling and experimental studies". Corrosion NACE. Vol. 57, No. 3, 2001
45. SRINIVASAN, S. KANE, R.D. "Experimental simulation of multiphase CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S systems". Paper 14, Corrosion NACE, 1999
46. SRINIVASAN, S. RUSSELL, D. KANE. "Prediction of corrosivity of CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S production environments". Paper 011. Corrosion NACE. 1996
47. SRINIVASAN, S. TEBBAL, S. "Critical factors in predicting CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S corrosion in multiphase systems". PAPER No. 38 Corrosion, NACE, 1.998
48. SUÁREZ SANTOYO, M. " Influencia de las variables hidrodinámicas y de transferencia de masa, en la corrosión del sistema oxígeno-agua-cloruro de sodio y acero al carbono." Tesis de maestría, Escuela de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander, Julio, 2004

49. SYKES, M. Mecanismos de reacción en química orgánica. Editorial Reverté. Barcelona, España. 40-45p. 1985
50. TROMANS, D. "Modelling oxygen-controlled corrosion of steels in hot waters". Corrosion, 55(10), 1999
51. VALDES, R. CASE, "The effect of small amounts of H<sub>2</sub>S on CO<sub>2</sub> corrosion of a carbon steel". Paper No. 22 Corrosion, NACE 1.998.
52. VAN SHAW P, L. P. REISS, T. J. HANRATTY, "Rates of Turbulent mass Transfer to a Wall in the Mass Transfer entry Region," AIChE Journal 9, 362, 1963.
53. VIDEM, K. KVAREKVAL, J. "Corrosion of carbon steel in carbon dioxide saturated solutions containing small amounts of hydrogen sulfide". Corrosion. 260-269 p., April 1995
54. VIDEM, K. KVAREKVAL, J. "Surface Effects on the Electrochemistry of Iron and Carbon Steel Electrodes in aqueous CO<sub>2</sub> solutions". Paper 01. Corrosion NACE. 1996.
55. VILLARREAL, J. LAVERDE, D, FUENTES, C. "Carbon-steel corrosion in multiphase slug flow and CO<sub>2</sub>". Corrosion science, 2005
56. WANG, H. VEDAPURI, D. CAI J. HONG, T. JEPSON, W. "Mass transfer coefficient measurement in water/oil/gas multiphase flow". Transactions of the ASME. 2001
57. "[www.Widman.biz/seleccion/viscosidd/conversions/graficos.html](http://www.Widman.biz/seleccion/viscosidd/conversions/graficos.html)"

58. ZHIDE, L. HUANG. L. GU, T. "Corrosion influencing factors of sour gas well in Chuandongbei, China" Materials performance. August, 2006

## ANEXOS

### Anexo A. Protocolo loop

#### MODO DE OPERACIÓN DEL EQUIPO



Después de los ajustes de los equipos complementarios, el manejo del equipo se realiza de la siguiente forma.

1. Observar que todas las llaves del loop estén cerradas, principalmente las de salida del tanque de almacenamiento
2. Cargar el baño termostático, por encima del nivel del flotador y hacer los ajustes antes mencionados en el tanque de almacenamiento del loop
3. Comenzar el calentamiento del agua y la circulación de la misma a través del serpentín del tanque de almacenamiento
4. Llenar el tanque de almacenamiento del loop, hasta  $\frac{1}{4}$  de su capacidad y esperar el calentamiento de la solución a la temperatura de la prueba, la cual se verifica mediante el uso de la termocupla
5. Realizar la desaireación y burbujeo del gas mezcla, durante 2 horas cada uno aproximadamente
6. Ubicar las probetas dentro de los respectivos portamuestras y ponerlos en el sistema de tuberías
7. Verificar que cada uno de los universales y válvulas de bola estén correctamente cerrados, para evitar fugas de la solución

