ESTUDIO DE LA CORROSIÓN DE UN ACERO AISI 1020 BAJO CONDICIONES DE FLUJO MULTIFÁSICO SALMUERA – CO₂– H₂S, SALMUERA – ACEITE MINERAL – CO₂– H₂S, HIDRODINÁMICAMENTE CONTROLADO.

SANDRA ROCIO PEDRAZA TORRES

UNVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER FACULTAD DE FISICOQUIMICAS POSGRADO DE INGENIERÍA METALÚRGICA BUCARAMANGA 2004

ESTUDIO DE LA CORROSIÓN DE UN ACERO AISI 1020 BAJO CONDICIONES DE FLUJO MULTIFÁSICO SALMUERA – CO₂– H₂S, SALMUERA – ACEITE MINERAL – CO₂– H₂S, HIDRODINÁMICAMENTE CONTROLADO.

SANDRA ROCIO PEDRAZA TORRES

TESIS

Presentada como requisito para optar el título de Magíster en Ingeniería Metalúrgica

> Director CUSTODIO VÁSQUEZ QUINTERO

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER FACULTAD DE FISICOQUÍMICAS POSTGRADO DE INGENIERÍA METALÚRGICA BUCARAMANGA 2004

DEDICATORIA

A mi madre, quien con su apoyo hizo posible este logro, a mi familia y amigos que permanecieron a mi lado a lo largo de estos años.

AGRADECIMIENTOS

Esta investigación no hubiera sido posible sin la confianza y colaboración del profesor Darío Yesid Peña Ballesteros, gestor y promotor de la propuesta, así como de los profesores Custodio Vásquez Quintero, Clemente Retamoso, adscritos a la escuela de Ingeniería Metalúrgica e Ingeniería Química respectivamente.

Quiero agradecer a COLCIENCIAS y al Instituto Colombiano del Petróleo, por la financiación y apoyo técnico al proyecto, igualmente a Ambrosio Carrillo, Daniel Garavito y personal técnico de la escuela de ingeniería Metalúrgica, quienes brindaron su asesoría en el montaje de equipos.

Por otra parte, el agradecimiento se extiende al Grupo de Biohidrometalurgia y el laboratorio de Reología, adscritos a las escuelas de Ingeniería Metalúrgica e Ingeniería química de la Universidad Industrial de Santander, respectivamente.

A todos lo profesores y compañeros de la maestría y a los ingenieros Jaime Villarreal, Anibal Serna y Adriana Forero, así como al personal técnico de la Corporación para la Investigación de la Corrosión.

TABLA DE CONTENIDO

		página
	INTRODUCCION	1
1	GENERALIDADES	3
1.1	MECANISMOS DE CORROSIÓN CO ₂ Y H ₂ S	3
1.2	CORROSIÓN CO2/H2S	7
1.3	PRODUCTOS DE CORROSIÓN EN AMBIENTES COMBINADOS	10
1.4	VARIABLES	17
1.4.1	Temperatura	17
1.4.2	Presión	18
1.4.3	Flujos	19
1.4.4	рН	19
1.4.5	Relación de presiones parciales PCO2/PH2S	19
1.5	FORMAS DE CORROSIÓN	20
1.6	INFLUENCIA DE LA FASE OLEICA EN LA CORROSIÓN PARA SISTEMAS CO2/H2S	22
1.7	HIDRODINÁMICA	25
1.7.1	Flujo multifásico y sus problemas	25
1.7.2	Tipos de flujo	26
1.7.3	Efectos de la velocidad	27
1.7.4	Tipos de corrosión originados por la velocidad	29

1.7.5	Características del flujo turbulento	31
1.7.6	Cuantificación de las características hidrodinámicas	33
1.7.7	Estudio del efecto de la velocidad sobre la velocidad de corrosión	36
1.7.8	Determinación de coeficientes de difusión	37
1.7.9	Determinación de coeficientes de transferencia de masa	39
1.9	TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS	40
1.9.1	Resistencia a la polarización	44
1.9.2	Técnica de extrapolación Tafel	46
1.9.3	Espectroscopia de impedancia electroquímica	48
2	METODOLOGÍA	52
3	RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS	57
3.1	FASE DE CARACTERIZACIÓN	57
3.1.1	Acero de trabajo	57
3.1.2	Caracterización del electrolito	58
3.1.3	Caracterización de la mezcla salmuera Aceite	58
3.1.1	caracterización de la mezcla salmuera aceite	59
3.2	FASE DE ADAPTACIÓN Y CONSTRUCCIÓN DE EQUIPOS	60
3.3	DETERMINACIÓN COEFICIENTES DE DIFUSIÓN. PRUEBAS EN ELECTRODO DE	

3.4	ELECTRODO DE CILINDRO ROTATORIO	77
3.4.1	Determinación de Esfuerzos de corte y	
	velocidad angular para ECR.	77
3.4.2	Determinación velocidades de corrosión y	
	energía de activación salmuera.	78
	Determinación lones en solución salmuera	85
	Análisis de capas formadas	92
	Determinación coeficientes de transferencia de masa	95
	Determinación de subcapas viscosas y de	
	difusión en salmuera.	98
3.4.3	Determinación velocidades de corrosión	
	sistema salmuera/ Hidrocarburo	100
	Análisis de iones en solución salmuera / aceite.	105
	Análisis de capa en sistema /aceite.	108
	Determinación coeficientes de transferencia de	
	masa y subcapas viscosas y de difusión, en salmuera/aceite.	109
3.5	PRUEBAS EN EL CIRCUITO SIMULADOR DE FLUJO " LOOP "	114
3.6	FASE DE AUTOCLAVE	124

3.6.1	Pruebas estáticas.	125
3.6.2	Pruebas dinámicas en el autoclave	140
4.	LOGROS DEL PROYECTO	143
5.	CONCLUSIONES	144
6.	RECOMENDACIONES	146
7.	ANEXOS	147
8	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	176

INDICE DE TABLAS

Tabla 1	Reacciones y constantes de equilibrio para el CO2	5
Tabla 2	Reacciones catódicas en la corrosión por CO2/H2S	7
Tabla 3	Caracterización de las capas de FeCO3	11
Tabla 4	Productos de reacción en atmósferas con H2S	12
Tabla 5	Correlaciones usadas para el cálculo de transferencia de masa en el ECR	40
Tabla 6	Analogía entre la transferencia de calor y materia	43
Tabla 7	Geometrías y condiciones a usar para evaluar las velocidades de corrosión.	55
Tabla 8	Resultados de composición química.	58
Tabla 9	Resultados del ensayo de dureza escala Brinell – HB.	58
Tabla 10	Caracterización del electrolito.	59
Tabla 11	Caracterización de la mezcla salmuera – Aceite.	59
Tabla 12.	Revoluciones / minuto y temperaturas de ensayo.	69
Tabla 13	Condiciones de ensayo para la determinación de	70

coeficientes de difusión CO_{2.}

Tabla 14	Coeficientes de difusión en salmuera y agua, hallados en EDR.	72
Tabla 15	Comparación i $_{\text{L}}$ CO $_2$ y H $_2$ S μa para 30°C.	74
Tabla 16	Difusividad del CO ₂ en la mezcla salmuera/Aceite.	75
Tabla 17	Velocidades de corrosión para 10 ppm H_2S / N_2 .	76
Tabla 18	Esfuerzos de corte y velocidad angular para el E.C.R	77
Tabla 19	Velocidades de corrosión obtenidas con la mezcla gaseosa de 6% en Vol. de CO_2 y 10 ppm de H_2S , salmuera.	78
Tabla 20	Velocidades de corrosión obtenidas con la mezcla gaseosa de 6% en Vol. de CO_2 y 4 ppm de H_2S , salmuera.	78
Tabla 21	Energías de activación para la mezcla 6% CO_2 – 10 ppm H_2S salmuera.	81
Tabla 22	Energías de activación para la mezcla 6% CO_2 – 4 ppm H ₂ S salmuera.	84
Tabla 23	Constantes de equilibrio de CO ₂	86
Tabla 24	Constante de equilibrio para H ₂ S.	70
Tabla 25	QFeCO ₃ para la mezcla de 4 ppm H_2S , para todas las velocidades a 30°C, salmuera.	92

- Tabla 26QFeCO3 para la mezcla de 10 ppm H2S, para93todas las velocidades a 30°C, salmuera.
- Tabla 28QFeS para la mezcla de 10 ppm a 30°C,94salmuera.
- Tabla 30Coeficientes de transferencia de masa para96 H_2CO_3 y H⁺, salmuera.
- Tabla 32Longitud de la capa de difusión para H_2CO_3 en98salmuera.
- **Tabla 33** Longitud capa de difusión para el H^{+} en salmuera 99
- Tabla 34Velocidades de corrosión obtenidas con 30% de100hidrocarburo con 4 ppm de H2S.
- Tabla 36Velocidades de corrosión obtenidas con 30% de100hidrocarburo con 10 ppm de H_2S .
- Tabla 36Energías de activación para la mezcla $CO_2/4ppm$ 104H2S, en salmuera/aceite.
- Tabla 37Energías de activación para la mezcla CO2/10510ppm H2S, salmuera /aceite.
- Tabla 38QFeCO3paraCO2/4ppm H_2S a $30^{\circ}C$ 108salmuera/aceite.
- Tabla 39QFeCO3paraCO2/10ppmH2Sa 30° C,108salmuera/aceite.
- **Tabla 40** QFeS para $CO_2/4$ ppm H_2S a 30°C, 108

salmuera/aceite.

- Tabla 41QFeSparaCO2/10ppmH2Sa30°C,109salmuera/aceite.
- Tabla 42Coeficiente de difusión para H+, en un sistema110salmuera / 30% aceite.
- Tabla 43Coeficientes de transferencia de masa para111 H_2CO_3 y H+, en salmuera / 30 % Aceite.
- Tabla 44Longitud de la capa viscosa para el sistema112Salmuera / Aceite.
- **Tabla 45**Espesor capa de difusión para H2CO3, en el112sistema salmuera/ aceite.
- Tabla 46.Espesor capa de difusión para H+, en el sistema113salmuera/ aceite.
- Tabla 47.Velocidades de Corrosión del electrodo corto y116largo en el loop.
- Tabla 48.Energías de activación para el electrodo corto y el117electrodo largo.
- Tabla 49Coeficientes de transferencia de masa para H+ y121 H_2CO_3 en el "loop" a diferentes temperaturas 4m/s.
- Tabla 50 Coeficientes de transferencia de masa para H+ y 121
 H₂CO₃ en el "loop" sistema salmuera / aceite a 59°C y 4 m/s.

- Tabla 51Espesores de Subcapas de difusión obtenidas en123el "Loop" a 4 m/s.
- **Tabla 52**. Comparación I_{L} catódica con Id $H_{2}CO_{3}$ y H^{+} .124
- Tabla 53Velocidadesdecorrosiónobtenidaspor140gravimetría en autoclave estático a 700 psi.
- Tabla 54Rp obtenidas en el autoclave dinámico a 1301141rpm.
- Tabla 55Velocidades de corrosión en autoclave dinámico a1411301 rpm y 700 psi.

INDICE DE FIGURAS

Figura 1	Formación de FeS sobre la superfice del metal	Página 13
Figura 2	Diagrama de productos de corrosión en ambientes combinados	14
Figura 3	Efecto del CO2 en la corrosión de un ambiente al carbonoen un medio de H2S en fase gaseosa a 220°C	17
Figura 4	Determinación de régimen de corrosión según Rippon y Simon	20
Figura 5	Formas de corrosión presentadas según PCO2/PH2S según palmer	21
Figura 6	Tipos de flujo	27
Figura 7	Regiondes del flujo turulento según Bird	31
Figura 8	Capas de flujo turbulento según Levich	32
Figura 9	Determinación pendientes de Tafel	47
Figura 10	Diagrama de Nyquist	49
Figura 11	Representación de una impedancia	50
Figura 12	Circuito equivalente a una impedancia	51
Figura 13	Metodología del proyecto	56
Figura 14	Agitador usado en ECR para dispersar.	61
Figura 15	Curvas de la variación del coeficiente K con la longitud del electrodo [*] , obtenidas con la	67

ecuación de Van Shaw.

Figura 16	Diagramas de Nyquist para mezcla de 6% CO ₂ /10 ppm H ₂ S a 59°C salmuera.	83
Figura 17	Diagrama de Pourbaix, especies en solución para condiciones en el electrodo de cilindro rotatorio.	95
Figura 18	Diagrama de Pourbaix especies de H ₂ S, 700 Psi, 30ºC.	136
Figura 19	Diagrama de Pourbaix para las especies de	137

CO₂, 700 Psi, 30°C.

ÍNDICE GRÁFICAS

Cráfico 4	Desultadas abtenidas par Mussi	Página
Granca	Resultados obtenidos por Mucai	9
Gráfica 2	Influencia de la proporción de aceite/agua en la velocidad de corrosión	22
Gráfica 3	Velocidad de corrosión en presencia de tres diferentes crudos como función de cortes de agua	25
Gráfica 4	Determinación de Rp en un gráfico E vs I	45
Gráfica 5	Determinación Ic	48
Gráfica 6	Determinación coeficientes de difusión 30 y 45°C.	70
Gráfica 7	Determinación de coeficiente de difusión para el CO ₂ a 59°C.	71
Gráfica 8	Curvas I vs V salmuera- H ₂ S, a 30°C.	73
Gráfica 9	Velocidades de corrosión 10 ppm H_2S en salmuera.	79
Gráfica 10	Velocidades de corrosión 4 ppm de H_2S en salmuera.	79
Gráfica 11	Gráfico Ln Velocidad de corrosión vs 1/T para la mezcla 6% CO_2 – 10 ppm H ₂ S en salmuera.	81
Gráfica 12	Curvas tafel 59°C a 0, 1 4 m/s para la mezcla	83

6%CO₂- 10 ppm H₂S.

- Gráfica 13Gráfico Ln Velocidad de corrosión vs 1/T para la84mezcla 6% $CO_2 4$ ppm H2S en salmuera.
- **Grafica 14** Variación de iones H+ con la temperatura a 4 m/s 87 en salmuera.
- **Gráfica 15** Variación de la concentración de H_2CO_3 con la 88 temperatura para la mezcla $CO_2/4$ ppm H_2S , salmuera.
- **Gráfica 16** Variación de H₂CO₃ para CO₂/10 ppm H2S.con 88 la velocidad y la temperatura, salmuera.
- **Gráfica 17** Variación de la concentración de H_2CO_3 con la 89 velocidad a 45°C, salmuera.
- **Gráfico 18** Variación de HS- con la Temperatura y la 91 velocidad para CO₂/ 4 ppm H₂S, salmuera.
- **Gráfica 19.** Variación de HS- con la velocidad y la 91 temperatura para $CO_2/10$ ppm H₂S, salmuera.
- **Gráfica 20** Variación HS- con la mezcla a varias 92 temperaturas a 4 m/s, salmuera.
- **Gráfica 21** Variación del coeficiente de transferencia de 97 masa con la temperatura para H_2CO_3 en salmuera.
- **Gráfica 22** Comparación de K $_{H2CO3}$ y K $_{H+}$, a 1 m/s en 97 salmuera.
- Gráfica 23Diferencia entre la capa de difusión de H_2CO_3 y99H+ a 4m/s en salmuera.

- Gráfico 24 Variación de la velocidad de corrosión entre 102 mezclas a 4 m/s con la temperatura, salmuera/ aceite.
- Gráfico 25 Variación de la velocidad de corrosión entre 103 mezclas a 1 m/s con la temperatura salmuera/ aceite.
- **Gráfica 26** Determinación energías de activación para la 103 mezcla CO2/ 4ppm H₂S, salmuera/aceite.
- **Gráfica 27** Determinación energías de activación para la 104 mezcla CO₂/ 4ppm H₂S, salmuera/ aceite.
- Gráfica 28Comparación de la concentración de H_2CO_3 para105 $CO_2/4$ ppm H_2S , Salmuera / Aceite.
- **Gráfica 29** Comparación de la concentración de H_2CO_3 para 106 $CO_2/$ 10 ppm H_2S , Salmuera / Aceite.
- **Gráfica 30** Comparación mezclas $CO_2/4$ ppm H_2S y $CO_2/10$ 106 ppm H_2S , con la velocidad a 45 °C, salmuera /aceite.
- **Gráfica 31** Variación HS- con la temperatura y la velocidad 107 para CO₂/4 ppm H₂S, salmuera/aceite.
- **Gráfica 32** Variación HS- con la temperatura y la velocidad 107 para CO₂/10 ppm H₂S, salmuera/aceite.
- Gráfica 33 Comparación coeficientes de transferencia de 110

masa para H_2CO_3 entre los sistemas salmuera y salmuera / 30% aceite a 1 m/s.

- Gráfica 34 Comparación coeficientes de transferencia de 111 masa para H⁺ entre los sistemas salmuera y salmuera / 30% aceite a 1 m/s.
- **Gráfica 35** Comparación de velocidades de corrosión 116 variando la longitud del electrodo de trabajo en el "Loop".
- **Gráfica 36** Energías de activación para el electrodo corto y 117 largo en el loop.
- **Gráfica 37** Curvas Tafel obtenidas en el electrodo 118 largo"loop".
- Gráfica 38Diagramas de Nyquist, obtenidas en el loop, para118 CO_2 / 10 ppm H2S a 4 m/s.
- **Gráfica 39** Variación de H_2CO_3 , para $CO_2/10$ ppm H_2S en el 119 "loop" a 4 m/s.
- **Gráfica 40** Variación de HS-, para $CO_2/10$ ppm H₂S en el 120 "loop" a 4 m/s.
- **Gráfica 41** Diferencia entre los coeficientes de transferencia 122 de masa obtenidos en el "loop" y el electrodo de cilindro rotatorio a 4 m/s.
- Gráfica 42Composición de la interfase metal / capa. Probeta127a 30° C, CO₂/ 10 ppm H₂S.

- Gráfica 43Composición de la interfase metal / capa. Probeta129a 45° C, CO₂/ 10 ppm H₂S.
- **Gráfica 44** Composición Zona media de la capa. Probeta a 129 30° C, CO₂/ 10 ppm H₂S.
- Gráfica 45Composición Zona media de la capa. Probeta a130 45° C, CO₂/ 10 ppm H₂S.
- **Gráfica 46** Composición Zona media de la capa. Probeta a 132 59° C, CO₂/ 10 ppm H₂S.
- Gráfica 47Composición Zona de sulfuro. Probeta a 59°C,133 $CO_2/$ 10 ppm H2S.
- **Gráfica 48** Comparación de velocidades de corrosión en 142 autoclave dinámico a 1301 rpm y 700 psi.

INDICE DE FOTOGRAFÌAS

Fotografía 1	Montaje de celda rotatorio.	para electrodo	o de disco	60
Fotografía 2	Montaje ECR.			61
Fotografía 3	Autoclave usado.			62
Fotografía 4	Montaje en el autoclave.	de	probetas	62
Fotografía 5	Autoclave Dinámic	0		63
Fotografía 6	Tapa Autoclave			63
Fotografía 7	Detalle tapa dinám	nica.		63
Fotografía 8	Celda de trabajo d loop.	le electrodo co	orto en el	65
Fotografía 9	Electrodos cortos	usados en el l	oop.	66
Fotografía 10	Celda de trabajo d loop	le electrodo la	rgo en el	66
Fotografía 11	Aspecto general d Pruebas.	e loop usado	en las	66
Fotografía 12	Probeta expuesta	a CO ₂ / 10	ppm H₂S,	126

30°C y 700 psi en el autoclave.

Fotografía 13	Probeta expuesta a CO ₂ / 10 ppm H ₂ S, 45 °C y 700 psi. en el autoclave.	126
Fotografía 14	Detalle de la capa en su Parte interna. Probeta a 30ºC, CO2/ 10 ppm H ₂ S y 700 psi.	127
Fotografía 15	Detalle interfase metal / capa. Probeta a 45°C, CO_2 / 10 ppm H ₂ S y 700 psi.	128
Fotografía 16	Aspecto general capa a 59ºC en salmuera, CO ₂ / 10 ppm H ₂ S.	131
Fotografía 17	Partícula de sulfuro hallada a 59ºC en salmuera, CO ₂ / 10 ppm H ₂ S.	133
Fotografía 18	Sulfuro mezclado con carbonato a 59°C en salmuera, CO ₂ / 10 ppm H_2S y 700 psi.	134
Fotografía 19	Aspecto general capa a 59ºC en salmuera /Aceite, CO2/ 10 ppm H ₂ S.	134
Fotografía 20	Zona interna capa a 59ºC en salmuera / aceite, CO ₂ / 10 ppm H ₂ S.	135
Fotografía 21	Daño corrosivo presentado a 30ºC, 700 psi y condiciones estáticas.	138
Fotografía 22	Daño presentado a 45ºC, 700 psi y condiciones estáticas.	139

INDICE ANEXOS

		Página
Anexo A	Circuito simulador de flujo "loop"	147
Anexo B	Análisis estadístico	150
Anexo c	Determinación concentraciones en solución	161

RESUMEN

TITULO: ESTUDIO DE LA CORROSIÓN DE UN ACERO AISI 1020 BAJO CONDICIONES DE FLUJO MULTIFÁSICO SALMUERA-CO₂-H₂S, SALMUERA – ACEITE MINERAL – CO₂ – H₂S, HIDRODINÁMICAMENTE CONTROLADO.

Autor: PEDRAZA TORRES, SANDRA**

Palabras clave: Sistema multifásico, CO₂, H₂S, Coeficientes de trasferencia de masa, subcapa viscosa, subcapa de difusión, esfuerzos de corte.

La corrosión por CO_2 / H_2S 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 además bajar los costos efectivos de producción. En Colombia, las investigaciones han sido orientadas al estudio de la corrosión por CO_2 , a pesar de que en el país existen trazas de H_2S , que son un peligro potencial para los materiales de las líneas de transporte e hidrocarburos.

El presente proyecto es pionero en el estudio de sistemas multifásicos (salmuera / Aceite /gas) en ambientes combinados (CO_2/H_2S), y busca servir como base a posteriores estudios que planteen mecanismos de inhibición como solución a este tipo de corrosión.

Para el desarrollo de esta investigación, se tomaron las concentraciones de CO_2 y H_2S , así como las condiciones hidrodinámicas presentes en el país y se simularon en el electrodo de cilindro rotatorio, el circuito simulador de flujo "loop", y en los autoclaves estático y dinámico (Electrodo de cilindro rotatorio a presión), equipo único en Colombia. En estas geometrías se determinaron las velocidades de corrosión sobre el acero AISI 1020, así como los coeficientes de transferencia de masa y capas viscosas de las especies mas representativas del sistema, así mismo se caracterizó la morfología de los productos de corrosión propios de estos ambientes.

El estudio permitió concluir las especies relacionadas con el CO_2 (H_2CO_3), son las que influyen sobre el mecanismo de deterioro del acero AISI 1020, comportamiento que es fuertemente influenciado por la variación de la velocidad, la temperatura y el pH.

^{*} Tesis Maestría

^{**} Facultad Ciencias Fisicoquímicas, Maestría en Ingeniería Metalúrgica, Vásquez Quintero Custodio

ABSTRACT

TITLE: STUDY OF THE CORROSION OF AN AISI 1020 STEEL UNDER CONDITIONS OF MULTIPHASE FLOW BRINE- CO_{2} -H₂S AND BRINE – MINERAL OIL - CO2 - H2S, HYDRODYNAMIC CONTROLLED.

Author: PEDRAZA TORRES, SANDRA**

Keywords: Multiphase system, CO₂, H₂S, Mass transfer Coefficients, viscous sub-layer, sublayer of Diffusion shear stress.

The corrosion by CO_2/H_2S in the gas and petroleum production represents one of the most important areas of research, due to the critical necessity to evaluate the severity of the corrosion and thus to diminish the risk of problems in operation, and in addition to lowering the effective costs of production. In Colombia, the researches have been oriented to the study of the CO_2 corrosion, although in the country production can appear some traces of H_2S , that are a potential harmful for the materials of the pipelines for transporting hydrocarbons.

The present project is pioneer in the study of multiphase systems (brine/oil/gas) in combined atmospheres (CO_2/H_2S), and it is a fundamental base for carrying out more studies that allow to understand the inhibition mechanisms to find out the solution of this type of corrosion.

To carry out this research, the concentrations of CO_2 and H_2S and the hydrodynamics conditions present in the pipelines were simulated in the electrode of rotatory cylinder, the flow simulator, "loop", and high temperature and pressure electrode rotating cylinder (ECRATAP), equipment that was developed for this project and that is unique in Colombia. In these geometries the corrosion rate were determined on steel AISI 1020, as well as, the mass transfer coefficients and viscous layers of the representative species of the system, also the morphology of corrosion products of these atmospheres was characterized.

This study allowed to conclude that the species related to CO_2 (H₂CO₃), are those that influence the mechanism of deterioration of steel AISI 1020, behaviour that was strongly influenced by the variation of the electrode speed, the temperature and pH.

^{*} Postgraduate Thesis

^{**} Physical Chemistry Faculty, Master in Metallurgical Engineering, Vasquez Quintero Custodio.

INTRODUCCION

La corrosión por CO_2 / H_2S 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 además bajar los costos efectivos de producción.

Los modelos existentes para la predicción y evaluación de la corrosión en sistemas con CO_2 /H₂S son pocos; los que consideran la acción de los dos gases son modificaciones a modelos hechos para agua y CO_2 solamente. Los sistemas que más se han trabajado en la industria petrolera colombiana son los bifásicos salmuera $-CO_2$ y querógenos - CO_2 , y han sido análisis netamente cualitativos para la descripción de los fenómenos observados; solo hasta hoy en día se están realizando esfuerzos para conocer y entender más este tipo de fenómenos corrosivos.

El presente proyecto estudió los efectos de la transferencia de masa y esfuerzos de corte de un sistema multifásico salmuera/ aceite – $CO_2 - H_2S$ sobre un acero AISI-SAE 1020, con base en las proporciones que estos gases conservan en las líneas de transporte de hidrocarburos en Colombia.

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 en el país.

Para poder culminar con éxito los objetivos trazados, se adaptaron los equipos existentes en el grupo de investigaciones en corrosión (GIC) y se montaron y pusieron en ejecución nuevas geometrías como un simulador de flujo (loop) y un autoclave adaptado con un cilindro rotatorio, que permitieron complementar los resultados obtenidos con pruebas electroquímicas en el cilindro rotatorio y el autoclave estático.

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, el espesor de las capas de difusión para cada uno de estos agentes, así como , la concentración de los iones en solución a partir de las mediciones de gases disueltos hechas durante las pruebas.

Para finalizar, el proyecto posee un alto grado de innovación, especialmente a nivel nacional, puesto que en la actualidad no existen estudios completos en el campo de control de la corrosión por CO₂/H₂S en áreas como el transporte y explotación de hidrocarburos, además se adquirieron conocimientos en la hidrodinámica de los sistemas CO₂/H₂S, que serán una pieza clave en posteriores estudios de los mecanismos de inhibición y comportamiento de la estructura del material a la corrosión.

1. GENERALIDADES

La tubería usada en el transporte de hidrocarburo y gas natural, está expuesta a la acción de agentes contaminantes diluidos en el agua líquida. El agua presente en estas tuberías se origina por condensado del gas o porque entró en el flujo directamente desde el pozo. El CO₂ y el H₂S son contaminantes que preocupan a los operadores de estas tuberías debido a la variedad de daños que pueden causar (corrosión localizada, SCC, y daños por hidrógeno entre otros). Para lograr entender este tipo de corrosión se analizarán los detalles de los mecanismos de corrosión de los dos gases por separado, para posteriormente entrar al estudio del sistema con gases combinados y por último continuar con los conceptos básicos sobre los sistemas multifásicos e hidrodinámica.

1.1 MECANISMOS DE CORROSIÓN POR CO2 Y H2S

El primer tipo de corrosión que se va a analizar es el ocasionado por CO₂. Este tipo de corrosión ha sido objeto de numerosos estudios por varios años. Su explicación ha sido tarea de muchos investigadores. Entre los más relevantes está el propuesto por De Waard y Williams^[1] en 1975, el cual fue ideado variando diferentes condiciones de temperatura, presión y pH, el mecanismo se reduce en los siguientes pasos:

1. Formación del ácido carbónico

 $CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3 \tag{1}$

Reacción catódica

$$H_2CO_3 + e^- \longrightarrow HCO_3^-$$
(2)

 $HCO_3^- + H^+ \longrightarrow H_2CO_3$ (3)

$$2H \longrightarrow H_2$$
 (4)

Más adelante en 1983 Schmitt^[2] propuso que era posible que ocurriera la reducción directa del ácido carbónico sobre la superficie del metal, en esto estuvo de acuerdo Wieckoswski quien además supuso que la reducción del ion carbónico se producía también sobre la superficie.

Ya en 1995 Nesic^[3] continuó su estudio con CO_2 y H_2O , estableciendo un mecanismo muy similar al formulado por De Waard, pero al que le adicionó la reducción del ion carbónico así como la del ion hidrógeno. El mecanismo propuesto consistió en:

$$CO_2 + H_2O \longrightarrow H_2CO_3$$
 (5)

$$H_2CO_3 + e^- \longrightarrow HCO_3^-$$
(6)

$$HCO_3^- \longrightarrow H^+ + CO_3^{-2}$$
 (paso añadido) (7)

$$H^+ + e^- \longrightarrow H$$
 (8)

Según lo expuesto por Nesic la reducción del ion hidrógeno se produce en la superficie del metal; que es la reacción predominante a pH menores de 6.

Dayalan^[4] en ese mismo año resume su mecanismo en 4 pasos:

- Disolución CO₂ en agua para formar especies reactivas.
- Las especies reactivas se transportan hacia la superficie del metal.
- Las reacciones anódicas y catódicas ocurren en la superficie metálica.
- Los productos de corrosión van hacia el seno de la solución.

De todo lo anterior se puede concluir que hay tres especies presentes en soluciones acuosas que contienen CO_2 , H_2CO_3 , HCO_3^- , y H⁺, que toman parte en las reacciones de reducción catódicas electroquímicas. Las contribuciones a la corrosión por las reacciones catódicas individuales de H_2CO_3 , HCO_3^- , y H⁺, son muy importantes. Estas tres especies tienen

diferentes cinéticas de transferencia de masa y de reacción y contribuyen en forma diferente a la corrosión.^[5]

Según el modelo de Anderko^[6], el equilibrio en el seno de la solución está determinado por las velocidades de 8 reacciones químicas homogéneas, constituyendo 4 equilibrios. Las reacciones y constantes se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Reacciones y	constantes de ec	quilibrio para el	CO ₂ ^[/]
-----------------------	------------------	-------------------	--------------------------------

REACCIÓN	EQUILIBRIO
hidratación del dióxido de carbono disuelto produce ácido carbónico.	$K_{CO2} = \frac{k_1}{k} = \frac{[H_2 CO_3]}{[CO_1]}$
$CO_2 + H_2O \xrightarrow{K1} H_2CO_3$	$\kappa_1 [CO_2]$
$H_2CO_3 \xrightarrow{K_1} CO_2 + H_2O$	K ₁ = 4.3E-2*
	K_1= 1.5E1
Disociación y recombinación de ácido carbónico	$k_2 \qquad k_2 \qquad \left[HCO_3^{-1}\right]H^+$
$H_2CO_3 \xrightarrow{K_2} HCO_3^- + H^+$	$K_{H2CO3} = \frac{1}{k_2} = \frac{1}{[H_2CO_3]}$
$HCO_3^- + H^+ \xrightarrow{K_2} H_2CO_3$	K ₂ = 7.2E6
	K_2= 4.7E10
reacción entre los iones bicarbonato e hidróxido	k $\left[\cos^2 \right]$
$HCO_3^- + OH^- \xrightarrow{K_3} CO_3^{2-} + H_2O$	$K_{HCO3}^{-} = \frac{\kappa_3}{k_{_3}} = \frac{CO_3}{H_2CO_3} OH^{-}$
$CO_3^{2-} + H_2O \xrightarrow{K_3} HCO_3^{-} + OH^+$	K ₃ = 9.1E9
	K_3= 2E6
Autodifusión del agua	
$H_{2}O \xrightarrow{K_{4}} H^{+} + OH^{-}$ $H^{+} + OH^{-} \xrightarrow{K_{-4}} H_{2}O$	$K_{HCO3^{-}} = \frac{k_4}{k_{4}} = \left[H^+\right]OH^{-}$
	K ₄ = 2.5E-5 K ₄ = 1.4E11

* valores obtenidos a 25°C.

Para el caso del H₂S, Cheng y colaboradores^[8] basados en el trabajo de lofa^[9]propusieron el siguiente mecanismo:

$$Fe + H_2S + H_2O \quad \longleftrightarrow (FeSH^{-}) \text{ ads } + H_3O^{+} \tag{9}$$

$$(FeSH^{-})$$
 ads \leftarrow $(FeSH)$ ads + e (10)

$$(FeSH) \iff FeSH^{+} + e \tag{11}$$

$$FeSH^{+} + H_30^{+} \iff Fe^{+2} + H_2S + H_2O$$
(12)

En este mecanismo el H₂S se quimiabsorbe primero sobre la superficie del hierro antes de la reacción de descarga en los pasos siguientes.

La disolución del H₂S en el seno de la solución acuosa se presenta en los siguientes pasos:

$$H_2S$$
 (gas) $\rightarrow H_2S$ (líquido) (13)

$$H_2S \rightarrow H^+ + HS-$$
 (14)

$$HS^{-} \rightarrow H^{+} + S^{-2}$$
(15)

En cuanto a la morfología de las capas formadas, las investigaciones hechas se han desarrollado a altas temperaturas donde los sulfuros tienden a ser más estables, por ejemplo se ha encontrado que presentan granos columnares en la región externa y granos equiaxiales finos en la interfase metal/capa, y que su crecimiento exhibe un comportamiento parabólico esencialmente limitado por el transporte del ion ferroso a través de la capa de sulfuro entre 650 °C y 900°C^[10]. En temperaturas entre 670 – 900°C, Turkdogen^[11] encontró que las mezclas de gas tardan en ponerse en equilibrio con el sulfuro de la superficie y las velocidades de crecimiento no son parabólicas en un comienzo, pero posteriormente alcanzan dicha forma.

1.2 CORROSIÓN CO₂ / H₂S

La corrosión originada por la combinación CO_2/H_2S en medios de producción de petróleo y gas, representa una de las más importantes áreas de la investigación en corrosión. Esto es debido a la necesidad crítica de conocer la severidad de estos medios para seleccionar los aceros más adecuados. En los últimos cuarenta años los estudios que se han hecho sobre el tema se limitan a experimentos desarrollados en autoclaves y celdas de vidrio. Entre los avances que se han obtenido están: la identificación de productos de corrosión y reacciones que los producen, influencia de la temperatura, el pH y la relación CO_2/H_2S . Anderko^[6], para la formulación de su modelo resume las reacciones catódicas que ocurren así:

REACCIONES CATODICAS				
	Reacciones	Densidad de corriente	Detalles	
Reducción H	H ⁺ + e ⁻ → 0.5 H ₂	1/ I _H = (1/) + (1/ I _{Hlim})	I _{ha} = I [°] _H Exp [-α _H F(E-E° _H) / RT] I [°] _H = I* _H a ^{0.5} _H a ^{1.4} _H I _{Hlim=} K _m Fa _H	
Reducción H ₂ O	H2O + e → ½ H ₂ + OH ⁻	I _{H2O} = I [°] _{H2O} Exp[-α _H F(E- E° _H) / RT]	$I_{H20}^{\circ} = I_{H20}^{*} a_{H20}^{0.5} a_{H}^{1.4} a_{H}^{1.4}$	
Ácido H₂CO₃	HCO ₃ + e →1/2 H ⁺ + OH ⁻	$1/I_{H2CO3} = (1/I_{H2CO3a}) + (1/I_{H2CO3lim})$	$I_{ha} = I^{\circ} Exp [-\alpha F(E-E^{\circ}_{H}) / RT]$ $I^{\circ}_{H2CO3} = I^{*}_{H2CO3} a_{H2CO3} a^{-0.5}_{H}$ $I_{H2CO3lim} = Fa_{H2CO3} (D_{H2CO3} k_{H2CO3} K_{fH2CO3})^{1}$ ^{/2}	
Reducción H₂S	H2S _{aquo} + 2e \rightarrow H ₂ + 2 HS ⁻	I _{H2S} = I [°] _{H2S} Exp [-α _H F(E- E° _H) / RT]	I [°] _{H2S} = I* _{H2S} ⁻ a ^{0.3} _{H2S} ⁻ a ^{1.4} _{H2O}	
Reducción HS ⁻	**	I _{HS} ⁻ = I [°] _{HS} ⁻ Exp [-α _H F(E- E° _H) / RT]	I [°] _{H2S} = I* _{H2S} ⁻ a ^{0.3} _{H2S} ⁻ a ^{1.4} _{H2O}	

Tabla 2. Reacciones catódicas en la corrosión CO₂/H₂S

 I_a = Corriente de activación; I_{lim} = corriente límite; l[°]= corriente de intercambio K_m= coef. Transferencia de masa; a = actividad; D= difusividad; k_{H2CO3}= coef de hidratación CO₂

Bajos niveles de H_2S pueden afectar la corrosión por CO_2 de varias formas. El H_2S puede incrementar la corrosión por CO_2 , pues promueve la disolución anódica a través de la adsorción de azúfre afectando el pH o puede incrementar la corrosión dulce por la formación de películas de sulfuro.

Para condiciones similares, las instalaciones de gas y crudo pueden experimentar velocidades de corrosión más bajas en condiciones ácidas comparadas a las que se presentan en condiciones dulces. Esto es atribuible al hecho de que el ácido creado por la disolución de H₂S es aproximadamente tres veces más débil que los ácidos carbónicos, pero el H₂S es tres veces más soluble que el CO₂. Cómo resultado, el H₂S podría jugar un rol significativo en el tipo y propiedades de las películas de corrosión.

Según Ikeda^[12] las reacciones generales que ocurren durante la corrosión bajo este sistema vienen dadas por:

$$CO_2 + H_2O \longleftrightarrow H_2CO_3 \tag{16}$$

$$Fe + H_2CO_3 (aq) \leftrightarrow FeCO_3 + H^+ + 2e$$
(17)

$$H_2S \longleftrightarrow H_2S$$
 (aq) (18)

$$Fe + H_2S (aq) \leftrightarrow FeS + 2H^+ + 2e$$
(19)

Este mecanismo lo propuso al estudiar ambientes saturados de CO_2 con diversas concentraciones de H_2S a diferentes temperaturas. La Gráfica 1 muestra el comportamiento de este sistema a diferentes concentraciones de H_2S .



Gráfica 1. Resultados obtenidos por Ikeda Mukai.

Ikeda encontró que la capa de sulfuro no es un producto estable de corrosión y una vez formado (quizás favorecido por las altas concentraciones de Fe^{+2} , las altas presiones de H₂S y las bajas temperaturas) se disuelve de nuevo.

Como se observa en la figura, a menores concentraciones de H_2S , la velocidad de corrosión se incrementa hasta seis veces, comparando con la obtenida en atmósferas donde el CO_2 es el único gas presente. La temperatura crítica se encuentra alrededor de 100°C, a partir de la cual es notorio un efecto protector de los productos de corrosión formados.

Este hecho es explicado por Ikeda como un efecto competitivo de capas formadas, donde en la primera etapa (T< 100°C), se forma una capa de sulfuro de hierro que es disuelta rápidamente, dejando el metal expuesto a la acción de agentes corrosivos. A temperaturas superiores se favorece la formación de una capa de carbonato que tiene un efecto protector sobre la superficie, disminuyendo así la velocidad de corrosión.

En cuanto a las velocidades de corrosión la concentración crítica fue de 3.3 ppm, donde se obtuvo la máxima velocidad de corrosión, que luego fue disminuyendo en la medida que se aumentó la presión de H₂S, hasta que al final se obtenían valores de corrosión bajos que sugerían un mecanismo de corrosión por CO_2 puro. Los valores de velocidad de corrosión altos observados se deben a que el H₂S acelera la corrosión por medio de un mecanismo por activación.

Este mismo comportamiento se reflejó en el trabajo realizado por Valdés^[13], quien realizó pruebas en rangos de temperatura entre 50 y 150°C y concentraciones de H₂S que oscilaban entre 10 y 40 ppm, al final de su trabajo encontró que a bajas temperaturas se alcanzaban las máximas velocidades de corrosión y éstas fueron disminuyendo a medida que aumentaba la concentración de H₂S y la temperatura. Así mismo, encontró que a bajas temperaturas se formó posiblemente una capa de antes de la capa de carbonato. Valdés entonces sugirió que el H₂S en solución reacciona con el metal bloqueando temporalmente la acción del CO₂ y oxígeno sobre la superficie formando una capa de sulfuro, la cual no es continua y por lo tanto es permeada por HCO₃⁻, HS⁻ y agua, especies que penetrarían dicha capa generando tensiones que la romperían.

1.3 PRODUCTOS DE CORROSIÓN EN AMBIENTES COMBINADOS

Los productos de corrosión que se forman sobre los aceros son generalmente el FeCO₃ (siderita) y el sulfuro de Hierro; se han realizado estudios encaminados a determinar cuales son las capas que se hallan en ambientes combinados y se han obtenido diagramas con los productos de corrosión relacionados^[14].

Siderita (FeCO₃). Es el producto de corrosión por CO₂ por excelencia, constituye una capa protectora que limita el transporte de las especies

reactivas a la superficie metálica, por lo tanto su aparición se refleja en la disminución de las velocidades de corrosión. Existen dos tipos de carbonatos que se forman uno primario y otro secundario; El primero se forma directamente sobre el metal corroído y el segundo se forma sobre la capa primaria debido a la recristalización carbonato^[15]. La tabla 3 resume las características de cada carbonato.

Tabla 3. Características de las capas de FeCO₃ primario y secundario.

PRIMARIO	SECUNDARIO
No compacta	Compacta
Porosa	Desprendimiento fácil
Cristales grandes	Cristales pequeños
Negra, gris oscuro	Marrón
Bien adherida	No porosa

En los sistemas con H_2S se distinguen seis clases de sulfuros que se resumen en la tabla 4.
Tabla 4. Productos de reacción en atmósferas de H₂S

PRODUCTOS DE REACCIÓN CON H ₂ S		
Mackinawita	Pirrotita	
Smithtita	FeS cúbico	
Greigita	Troilita (FeS	
Pirita	hexagonal)	
	Marcasita	

El producto de corrosión que se obtiene en los sistemas con H₂S es el sulfuro de hierro (FeS), éste durante su formación tiende a ubicarse preferencialmente en las regiones perlíticas y la corrosión o máximo deterioro se presenta en la zona ferrítica. De acuerdo a Uhlig y Revie^[16], la cementita actúa como cátodo respecto a la ferrita en una solución ácida, esto origina un efecto galvánico en la estructura del acero originando una celda de corrosión local, en donde la reacción anódica o de disolución del hierro ocurre en la ferrita de la perlita:

$$Fe \longrightarrow Fe^{+2} + 2e \tag{20}$$

Por lo tanto la reacción catódica ocurrirá en la cementita:

$$2H^+ + 2e \longrightarrow H$$
 (21)



Figura 1. Formación de FeS sobre la superficie del metal.

En los campos petroleros se han encontrado mezclas de tres tipos de FeS con carbonato de hierro. Entre los sulfuros encontrados están:

La Pirita, una solución sólida ordenada de FeS y azufre elemental, es encontrada solamente cuando el azufre elemental está en el sistema. La pirrotita es una forma no estequiométrica del FeS que se forma en ambientes más ácidos. La mackinawita ($Fe_{x+1}S$) es una forma semiestable de FeS que se forma bajo condiciones de baja actividad de H₂S en el medio. La mackinawita constituye una forma termodinámicamente semiestable del FeS que tiende a reaccionar rápidamente para formar otros compuestos.

Para efectos de explicar la formación de capas en estos sistemas, Smith^[17] propone el siguiente diagrama descrito en la figura 2.



Figura 2. Diagrama de productos de corrosión de ambientes combinados.

En la figura 3, donde la mackinawita es el producto de corrosión, está continuamente disolviéndose para formar FeS o $Fe(HS)_2$ en solución. Una vez se incrementa el contenido de iones Fe en la solución hasta alcanzar el punto de saturación, la pirrotita precipita sobre la superficie con mackinawita, y esta última se transforma lentamente a pirrotita.

$$FeS - H^+ Fe(S)^+ \rightarrow FeS_{aq} - H^+$$
 (22)

Finalmente, cuando es expuesta al aire, la mackinawita puede oxidarse rápidamente a Fe_3O_4 y azufre elemental por:

$$3FeS-O_2 \rightarrow Fe_3O_4 - 3S \tag{23}$$

Esta oxidación puede ser rápida o lenta, dependiendo del área superficial del sólido y del líquido hidrocarbonado o el agua con que se mojó dicha superficie.