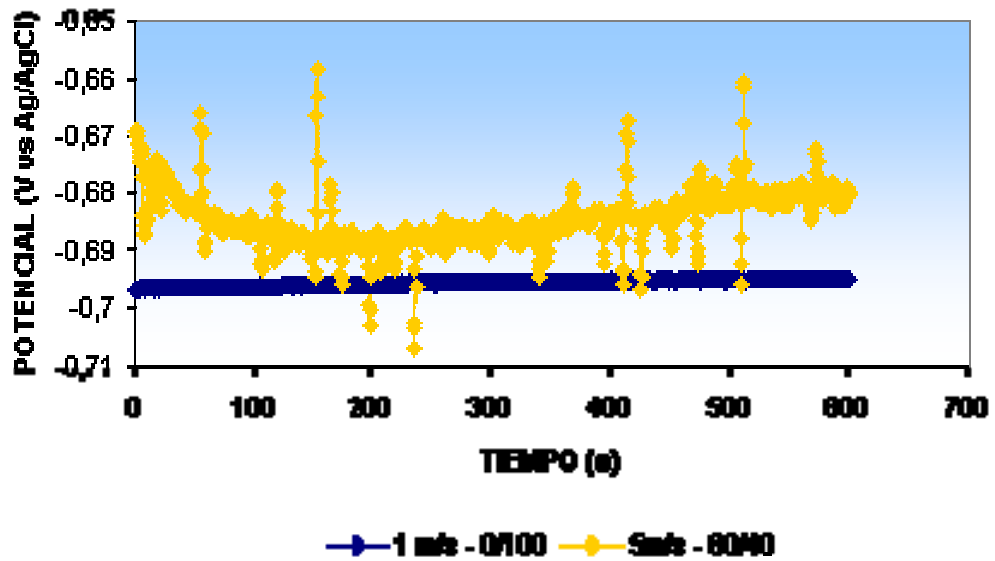
8. Abrir las válvulas del sistema, comenzando por uno de los portamuestras y encender la bomba, manteniendo el otro sistema con el portamuestras cerrado durante la primera corrida
9. Después de esperar que la solución pase a través del sistema de tuberías, ubicar los cables de lectura del Gamry a los electrodos de análisis
10. Terminada el primer período de pruebas, realizar lo mismo con el siguiente portamuestra, cerrando las válvulas de entrada de la probeta antes analizada habilitando la nueva
11. Una vez terminadas las pruebas, se para la bomba y el baño termostatado, y se procede a tomar los datos de pH y concentraciones de las especies en la solución. En el caso, de no tenerse los reactivos para el análisis de hierro disuelto, debe tomarse una muestra que se acidificar con NaOH, para evitar la decantación del hierro
12. Se procede luego a la descarga del loop, sacando la solución por la llave ubicada en la parte inferior del tanque de almacenamiento
13. Para ayudar a la salida de la solución de las tuberías se enciende la bomba para generar movimiento de la solución
14. Se sacan las probetas muestra, se secan, se guardan en un desecador
15. La solución que quede dentro de la bomba, sale cuando la tubería que entra a la misma es retirada
16. Es importante extraer el agua que quede en el serpentín de calentamiento del loop
17. Si es posible, se recomienda que los flujómetros queden libres de solución, debido a generar daños en las aspas