De acuerdo a la figura 3, el límite entre la región de la mackinawita y la pirrotita está definido por la solubilidad del FeS en la solución. Cuando el FeS está bajo el límite de saturación en el seno del fluido y el H₂S es más grande que el nivel requerido para la formación de mackinawita, éste será el producto de corrosión. La mackinawita se forma debido a que la cinética de formación de la pirrotita es mucho más lenta que la de la mackinawita.

Cuando los niveles de FeS en el seno del fluido encuentran o exceden los niveles de saturación, la cinética de reacción finalmente conlleva a que la pirrotita llegue a ser el producto de corrosión.

En lugares de baja actividad de H_2S , se da un efecto competitivo de formación de capas entre el carbonato y el sulfuro de hierro, que depende de la cantidad de iones hierro en solución. Como la velocidad de formación de la mackinawita es mayor que la del carbonato, y este sulfuro se caracteriza por un exceso en los iones hierro, éstos son consumidos rápidamente para dar lugar a la formación del sulfuro, retardando la formación de la siderita.

Por otra parte, hay evidencias de mackinawita a alta temperatura, aunque es difícil de detectar debido a que la velocidad de conversión a pirrotita se acelera con la temperatura, esta reacción ocurre rápidamente a temperaturas por encima de 110 °C a 115 °C. El problema de la detección de la mackinawita a alta temperatura es complicada por la adición de otro sulfuro de hierro metaestable, el sulfuro de hierro cúbico. Este que ocasionalmente

es detectado, se cree que es un producto inicial de corrosión a altas temperaturas y en ambientes ligeramente ácidos.

Según los estudios de Sardico y Greco^[18] por debajo de 0.1 psia de H₂S se forma una película protectora de sulfuro compuesta por Pirita (FeS₂), Troilita (FeS hexagonal) y mackinawita (Fe_{1+x}S) sobre la superficie del metal. Cuando la concentración de H₂S está entre 0.1 y 4 psia, se forma una película no protectora compuesta de las mismas fases; este mismo investigador en este trabajo demostró que la película de sulfuro formada era menos protectora en un rango de pH de 6.5 a 8.8, y la mackinawita fue en este caso el único producto de corrosión detectado.

Las pruebas experimentales de Ramanarayanan^[19], al agregar CO_2 a un medio de Argón y H₂S mostraron un incremento en las velocidades de corrosión y este efecto se acentuaba en la medida que se aumentaba la relación CO_2/H_2S . La película que se formó en este caso (220 °C) fue de pirrotita y el efecto del CO_2 sobre esta capa formada es cambiar la velocidad de disociación del H₂. A bajas concentraciones, las moléculas de CO_2 tienden a reaccionar con el hidrógeno adsorbido sobre la superficie de la capa del sulfuro liberando monóxido de carbono y vapor de agua:

$$CO_2 + 2H (ad) = CO + H_2O$$
 (24)

Esto deja más espacios libres sobre la capa de sulfuro para que las moléculas de H_2S se disocien. A altas concentraciones de CO_2 , las moléculas de este gas también se adsorben sobre la superficie del sulfuro, bloqueando algunos de los efectos de la reacción 24. El mecanismo se visualiza en la figura 3.



Figura 3. Efecto del CO_2 en la corrosión de un acero al carbono en un medio con H_2S en fase gaseosa a 220°C.

1.4 VARIABLES

1.4.1 Temperatura

A altas temperaturas se espero el incremento de la velocidad de corrosión por 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 (FeCO₃) no permeable, y a temperaturas mayores de 60 °C se hace permeable.

1.4.2 Presión

Cuando se incrementa la presión de CO_2 se incrementa la velocidad de corrosión debido a que el pH se disminuye facilitando la reducción del ion carbónico; sin embargo, hay autores como Anderko^[20] que indican que un incremento en la presión parcial del CO_2 produce un incremento en la actividad del ión carbónico que favorece la formación de capas protectoras de siderita.

Según el modelo de Anderko, al aumentar la presión de H_2S se aumenta la fracción de cobertura de la capa de FeS, sin embargo al observar las velocidades de corrosión para elevadas presiones de H_2S , estas aumentan, esto se debe a la reducción adicional que sufre el gas cuando esta disuelto en la solución.

La Mackinawita tiende a formarse a bajas temperaturas y se va transformando a medida que las concentraciones y la temperatura varíen hasta llegar a una fase más estable (pirrotita). En temperaturas por debajo de 60° C o por encima de 240°C, el H₂S influye mucho en la corrosión previniendo la formación de una capa de carbonato estable, mas allá la capa de FeS llega a ser porosa e inestable, perdiendo su característica protectora.^[20]

Por otra parte, la capa de carbonato es más estable a altas temperaturas y contribuye enormemente a la protección del metal, por ende, mitigando la corrosividad. Hacia los 120°C, la velocidad de corrosión es independiente de la presión parcial de CO_2 del sistema. La capa de carbonato puede ser dañada por las concentraciones de cloruros o por las altas velocidades del fluido. Adicionalmente, se puede presentar un tipo de corrosión localizada en esta temperatura si el sistema está dominado por H₂S, y si no, se puede formar la capa de carbonato o la capa de sulfuro es porosa e inestable.

1.4.3 Flujos.

Un incremento en el flujo del sistema tiende a aumentar la velocidad de corrosión, puesto que se incrementa el transporte de las especies reactivas hacia la superficie del metal y por la destrucción de las capas protectoras.

1.4.4 pH.

Disminuye la solubilidad del FeCO₃, por lo tanto se forma una película protectora que disminuye la velocidad de corrosión. En soluciones alcalinas la velocidad de corrosión se disminuye debido a la formación de FeS que es favorecida por la disminución de la solubilidad del sulfuro sólido y a la reducción o disminución de la reacción de reducción del Hidrógeno.

Por otra parte, Cheng^[8] encontró que para pH < 2 la I_{corr} es muy alta, coincidiendo con lo concluido por Shoesmith^[13], quien estudió el hierro en soluciones saturadas de H₂S y encontró que a bajos pH (1.7 y 2.7) predomina la disolución del hierro.

1.4.5 Relación de presiones parciales P CO₂/PH₂S

Con base en las observaciones de varios investigadores, se han establecidos varios límites de presiones que determinan el comportamiento de un sistema combinado. Ramanayaran por ejemplo, afirma que en sistemas dominados por CO₂, la presencia de pequeñas cantidades de H₂S (PCO₂/H₂S >200) lleva a la formación de una capa de sulfuro que corresponde a la Mackinawita en temperaturas que se encuentran por debajo de 120°C.

Por el contrario, en sistemas dominados por H_2S (PCO₂/ H_2S < 200), se forma preferencialmente una capa de sulfuro metaestable que desplaza a la capa de carbonato que se pudiera formar; dicha capa brinda una protección al metal en el rango de 60 a 240°C.

Trabajos más recientes como el de Rippon^[21], establecen otros límites para definir el tipo de corrosión que domina en el sistema con ambientes combinados; esto se observa en la figura 4.



Figura 4. Determinación de régimen según Rippon y $\mathsf{Simon}^{[21]}$.

1.5 FORMAS DE CORROSIÓN

La forma característica de corrosión es la de corrosión localizada tipo meseta (típica de la corrosión por CO_2) y el picado (propia del H_2S), pero su morfología depende de la relación de CO_2/H_2S presente en el sistema.

March^[22] sugiere una "regla clave" para establecer el riesgo de picado basado en la relación de CO_2/H_2S presente", y que se visualiza en la figura 5.



Esta publicación enseña a que condiciones de presiones parciales de CO_2 y temperaturas hay riesgos de picado a bajos niveles de H_2S . A altas relaciones de CO_2/H_2S (bajos pH), el ataque tiende a corrosión general; pero cuando la proporción de H_2S se aumenta, aparece un tipo de corrosión localizada, que no puede catalogarse como picado propiamente. Las películas de carbonato y sulfuro mezcladas son semiprotectoras, de pobre adherencia y protección, pero sujetas al rompimiento local y corrosión por picado.

El picado ocurre en áreas, donde el sulfuro de hierro protector, no cubre completamente la superficie del acero. El H₂S actúa como un peligroso inhibidor anódico, que en grandes cantidades inhibe la corrosión, pero en

pequeñas cantidades puede fallar para cubrir todos los posibles sitios anódicos y la penetración en sitios locales se acelera.

Esta forma de corrosión se propaga debido a un agotamiento el ión ferroso en la picadura; este reacciona con el H_2S para formar FeS, pero este producto no alcanza la superficie externa del picado, mientras el resto de FeS en la superficie metálica precipita lejos de este ataque localizado.

A bajos pH, es difícil que se forme una capa estable de sulfuro, pues estos sistemas lo disuelven rápidamente. En la medida en que el pH aumenta, el sulfuro de hierro se hace más poroso y puede actuar como una gran superficie catódica, produciendo corrosión localizada. Sin embargo este efecto puede ser contrarrestado por una tendencia del metal a disminuir su potencial a valores más bajos posibles.

1.6 INFLUENCIA DE FASE OLEICA EN LA CORROSIÓN PARA SISTEMAS CO₂/H₂S

Muchos estudios se han realizado en esta área y estos indican que la presencia de un porcentaje de crudo disminuye la velocidad de corrosión. Este comportamiento depende de la composición del crudo, la estabilidad de la emulsión, la mojabilidad de la fase etc. En sistemas de producción, las condiciones hidrodinámicas del flujo y la composición química de los constituyentes de la mezcla crudo/agua influyen en ciertas propiedades (viscosidad, densidad) que determinan la probabilidad de formar una emulsión estable, que afecta las velocidades de corrosión.

Craig^[23], definió el comportamiento de ciertos aceros en varias mezclas agua/crudo como una curva en forma de S (Gráfica 2), dividida en tres diferentes regiones donde están presentes mecanismos están presentes:



Gráfica 2. Influencia de la proporción de Aceite/ Agua en la velocidad de corrosión.

Región I, Conductividad:

La mezcla es una emulsión de crudo en agua, donde el agua está presente en pequeñas cantidades y está dispersa en el crudo. En esta región la velocidad de corrosión se incrementa por la conductividad de electrolito, afectado por otros factores como la viscosidad de la mezcla, el contenido de sal, sólidos y H₂S. En esta situación, Craig determinó que los crudos más viscosos, formaron emulsiones más estables, donde la estabilidad eléctrica se incrementó, lo que redujo las velocidades de corrosión dramáticamente.

Región 2, mojabilidad :

La emulsión no es estable, y las gotas de agua dispersas en el crudo comienzan a cohalecer y tienden a mojar la superficie del metal, incrementado la velocidad de corrosión.

Región 3, Formación de una capa líquida sobre la superficie:

El agua es una fase continua y el crudo está en pequeña proporción. Dependiendo de las características del crudo, las partículas sólidas y la agitación, se puede formar una emulsión estable de crudo en agua. De cualquier forma, en esta región el mecanismo que predomina sobre la corrosión no es la conductividad, sino el transporte de agentes corrosivos hacia la superficie metálica.

Otros autores reportaron excesivos incrementos en las velocidades de corrosión con cortes de agua por debajo de 1% y en otros mayores de 50%. En la actualidad, no hay criterio para determinar el corte de agua crítico al cual se incrementan drásticamente las velocidades de corrosión, pues esto depende de la naturaleza y de la composición física y química del crudo.

Efird²⁴, clasificó la curva de la figura 8 en tres regiones, en función del contenido de agua presente en la mezcla.

Tipo I: Incremento rápido de la velocidad de corrosión para cortes de agua menores al 20%.

Tipo2: Incremento gradual de las velocidades de corrosión para cortes de agua menores del 20%, seguido por un incremento acelerado.

Tipo 3: Incrementos graduales de las velocidades de corrosión para un amplio rango de cortes de agua (incluso más altos que el 50%).



Gráfica 3. Velocidades de Corrosión en presencia de tres diferentes crudos como función de los cortes de agua.

1.7 HIDRODINAMICA

1.7.1 Flujo multifásico y sus problemas.

El flujo multifásico es una mezcla de dos o más sustancias (gases, líquidos o partículas sólidas) que fluyen juntas sin disolverse la una en la otra. Dichos flujos están presentes en todas partes, por ejemplo en la atmósfera, la industria de comida, sistemas de enfriamiento en la industria de procesos y del petróleo.

En la producción de petróleo y gas, el flujo multifásico frecuentemente está presente en pozos y tuberías, debido que en los primeros se produce gas y petróleo simultáneamente. Este tipo de flujo es llamado de dos fases. Además del gas y el crudo, el agua frecuentemente se produce al mismo tiempo, formándose un flujo de tres fases.

Anteriormente, en los países europeos, cada uno de los componentes que conformaban el flujo era separados, siendo un proceso muy costoso. El flujo multifásico surgió como alternativa para ahorrar billones en el transporte de combustible.

Bajo condiciones no favorables, el agua y el crudo pueden ser conducidos en la tubería en grandes grupos (flujo slug), que pueden alterar las facilidades de recepción. El agua y el aceite pueden formar emulsiones espesas que causan grandes pérdidas de presión y reducen la producción. Ceras e hidratos (sustancias como hielo) pueden precipitar y bloquear la tubería. La química desfavorable de agua puede llevar a ataques agresivos de corrosión que perforan los tubos. Antes de poner en servicio un campo, es importante poder predecir los posibles problemas de corrosión y las formas de flujo y pérdidas de presión, tan apropiadamente como sea posible para poder diseñar óptimamente las tuberías y las plantas de proceso.

1.7.2 Tipos de flujo

Cuando se transportan fluidos por tuberías, se forman diferentes tipos o patrones de flujos:

- Flujo simple, de distribución aproximadamente homogénea a través de la tubería.
- Flujo estratificado, el cuál se presenta a relativas bajas velocidades de gas y líquido, las fases líquidas viajan separadamente por gravedad.
- Flujo anular, que se presenta a muy altas velocidades de gas, fluyendo la película líquida adherida a la pared y el gas fluye a altas velocidades en el centro de la tubería;
- Flujo intermitente o slug que causa los mayores problemas desde el punto de vista operacional y de corrosión, debido ondas de líquido son tomadas por el gas que se mueve más rápidamente para formar un frente, que pasa a través de la tubería a más velocidad que la promedio del líquido^[25].

Una medida que puede ser usada para definir las condiciones de flujo es la velocidad de gas superficial. En sistemas líquidos (agua, aceite) esto es reemplazada con la velocidad del líquido.



Figura 6. Tipos de flujo

1.7.3 Efectos de la velocidad

El fenómeno corrosivo ocurre cuando una superficie metálica se pone en contacto con un medio que contiene compuestos que reaccionan con dicha superficie, alterando su composición electrónica. La concentración de dichos agentes corrosivos en el seno del fluido, es por lo tanto, de marcada importancia en el transporte de dichos agentes hacia la interfaze metalmedio corrosivo. Así mismo la velocidad del fluido afectará marcadamente la precipitación sobre la superficie metálica y el consecuente comportamiento corrosivo^[26].

Típicamente, a alta velocidades (>4 m/s para sistemas no inhibidos) ocurre una remoción de películas de corrosión y exposición de la superficie metálica al medio corrosivo, originando elevadas velocidades de corrosión. Por ejemplo; cuando el movimiento relativo entre el medio corrosivo y la superficie del metal es bastante rápido, ocurre un efecto de desgaste mecánico o abrasión (corrosión-erosión), entonces se disuelve el metal en forma de iones o se forman productos de corrosión, los cuáles son llevados por el flujo del líquido. Sin embargo, el efecto del fluido puede ser atenuado por la geometría de la línea por donde se conduce. Según estudios realizados en la producción de gas, se concluye que a bajas velocidades de flujo y en geometrías que favorecen la acción de la gravedad sobre las gotas de agua, estas tienden a caer sobre la superficie metálica y ocasionan corrosión localizada. Cuando la velocidad es bastante alta y se presentan condiciones geométricas que generan el choque del fluido sobre una sección de tubería, las gotas de agua corroen la superficie metálica en un mayor grado debido al impulso que llevan.

En general, un incremento en la velocidad del movimiento relativo entre una solución corrosiva y una superficie metálica acelerará la corrosión. Este efecto resulta de la mayor velocidad a la cuál los agentes corrosivos incluyendo el oxígeno, se transportan a la superficie metálica y por otra parte, los productos de la corrosión que podrían acumularse y disminuir la corrosión son separados de la superficie metálica.

En casos especiales, un incremento en el movimiento del fluido puede ser beneficioso. Así, el movimiento podría disminuir la corrosión por facilitar el acceso de inhibidores de la corrosión a las grietas y otros espacios muertos, además, a una velocidad alta una cantidad más pequeña de inhibidores sería suficiente para prevenir la corrosión.

Sin embargo, el efecto más importante de la alta velocidad, desde el punto de vista práctico, ocurre cuando se produce ataque local. Es claro que las diferencias locales en velocidad, causadas por turbulencia o por obstrucciones, puede establecer celdas diferenciales de aireación y celdas metal - ión, pues las áreas despojadas de las películas protectoras que se pudieran formar, no solamente tenderán a corroerse sino que son anódicas a las áreas adyacentes cubiertas por películas. El resultado puede ser un

rápido ataque local o lo que se conoce como erosión-corrosión o ataque por choque.

1.7.4 Tipos de corrosión originados por efecto de la velocidad

De acuerdo a Heitz^[27], existen cuatro tipos de corrosión inducidos por el flujo que surgen de un número de mecanismos de acción conjunto de éste y la corrosión estos son:

Corrosión controlada por transporte de masa, aquí la velocidad es afectada por el transporte de especies corrosivas a la superficie del metal o por la disolución de productos de corrosión fuera de la superficie.

Corrosión controlada por el transporte de fase, depende de la mojabilidad de la superficie metálica. La distribución de la fase es fuertemente afectada por el flujo multifásico.

Corrosión-erosión, que ocurre cuando la alta velocidad del flujo de alta turbulencia y/o el flujo de materiales abrasivos previenen la formación de una capa protectora, permitiendo que el material fresco sea continuamente expuesto al ambiente corrosivo.

Corrosión por cavitación, ocurre en altas velocidades de flujo y cambios rápidos de presión. Esto hace que las burbujas colapsen y ejerzan una alta fuerza sobre la superficie metálica, que puede remover los productos de corrosión y la superficie del metal activo esté expuesta.

Los efectos del flujo sobre la corrosividad han sido relacionados con los esfuerzos de corte que se desarrollan en la corriente del fluido. La corrosión inducida por el flujo es una consecuencia directa de la transferencia de momento y masa en un sistema de flujo dinámico donde intervienen fuerzas

de inercia y viscosas, que son las responsables de la aceleración y desaceleración de la pérdida de metal en la interfaze fluido – metal^[26].

Una completa descripción de efectos del fluido para cualquier sistema requiere de una apropiada definición de las características de transferencia de calor (térmico), transferencia de masa (química) y transferencia de momento (física)^[28]:

La transferencia de calor no está generalmente presente a un grado suficiente en tuberías de producción de gas y petróleo.

La transferencia de momento se manifiesta como la fuerza física ejercida por el fluido por medio de la turbulencia que actúa sobre la superficie del metal y es medida por los esfuerzos de corte (τ).

La transferencia de masa es la velocidad a la cuál los reactantes químicos o productos de reacción van hacia y desde la superficie del metal, y es caracterizada por medio del coeficiente de transferencia de masa para cada especie química relevante (K_i).

Los efectos de transferencia de masa y momento son interdependientes, un cambio en los esfuerzos de corte de la pared afectarán la transferencia de masa y viceversa.

1.7.5 Características del flujo turbulento

En el régimen turbulento las partículas presentan un movimiento caótico sin que existan unas líneas de corriente ni trayectorias definidas. Presenta números de Reynolds de 10⁴ a 10⁵. Sin embargo se puede originar en sistemas laminares dependiendo de la rugosidad de la superficie y las vibraciones que estén presentes, pues si se produce una perturbación en el

sistema, o existe una rugosidad apreciable en la superficie, el movimiento laminar se transforma en un movimiento al azar que caracteriza al flujo turbulento.

En tubería se acostumbra considerar tres zonas arbitrarias para este tipo de flujo, el nombre de ellas varía de acuerdo a los autores. Es así cómo Bird^[29] distingue una *subcapa laminar*, en la que se utiliza la ley de Newton de la viscosidad para describir el flujo; *la zona de transición*, en la que los efectos laminares y turbulentos son igualmente importantes; y *la región de turbulencia totalmente desarrollada*, en la que los efectos estrictamente laminares son despreciables. En la figura 7 se indican estas regiones.





Levich^[30] por su parte, presenta una estructura de cuatro capas. Lejos de la superficie del sólido hay una *zona de turbulencia desarrollada*, en la cuál la concentración permanece constante.

Más cerca al cuerpo, se encuentra la capa límite turbulenta, donde la velocidad y la concentración disminuye logarítmicamente; en esta zona ni la viscosidad ni la difusión juegan un papel importante.

Aún más cerca de la pared, se encuentra *la subcapa viscosa*, aquí el coeficiente de difusión es más pequeño que la viscosidad cinemática. Por último una **capa de Difusión**, donde el mecanismo de difusión molecular predomina sobre el mecanismo turbulento. Ver figura 8.



Figura 8. Capas del flujo turbulento según Levich.

Otros autores señalan que existe una capa que se forma sobre la superficie del metal que se conoce *como* **capa** *límite hidrodinámica* que se caracteriza por presentar altos gradientes de velocidad y esfuerzos de corte. Acompañando a esta capa se encuentra otra, conocida como **capa** *límite de difusión* en donde ocurren fuertes cambios de concentración, en ella

la velocidad del fluido es diferente de cero, a diferencia de la superficie del metal en donde la velocidad del fluido es nula.

En general, de todas las zonas definidas se concluye que se pueden distinguir tres zonas como lo describe Bird, una en la que el flujo turbulento se encuentra totalmente desarrollado, una zona de transición y una capa con características de flujo laminar, casi estática.

1.7.6 Cuantificación de las características hidrodinámicas

En un tubo, la distribución de la concentración de las especies es considerada logarítmica desde el centro del mismo. Las características de la velocidad pueden ser tomadas como la velocidad principal en el tubo^[30]:

$$V = Vo\frac{K_F}{2}$$
(25)

Donde K_F es el llamado coeficiente de fricción, que relaciona el esfuerzo de corte en la pared y la pérdida de presión de energía cinética por unidad de volumen del fluido, constituye una medida de la pérdida de presión debido a la turbulencia de la pared. La relación entre el coeficiente de fricción, el esfuerzo de corte y la rugosidad de la pared se presenta a continuación^[30].

$$F = \frac{\tau}{\rho \times \frac{Uo}{2}}$$
(26)

Donde U_0 es la energía cinética por unidad de volumen y τ es el esfuerzo de corte viscoso.

El coeficiente de fricción para un flujo turbulento puede ser obtenido de la fórmula empírica:

$$F = \frac{0.32}{\mathrm{Re}^{\frac{1}{4}}} \qquad \text{Re} <= 10^{6} \tag{27}$$

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^[30].

$$\delta = 1.41 \times \alpha \times \Pr^{\frac{3}{4}} \times \frac{D}{F^{\frac{1}{2}}} \times Uo$$
(28)

Pr es el número de Prandl, 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^[25]:

$$\delta = \frac{D}{K_M} \tag{29}$$

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

El espesor del espesor de la subcapa viscosa δ_{vl} , está basado en los valores de los esfuerzos de corte^[7]:

$$\delta_{vl} = 5.\frac{\mu}{\sqrt{\rho.\tau}} \tag{30}$$

donde ρ densidad, τ 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:

$$\delta_{vl} = \frac{\delta_{vl}}{Sc^{0.33}}_{i} \tag{31}$$

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

$$Sc = \frac{\gamma}{D}$$
 [Viscosidad cinemática / Difusividad] (32)

cuando éste aumenta disminuye el valor de la capa límite de difusión y su formación será más rápida.

Cómo se puede observar la caracterización experimental de la corrosión por efecto del fluido involucra la consideración de los esfuerzos de corte, coeficientes de transferencia de masa, y parámetros adimensionales como los números de Reynolds, Sherwood entre otros. Estos, constituyen la forma más conveniente de manejar los datos experimentales.

- a) Número de Reynolds, Re, define la velocidad de flujo relativa en términos de la dimensión crítica.
- b) Número de Scmith, Sc, define las propiedades de transporte del fluido.
- c) Número de Sherwood, Sh, un coeficiente de transferencia de masa.
- d) Número de Stanton, St, un coeficiente de transferencia de masa dependiente de la velocidad.

1.7.7 Estudio del efecto de la velocidad sobre la velocidad de corrosión

El estudio del efecto de la velocidad del fluido sobre la corrosión es extremadamente difícil debido a que las pruebas de laboratorio rara vez pueden reproducir las condiciones adecuadas.

Un parámetro a tener en cuenta y que es de gran importancia al momento de realizar un estudio hidrodinámico, es determinar el tipo de flujo que se tiene, ya sea laminar o turbulento. Una vez identificado se procede a escoger la geometría de estudio mas adecuada y que simule lo que ocurre en las tuberías de transporte multifásico. De acuerdo a previas investigaciones, el simulador de flujo o loop es la geometría que más se acerca a las características de tuberías^[32], pero tiene la desventaja de que requiere grandes volúmenes de solución en comparación a las otras técnicas.

Por otra parte, el Electrodo de Cilindro Rotatorio (ECR) y el autoclave ayudan también a la determinación de esfuerzos de corte y coeficientes de transferencia de masa. El primero es usado para modelar las condiciones de flujo en sistemas electroquímicos para flujos turbulentos y permite simular los esfuerzos de corte ejercidos sobre la superficie metálica, ya que estos son alcanzados aún si el mecanismo de corrosión esté o no controlado por transporte de masa, su enorme ventaja es el corto tiempo de las pruebas y el menor volumen de solución comparado con el usado en otras geometrías. Su desventaja radica en que la naturaleza de flujo turbulento puede ser diferente de la alcanzada en tuberías.

El autoclave por su parte, permite simular condiciones en donde altas presiones están presentes, en él se puede obtener información de productos de corrosión formados y sobre el efecto de la presión en los esfuerzos de corte y coeficientes de transferencia de masa; esto se obtiene en equipos especiales como los Autoclaves a alta velocidad, en los cuáles un cilindro rotatorio es adaptado para simular condiciones dinámicas.

1.7.8 Determinación de los coeficientes de difusión

La determinación de los coeficientes de difusión (D) no es normalmente considerada como parte de los mecanismos del electrodo; pero si es de importancia para los estudios de transferencia de masa.

En teoría, conociendo el área de un electrodo, se podría evaluar D de cualquiera de los siguientes procedimientos:

- Curvas It^{1/2} a potencial constante.
- Medidas de l_p de picos de voltametría.
- Cronopotenciometría
- Medidas de i_L en Electrodos de disco rotatorio (EDR).

El método de Voltametría es el menos conveniente de los cuatro métodos mencionados, ya que sus resultados tienen una pobre aproximación a las determinaciones correctas de D.

El EDR es el método más satisfactorio para la obtención de coeficientes de difusión. La ecuación de i_{L} es rigurosamente derivada de la hidrodinámica, y sus resultados pueden ser verificados experimentalmente al \pm 1% o mejor.

$$\frac{dI_L}{dw} = 0.62 \times n \times A \times D^{\frac{2}{3}} \times F \times v^{-1/2} \times C^b$$
(33)

Donde n equivalente /mol, F constante faraday (9.65x10⁴ coulomb/equiv); A área del electrodo, v viscosidad cinemática cm²/s, C^b concentración mol/l.

La curva de corriente- tiempo es seguida aproximadamente por 50 segundos, y los valores de It^{1/2} en intervalos de 5 segundos son graficados vs el tiempo. El coeficiente de difusión puede ser obtenido de la relación 34.

$$I_{t} = \frac{n \times F \times A \times D^{\frac{1}{2}} \times C^{b}}{\Pi^{\frac{1}{2}} \times t^{\frac{1}{2}}}$$
(34)

Donde n, número de electrones transferidos; F, constante de faraday; C concentración en el seno de la solución; t, tiempo. Una forma más conveniente expresada en microamperios se da en la ecuación 35:

$$D^{\frac{1}{2}} = \frac{i \times t^{\frac{1}{2}}}{54.5 \times 10^3 nAC_h}$$
(35)

Donde A :cm², D: cm²/s.

En la evaluación cronopotenciométrica, D se calcula en función de i_{o} en microamperios por centímetro cuadrado y la concentración en milimoles por litro.

1.7.9 Determinación de coeficientes de transferencia de masa

La velocidad de transferencia de masa para cualquier especie química en solución se define por la relación^[7]:

Velocidad de transferencia de masa =
$$K_{mt} (C_b - C_s)$$
 (36)

Para la transferencia de masa de las especies producto la relación es:

Velocidad de transferencia de masa=
$$K_{mt} (C_s - C_b)$$
 (37)

Donde K_{mt} es el coeficiente de transferencia de masa, y C_b y C_s son las concentraciones en el seno de la solución y en la superfice respectivamente.

Las concentraciones en la solución son obtenidas mediante las relaciones de concentraciones y constantes de reacción como las mostradas en la tabla 1.

Para la determinación de los coeficientes de transferencia de masa en flujo turbulento, existen en la literatura varias correlaciones para las geometrías de simulador de flujo (loop) y electrodo de cilindro rotatorio. Sin embargo en trabajos como el de Nesic^[33], se establece que los valores para una u otra geometría no difieren entre sí.

En el caso de flujo en tubería, se usa la correlación de Berger and Hau, en la cuál el número de Sherwood es directamente proporcional al coeficiente de transferencia de masa.

$$Sh_p = K_m d_p / D = 0.0165 Re_p^{0.86} Sc^{0.33}$$
 (38)

Donde Sh es el número de Sherwood, D es el coeficiente de difusión en m²/s, y Sc es el número de Schmidt (γ /D), γ viscosidad cinemática m²/s.

Para el ECR existen varias correlaciones^[32], las más conocidas se resumen en la tabla 5.

Tabla 5. Correlaciones usada para el cálculo de coeficientes de transferencia

 de masa en el ECR.|

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

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

La ecuación de Eisenberg puede ser denotada en función del número de Sherwood de la siguiente forma:

$$Sc = \frac{K_m \times d_c}{D} = 0.0791 \times \text{Re}_c^{0.7} \times Sc^{0.356}$$
 (39)

Entre las técnicas para medir los coeficientes de transferencia de masa se encuentran:

Técnica de corriente límite^[34]

Esta técnica es muy frecuentemente usada para medir la velocidad de transferencia de masa y esfuerzos de corte en la pared, entre el fluido y una superficie sólida. La cantidad medida es la corriente eléctrica producida por la transferencia de ciertos iones reaccionando con los electrodos.

Las corrientes límites son obtenidas de las medidas de la corriente eléctrica cómo función del potencial aplicado entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia. La corriente se incrementa exponencialmente con el incremento del potencial hasta que se alcanza un valor constante.

La corriente límite es obtenida de la medida potencioestática a un potencial dado. Si la reacción química se da rápidamente, la velocidad de reacción en el cátodo es limitada por difusión y el coeficiente de transporte de masa puede ser determinado por la siguiente expresión^[33]:

$$K = \frac{I_L}{nFAC_b} \tag{40}$$

Donde K: coeficiente de transferencia de masa [m/s], I_L : corriente límite [A], n: moles que reaccionan, Cb: concentración de iones en solución [mol/m³]. El coeficiente de transferencia de masa puede ser calculado también de la siguiente manera:

$$K = \frac{I_{L[H+]}}{F \times 10^{-pH}}$$
(41)

Para electrodos rotatorios que simulan Reynolds pequeños, esta técnica permite obtener coeficientes de difusión por medio de la siguiente expresión^[30]:

$$I_{L} = \frac{D \times F \times C_{o}}{0.003} Z^{\frac{2}{3}}$$
(42)

Donde z corresponde al número de revoluciones por segundo.

Para números de Reynolds mas elevados, Van Names encontró que la potencia oscilaba entre 0.7 y 0.9. Mientras que King determinó que esta potencia era de 4/5 para números de Re entre 3x10⁴ y 2x10⁵, usando un electrodo de trabajo de forma cilíndrica.

Analogía entre transferencia de masa y calor

La solución de muchos problemas de transferencia de materia para bajas velocidades de transferencia de materia pueden obtenerse por analogía con los correspondientes problemas de transmisión de calor y viceversa^[35]. Este procedimiento puede usarse para determinar perfiles de concentración a partir de perfiles de temperatura, o coeficientes de transferencia de materia a partir de coeficientes de transmisión de calor.

Los coeficientes de transferencia de masa y transferencia de calor pueden ser relacionados así^[35]:

$$\frac{Nu}{\Pr} = \frac{Sh}{Sc}$$
(43)

Donde Nu es el número de Nusselt, Pr el número de Prandt, Sh el número de Sherwood y Sc el número de Schmidt. En La tabla 6 se presenta un resumen de magnitudes análogas para transferencia de calor y materia.

Tabla 6. Analogías entre la transferencia de calor y materia^[30].

MAGNITUD DE TRANSMISIÓN	MAGNITUD DE TRANSFERENCIA
DE CALOR	BINARIA DE MATERIA
Nu = hD/k	Nu $_{AB} = K_X D / (CD_{AB})$
Pr= γ / α	Sc= γ ,/ (ρ D _{AB}) = γ / D _{AB}

Donde h coeficiente de transmisión de calor, k conductividad calorífica, γ viscosidad cinemática, α difusividad térmica y ρ densidad.

Una correlación muy comúnmente usada para flujo simple es la llamada Chilton – Colburn,

$$Nu = 0.023 \times \text{Re}^{0.8} \times \text{Pr}^{0.3}$$
 (44)

Que ha sido modificada por otros autores como Radipudi y Goldov^[36] para ser usada en sistemas de dos fases:

$$Nu_{TP} = 0.56 \times \left[\frac{V_{sg}}{V_{sL}}\right]^{0.3} \times \left[\frac{u_g}{u_L}\right]^{0.2} \times \text{Re} \, s_L^{0.3} \, \text{Pr}_L^{\frac{1}{3}}$$
(45)

Donde Nu_{TP}, número de Nusselt en dos fases, V_{sg} velocidad superficial del gas, V_{sL} velocidad superficial del líquido, μ_g viscosidad del gas, μ_L viscosidad del líquido, Re_{SI} Reynolds basado en la velocidad superficial del líquido, Pr_L número de PrandIt.

Recientemente ^[37] se han publicado modelos para calcular los coeficientes de transferencia de calor y masa en flujos multifásicos. Estos modelos requieren el cálculo del factor de fricción y una velocidad característica en dos fases. Estas correlaciones han sido determinadas para los flujos anular, slug y burbuja.

Vale la pena aclarar que en un sistema de tres fases gas- aceite- agua, las velocidades de las tres fases definen el régimen de flujo dominante y los parámetros para caracterizar dichos regímenes (coeficiente de transferencia de masa) son calculados con las mismas correlaciones que se usan en flujo con gas/agua en tubería^[38].

Los regímenes de flujo horizontales difieren del flujo vertical pero los parámetros que definen los regímenes de flujo son los mismos en ambos casos. Ellos pueden ser estimados como una función de las velocidades superficiales en fases líquidas y gas.

1.9 TÉCNICAS ELECTROQUIMICAS

1.9.1 Resistencia a la polarización [39]

Esta técnica se utiliza para medir la Resistencia de Polarización (Rp), que se define como la resistencia de un espécimen a la oxidación durante la aplicación de un potencial externo. La velocidad de corrosión está relacionada directamente con la R_p y se puede calcular de ella.

En un experimento de Resistencia de Polarización, se obtienen los datos variando un rango de ± 20 mV alrededor del E_{corr}. Un barrido típico inicia a -20 mV vs. E_{corr} y termina a +20 mV vs. E_{corr}. La velocidad de barrido típica es de 0.1 mV/seg. Se gráfica el potencial aplicado vs. la corriente medida.

La aplicación más útil de la medición de Rp está en el cálculo de la velocidad de corrosión. La Rp se determina calculando la pendiente de la región lineal de la curva. Se puede observar que la pendiente tiene unidades de resistencia, por ello el nombre de Resistencia de polarización.



Gráfica 4. Determinación de Rp en un gráfico E vs I.

La siguiente fórmula muestra la relación entre el valor de R_p, las pendientes de Tafel, y la velocidad de corrosión.

$$Rp = \frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{babc}{2.303i_{cor}(ba+bc)}$$
(46)

donde:

 $R_p = \Delta E / \Delta I$ es la pendiente de la región lineal,

 ΔE = diferencia de potenciales expresa en volts (V),

 Δi = se expresa en microamperes (µA),

b_a = pendiente de Tafel anódica (V/década),

b_c = pendiente de Tafel catódica (V/década),

2.303 = logaritmo natural de diez,

 i_{corr} = corriente de corrosión (μ A).

El valor de Rp ayuda a estimar la vida útil de un material para resistir la corrosión. Puesto que la Rp es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión, es fácil clasificar un número de materiales de acuerdo a sus valores de Rp. Asumiendo que todas las muestras tienen la misma área de superficie, los materiales con la Rp más baja, presentan la más alta resistencia a la corrosión.

Existen dos ventajas de la técnica de Rp sobre otras técnicas de corriente directa como extrapolación de Tafel: primero, la medición de Rp se hace en un tiempo mucho más pequeño; segundo, la técnica Rp expone al espécimen a voltajes más pequeños, y así no se cambia significativamente la superficie del espécimen.

1.9.2 Técnica de extrapolación Tafel

La técnica de extrapolación de Tafel se fundamenta en la teoría de potencial mixto, la cual establece que la reacción anódica (oxidación) como catódica (reducción) se lleven a cabo simultáneamente, de modo que la densidad de corriente total es igual a la diferencia de las densidades de corriente de las dos reacciones y esto se puede expresar como la siguiente ecuación:

$$i = i_c - i_a \tag{47}$$

donde:

- i = densidad total de corriente
- i_a= densidad de corriente anódica
- ic= densidad de corriente catódica

Esta técnica se utiliza par medir la corriente de corrosión (i_{corr}) de tal forma que se pueda calcular la velocidad de corrosión. Una curva de Tafel puede proporcionar directamente la i_{corr} o la pendiente de Tafel (b_a y b_c). Las pendientes de Tafel son empleadas con el valor de R_p para calcular i_{corr} .

Se puede generar una curva de polarización iniciando el barrido al Ecorr y variándolo ya sea desde \pm 300 mV a partir del E_{corr}. La velocidad de barrido es típicamente 0.1mV/seg. Por lo tanto la curva resultante es una gráfica del potencial aplicado vs. el logaritmo de la corriente medida.



Figura 9. Determinación de pendientes en una curva Tafel.

Una forma de determinar i_{corr} es trazar una línea recta a lo largo de la porción lineal de la curva anódica o catódica y extrapolarlas a través de E_{corr} . Bajo condiciones ideales, la curva de Tafel debe ser lineal sobre algún rango de potenciales. Para la curva catódica, esto ocurre entre -50mV y -250mV vs. E_{corr} . Para una curva anódica, esto ocurre entre +50mV y +250mV vs. E_{corr} . Si se extrapola el mejor ajuste de una línea recta a través de E_{corr} , el punto de intersección en E_{corr} proporciona el valor de i_{corr} . La pendiente de la línea recta que se ajusta a los datos de Tafel se llama Pendiente de Tafel (b). Se puede determinar una pendiente de Tafel anódica (b_a) de un ajuste de la región lineal anódica y una constante de Tafel catódica (b_c) de un ajuste de la región lineal catódica.



Grafica 5. Determinación de Icorr.

1.9.3 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

AC Impedancia Faradáica, resistencia de una interfase electroquímica, es una técnica de corriente alterna, que desde los años 60 ha tenido un vertiginoso avance. El procesamiento de los resultados, control de los experimentos e interpretación de los resultados se ha facilitado mucho con la utilización de los aparatos electrónico-digitales. La corriente alterna puede pasar a través de la interfase metal-disolución, como consecuencia de la reacción electródica, *corriente faradáica*, o debido a la carga y descarga de la
doble capa eléctrica, *corriente no faradáica*; la suma de ambas representa la corriente total.

Esta técnica utiliza mediciones de impedancia sobre un intervalo de frecuencias que proporcionan gran cantidad de información en estudios fundamentales de electroquímica,

La impedancia faradaica, también llamada espectroscopia de impedancia electroquímica, permite distinguir diferentes procesos que se llevan acabo en la intercara electrodo- medio corrosivo;

- 1. Transferencia de carga
- 2. Adsorción de compuestos
- 3. Fenómenos de transporte de materia

La impedancia del sistema electródico está formada por la capacidad de la doble capa eléctrica en paralelo con la impedancia que presenta la reacción del electrodo. Para analizar los datos de impedancia se suele representar el componente real, resistencia, en función del componente imaginario, capacitancia, en el plano complejo, para los distintos valores de frecuencia Diagrama de Nyquist.



Figura 10. Diagrama de Nyquist.

La impedancia se puede representar como un vector en el plano realimaginario, y se puede definir mediante su magnitud |Z| y el ángulo θ . Se encuentran las siguientes equivalencias:

$$Z' = Z \cos \theta \qquad Z'' = Z \sin \theta \tag{48}$$

o en notación de números complejos:

$$Z = Z' + jZ''$$
 (49)

donde:

Z' = magnitud de la parte real (eje X)

Z" = magnitud de la parte imaginaria (eje y)



Figura 11. Representación de una impedancia.

Comúnmente el comportamiento de los sistemas electroquímicos se caracteriza en términos de circuitos modelo, equivalentes, compuestos de elementos pasivos (resistores, capacitores e inductores), un componente dependiente de la frecuencia, impedancia Warburg, donde se encuentran involucrados fenómenos de difusión.



Figura 12. Circuito equivalente a una impedancia.

2. METODOLOGÍA

El proyecto en general se dividió en 4 fases, que incluyen la determinación de variables y el desarrollo de pruebas en cada uno de los sistemas, todas las fases tienen como base la geometría del electrodo de cilindro rotatorio, en el cuál se hizo un barrido con todas las posibles interacciones entre el agente corrosivo, velocidades lineales y temperaturas.

Una vez realizado el barrido se estableció cual mezcla era la mas apropiada para enviar a las geometrías de autoclave y loop. A continuación se realiza la descripción de los objetivos de las fases correspondientes a los sistemas objeto de estudio.

Electrodo de Disco rotatorio

En esta etapa se realizaron las determinaciones de los coeficientes de difusión para los gases por separado, y en la mezcla. Para ello, se trazaron pruebas tafel, con un barrido de velocidades y por medio de la técnica de corriente límite calcular dichos coeficientes.

Por otro lado, se observó el efecto de los gases sobre un electrodo inerte, para estudiar su mecanismo y poder determinar cual agente corrosivo actuaba por difusión.

Electrodo de Cilindro rotatorio

En esta geometría se experimentó con las mezclas establecidas en los sistemas Salmuera – CO_2 -H₂S y salmuera – aceite – CO_2 -H₂S, en ella 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 cual de las variables tomadas surtieron más efecto sobre las velocidades de corrosión, determinar los coeficientes de transferencia de masa para las dos mezclas y establecer las condiciones más críticas para ser analizadas posteriormente en geometrías como el circuito simulador de flujo "loop" y el autoclave dinámico.

Pruebas en autoclave

El objetivo fundamental de esta etapa fue obtener información sobre los productos de corrosión formados, para posteriormente ser analizados por Microscopía electrónica de barrido. Así mismo, se usó esta geometría para determinar el tipo de corrosión originado por la mezcla escogida, y ubicar las condiciones elegidas en los diagramas de fase que se encuentran en la literatura.

Pruebas en Autoclave dinámico

Se obtuvieron velocidades de corrosión en condiciones de flujo y altas presiones, mediante la adaptación de un cilindro rotatorio a un autoclave estático. Aquí se realizaron pruebas en condiciones estáticas y a una velocidad similar a la usada en el electrodo de cilindro rotatorio a bajas presiones.

Pruebas en el simulador de flujo (Loop)

Se realizaron pruebas para determinar los coeficientes de transferencia de masa en sistemas de tuberías, para esto, se escogió la mezcla más corrosiva y se hicieron corridas en el sistema totalmente desaireado, con un barrido de temperaturas.

Cada fase emitió sus respectivas conclusiones apoyadas en los análisis respectivos como por ejemplo: el de Microscopía Electrónica de barrido (SEM) y DRX. La metodología usada se visualiza en la Figura 13.