## **PRECAUCIONES**

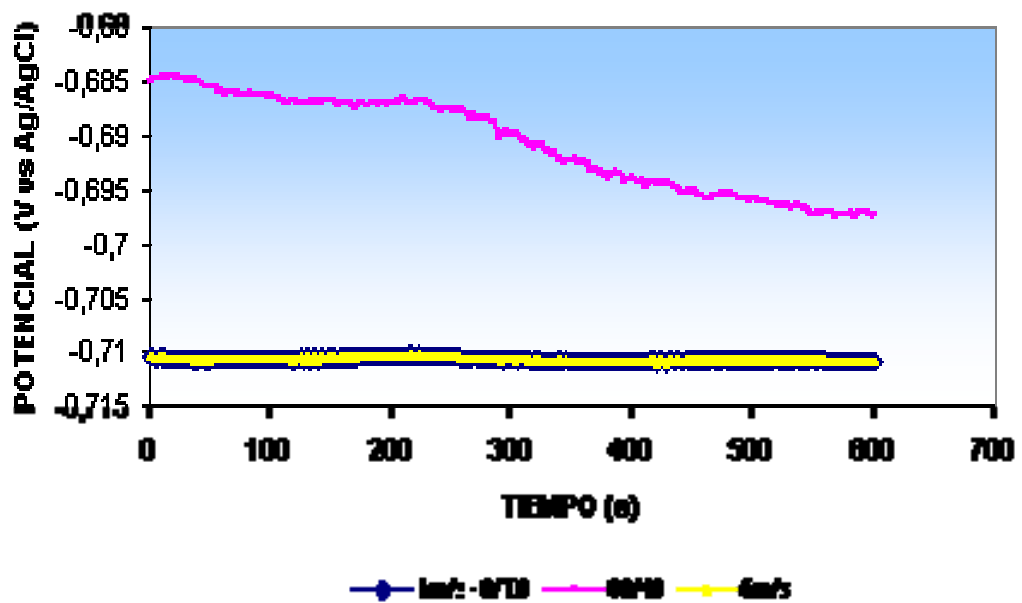
- ❖ Evitar la cavitación de la bomba
- ❖ Mantener el nivel apropiado en el tanque (adiciones extras dependiendo de la operación) ya que si éste se baja quedando por fuera la resistencia (5) ésta se quema.
- ❖ Una vez terminada la prueba, es importante, realizar la limpieza del circuito. Ésta se puede hacer con agua con jabón, esponja y churrusco o como lo indique el profesor a cargo

Anexo B.1. Curvas de estabilización para el sistema CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S