El proyecto se desarrolló en cuatro geometrías: Electrodo de disco rotatorio, Electrodo de cilindro rotatorio (ECR), Autoclave (estático y dinámico) y el circuito simulador de flujo (loop). Se Establecieron variables fijas y manipulables; entre las primeras están la composición del acero y del sistema salmuera, Salmuera-aceite y las segundas se resumen en la tabla 7 que enseña a su vez las pruebas a desarrollar en cada geometría.

VELOCIDAD **MEZCLA EQUIPOS PRUEBAS** FLUJO GASES ACEITE (M/S) 6%CO₂ Coeficientes ELECTRODO 30 Curvas 10 ppm H₂S de Difusión 45 DISCO catódicas ROTATORIO 59 6% CO₂/ 10 Mecanismos ppm H2S CO_2/H_2S (6% CO₂ / 4 R.P Velocidad de ELECTRODO 0 ppm H_2S) 30 corrosión Pendiente CILINDRO 1 45 0-30 Tafel Esfuerzos de ROTATORIO 4 CO_2/H_2S 59 Impedancias Corte (6% CO₂/10 ppm H_2S) CO_2/H_2S Velocidad de R.P (2% CO₂ / corrosión Pendiente 0 $4ppm H_2S$) 30 Esfuerzo de LOOP Tafel 1 45 0-30 corte CO_2/H_2S Impedancias 4 59 Capas (6% CO₂/10 formadas ppm H_2S) CO_2/H_2S Velocidad de (2% CO₂/4 Gravimetría corrosión 0 ppm H_2S) 30 RP Esfuerzo de AUTOCLAVE 45 0-30 1 Pendiente corte 4 59 CO_2/H_2S Tafel Capas (6% CO₂/10 Impedancias formadas ppm H₂S)

 Tabla 7
 Geometrías y condiciones a usar para evaluar las velocidades de corrosión.

Figura 13. Metodología del proyecto



3. RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS

3.1 FASE DE CARACTERIZACIÓN

3.1.1 Acero de trabajo:

El acero escogido para el desarrollo de la experimentación fue el acero AISI SAE 1020 porque presenta una composición similar a la de los aceros usadas en las líneas de transporte de hidrocarburos en Colombia, además, permite una 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 8 y adicionalmente se relacionan los valores estipulados para un acero AISI – SAE 1020.

La microestructura observada es característica de aceros de bajo contenido de carbono en estado normalizado y esta 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.

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 9.

Tabla 8. Resultados de composición química.

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

Tabla 9. Resultados del ensayo de dureza escala Brinell – HB.

PUNTO	DUREZA BRINELL - HB	
1.	99.8	
2.	100.6	
3.	100.4	
4.	100.8	
Dureza promedio: 100.4 \pm 0.43		

3.1.2 Caracterización del electrolito

El electrolito esta compuesto por una solución salina al 3% en peso de NaCl y agua desionizada, su caracterización se presenta en la tabla 10.

 Tabla 10.
 Caracterización del electrolito.

CARACTERIZACIÓN DEL ELECTROLITO			
NaCl (% W)	3		
рН	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

3.1.3 Caracterización de la mezcla salmuera Aceite

Este electrolito está compuesto de la salmuera caracterizada anteriormente y de aceite mineral (30%), se escogió este tipo de hidrocarburo pues no presenta impurezas que impidan estudiar el fenómeno corrosivo como tal. La caracterización de las viscosidades y densidades de la mezcla a diferentes temperaturas se presenta en la tabla 11.

Т	DENSIDAD [G/CM ³]	VISCOSIDAD [CP]
30	0.8935	5.98
45	0.9575	3.97
59	1.0245	2.42

Tabla 11. Caracterización de la mezcla salmuera – Aceite.*

3.2 FASE DE ADAPTACIÓN Y CONSTRUCCIÓN DE EQUIPOS

^{*} Valores obtenidos en el laboratorio de Reología, Escuela de Ingeniería Química, Universidad Industrial de santander.

Para el desarrollo de los objetivos propuestos en el proyecto, fue necesaria la adaptación de algunos de los equipos existentes en el laboratorio del grupo de Investigaciones en corrosión GIC, así como adquisición y construcción de nuevos dispositivos que permitieran controlar las variables de pruebas y asegurar la integridad de las personas a cargo.

Para el electrodo de disco rotatorio se usó un electrodo de platino de 0.2 cm² de área, así mismo, se adaptó a la celda un burbujeador y un contraelectrodo en grafito, su usó un electrodo de calomel. La fotografía 1 Enseña el montaje realizado.



Fotografía 1. Montaje de celda para electrodo de disco rotatorio.

Para el ECR, se diseñó una celda en vidrio que permitiera monitorear variables como el pH, temperatura, gases disueltos, entrada y salida de gases simultáneamente, para tener total control sobre la atmósfera de estudio. Además se adquirió (entre otros equipos) un detector de H₂S y se construyó una cámara extractora como medida de seguridad para el personal que labora en el laboratorio. La Fotografía 2 muestra el montaje para el ECR.

Así mismo, para las pruebas con aceite, se adaptó un agitador al eje del ECR como el mostrado en la figura 14, que no alterara los esfuerzos de corte en el

electrodo de trabajo y que facilitara la formación de una dispersión lo mas homogénea posible.





Figura 14. Agitador usado en ECR para dispersar.



Fotografía 2. Montaje ECR.

Para la realización de pruebas de gravimetría se usó el autoclave Parr 4843 Las Fotografía 3 y 4 enseñan el autoclave usado y el montaje de las probetas en el mismo.

Para las pruebas electroquímicas dinámicas a altas presiones, se adaptó un Electrodo de cilindro rotatorio a la tapa del autoclave estático existente en el laboratorio del grupo de Investigaciones en Corrosión. En las Fotografías 5, 6 y 7 se presenta el esquema del dispositivo usado.





Fotografía 3. Autoclave usado.

Fotografía 4. Montaje de probetas En el autoclave.



Fotografía 5. Autoclave Dinámico

Fotografía 6. Tapa Autoclave



Fotografía 7. Detalle tapa dinámica.

El dispositivo adaptado cuenta en su parte externa, con un motor digital encargado de ejercer la función dinámica del autoclave, en la parte superior posee un cabezal que contiene una "trampa de presión" en donde se alivian las fugas de gas que pueden ser originadas durante el funcionamiento de la tapa; en esta misma región se encuentran los "puertos electroquímicos" elaborados en grafito que permiten la toma de medidas electroquímicas. En su parte media se encuentran las boquillas de refrigeración y la parte inferior se encuentran los accesorios para toma de temperatura y medición de presión, así como los sellos de presión que evitan la fuga del gas.

Internamente la tapa posee un eje con un cuerpo en cobre revestido con Hastelloy para asegurar una buena conductividad y resistencia a la corrosión, y dos electrodos aislados con un revestimiento en teflón: uno de referencia y un contraelectrodo, que aseguran un mejor funcionamiento de la celda electroquímica. El electrodo de trabajo posee un área de 3.02 cm² y es adaptado al eje que se conecta externamente al motor. Así mismo la celda presenta un sistema de refrigeración y un termopozo para asegurar la estabilidad de la celda.

Para lograr un mejor acercamiento a la hidrodinámica en tubería real, se construyó un circuito simulador de flujo (loop), el anexo A muestra el diseño contemplado para este dispositivo, y la fotografía 7 muestra el aspecto del montaje. El sistema fue construido en CPVC Sch 80 para que soportara el H₂S húmedo 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 Fotografías 8,9 y 10 detallan la celda de trabajo y la de transferencia de masa y los electrodos usados. La fotografía 11 enseña el aspecto general del simulador.

Se diseñaron dos tipos de celda para la determinación de coeficientes de transferencia de masa: de electrodos cortos y de electrodos largos. Se buscó

154

una forma de validar los datos obtenidos en una sola prueba, así como, permitir la formación completa de las capas hidrodinámicas límite y de transferencia de masa. Al respecto, V. Shaw ^[40] argumenta que los electrodos muy cortos presentan altos valores de los coeficientes de transferencia de masa y por lo tanto una corrosión mas alta que la real.



Fotografía 8. Celda de trabajo de electrodo corto en el loop.



Contraelectrodo

Electrodo de referencia



Fotografía 9. Electrodos cortos usados en el loop.

Fotografía 10. Celda de trabajo de electrodo largo en el loop





Fotografía 11. Aspecto general de loop usado en las pruebas.

La longitud adecuada del electrodo se obtuvo del trabajo de Villarreal ^[41], quien se basó en los estudios de Van Shaw^[40]; para ello, utilizó la ecuación 49. La variación del coeficiente de transferencia de masa con la longitud del electrodo, en diferentes situaciones de esfuerzos de corte es mostrada en la figura 15.

$$K = 0.81 \left(\frac{\tau}{D}\right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{V_c}{L}\right)^{\frac{1}{3}} S_c^{-\frac{2}{3}}$$
(49)

K = coeficiente de transferencia de masa (m/s), τ = esfuerzo de corte (Pa),D = densidad del fluido, (Kg/m³), V_C = viscosidad cinemática,L = longitud del

electrodo (m), μ = viscosidad, (kg/ms), D_{CO2} = coeficiente de difusión (m²/s), *Sc* = número de Schmidt, *V*_C/ D_{CO2} .

Del trabajo de Villarreal ^[41] se tomó una longitud del electrodo de 8 cm, que permite la obtención de un valor del coeficiente de transferencia de masa estable.



Agua con el 1% NaCl saturada con CO_2 , y velocidades del fluido de 0.25, 0.55, 1.18, 1.75 y 2.25 m/s.

Figura 15. Curvas de la variación del coeficiente K con la longitud del electrodo^{*}, obtenidas con la ecuación de Van Shaw.

3.3 DETERMINACIÓN COEFICIENTES DE DIFUSIÓN. PRUEBAS EN ELECTRODO DE DISCO ROTATORIO

El objetivo de esta etapa era determinar los coeficientes de difusión del CO_2 , H_2S y de la mezcla en la salmuera (3%); pues se esperaba que estos gases se comportaran de manera diferente al que presentaban en agua. Así cómo determinar el tipo de mecanismo observado con cada uno de los gases por separado, dependiendo de la forma de las curvas obtenidas.

Para este estudio se utilizó la técnica de corriente límite mediante la geometría de electrodo de disco rotatorio. La ventaja de esta geometría, es que el flujo

laminar o turbulento se presenta en un amplio rango de velocidad de rotación, permitiendo que el espesor de la capa de difusión sea constante en el área completa del disco y la distribución de concentración sea estacionaria, excepto en el borde del mismo^[42].

En la determinación de los coeficientes de difusión mediante esta técnica, la concentración de ión reaccionante en el electrodo va disminuyendo por la aplicación de un potencial de corriente suficientemente grande. Por lo tanto, solo se deben conocer la densidad de corriente y la concentración de la especie en el seno de la solución ^[43].

Se trazaron curvas tafel haciendo un barrido de potencial entre –1200 y 0 mv vs potencial de corrosión. La corriente límite era aquella que permanecía constante en un rango de potencial.

La experimentación se realizó en un disco de platino, cada prueba tuvo una duración de tres horas, que comprendían una hora de desaireación y dos de saturación con la mezcla de trabajo; Las Mezclas usadas fueron: 6% de CO_2 - Nitrógeno, 10 ppm H₂S - Nitrógeno y 6% de CO_2 - 10 ppm H₂S balance nitrógeno, estas fueron burbujeadas en la celda a razón de 150 cm³ /min, en un volumen de salmuera (3%) de 230 ml.

Básicamente, se realizó un barrido de velocidades a una misma temperatura; en cada velocidad de rotación se determinó la i_L , para al final obtener una gráfica que relacionara i_L vs 1/ w^{1/2} (velocidad de rotación), de esta gráfica se tomaba una línea de tendencia, a la cuál se le calculaba la pendiente, para aplicar la ecuación 33. Las velocidades rotacionales y temperaturas de ensayo, se reportan en la tabla 12.

 Tabla 12. Revoluciones / minuto y temperaturas de ensayo.

RPM	W ^{1/2}	т∘к
4900	22,65	
3600	19,42	30
1600	12,94	45
600	7,92	59

Los coeficientes de difusión para el CO₂ y las gráficas obtenidas se presentan en la tabla 13 y gráficas 6 y 7. Respectivamente.

Para el caso del CO₂, se encontró una tendencia aceptable a temperaturas de 30 y 45°C; a los 59°C se presentó una desviación muy alta, y con un comportamiento muy diferente como se observa en la figura. La aparente desviación del comportamiento linear a altas velocidades rotacionales es debida al efecto de las reacciones cinéticas cuando la transferencia de carga también está controlando el mecanismo ^[44].

Tabla 13. Condiciones de ensayo para la determinación de coeficientes de difusión CO_{2.}

I _L CO ₂ (UA)					
Rpm	1/w ^{1/2}	30°C	45°C	60°C	
4600	25,89	156,5	212,5	60	
3600	19,42	125,5	207,5	158	
1600	12,94	112	166,5	150	

600	7,92	85	110	100
-----	------	----	-----	-----



Gráfica 6. Determinación coeficientes de difusión 30 y 45°C.





Cabe anotar que la ecuación de Levich es válida para reacciones bajo control por transferencia de masa, pero se ha usado con relativo éxito en estudios donde el control es mixto^[49]. En tales circunstancias, la línea resultante no es perfectamente recta y la divergencia aumenta cuando la velocidad de rotación se incrementa. Esto se explica por el hecho de que a bajas velocidades de rotación, los efectos de difusión son controlantes, cosa que no ocurre a altas velocidades donde la velocidad de transformación electroquímica puede tener un efecto total sobre la cinética de reacción.

Los coeficientes de difusión calculados demuestran que el CO₂, presenta una difusividad menor comparada con la reportada en agua⁷ a 30°C, mientras a medida que sube la temperatura la difusividad aumenta de modo considerable como lo presenta la tabla 14. Lo que significa que los efectos de este gas se afecta a medida que el contenido de cloruros aumenta en el sistema.

Т	D		
°C	(Cm²/S)		
	Salmuera (3%)	Agua	
30	8,097E-08	2.0E-05	
45	2,58E-07	2.9E-0.5	
59	2,68E-07cm ² /s	4.3E-0.5	

 Tabla 14. Coeficientes de difusión en salmuera y agua, hallados en EDR.

La técnica de electrodo de disco rotatorio no fue acertada para encontrar el coeficiente de difusión del CO_2 a 59°C, pues se esperaría que este aumentara con la temperatura, esto se explica con el cambio de mecanismo que se da en esta temperatura, que enmascara el efecto de la difusión como tal en el proceso de corrosión. Por tal motivo se decidió aplicar la ecuación 50, usada para determinar los coeficientes de difusión a diferentes temperaturas⁴, el valor de

referencia usado fue el coeficiente de difusión del CO₂ a 45°C, encontrado experimentalmente.

$$D_i = D_{ref} \times \frac{T u_{ref}}{T_{ref} u_T}$$
(50)

Donde $D_{ref,}$ coeficiente de difusión de referencia (cm²/s), μ_{ref} viscosidad dinámica de referencia, μ_T viscosidad dinámica (0.89 Cp) de la temperatura problema.

Aplicada esta ecuación se encontró un coeficiente de difusión para el CO_2 a 58°C fue de 2,6854E-07cm²/s. Valor con el que se decidió realizar los análisis de transferencia de masa.

Para el caso del H₂S, la determinación de los coeficientes de difusión por esta técnica no arrojó resultados satisfactorios, pues el mecanismo es controlado por transferencia de carga y no por transferencia de masa; esto se pudo evidenciar en las curvas obtenidas, donde no fue posible determinar una i_L como se refleja en la Gráfica 8.



Gráfica 8. Curvas I vs V salmuera- H₂S, a 30°C.

La tendencia de las curvas catódicas en este sistema evidencia que la principal reacción catódica fue la evolución directa del H₂O.

Por lo anterior, el procedimiento a seguir fue determinar la contribución de la i_{L} del H₂S, a la del CO₂ en la mezcla; entonces se comparó la i_{L} de la mezcla con las obtenida en las diversas temperaturas en CO₂. Los resultados obtenidos con la mezcla a 30°C, se resumen en la tabla 15.

Tabla 15. Comparación $i_L CO_2$ y $H_2S \mu a$ para 30°C.

RPM	W ^{1/2}	CO ₂ μ _Α	CO ₂ /H ₂ S μ _Α
4600	25,89	156,5	350
3600	19,42	125,5	300
1600	12,94	112	185
600	7,92	85	115

La comparación de las i_L para los dos sistemas evidencia un aumento de la i_L de la mezcla respecto a las halladas en sistemas con CO₂ puro, esto se explica con la mayor concentración de iones H⁺ en el sistema, provenientes de la reducción del agua , H₂S y del H₂CO₃.

De los resultados obtenidos en el disco rotatorio y de la bibliografía consultada, se puede determinar que la reacción catódica dominante es la reducción del H₂CO₃. Esto lo concluye Nesic, de acuerdo a su modelo y a la forma de la curva catódica resultante.

Para la mezcla salmuera/aceite, la geometría de disco rotatorio, resulta poco útil para la determinación del coeficiente de difusión de las especies. Por lo tanto, este es determinado mediante la ecuación 50, basándose en las viscosidades dinámicas obtenidas. Retomando los datos de viscosidad de la tabla 11, y teniendo en cuenta el dato del coeficiente de difusión de la salmuera a 45C, hallada experimentalmente, se determinaron los coeficientes de difusión para el sistema salmuera/aceite, que se resumen en la tabla 16.

Т	т	μ		D
°C	°K	Ср	Kg/m ³	Cm ² /S
30	303	5.98	0,00598	3,659E-08
45	318	3.97	0,00397	5,784E-08
60	333	2.42	0,00242	9,876E-08

Tabla 16. Difusividad del CO₂ en la mezcla salmuera/Aceite.

Para finalizar, entre los avances obtenidos mediante la técnica de corriente límite en esta etapa de la investigación fueron: la determinación de los coeficientes de difusión del CO₂ en salmuera, que permiten determinar los coeficientes de transferencia de masa de este gas para los resultados obtenidos en el electrodo de cilindro rotatorio. Por otra parte las pruebas permitieron concluir que el CO₂, exhibe un mecanismo mixto por transferencia de masa y de carga, cosa que se evidencia en la desviación de los puntos en las curvas i_L vs $w^{1/2}$; donde la reacción catódica dominante es la reducción de ión H₂CO₃.

Para el caso del H₂S, no fue posible determinar el coeficiente de difusión por esta técnica dado el mecanismo que se presenta sobre la superficie del metal (transferencia de carga), lo que permite asumir que el proceso de transferencia de masa lo realizan las especies relacionadas con el CO₂. Así mismo se evidencia una influencia de la velocidad de rotación en el sistema, pues esta es directamente proporcional a la i_L encontrada.

Para poder sustentar este postulado, se confrontaron los resultados del electrodo de disco rotatorio con las mediciones de velocidades de corrosión hechas para el acero de trabajo AISI 1020 en el electrodo de cilindro rotatorio con el H₂S separado^[44]. Los datos obtenidos en la tabla 17 fueron completados y analizados para determinar las energías de activación y establecer quien ejercía control sobre el mecanismo.

El análisis de las energías de activación para el H₂S indica que en condiciones estáticas la difusión es predominante sobre la transferencia de carga, mientras que a velocidades superiores este comportamiento se invierte, confirmando los resultados obtenidos en el disco rotatorio.

Lo anterior permite establecer que para efectos de las condiciones experimentales establecidas, los coeficientes de transferencia de masa son significativos para las especies relacionadas con el CO₂.

165

т	V m/s	Velocidad Corrosión mpy	Energía de Activación cal
30		3,18	
45	0	7,43	2021.73
60		3,4	
30		3,42	
45	1	4,88	28375.075
60		7,69	
30		6,16	
45	4	15,15	10848.46
60		8,43	

Tabla 17. Velocidades de corrosión para 10 ppm H₂S /N₂.

En cuanto al comportamiento de la mezcla, se observa un incremento de la i_{L} por la contribución de hidrógeno que realiza el H₂S, que influye directamente sobre las velocidades de corrosión.

3.4 ELECTRODO DE CILINDRO ROTATORIO

3.4.1 Determinación de Esfuerzos de corte y velocidad angular para ECR.

Los esfuerzos de corte y velocidad angular (rpm) para el desarrollo de las pruebas en el ECR fueron evaluados teniendo en cuenta el factor de fricción mediante la ecuación 51 y 52 respectivamente. Los resultados son presentados en la tabla 18.

$$\tau = \frac{F\rho W^2 r^2}{2} \tag{51}$$

$$W^{1.7} = 0.6148\rho^{0.05}u^{1.75}r_c^{-1.4}v^{-0.05} \quad (\text{rad/s})$$
(52)

Donde τ = Esfuerzo de corte N/m F= Factor de Fricción W= Velocidad angular (rad/s) r = Radio tubería (m) ρ= densidad Kg/ m³ rc= radio del cilindro rotatorio (m)

μ = Viscosidad dinámica (Kg/ms)

SISTEMA	V LINEAL (M/S)	T (°C)	ESFUERZO DE CORTE N/M ²	V ANGULAR (RPM)
	0	30	0	0
Salmuera	1	45	3.13	1301
	4	60	3.55E1	5421
	1	30	4.5	1120
		45	4.28	1183
Salmuora/acoito		60	3.98	1252
Samuera/aceite		30	5.09E1	4667
	4	45	4.84E1	4930
		60	4.5E1	5215

Tabla 18. Esfuerzos de corte y velocidad angular para el E.C.R

Para esta fase se usaron mezclas de 6% en volumen de CO_2 , 4 y 10 ppm de H_2S y balance N_2 . Las pruebas tenían una duración de seis horas aproximadamente repartidas en cuatro etapas: evacuación de oxígeno, saturación con mezcla de trabajo, mediciones electroquímicas y determinación de iones hierro Fe⁺⁺ y gases disueltos. Esta última se realizó con ayuda del espectrofotómetro (adquirido para este proyecto) y ampollas de CHEMests.

3.4.2 Determinación velocidades de corrosión y energía de activación salmuera.

Las condiciones de ensayo fueron determinadas por diseño experimental para obtener los resultados registrados en las tablas 19 y 20 y Gráficas 9 y 10.

Tabla 19. Velocidades de corrosión obtenidas con la mezcla gaseosa de 6% en Vol. de CO_2 y 10 ppm de H₂S, salmuera.

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

Tabla 20. Velocidades de corrosión obtenidas con la mezcla gaseosa de 6% en Vol. de CO_2 y 4 ppm de H₂S, salmuera.

Т	0 rpm (MPY)	1301 rpm (MPY)	5421 (mpy)
30	7.42	6.29	5.43
45	13.20	9.97	11.74
59	15.063	14.34	11.87



Gráfica 9. Velocidades de corrosión 10 ppm H_2S en salmuera.



Gráfica 10. Velocidades de corrosión 4 ppm de H₂S en salmuera.

En general, Se observa un aumento de las velocidades de corrosión con el aumento de la temperatura y de la velocidad de rotación en el ECR, a excepción de la mezcla de 4 ppm de H_2S en donde el efecto de rotación no parece afectar la velocidad de corrosión a condiciones críticas.

Estos resultados comparados con los obtenidos por otras investigaciones ^[45] realizadas en ambientes donde el CO₂ es la única especie reactiva, demuestra que la introducción de pequeñas cantidades de H₂S, disminuyó notablemente las velocidades de corrosión, a pesar de que el ambiente se torna más ácido. Esto se puede atribuir al hecho de que el ácido creado por la disolución del H₂S es tres veces más débil que la de los ácidos carbónicos ^[46].

A simple vista no parece haber diferencia significativa entre los comportamientos de mezcla de 10 ppm y 4 ppm de H_2S en el ECR; sin embargo el análisis estadístico (ver anexo B) indica que el efecto de la Temperatura, la mezcla y la combinación de esta dos, es notorio respecto a la variación de la velocidad.

Las velocidades de corrosión para ambas mezclas fueron relacionadas con las variables de estudio mediante la ecuación 53, esta correlación fue determinada teniendo en cuenta el diseño experimental desarrollado en la presente investigación(Ver Anexo B).

Vcorr = -2,11943 + 0,26599*T + 0,185889*[H₂S] + 0,0129111*V*[H₂S] (53)

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

Una vez determinadas las velocidades de corrosión, se calcularon las energías de activación para cada una de las velocidades de las mezcla problema para lograr un entendimiento del mecanismo de estas dos mezclas. Ver Gráficas 11 y 13.



Gráfica 11. Gráfico Ln Velocidad de corrosión vs 1/T para la mezcla 6% CO_2 – 10 ppm H₂S en salmuera.

Tabla 21. Energías de activación para la mezcla 6% CO_2 – 10 ppm H₂S salmuera.

V (m/s)	ENERGÍA DE ACTIVACIÓN (Julios)	ENERGÌA DE ACTIVACIÓN (Cal)
0	20711,17	4950,089
1	25367,23	6062,915
4	15082,32	3604,761

De acuerdo a los valores de energía de activación hallados para la mezcla 6% $CO_2 - 10$ ppm H₂S, se puede establecer que a 0 y 4 m/s el mecanismo se encuentra gobernado por difusión, mientras que a 1 m/s prevalece la transferencia de carga y el régimen es por control mixto.

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

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

Aunque la estadística muestra que el efecto de la velocidad no es significativo, la parte electroquímica enseña su influencia en los resultados a bajas velocidades para esta mezcla. Es evidente que las I_{corr} y las curvas anódicas variaron en las pruebas Tafel obtenidas: estas que representan la reacción

anódica en el proceso corrosivo, muestran un incremento de la disolución del hierro a medida que la velocidad se incrementa. La Gráfica 12 enseña las curvas tafel encontradas para una concentración de 10 ppm a 59 °C.



Gráfica 12. Curvas tafel 59°C a 0, 1 4 m/s para la mezcla 6%CO₂- 10 ppm H₂S . Este mismo efecto de la velocidad se refleja en los diagramas de Nyquist, en donde se observa claramente la disminución de la resistencia a la polarización con el incremento de la velocidad. Ver Figura 16



Figura 16. Diagramas de Nyquist para mezcla de 6%CO₂ /10 ppm H₂S a 59°C salmuera.

Tabla 22. Energías de activación para la mezcla 6% $CO_2 - 4$ ppm H₂S salmuera.

V (m/s)	ENERGÍA DE ACTIVACIÓN (Julios)	ENERGÌA DE ACTIVACIÓN (Cal)
0	20719,48	4952,08
1	23804,13	5689,32
4	23097,40	5520,41



Gráfica 13. Gráfico Ln Velocidad de corrosión vs 1/T para la mezcla 6% $CO_2 - 4$ ppm H₂S en salmuera.

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

Las pruebas de impedancia para ambas mezclas, no reflejan indicios de formación de una segunda capa; sin embargo, a altas temperaturas y en condiciones dinámicas se observa una capa gris que no cubre completamente la superficie de la probeta, y que tiende a situarse hacia los bordes de la misma; es posible que el efecto de la velocidad no permita la formación de dicha capa. Cabe anotar que la presión y el tiempo tienen gran influencia en la formación de productos de corrosión y la prueba de ECR no es la geometría mas acertada para determinar capas formadas dadas sus limitaciones en estos parámetros.

La diferencia entre los mecanismos de estas dos mezclas, radica en la concentración de H_2S presentes; pues una mayor cantidad de esta especie aumenta el gradiente de concentración necesario para que la difusión tienda a gobernar en altas velocidades, como ocurre en la mezcla de 10 ppm de H_2S .

Es posible que en la mezcla de 10 ppm de H₂S, la cantidad de este gas incentive la formación de una capa no estable sobre la superficie del metal. Esto puede concluirse de los resultados de investigaciones previas¹⁷, que afirman, que los iones hierro en ambientes combinados, son consumidos más rápidamente por las reacciones para formar sulfuros muy inestables, que posteriormente se transforman a óxido de hierro al estar en contacto con la temperatura ambiente. Esto explicaría el porqué este fenómeno no se registra en las pruebas de impedancia.

Determinación lones en solución salmuera

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 CO_2 y H_2S disuelto en la solución y el pH de la misma, se pueden determinar las concentraciones de los iones en la salmuera. Para el caso de CO_2 , se usaron las constantes de reacción expuestas en la tabla 1 para determinar las constantes de equilibrio y así obtener las concentraciones de sus iones (ver tabla 23). Los
cálculos se hicieron teniendo en cuenta el pH de cada una de las pruebas, pues este variaba de una velocidad y temperatura a otra. (Ver anexo C).

Т	K	Reacción
30	2.86E-2	
45	3.05E-3	$CO_2 + H_2O^{-K1} + H_2CO_3$
59	3.23E-3	H_2CO_3 K_1 $CO_2 + H_2O$
30	1.53E-4	
45	1.66E-4	$HCO_{3}^{-} + H^{+} = \frac{K_{2}^{2}}{H_{2}CO_{3}}$
59	1.6E-4	
30	1.78E-11	
45	5.16E-16	$CO_3^{2-} + H_2O \xrightarrow{K_3} HCO_3^{-} + OH^+$
59	6.87E-15	

Tabla 23. Constantes de equilibrio de CO₂

Los datos obtenidos, resaltan la importancia del pH en las concentraciones de las especies, especialmente las de HCO_3^- en el comportamiento corrosivo de las dos mezclas. Se observó que en condiciones críticas (30 Y 59 C, 1 y 4 m/s) un aumento en la concentración de iones H⁺ marcan la diferencia en la introducción al sistema de mayor cantidad de H₂S (Ver gráfica 14). Por el contrario a condiciones intermedias (45C y 1 m/s), el comportamiento no es tan claro.



Grafica 14. Variación de iones H+ con la temperatura a 4 m/s en salmuera.

Dadas las diferencias presentadas a las diversas condiciones de prueba, este estudio sería complementado, si se realizara una investigación más profunda de la variación de la concentración de iones H⁺ mediante pruebas de permeación de Hidrógeno. Así que para continuar con los objetivos trazados, se concluyó en forma general que el pH osciló entre 5 y 6 para las dos mezclas, condición en que la reducción de bicarbonato (Ecuación 14) es importante ^[45] (Ver Anexo C) en todos los resultados, tanto que excede la concentración del ácido carbónico.

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, en la tablas del anexo C, se observó que el CO_2 disuelto no cambió para la mezcla de CO_2 (solo) y la mezcla con 4 ppm, cosa que se explica por la poca cantidad de H_2S en esta mezcla. Por el contrario la comparación de la CO_2 (solo) con la mezcla de 10 ppm de H_2S , si exhibió una disminución en el CO_2 disuelto, pues la cantidad de H_2S , hace un efecto barrera para que el CO_2 difunda más fácilmente.

Por otra parte si se analizan las dos mezclas con sulfuro, se observa que el CO_2 (por ende el H_2CO_3) no varió al usar mezclas de 6% CO_2 - N_2 y 6% CO_2 / 4 ppm H_2S a una misma temperatura, cosa que también sucedió con la mezcla de 6% CO_2 / 10 ppm H₂S, en donde el CO_2 es desplazado por una mayor proporción de este último. Al variar la temperatura disminuyó el contenido de los gases disueltos en solución para todas las mezclas como se observa en las gráficas 15 y 16.



Gráfica 15. Variación de la concentración de H_2CO_3 con la temperatura para la mezcla $CO_2/4$ ppm H_2S , salmuera.



Gráfica 16. Variación de H_2CO_3 para $CO_2/10$ ppm H2S.con la velocidad y la temperatura, salmuera.

La gráfica 17. Enseña la diferencia en la concentración de H_2CO_3 para la tres mezclas de CO_2 , $CO_2/4$ ppm H_2S , 10 ppm H_2S .



Gráfica 17. Variación de la concentración de H_2CO_3 con la velocidad a 45°C, salmuera.

Para las especies relacionadas con la reducción del H_2S se determinó la constante de equilibrio^[47] para la reacción 14, con el fin de determinar la concentración de los iones HS^- en solución. 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 24, y la concentración del ión HS^- para las distintas condiciones se describe en el anexo C.

Tabla 24. Constante de equilibrio para H_2S .

T °C	K
30	1,04E-03
45	1,40E-03
58	1,72E-03

De las concentraciones calculadas para el HS-, se encontró que estas son inversamente proporcionales al incremento de la temperatura del sistema; Además se encontró que las mezclas diferían entre sí al variar la velocidad a temperatura constante, esto debido a que el HS-, depende directamente del pH del sistema que varío de una condición a otra; por ejemplo, la mezcla de 10 ppm H_2S aumenta sus iones a 4 m/s lo que indica que el HS- no esta siendo consumido por el hierro para formar un producto de reacción, a bajas velocidades no se observa una diferencia significativa. Para la mezcla de 4 ppm de H_2S , no se observa un comportamiento constante a lo largo de barrido de velocidades, debido a la acción mayoritaria de los iones H_2CO_3 . La variación HS- con la temperatura y la velocidad se pueden visualizar en la gráfica 18 y 19.



Gráfico 18. Variación de HS- con la Temperatura y la velocidad para $CO_2/4$ ppm H₂S, salmuera.



Gráfica 19. Variación de HS- con la velocidad y la temperatura para $CO_2/10$ ppm H₂S, salmuera.

En la gráfica 20, se observa la variación de la concentración de HS- en cada mezcla.



Gráfica 20. Variación HS- con la mezcla a varias temperaturas a 4 m/s, salmuera.

Análisis de capas formadas

El último ión a analizar es el efecto de Fe^{+2} , estos fueron medidos en cada una de las pruebas. Con la concentración de Fe y de CO_{3-} se calcula la constante de solubilidad a las condiciones medidas (Q_{FeCO3}). Por referencia bibliográfica se tiene que $K_{sp \ FECO3}$ =3.1E-11 a 30°C; entonces el carbonato precipitará si el producto de las concentraciones medidas exceden dicho valor. Las tablas 25 y 26 enseñan los valores de Q para el carbonato.

Tabla 25. QFeCO₃ para la mezcla de 4 ppm H_2S , para todas las velocidades a 30°C.

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

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

Tabla 26. QFeCO3 para la mezcla de 10 ppm H₂S, para todas las velocidades a 30°C, salmuera.

Cómo se observa, a 30°C 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 con la mezcla no favorecen la formación de esta capa ^[46]. En condiciones donde el H₂S no esta presente, el pH subiría e incentivaría la formación del carbonato y su detección se haría incluso a temperatura ambiente.

para el caso del H₂S, se tiene que su K_{ps} para 30°C es de 2.46E-4. La QFeS se calcula según la relación 54.

$$Q = \frac{\left[Fe^{+2}\right]*\left[HS^{-}\right]}{\left[H^{+}\right]}$$
(54)

Las tablas 27 y 28 enseñan los valores de QFeS para las dos mezclas.

Tabla 27. QFeS para la mezcla de 4 ppm a 30°C, salmuera.

V [m/s]	Fe ⁺² [mg/L]	Fe ⁺² [mol/L]	H [⁺] [mol/L]	HS ⁻ [mol/L]	Q FeS M2
0	1,24	2,22E-05	1,3804E-06	4,43E-03	7,13E-02
1	6,76	1,21E-04	1,0471E-06	5,84E-03	6,76E-01
4	9,9	1,77E-04	1,6982E-06	3,60E-03	3,76E-01

V [m/s]	Fe ⁺² [mg/L]	Fe ⁺² [mol/L]	H ⁺ [mol/L]	HS ⁻ [mol/L]	Q FeS M2
0	1,24	2,22E-05	3,1623E-05	5,80E-04	4,08E-04
1	6,76	1,21E-04	3,1623E-05	5,80E-04	2,22E-03
4	9,9	1,77E-04	1,0715E-05	1,71E-03	2,84E-02

 Tabla 28. QFeS para la mezcla de 10 ppm a 30°C, salmuera.

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

Sin embargo, cabe anotar que a temperaturas superiores, se puede presentar un combinación de sulfuro y carbonato de hierro, en la capa formada sobre el sustrato metálico ^[46]; pero esto se puede corroborar con las pruebas en el autoclave.

El análisis de los iones en solución no estaría completo sin el diagrama de porbaix a las temperaturas de ensayo, este demuestra la estabilidad de una capa de sulfuro de hierro en las condiciones de experimentación, así como presencia de iones de H₂CO₃. Los cálculos realizados demuestran una amplia concentración de iones HS-, pues estos dependen directamente del pH de la solución y que conllevan a la formación de sulfuros. La figura 17, enseña el diagrama de Pourbaix a las condiciones de ensayo.



Figura 17. Diagrama de Pourbaix, especies en solución para condiciones en el electrodo de cilindro rotatorio.

Determinación coeficientes de transferencia de masa

Una vez estudiadas las concentraciones de los iones en solución, se calcularon los coeficientes de transferencia de masa para el HCO_3 y H^+ . Según lo consultado el coeficiente de difusión para el H_2CO_3 es el mismo que para el $CO_2^{[32]}$ y fueron presentados en la tabla 5. Para el H^+ la Difusividad se determinó por medio de la ecuación 50, tomando como base los hallados en la bibliografía para agua. Los coeficientes obtenidos para esta especie se detallan en la tabla 29.

Tabla 29. Coeficientes de Difusión para H⁺

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

Los coeficientes de transferencia de masa se presentan en la tabla 30 y se calcularon según las correlaciones de Wranglen y Eisenberg, donde : viscosidad cinemática = $8.55E-7 \text{ m}^2/\text{s}$.

Tabla 30	. Coeficientes de	e transferencia	de masa pa	ara H₂CO₃ y H⁺	, salmuera.
----------	-------------------	-----------------	------------	----------------	-------------

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

El coeficiente de transferencia de masa se incrementa con la temperatura como se observa en la Gráfica 21.



Gráfica 21. Variación del coeficiente de transferencia de masa con la temperatura para H₂CO₃ en salmuera.



Gráfica 22. Comparación de K _{H2CO3} y K_{H+}, a 1 m/s en salmuera.

Los resultados reflejan que el H⁺, es la especie que posee el mas alto coeficiente de transferencia de masa durante todas las condiciones de experimentación, por la tanto es la que realmente difunde desde el seno de la solución hacia la superficie metálica.

Determinación de subcapas viscosas y de difusión en salmuera.

Para finalizar la etapa de cilindro rotatorio en salmuera, se calcularon las capas límite, la que caracteriza al flujo (subcapa viscosa) y la subcapa de difusión que se calcula para cada especie que difunde. Los resultados para la subcapa viscosa se presentan en la tabla 30, mientras que para la subcapa de difusión se calculó a partir de los coeficientes de transferencia de masa determinados en el cilindro mediante la ecuación 29 y se presentan en la tabla 31.

 Tabla 31.
 Longitud de la subcapa viscosa.

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

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

V [m/]	Т [C]	D [m/s]	δ [m]
	30	8,097E-12	3,09E-06
1	45	2,582E-11	4,67E-06

59

30

45

59

4

Tabla 32. Longitud de la capa de difusión para H_2CO_3 en salmuera.

187	

2,694E-11

8,097E-12

2,582E-11

2,694E-11

4,74E-06

1,17E-06

1,77E-06

1,79E-06

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

Tabla 33. Longitud capa de difusión para el H^+ en salmuera.



Gráfica 23. Diferencia entre la capa de difusión de H_2CO_3 y H+ a 4m/s en salmuera.

3.4.2 Determinación velocidades de corrosión sistema salmuera/ Hidrocarburo

Para el sistema salmuera – aceite, se llevó a cabo un procedimiento similar al usado con la salmuera con algunas modificaciones; Para mejorar la evacuación de oxígeno en el sistema, se desaireó la salmuera por dos horas con nitrógeno y posteriormente se le agregó el aceite y se saturó con la mezcla de estudio por dos horas mas. Las tablas 34 y 35, enseñan los resultados obtenidos para las dos mezclas.

Tabla 34. Velocidades de corrosión obtenidas con 30% de hidrocarburo con 4 ppm de H_2S .

T [°C]	1m/s [mpy]	4 m/s [mpy]
30	5,94	12.5
45	6,17	14.1.
59	15.6	27.1

Tabla 35. Velocidades de corrosión obtenidas con 30% de hidrocarburo con 10 ppm de H_2S .

T [°C]	1 m/s [mpy]	4 m/s [mpy]
30	14,64	24.72
45	29.85	27.29
59	9,74	33.20

Las velocidades de corrosión fueron relacionadas con las variables de prueba para el sistema salmuera – aceite, mediante las ecuación 55 obtenida mediante análisis estadístico (Ver anexo B)

Vcorr = -13.6919+3.4372*V+0.1837*T+1.47583*[H₂S] (55)

Dicho análisis permitió determinar que tanto la velocidad como la temperatura influyeron en la velocidad de corrosión, hecho que estuvo acorde con las pruebas electroquímicas experimentadas.

En general, el efecto inhibidor del aceite solo se presentó a 1 m/s para la mezcla de 4 ppm de H₂S. En el resto de condiciones experimentadas las velocidades aumentaron considerablemente respecto a las evaluadas con salmuera únicamente. Aunque se esperaba que la velocidad mejorara la dispersión agua/30% aceite, permitiendo que la superficie presentara una mejor mojabilidad por parte de la fase oleica, sin embargo esto no sucedió , pues esta fase no cubrió la totalidad de la muestra metálica debido al efecto de la rotación, que no permitió formar una capa estable de hidrocarburo. Por lo tanto, se creo un efecto localizado sobre la superficie que incrementó notablemente las velocidades de corrosión.

Comparando los resultados con los obtenidos en otras investigaciones, el sistema evaluado se puede ubicar en la región III de la curva de Craig ^[23] (Ver Gráfica 2) que exhibe mayores velocidades de corrosión, comparadas a las que se presentarían en sistemas con mayor proporción de fase oleica. La gran cantidad de agua presente en las condiciones creadas, hace difícil formar una dispersión estable en el electrodo de cilindro rotatorio. Al formarse la dispersión en esta geometría, la fase acuosa tiende a formar una película sobre la superpie metálica que sirve de puente para los agentes corrosivos presentes; sumado a esto esta película puede ser interrumpida a lo largo del área del electrodo por

190

zonas que pueden estar cubiertas por el aceite, creando el efecto localizado mencionado anteriormente.

Además de la influencia de la proporción agua/aceite sobre los resultados obtenidos, es importante también resaltar las características del aceite utilizado. Este fue un aceite blanco de baja viscosidad y densidad, libre de especies que modifiquen los productos de corrosión, generalmente los crudos presentan trazas de elementos que tienden a reaccionar con las capas formadas sobre el metal modificando su morfología ^[48] haciéndolas en la mayoría de los casos mas compactas y por lo tanto mas protectoras.

Por otra parte, la mezcla ejerció una influencia notable sobre las velocidades de corrosión, aquella que contenía mayor cantidad de H_2S , presentó las mayores velocidades de corrosión, como se puede observar en las gráficas 24 y 25.



Gráfico 24. Variación de la velocidad de corrosión entre mezclas a 4 m/s con la temperatura, salmuera/ aceite.



Gráfico 25. Variación de la velocidad de corrosión entre mezclas a 1 m/s con la temperatura salmuera/ aceite.

Una vez determinadas las velocidades de corrosión se pasó a determinar las energías de activación, para observar si el mecanismo de la mezcla cambió con la introducción de una fase oleica. La determinación de la Energía de activación para las mezclas y sus resultados se presenta en las gráficas 26 y 27, y en las tablas 36 y 37.



Gráfica 26. Determinación energías de activación para la mezcla CO2/ 4ppm H₂S, salmuera/aceite.

Tabla 36. Energías de activación para la mezcla CO_2 / 4ppm H₂S, en salmuera/aceite.

V	Energía de activación	Energía de Activación
(m/s)	(Julios)	(cal)
1	27157,32472	6490,756386
4	21953,34176	5246,974608

La mezcla de CO₂/ 4 ppm H₂S, presenta un régimen mixto, mientras que en la mezcla de CO₂/ 10 ppm H₂S la difusión es el paso que controla el mecanismo. La disminución de las energías de activación para ambas mezclas se disminuye debido a que las especies que viajan a través de la solución, deben atravesar la fase oleica que se encuentra en el sistema. El efecto es mas intenso en la mezcla con mayor cantidad de H₂S.



Gráfica 27. Determinación energías de activación para la mezcla CO_2 / 4ppm H₂S, salmuera/ aceite.

Tabla 37. Energías de activación para la mezcla CO_2 / 10ppm H₂S, salmuera /aceite.

V (m/s)	Energía de activación (Julios)	Energía de Activación (cal)
1	10321,49616	2466,896788
4	8411,67848	2010,439407

La mezcla de salmuera/ 30% aceite fue analizada de la misma forma que la salmuera para la fase anterior. Las tablas con los cálculos realizados se encuentran en el anexo C.

Análisis de iones en solución salmuera/aceite.

En general se observó que la concentración de CO_2 y por lo tanto la concentración de H_2CO_3 en solución disminuyó con la temperatura (como era de esperarse), pero aumentó con la velocidad, como se puede observar en las gráficas 28 y 29.