**COMPARACIÓN DE ESTABILIZACIÓN PARA 60°C**

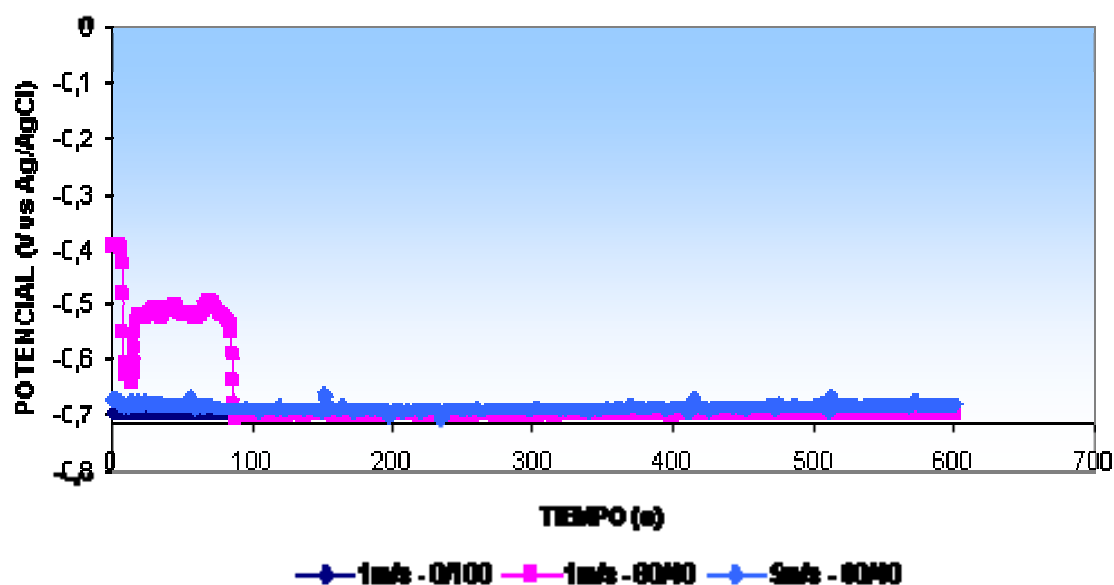


**COMPARACIÓN DE ESTABILIZACIÓN A 90°C**

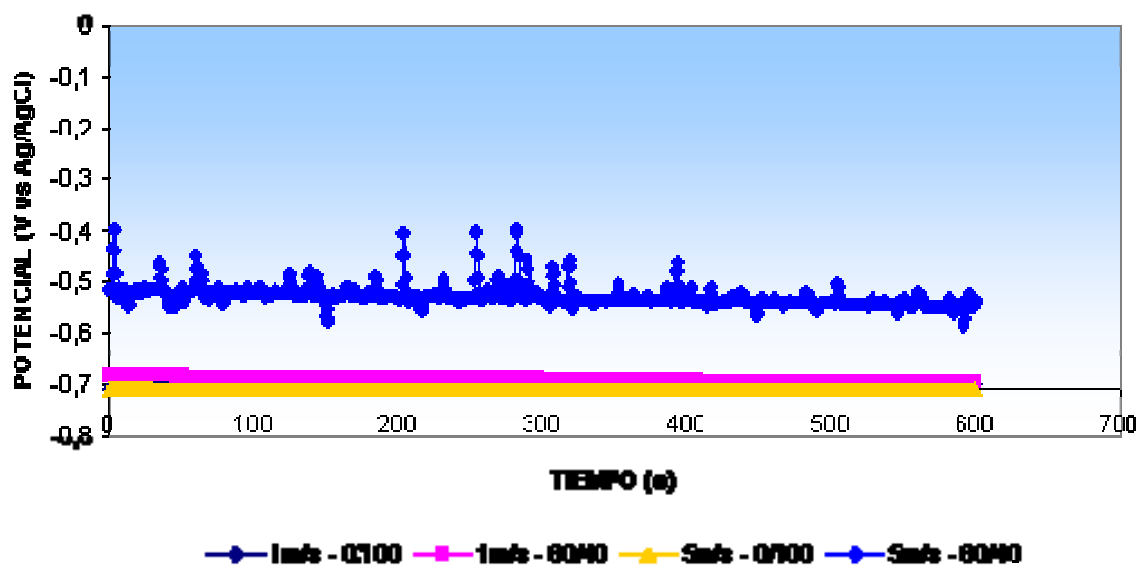


## Anexo B.2. Curvas de estabilización para el sistema CO<sub>2</sub>

### COMPARACIÓN DE ESTABILIZACIÓN A 60°C



### COMPARACIÓN DE ESTABILIZACIÓN A 90°C



### Anexo C. Valores de Rp, Rs y capacitancia

T (°C)	RELACIÓN O/W	VELOCIDAD DEL FLUIDO m/s	Rs (ohm)	Rp (ohm/cm <sup>2</sup> )	capacitancia de la doble capa electroquímica F
60	0/100	1	1,615	5,898	3,91E-04
90	0/100	1	6,817	6,141	5,04E-04
60	60/40	1	8479,63	18140,56	1,68E-05
60	0/100	5	25,959	4175,84	1,84E-05
90	60/40	1	21,07	11,163	1,21E-02
90	0/100	5	4,187	0,5096	4,38E-04
60	60/40	5	5,794	273,17	5,70E-03
90	60/40	5	16,64	54,85	4,93E-05
75	30/70	3	1,114	29,393	1,11E-03