Gráfica 28. Comparación de la concentración de H₂CO₃ para CO₂/ 4 ppm H₂S, Salmuera / Aceite.



Gráfica 29. Comparación de la concentración de H_2CO_3 para CO_2 / 10 ppm H_2S , Salmuera / Aceite.

Al comparar las dos mezclas entre sí, se observa que el contenido de H_2CO_3 , se incrementa cuando el sistema contiene mayor cantidad de H_2S , como se observa en la gráfica 30.



Gráfica 30. Comparación mezclas $CO_2/4$ ppm H_2S y $CO_2/10$ ppm H_2S , con la velocidad a 45 °C, salmuera /aceite.

En cuanto al H₂S en solución, este aumentó su concentración en solución con la velocidad y su comportamiento fue inversamente proporcional a la temperatura. Este comportamiento prevaleció para los iones de HS-, que dependen del pH, que a propósito, disminuyó con el aumento de sulfuro en la mezcla. La variación de HS- para las dos mezclas se presenta en las gráficas 31 y 32.



Gráfica 31. Variación HS- con la temperatura y la velocidad para $CO_2/4$ ppm H₂S, salmuera/aceite.



Gráfica 32. Variación HS- con la temperatura y la velocidad para $CO_2/10$ ppm H₂S, salmuera/aceite.

Análisis de capa en sistema /aceite.

Después de analizar los iones de los gases en solución, se determinó si las capas de carbonato y sulfuro se formaron a 30°C; se realizó a esta temperatura, pues es el Ksp que se reporta en la literatura y que permite dar una luz acerca de la formación de capas. La Ksp $FeCO_3 = 3.1E-11M^2$, mientras que para el H₂S Kps FeS es de 2.46E-4 M². Los resultados de QFeCO₃ y QFeS se reportan en las tablas 38, 39, 40 y 41.

V [m/s]	Fe ⁺² [mg/L]	Fe ⁺² [mol/L]	CO ₃ - [mol/L]	FeCO₃ [mol/L]
1	1,39	2,49E-05	2,36305E-10	5,88645E-15
4	1,43	2,56E-05	1,39757E-10	3,58158E-15

Tabla 38. QFeCO3 para CO2/4ppm H₂S a 30°C, salmuera/aceite.

Tabla 39. QFeCO₃ para CO2/10 ppm H₂S a 30°C, salmuera/aceite.

V [m/s]	Fe ⁺² [mg/L]	Fe ⁺² [mol/L]	CO ₃ - [mol/L]	FeCO₃ [mol/L]
1	0,55	1,0827E-05	3,97712E-10	4,30594E-15
4	4,15	8,1693E-05	3,64115E-10	2,97456E-14

Tabla 40. QFeS para $CO_2/4$ ppm H_2S a 30°C, salmuera/aceite.

V [m/s]	Fe ⁺² [mg/L]	Fe ⁺² [mol/L]	H ⁺ [mol/L]	HS ⁻ [mol/L]	Q FeS M ²
1	1,39	2,49E-05	8,3176E-06	3,678E-04	1,10E-03
4	1,43	2,56E-05	1,0965E-05	5,579E-04	1,30E-03

Tabla 41. QFeS para CO₂/10 ppm H₂S a 30°C, salmuera/aceite.

V [m/s]	Fe ⁺² [mg/L]	Fe ⁺² [mol/L]	H ⁺ [mol/L]	HS ⁻ [mol/L]	Q FeS M ²
1	0,55	1,0827E-05	5,7544E-06	5,316E-03	1,00E-02
4	4,15	8,1693E-05	6,6069E-06	4,630E-03	5,72E-02

Al igual que en el sistema salmuera CO₂/H₂S, el FeCO3 no se forma bajo experimentadas en el electrodo de cilindro rotatorio, pues la constante hallada con las concentraciones en solución está por debajo de la constante de solubilidad para este producto a 30 °C. Por el contrario el Q hallado para el FeS, excede el límite de solubilidad y precipita sobre la superficie del metal.

Determinación coeficientes de transferencia de masa y subcapas viscosas y de difusión, en salmuera/aceite.

Una vez analizada la solución, se procedió a determinar los coeficientes de transferencia de masa para el H_2CO_3 y para el H^+ , a partir de las correlaciones de Eisenberg y Newman utilizadas anteriormente. Se asume que la constante de difusión para el CO_2 en aceite corresponde a la Difusividad del H_2CO_3 , por lo tanto para esta especie se retoman los valores calculados y reportados en la tabla 29. Para el caso del ión H+ se calcularon las difusividades determinadas para salmuera a diversas temperaturas. La Difusividad para el H+ en un sistema salmuera/ aceite se reporta en la tabla 42.

T [°C]	D _{H+} [m/s]
30	1,24E-09
45	1,96E-09
59	3,88E-09

Tabla 42. Coeficiente de difusión para H+, en un sistema salmuera / 30% aceite.

Los coeficientes de transferencia de masa para el sistema salmuera/ aceite, mediante las correlaciones de Wranglen y Eisenberg se reportan en la tabla 43.

Como era de esperarse el coeficiente de transferencia de masa para el H^+ , fue superior al de H_2CO_3 , y se observa un incremento de los coeficientes con la velocidad y con la temperatura para ambas especies. Ahora si se comparan los coeficientes de transferencia de masa obtenidos para el sistema salmuera y salmuera/aceite, se observa que hay una disminución de estos al añadírsele una fase oleica, como se observa en las Gráficas 33 y 34.



Gráfica 33. Comparación coeficientes de transferencia de masa para H_2CO_3 entre los sistemas salmuera y salmuera / 30% aceite a 1 m/s.

V	т	H ₂ C	H ₂ CO ₃		H+	
[m/s]	[°C]	Km [m/s] Eisenberg	Km [m/s] Wranglen	Km [m/s] Eisenberg	Km [m/s] Wranglen	
	30	7,748E-07	4,017E-07	3,311E-05	1,997E-05	
1	45	1,227E-06	6,394E-07	5,232E-05	3,173E-05	
	59	2,101E-06	1,102E-06	9,852E-05	6,034E-05	
	30	2,045E-06	1,017E-06	8,737E-05	5,056E-05	
4	45	3,238E-06	1,619E-06	1,381E-04	8,033E-05	
	59	5,546E-06	2,789E-06	2,600E-04	1,527E-04	

Tabla 43. Coeficientes de transferencia de masa para H_2CO_3 y H+, en salmuera / 30 % Aceite.



Gráfica 34. Comparación coeficientes de transferencia de masa para H⁺ entre los sistemas salmuera y salmuera / 30% aceite a 1 m/s.

Para finalizar, se determinaron las capas límite viscosa y de difusión para cada una de las especies. El cálculo de la capa viscosa se realizó con la caracterización del sistema salmuera / aceite presentado en la tabla 44.

V [m/s]	T [°C]	Esfuerzo [N/m]	Subcapa Viscosa [m]
	30	4,5	4,72E-04
1	45	4,28	3,48E-04
	59	3,98	1,89E-04
	30	5,09	4,43E-04
4	45	48,4	1,04E-04
	59	45	5,64E-05

Tabla 44. Longitud de la capa viscosa para el sistema Salmuera / Aceite.

Al comparar los sistemas con y sin aceite, se observa que la capa viscosa aumenta noblemente al introducir una fase oleica en el sistema, esto debido a que el gradiente de viscosidades se incrementa en esta zona. Los valores de la subcapa de difusión se presentan en las tablas 45 y 46.

Tabla 45	Espesor c	apa de difusión	para H ₂ CO ₃ , en e	l sistema salmuera/ aceite.
----------	-----------	-----------------	--	-----------------------------

V	т	H ₂ C	Capa de Difusión	
[m/s]	[°C]	Km [m/s] Eisenberg	D [m/s]	H ₂ CO ₃ [m]
	30	7,748E-07	3,66E-12	4,722E-06
1	45	1,227E-06	5,78E-12	4,714E-06
	59	2,101E-06	9,88E-12	4,700E-06
	30	2,045E-06	3,66E-12	1,789E-06
4	45	3,238E-06	5,78E-12	1,786E-06
	59	5,546E-06	9,88E-12	1,781E-06

 Tabla 46. Espesor capa de difusión para H+, en el sistema salmuera/ aceite.

V [m/s]	T I°C1		Capa de Difusión	
	-	Km [m/s] Eisenberg	D [m/s]	H+ [E]
	30	1,247E-02	1,25E-09	9,990E-08
1	45	1,971E-02	1,96E-09	9,963E-08
	59	3,711E-02	3,88E-09	1,047E-07
	30	3,291E-02	1,25E-09	3,786E-08
4	45	5,202E-02	1,96E-09	3,775E-08
	59	9,794E-02	3,88E-09	3,966E-08

Al comparar los sistemas salmuera y salmuera /Aceite, se observa que a pesar de la diferencia notoria en los coeficientes de transferencia de masa en los dos sistemas, el espesor la capa de difusión no sufre cambios significativos, lo que indica la longitud de esta es independiente de la viscosidad del sistema y de la temperatura.

3.5 PRUEBAS EN EL CIRCUITO SIMULADOR DE FLUJO " LOOP "

Las pruebas en esta geometría se realizaron durante 8 horas, que comprendían 3 de desaireo y 4 de saturación con la mezcla problema. El circuito simulador de flujo fue llenado con 50 L de solución, para asegurar flujo lo mas estable posible en el sistema.

En total se realizaron 4 corridas en el loop: tres con salmuera y una con aceite, todas a 4 m/s y con la mezcla de $CO_2/$ 10 ppm H₂S; se escogieron estas condiciones, pues las velocidades de corrosión encontradas en el electrodo de cilindro rotatorio reflejaron una disminución en el deterioro del material a condiciones extremas de velocidad y temperatura. La prueba con aceite se realizó bajo estas condiciones.

Se tomaron las lecturas de tres electrodos, uno largo (8 cm²) para hacer las mediciones de transferencia de masa y otros dos cortos (1 cm²), para comparar las velocidades de corrosión. Al final de cada prueba se realizaban las lecturas de los iones en solución, y se pudo mantener el nivel de oxígeno alrededor de 30 ppb.

La caída de presión medida en el "loop" de pruebas se calculó mediante la ecuación 56.

$$\frac{dP}{dL} = \frac{2f_F dV^2}{D}$$
(56)

Donde :

dP/dL = Caída de presión del fluido (Pa/m) $f_F = Factor de fricción = 0.046^*(Re)^{-0.2} = 4.447E-3$ salmuera y 5.44E-3 salmuera/aceite. Re = Número de Reynolds = $d^*V^*D/V_{I.}$ = 118723.59 (salmuera) y 43012.066 (salmuera/aceite)

d = Densidad del fluido = 1040 salmuera y 1024.5 salmuera/ aceite (Kg/m³)
 D = Diámetro de la tubería = 0.0254 (m).

VI = Viscosidad = 0.00089 salmuera y 0.00242 salmuera /aceite (Kg/ms).

V = Velocidad del flujo (m/s).

La caída de presión calculada fue de 58.262 Pa/m para salmuera y 70.28 para la mezcla con aceite. El esfuerzo de corte, τ (Pa) fue de 36.99 Pa para el sistema con salmuera y de 44.58 para el sistema con la mezcla, este valor se calculó mediante la ecuación 57:

$$\tau = \frac{f_F V^2 d}{2} \tag{57}$$

Los esfuerzos de corte encontrados para la geometría del loop, son muy similares a los calculados para el electrodo de cilindro rotatorio, así que las pruebas se realizaron bajo condiciones hidrodinámicas prácticamente iguales, la diferencia entre las dos geometrías radica en la caída de presión, pues la experimentada en el electrodo de cilindro rotatorio es menor comparada con la del simulador de flujo.

Las velocidades de corrosión para los electrodos utilizados se presentan en la tabla 47. El electrodo corto presentó mayores velocidades de corrosión, debido a que la capa límite no está completamente desarrollada; Al respecto V. Shaw^[40] argumenta que los electrodos muy cortos presentan altos valores de los coeficientes de transferencia de masa y por lo tanto, una corrosión más alta que la real. La diferencia entre un electrodo y otro se refleja en la gráfica 35. Además, se conservó el comportamiento observado en el electrodo de cilindro rotatorio al adicionar aceite al sistema, la velocidad de corrosión se incrementó con el aceite, por las razones ya mencionadas.

T [°C]	V [m/s]	Electrodo corto E _c [mpy]	Electrodo largo E _L [mpy]
30		29,015	15,57
45	Л	74,56	32,09
59	-	15,82	26,18
ACEITE		60,53	44.56

 Tabla 47. Velocidades de Corrosión del electrodo corto y largo en el loop.



Gráfica 35. Comparación de velocidades de corrosión variando la longitud del electrodo de trabajo en el "Loop".

Una vez determinadas las velocidades se calcularon las energías de activación para cada uno de los electrodos para compararlas con las obtenidas en el electrodo de cilindro rotatorio a 4 m/s, que presentó un régimen difusivo. Los resultados se presentan en la tabla 48 y la gráfica 36.



Gráfica 36. Energías de activación para el electrodo corto y largo en el loop.

 Tabla 48.
 Energías de activación para el electrodo corto y el electrodo largo.

V	Energía de activación	Energía de activación
(m/s)	(Julios)	(cal)
Ec	15537,95	3713,659
EL	15669,32	3745,057

El tamaño del electrodo no influye sobre la energía de la activación, ambos electrodos presentan un control por difusión. Dada la enorme dispersión que presentan los datos obtenidos con el electrodo corto, y que la capa hidrodinámica no se encuentra completamente desarrollada en este, se opta por utilizar el electrodo largo para los sucesivos análisis.

Las curvas tafel obtenidas reflejan la influencia de la temperatura en el mecanismo, las diferencias observadas en la parte anódica entre las curvas indican el efecto de esta variable en la disolución del Fe, así como el aumento en la corriente de evolución de hidrógeno y de corrosión.



Gráfica 37. Curvas Tafel obtenidas en el electrodo largo"loop".

Los diagramas de Nyquist, no muestran la formación de una segunda capa, pues presenta un solo arco capacitivo, así mismo reflejan la disminución de la resistencia a la polarización para el acero. Ver gráfica 38.



Z'**Gráfica 38** Diagramas de Nyquist, obtenidas en el loop, para CO₂/ 10 ppm H₂S a 4 m/s.

La prueba con aceite tuvo la misma tendencia que la observada en el electrodo de cilindro rotatorio, donde se observó la máxima velocidad de corrosión. Por otra parte, la dispersión observada en el circuito fue buena, la solución tenía una apariencia lechosa cuando se ponía a circular, lo que confirma que el efecto no inhibido del sistema se debe a las características de la fase oleica escogida para este estudio.

Los iones en solución también fueron analizados, y sus valores se reportan en el anexo C, donde se observa que la concentración de gases disueltos es similar a las reportadas para el electrodo de cilindro rotatorio. En general todos los iones en solución disminuyeron con la temperatura, los resultados se presentan en las gráficas 39 y 40.



Gráfica 39. Variación de H₂CO₃, para CO₂/10ppm H₂S en el "loop" a 4 m/s.



Gráfica 40. Variación de HS-, para CO₂/10ppm H₂S en el "loop" a 4 m/s.

Las bajas velocidades de corrosión a 59 °C, se pueden explicar con formación de una capa alrededor de esta temperatura, esto se puede confirmar con los resultados obtenidos en el autoclave.

Para la determinación de los coeficientes de transferencia de masa, se calcularon los números de Sherwood *Sh*, para relacionarlos con el coeficiente de difusión, *D*, y el diámetro de la tubería, d_{τ} , mediante la ecuación 58.

$$K = \frac{ShD}{d_T}$$
(58)

El número de Sherwood, Sh, se evalúo de la correlación de Berger y Hau

$$Sh = 0,0165 \operatorname{Re}^{0.86} Sc^{0.33} = 0,0165 \left(\frac{Vd_T}{V_C}\right)^{0.86} \left(\frac{V_C}{D}\right)^{0.33}$$
(59)

Siendo los términos y sus valores para las especies H^+ y H_2CO_3 los siguientes:

Sh: Número de Sherwood,

Re: Número Reynold = 118723.59 (salmuera) y 43012.066 (salmuera/aceite)

Sc: Número Schmidt,

- V_C: Viscosidad cinemática, 8.57E-07 m²/s salmuera, 2.3621E-6 salmuera /aceite
- *D*: Coeficiente de difusión, H^+ y H_2CO_3 ,
- d_T : Diámetro de la tubería, 0.0254 m.
- V: Velocidad del fluido, 4 m/s,

Los valores de coeficiente de transferencia de masa para el loop para los sistemas salmuera y salmuera /aceite se reportan en la tablas 49 y 50.

Tabla 49. Coeficientes de transferencia de masa para $H+y H_2CO_3$ en el "loop" a diferentes temperaturas 4 m/s.

T [ºC]	Sc H+	Sc H₂CO3	Sh H ⁺	Sh H₂CO₃	Km H ⁺	Km H ₂ CO ₃
30	1,02E+02	1,06E+01	1,76E+03	1,74E+04	5,79E-04	5,54E-06
45	9,78E+01	3,32E+00	1,73E+03	1,18E+04	5,97E-04	1,20E-05
59	8,11E+01	3,19E+00	1,63E+03	1,17E+04	6,77E-04	1,24E-05

Tabla 50. Coeficientes de transferencia de masa para H+ y H_2CO_3 en el "loop" sistema salmuera / aceite a 59°C y 4 m/s.

T	Sc	Sc	Sh	Sh	Km	Km
[ºC	H+	H ₂ CO ₃	H⁺	H ₂ CO ₃	H⁺	H ₂ CO ₃
59	6,08E+02	2,39E+05	1,32E+03	9,49E+03	2,02E-04	3,69E-06

Se compararon los coeficientes de transferencia calculadas en el cilindro con los obtenidos en el loop, y aunque se encuentran en el mismo orden de magnitud, se evidencia un aumento en la primera. La gráfica 41, muestra la diferencia
encontrada para los coeficientes de transferencia de masa en ambas geometrías.



Gráfica 41. Diferencia entre los coeficientes de transferencia de masa obtenidos en el "loop" y el electrodo de cilindro rotatorio a 4 m/s.

Se calcularon los espesores de la subcapa viscosa para el sistema salmuera y salmuera aceite, usando las relaciones usadas en el electrodo de cilindro rotatorio; obteniendo un valor de 2.26E-5 y 5.66E-5 m respectivamente.

Así mismo, se determinaron los espesores de las subcapas de difusión para el H+y el H_2CO_3 para la salmuera y la mezcla salmuera aceite, los resultados se resumen en la tabla 51.

т [°С]	Subcapa Difusión H₂CO₃ [m]	Subcapa difusión H+ [m]
30	1,46E-06	1,45E-05
45	2,14E-06	1,47E-05
59	2,177E-06	1,56E-05
Aceite 59	2,68E-06	1,922E-05

 Tabla 51. Espesores de Subcapas de difusión obtenidas en el "Loop" a 4 m/s.

Al comparar el espesor de la capa de difusión entre el electrodo de cilindro rotatorio el loop, se observa que la longitud de la capa de difusión para el ion H⁺ es de mayor proporción comparada con la de los iones provenientes del CO₂; esto significa que la capa de menor espesor es la que se forma mas rápido, y por lo tanto tiende a ser primero consumida por la superficie metálica, lo que confirma que el las especies relacionadas con el CO₂, son las que predominan en el mecanismo bajo las concentraciones de agentes corrosivos aquí manejadas.

Para finalizar el análisis de los resultados obtenidos en el Loop, se determinaron las corrientes catódicas para las curvas tafel de la gráfica 37, para compararlas con las corrientes de difusión de los iones H_2CO_3 y 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 relación 60.

$$I_d = ZFKC_s \tag{60}$$

Donde Id: corriente de difusión (mA/cm²), Z: Electrones transferidos, F: constante de Faraday, K: coeficiente de transferencia de masa, Cs:

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 52.

T [°C]	l _∟ Cátodica [A/cm²]	I _D H₂CO₃ [mA/cm²]	I _D H [⁺] [mA /cm²]
30	0,004001	1,043E-05	5,711E-06
45	0,0415224	2,005E-07	7,245E-05
59	0,0662666	1,756E-07	4,620E-05

Tabla 52. Comparación I_L catódica con Id H₂CO₃ y H⁺.

La comparación de estas corrientes indica, que la contribución de las corrientes de difusión H_2CO_3 y H+ a la corriente catódica límite es muy poca, lo que indica que el mecanismo predominante a 4 m/s en el rango de temperatura seleccionado tiene un marcado componente de transferencia de carga.

3.6 FASE DE AUTOCLAVE

Esta fase se dividió en dos, la primera que corresponde a pruebas estáticas, cuyo objetivo fue realizar pruebas de gravimetría y determinar la morfología y composición de los productos de corrosión mediante los análisis en el microscopio electrónico de barrido, así como determinar el tipo de daño que se presentó en el metal. La segunda etapa correspondió a pruebas dinámicas en el autoclave (adaptado para tal fin), que pretendía obtener velocidades de corrosión a partir de pruebas electroquímicas de resistencia a la polarización, curvas tafel e impedancias, evaluando el efecto de la presión

en el sistema. Las especificaciones de esta modificación ya se mencionaron en la fase 1.

3.6.1 Pruebas estáticas.

Se realizaron cuatro pruebas, tres a 30, 45 y 59 °C en salmuera y una en aceite a 59°C. Los electrodos fueron paralelepípedos de 12x37x2 mm, con un área de 1.7422 pulg². Las muestras fueron expuestas por 15 días a una atmósfera conformada por una mezcla gaseosa de CO_2 / 10ppm de H₂S, una salmuera al 3% a una presión total de 700 psi; la mezcla se escogió porque fue las mas corrosiva en el barrido realizado en el electrodo de cilindro rotatorio y porque una mayor concentración de H₂S en el sistema podría asegurar la detección de sulfuros en las pruebas de SEM (Microscopía electrónica de barrido).

Los experimentos a 30 y 45 °C no fueron muy concluyentes, las muestras una vez analizadas no presentaron indicios de sulfuros de hierro en su capa, los cuales si se evidenciaron en las pruebas de cilindro rotatorio, las fotografías 12, y 13, muestran la morfología de las capas obtenidas a estas temperaturas.



Fotografía 12. Probeta expuesta a CO₂/ 10 ppm H₂S, 30°C y 700 psi en el autoclave.