### Anexo D.1. Determinación de concentraciones en solución

T (°C)	RELACIÓN O/W	VELOCIDAD DEL FLUIDO m/s	[CO <sub>2</sub> ] ppm	[CO <sub>2</sub> ] mol/l	[H <sub>2</sub> S] ppm	[H <sub>2</sub> S] mol/l	pH	pOH
60	0/100	1	1000	2,27E-02	2,24E-02	6,58E-07	5,31	8,69
90	0/100	1	700	1,59E-02	2,92E-01	8,59E-06	5,35	8,65
60	60/40	1	1000	2,27E-02	2,76E-02	8,12E-07	5,25	8,75
60	0/100	5	500	1,13E-02	2,24E-02	6,58E-07	5,04	8,96
90	60/40	1	600	1,36E-02	8,13E-03	2,39E-07	5,04	8,96
90	0/100	5	700	1,59E-02	2,92E-01	8,59E-06	5,31	8,69
60	60/40	5	850	1,93E-02	1,46E-01	4,29E-06	5,25	8,75
90	60/40	5	850	1,93E-02	1,83E+00	5,38E-05	4,74	9,26
75	30/70	3	700	1,59E-02	5,05E-01	1,49E-05	5,31	8,69
75	30/70	3	700	1,59E-02	5,05E-01	1,48E-05	5,07	8,93

### Anexo D.2. Determinación de concentraciones a partir de CO<sub>2</sub> en solución

T (°C)	RELACIÓN O/W	VELOCIDAD DEL FLUIDO m/s	[CO <sub>2</sub> ] ppm	[CO <sub>2</sub> ] mol/l	[H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ]	[HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	[OH <sup>-</sup> ]	[CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ]	Fe <sup>+2</sup> [mol/L]
60	0/100	1	1000	2,27E-02	7,04E-05	2,38E-03	2,04E-09	4,20E-12	8,94E-06
90	0/100	1	700	1,59E-02	5,41E-05	1,28E-03	2,24E-09	7,82E-12	3,36E-06
60	60/40	1	1000	2,27E-02	7,04E-05	2,08E-03	1,78E-09	4,81E-12	8,94E-06
60	0/100	5	500	1,13E-02	3,50E-05	6,37E-04	1,10E-09	1,57E-11	3,94E-06
90	60/40	1	600	1,36E-02	4,62E-05	5,37E-04	1,10E-09	1,87E-11	4,24E-06
90	0/100	5	700	1,59E-02	5,41E-05	1,17E-03	2,04E-09	8,54E-12	3,36E-06
60	60/40	5	850	1,93E-02	5,98E-05	1,76E-03	1,78E-09	5,68E-12	4,24E-06
90	60/40	5	850	1,93E-02	6,56E-05	3,82E-04	5,50E-10	2,62E-11	3,36E-06
75	30/70	3	700	1,59E-02	5,17E-05	1,53E-03	2,04E-09	6,53E-12	8,92E-06
75	30/70	3	700	1,59E-02	5,17E-05	8,81E-04	1,17E-09	1,13E-11	4,24E-06

### Anexo D.3. Determinación de concentraciones a partir de H<sub>2</sub>S en solución

T (°C)	RELACIÓN O/W	VELOCIDAD DEL FLUIDO m/s	[H <sub>2</sub> S] ppm	[H <sub>2</sub> S] mol/l	[H <sup>+</sup> ]	[HS]	Fe <sup>+2</sup> [mol/L]
60	0/100	1	2,24E-02	6,58E-07	4,90E-06	2,01E-04	8,94E-06
90	0/100	1	2,92E-01	8,59E-06	4,47E-06	4,04E-03	3,36E-06
60	60/40	1	2,76E-02	8,12E-07	5,62E-06	2,17E-04	8,94E-06
60	0/100	5	2,24E-02	6,58E-07	9,12E-06	1,08E-04	3,94E-06
90	60/40	1	8,13E-03	2,39E-07	9,12E-06	5,50E-05	4,24E-06
90	0/100	5	2,92E-01	8,59E-06	4,90E-06	3,68E-03	3,36E-06
60	60/40	5	1,46E-01	4,29E-06	5,62E-06	1,15E-03	4,24E-06
90	60/40	5	1,83E+00	5,38E-05	1,82E-05	6,21E-03	3,36E-06
75	30/70	3	5,05E-01	1,49E-05	4,90E-06	5,47E-03	8,92E-06
75	30/70	3	5,05E-01	1,48E-05	8,51E-06	3,13E-03	4,24E-06