Fotografía 13. Probeta expuesta a CO_2 / 10 ppm H₂S, 45 °C y 700 psi. en el autoclave.

Las fotografías muestran que a 30°C la capa es delgada e y irregular, esta mide alrededor de 30 μ m, comparada con la que se forma a 45 °C, que es mas compacta y gruesa (~110 μ m). A mayores aumentos se puede comparar la adherencia de las capas; en la interfase mostrada, se realizaron varios barridos de composiciones, buscando sulfuros y carbonatos, los espectros de la interfase se presentan con la fotografía 14.



Fotografía 14. Detalle de la capa en su Parte interna. Probeta a 30°C, CO2/ 10 ppm H_2S y 700 psi.



Gráfica 42. Composición interfase capa / metal , probeta en autoclave 30°C, 700 psi.

la composición en la interfase capa- superficie metálica, muestra que no hay indicios de sulfuros, por el contrario esta zona es rica en óxidos de hierro, que son repartidos a lo largo de toda la capa. Además, se observa que ésta tiende a situarse en determinados sitios del metal, es decir no se extiende a lo largo de la superficie, en una forma regular, ejerciendo un deterioro de tipo localizado.

El óxido de hierro también fue el producto de corrosión encontrado en la interfase de la muestra de 45°C como se observa en la gráfica 43. La fotografía 15, muestra además la mejor adherencia de la capa al incrementarse la temperatura. Cabe anotar que aunque esta capa es más gruesa y adherente que la anterior, no indica que sea una capa protectora por el grado de porosidad que presentó.









El análisis de composición se llevó a cabo a en la interfase, la zona media y externa de las capas. Ellas indicaron que, además del óxido de hierro se encontraron trazas de carbono a lo ancho de los productos de corrosión; el origen de este corresponde a núcleos de carbonato (zonas oscuras de las micrografías) que se van estabilizando con la temperatura en la medida en que el H₂S, se va minimizando en la solución. Las gráficas 44 y 45, muestran la composición encontrada en la parte media de las capas.



Gráfica 44. Composición Zona media de la capa. Probeta a 30°C, CO₂/ 10 ppm H_2S .



Gráfica 45. Composición Zona media de la capa. Probeta a 45°C, CO₂/ 10 ppm H_2S .

Al no hallarse sulfuro de hierro en las capas, se modificó el método de cargado del autoclave, para regenerar la atmósfera gaseosa y obtener mejores resultados. Se llenó el autoclave hasta 700 psi, y cada dos días se evacuó un poco de mezcla para introducirle nuevo gas. Esto se realizó para las muestras a 59°C en salmuera y aceite. Los resultados fueron satisfactorios para los sistemas con salmuera, cosa que no ocurrió con la prueba de aceite.

Las probetas introducidas en la salmuera a 59 °C, exhibieron una capa más gruesa y de adherencia similar que la presentadas a temperaturas inferiores. Así mismo se encontraron sulfuros, aunque en una proporción muy baja en comparación con los carbonatos que se encuentran en la capa. El sulfuro de hierro se presenta en forma de cristales lisos mezclados entre los carbonatos presentes. Esto se puede explicar por la forma en que fue introducido el gas al sistema, que no permitió un sitio preferencial para la formación de este compuesto. La fotografía 16, enseña el aspecto general de la capa obtenida a 59°C.

Por otra parte el espesor de la capa fue de 274 µm aproximadamente, dos veces mayor que la presentada a 45°C. La fotografía presenta zonas claras y oscuras, las primeras pertenecen al óxido de Fe, que sigue predominando en estos productos y las segundas corresponden a carbonatos como se observa en los espectros. La Gráfica 46 Muestra el espectro obtenido en la zona media de la capa de la muestra.

Cabe anotar 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 y ancho de la capa.

219



Fotografía 16. Aspecto general capa a 59°C en salmuera, CO_2 / 10 ppm H₂S.



Gráfica 46. Composición Zona media de la capa. Probeta a 59°C, CO₂/ 10 ppm H_2S .

Los sulfuros, como ya se había mencionado, aparecen en forma de partículas. Las fotografías 17 y 18 enseñan la forma como están presentes estos compuestos en la capa.



Fotografía 17. Partícula de sulfuro hallada a 59°C en salmuera, CO₂/ 10 ppm H_2S .



Gráfica 47. Composición Zona de sulfuro. Probeta a 59°C, CO_2 / 10 ppm H₂S.



Fotografía 18. Sulfuro mezclado con carbonato a 59°C en salmuera, CO₂/ 10 ppm H_2S y 700 psi.

La muestra con aceite, presenta características muy similares a las obtenidas en salmuera a bajas temperaturas, en general es una capa de poco espesor 24.13 µm, que se ubica en determinados lugares de la superficie metálica,

irregular y muy poco adherente. El aspecto general de la capa se presenta en la fotografía 18. El detalle de la parte interna de la capa se presenta en la fotografía 19.

Las características de la capa formada en el sistema con aceite, explican en parte las altas velocidades de corrosión exhibidas en las diversas geometrías; un barrido en la capa, presentó indicios de carbonatos y óxidos de hierro, el sulfuro no se observa en estas condiciones.



Fotografía 19. Aspecto general capa a 59°C en salmuera /Aceite, CO2/ 10 ppm H_2S .



Fotografía 20. Zona interna capa a 59°C en salmuera / aceite, CO₂/ 10 ppm H_2S .

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 C).

Ellos indican que la capa mas estable a las condiciones experimentadas en el autoclave es el sulfuro de Fe, en todas las temperaturas y condiciones de presión, pero esta capa es muy soluble y tiende a disolverse continuamente^[17], razón por la cuál no se detectó en las pruebas de salmuera a bajas temperaturas.

Por otra parte, no se encontraron dos capas perfectamente limitadas, esto explica porqué las pruebas de impedancia no indicaron una doble capacitancia a presión ambiente. Por el contrario, los sulfuros que se esperaba hallar en la interfase metal/ capa se encuentran embebidos en capas de óxido de hierro y carbonato (cuando se pudo detectar), y como si fuera poco las capas que se forman son muy porosas y poco adherentes, que bajo condiciones de movimiento tienden a desprenderse. La figuras 18 y 19 indican el diagrama de Pourbaix para las especies relacionadas con H₂S a 30°C.



Figura 18. Diagrama de Pourbaix especies de H₂S, 700 Psi, 30°C.



Figura 19. Diagrama de Pourbaix para las especies de CO₂, 700 Psi, 30°C.

Si se estudian las capas de corrosión, es importante describir el tipo de daño que sufre a superficie metálica. Las muestras A 30°C no experimentan un daño notorio a condiciones estáticas, se presentó un tipo de corrosión localizada que no se puede catalogar como picado o como corrosión tipo meseta, aunque tiene características de esta última. En la fotografía 20, se observa el tipo de daño presentado a esta temperatura.

A 45°C, el daño es más notorio la corrosión localizada avanza, y antes de la limpieza se observa una capa gris oscura que envuelve al probeta en ciertas partes. La fotografía 21, detalla el daño sufrido a esta temperatura.



Fotografía 21. Daño corrosivo presentado a 30°C, 700 psi y condiciones estáticas.

Para ubicar que especie gaseosa es la que influye en el tipo de corrosión observado e identificar el tipo de daño presentado, se determinó la relación de presiones parciales del sistema, y se utilizó el diagrama de March^[22] (Figura 5). La relación de presiones parciales del sistema se encuentra alrededor de 2000, lo que indica que este tipo de corrosión en dominada totalmente por CO₂.



Fotografía 22. Daño presentado a 45°C, 700 psi y condiciones estáticas.

Cabe anotar, que aunque los antecedentes reportan picado en sistemas similares, este no se presentó en las muestras expuestas, lo que indica la influencia de de otras variables como la dureza del agua que no se tuvieron en cuenta en el desarrollo de la presente investigación.

Para finalizar, las velocidades de corrosión obtenidas por el método gravimétrico se muestran en la tabla 53. En ellas se observa que en condiciones estáticas, la velocidad de corrosión es directamente proporcional a la temperatura. La prueba con el hidrocarburo presentó una velocidad de corrosión menor que la obtenida en salmuera, probablemente, debido a que la superficie de la probeta fue impregnada de la fase oleica en el momento de introducirla al autoclave.

Tabla 53. Velocidades de corrosión obtenidas por gravimetría en autoclave estático a 700 psi.

T [°C]	Velocidad de corrosión [mpy]
30	27,202
45	75,23
59	90,25
Aceite 59	16,17

3.6.2 Pruebas dinámicas en el autoclave

En las pruebas en el autoclave dinámico no se obtuvieron resultados completamente satisfactorios, aunque muestran una tendencia del comportamiento corrosivo del acero. Debido a que este novedoso dispositivo se puso a prueba con este proyecto, surgieron varios inconvenientes de tipo técnico que retrasaron considerablemente el itinerario de los experimentos.

Por esta razón, se optó por determinar la resistencia a la polarización del electrodo por medio de pruebas de impedancia, y calcular las velocidades de corrosión de las tafel obtenidas a 1m/s (1301 rpm).

El procedimiento consistió en fijar el electrodo de trabajo en el eje de la tapa adaptada, luego se cerró el autoclave y se burbujeó con nitrógeno antes de la mezcla problema por dos horas para eliminar el oxígeno de la celda. Posteriormente se burbujeo la mezcla de CO₂ enriquecida con el H₂S, por dos horas más, para finalmente trazar las pruebas electroquímicas.

Los resultados obtenidos de resistencia a la polarización y velocidades de corrosión calculadas para 1301 rpm se presentan en las tablas 54 y 55 respectivamente, mientras que la diferencia entre ellas se observa en la gráfica 48.

T [°C]	V [rpm]	Rp CD [Ohmcm2]
30	0	80,24
45	0	61,38
59	0	70,19
30	1301	75,65
45	1301	24,22
59	1301	66,63

Tabla 54. Rp obtenidas en el autoclave dinámico a 1301 rpm.

Tabla 55. Velocidades de corrosión en autoclave dinámico a 1301 rpm y 700 psi.

T [°C]	Velocidad de corrosión [mpy]
30	24,25
45	477,52
59	197,45

Gráfica 48. Comparación de velocidades de corrosión en autoclave dinámico a 1301 rpm y 700 psi.



Los resultados reflejan la influencia de la presión en las velocidades de corrosión, a pesar de las altas velocidades experimentadas, no se observó en la superficie de los electrodos algún tipo de daño localizado, como picado.

Cabe anotar, que estas pruebas fueron las primeras realizadas en el autoclave, y dados los inconvenientes presentados en el desarrollo de las mismas, los datos aquí presentados están sujetos a un gran porcentaje de error.

4. LOGROS DEL PROYECTO

Entre los logros más importantes en este proyecto están:

- Determinación de coeficientes de difusión para el CO₂ en salmuera 3%.
- Determinación de coeficientes de transferencia de masa y caracterización de subcapas viscosas y difusión para un sistema multifásico combinado.
- Estudio de variables hidrodinámicas, que servirán de base para aplicación de sistemas de inhibición en ambientes combinados.
- Montaje y ejecución de pruebas en autoclave estático y dinámico, circuito simulador de flujo "loop" para estudios de transferencia de masa en sistemas multifásicos. Cabe anotar que el autoclave dinámico es un dispositivo único en el país, del cual se pueden obtener importantes aportes a futuro con lo relacionado con el desempeño de materiales a presión.

5.CONCLUSIONES

- Los sistemas combinados 6%CO₂/4 ppm H₂S y 6%CO₂/10 ppm H₂S, exhibieron bajas velocidades de corrosión comparadas con las obtenidas en un sistema con CO₂ puro, debido a que el pH presentado en el sistema no fomentó la agresividad de las especies corrosivas presentes.
- El efecto de los esfuerzos de corte no fue significativo sobre la velocidad de corrosión, comparado con los de temperatura y pH, que influyen sobre las reacciones catódicas y la formación de capas.
- La velocidad de corrosión tendió a disminuir en el rango de temperatura experimentado. Esto se explica con la disminución de la concentración de H₂S a 59°C, que permitió la estabilización del ácido carbónico como especie reactiva en el sistema. Por el contrario las velocidades de corrosión se aceleraron a temperaturas intermedias ,pues estas no favorecieron la precipitación de depósitos más estables, desencadenando el deterioro progresivo del metal.
- La adición del hidrocarburo en el sistema no produjo el efecto inhibidor esperado, debido entre otros factores, a la composición del aceite y la escasa mojabilidad de este en la superficie.
- El fenómeno corrosivo del acero AISI-SAE 1020 en las condiciones experimentadas, presenta una fuerte influencia del CO₂; la introducción de H₂S en el sistema contribuye a la transferencia de carga presentada en el mecanismo de corrosión.

- El ataque localizado observado en las pruebas estáticas en el autoclave tendió a incrementarse con el aumento de la temperatura. Las películas de carbonato y sulfuro fueron semiprotectoras, pobremente adherentes y fácilmente removibles.
- El ión H⁺, presenta los mayores coeficientes de transferencia de masa en todas las velocidades y geometrías experimentadas. Como consecuencia, su capa y corriente de difusión contribuyen en mayor proporción a la difusión en el sistema.
- La corriente de difusión para el H₂CO₃ y H⁺ son menores que las comparadas con la corriente catódica limitante , lo que indica, que el efecto de la difusión sobre el mecanismo no es tan marcado como la transferencia de carga.

6. RECOMENDACIONES

- Realizar estudios orientados a determinar el mecanismo de adsorción del hidrógeno sobre la superficie del metal, que expliquen el comportamiento del sistema estudiado.
- Aumentar el rango de concentraciones de H₂S y de velocidades, para experimentar con ellas, y encontrar una mejor correlación entre la velocidad de corrosión y las variables hidrodinámicas.
- Experimentar con salmueras de dureza y alcalinidad similar a las que se encuentran en los sistemas hidrodinámicos de Colombia, para obtener sistemas similares a las condiciones del país.

ANEXO A CIRCUITO SIMULADOR DE FLUJO LOOP



- 1. Flujómetro
- 2. Celda electroquímica
- Celda electroquímica
 Flujómetro
- 5. Baño termostatado
- 6. Cilindro mezcla
- 7. Entrada de gases
- 8. Termopozo
 9. Salida de gases
 10. Sensor de nivel

ANEXO B ANALISIS ESTADÍSTICO

Anexo B.1

Comparación de i_L CO₂ y CO₂/H₂S

I_L	uA
CO ₂	H_2S
156.5	350
125.5	300
112	185
85	115
Y _{t1} =119.75	Y _{t2} = 237.5
$Y_{T} = 178.625$	

	CO ₂	CO ₂ /H ₂ S
Yt	119.75	178.62
Yt-YT	-29.43	29.44
nt	4	4
	S ² _T = 6931.354	ŀ

La comparación de los medios de los dos tratamientos, refleja un aumento considerable de las i_L de la mezcla comparada con las i_L de la mezcla con CO₂ unicamente.

Anexo B.2

Análisis resultados obtenidos en ECR, para las mezclas 6% CO₂ -10 ppm H₂S y 6% CO₂ -10 ppm H₂S. Para un diseño 2^3 con dos niveles (30-60°C, 0-4 m/s).

V: velocidad

M: Mezcla

T: temperatura

V	Μ	т	VM	VT	МТ	VMT	mpy
+	+	+	+	+	+	+	15.36
-	-	+	+	-	-	+	15.06
+	+	-	+	-	-	-	9.91
+	-	+	-	+	-	-	11.87
-	+	+	-	-	+	-	15.73
-	+	-	-	+	-	+	7.63
-	-	-	+	+	+	-	7.42
+	-	-	-	-	+	+	5.43
4	4	4	4	4	4	4	Y=11.051

Efacto	Estimación +
Electo	Desviación típica
Media	11.05
Efectos Principales	
 Velocidad 	-0.8175
 Mezcla 	2.21
 Temperatura 	6.90

Interacción 2 factores

Velocidad x Mezcla	1.7725
--------------------	--------

- Velocidad x Temperatura -0.9625
- Mezcla x Temperatura -0.325

Interacción 3 Factores

• Velocidad x Mezcla x Temperatura -0.3685

CORRELACIONES

SISTEMA SALMUERA

Design Summary				
Design class: Multileve File name: <untitled></untitled>	el Factorial			
Base Design				
Number of experimental Number of responses: 1	factors: 3	Number of bloc	cks: 1	
Number of runs: 18 Randomized: Yes		Error degrees	of freedom:	9
Factors	Low	High	Levels	Units
т	30,0	59,0	3	C
V	0,0	4,0	3	M/S
H2S	4,0	10,0	2	ppm
Responses	Units	_		
Vcorr	mpy			

The StatAdvisor

You have created a multilevel factorial design consisting of 18 runs. The design is to be run in a single block. The order of the experiments has been fully randomized. This will provide protection against the effects of lurking variables.

Т	V	%H2S mezcla
45	1	4,0
45	1	10,0
30,0	1	4,0
30,0	4,0	4,0
59,0	4,0	4,0
45	0,0	4,0
45	0,0	10,0
30,0	0,0	4,0
59,0	0,0	10,0
59,0	0,0	4,0
30,0	1	10,0
30,0	4,0	10,0

59,0	4,0	10,0
45	4,0	10,0
30,0	0,0	10,0
59,0	1	4,0
59,0	1	10,0
45	4,0	4,0

Variance Components Analysis

Dependent variable: Vcorr Factors: T V H2S T*V T*H2S H2S*V

Number of complete cases: 18

Analysis of Variance for Vcorr

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	Var. Comp.	Percent
TOTAL (CORRECTED)	211,296	17			
т	179,676	2	89,8381	14,5466	85,04
V	8,59317	6	1,43219	0,0	0,00
H2S	23,0268	9	2,55853	2,55853	14,96
T*V		0			
T*H2S		0			
H2S*V		0			

The StatAdvisor

The analysis of variance table shown here divides the variance of Vcorr into 6 components, one for each factor. Each factor after the first is nested in the one above. The goal of such an analysis is usually to estimate the amount of variability contributed by each of the factors, called the variance components. In this case, the factor contributing the most variance is T. Its contribution represents 85,0423% of the total variation in Vcorr.



Analysis Summary ------File name: <Untitled> Estimated effects for Vcorr

average	=	11,0018	+/-	0,807047
A:T	=	7,54047	+/-	0,704541
B:V	=	-0,397216	+/-	0,691439
C:H2S	=	1,50817	+/-	0,575314
AA	=	-1,05067	+/-	1,19916
AB	=	-0,967203	+/-	0,813378
AC	=	0,303941	+/-	0,691239
BB	=	1,29222	+/-	1,66186
BC	=	1,60333	+/-	0,664252

Standard errors are based on total error with 9 d.f.

The StatAdvisor

This table shows each of the estimated effects and interactions. Also shown is the standard error of each of the effects, which measures their sampling error. To plot the estimates in decreasing order of importance, select Pareto Charts from the list of Graphical Options. To test the statistical significance of the effects, select ANOVA Table from the list of Tabular Options. You can then remove insignificant effects by pressing the alternate mouse button, selecting Analysis Options, and pressing the Exclude button.



Standardized Pareto Chart for Vcorr

SISTEMA SALMUERA / ACEITE

Design Summary _____ Design class: Multilevel Factorial File name: <Untitled> Base Design _____ Number of experimental factors: 3 Number of blocks: 1 Number of responses: 1 Number of runs: 12 Error degrees of freedom: 4 Randomized: Yes Low High Units Factors Levels _____
 30,0
 59,0
 3

 1,0
 4,0
 2

 4,0
 10,0
 2
 Т V m/s H2S ppm Units Responses -----Vcorr mpy

The StatAdvisor

You have created a multilevel factorial design consisting of 12 runs. The design is to be run in a single block. The order of the experiments has been fully randomized. This will provide protection against the effects of lurking variables.


```
Analysis Summary
_____
```

File name: <Untitled>

```
Estimated effects for Vcorr
```

_____ average = 19,2136 +/- 4,35143 +/- 6,1447 = 8,185 A:T = 10,2746 +/- 5,01762 B:V C:H2S = 8,89843 +/- 5,01762 AA = -3,79227 +/- 10,6577 = 3,22223 +/- 6,14348 AB = -3,77833 +/- 6,14348 AC = 1,64833 +/- 5,01713 BC _____ _ _ _

Standard errors are based on total error with 4 d.f.

The StatAdvisor _____

This table shows each of the estimated effects and interactions. Also shown is the standard error of each of the effects, which measures their sampling error. To plot the estimates in decreasing order of importance, select Pareto Charts from the list of Graphical Options. To test the statistical significance of the effects, select ANOVA Table from the list of Tabular Options. You can then remove insignificant effects by pressing the alternate mouse button, selecting Analysis Options, and pressing the Exclude button.

Multiple Regression Analysis

Dependent variable: Vcorr

		Standard	Т	
Parameter	Estimate	Error	Statistic	P-Value
CONSTANT	-13,6019	9,49546	-1,43246	0,1899
V	3,43722	1,30722	2,62941	0,0302
Т	0,283742	0,165589	1,71353	0,1250
H2S	1,47583	0,653611	2,25797	0,0539

Analysis of Variance

Source	Sum of Squar	es Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model Residual	689,6 369,1	95 3 07 8	229,898 46,1384	4,98	0,0308
Total (Corr.)	1058	,8 11			

R-squared = 65,1392 percent
R-squared (adjusted for d.f.) = 52,0664 percent
Standard Error of Est. = 6,79253
Mean absolute error = 4,0771
Durbin-Watson statistic = 1,86978

The StatAdvisor

The output shows the results of fitting a multiple linear regression model to describe the relationship between Vcorr and 3 independent variables. The equation of the fitted model is

Vcorr = -13,6019 + 3,43722*V + 0,283742*T + 1,47583*H2S

Since the P-value in the ANOVA table is less than 0.05, there is a statistically significant relationship between the variables at the 95% confidence level.

The R-Squared statistic indicates that the model as fitted explains 65,1392% of the variability in Vcorr. The adjusted R-squared statistic, which is more suitable for comparing models with different numbers of independent variables, is 52,0664%. The standard error of the estimate shows the standard deviation of the residuals to be 6,79253. This value can be used to construct prediction limits for new observations by selecting the Reports option from the text menu. The mean absolute error (MAE) of 4,0771 is the average value of the residuals. The Durbin-Watson (DW) statistic tests the residuals to determine if there is any significant correlation based on the order in which they occur in your data file. Since the DW value is greater than 1.4, there is probably not any serious autocorrelation in the residuals.

In determining whether the model can be simplified, notice that the highest P-value on the independent variables is 0,1250, belonging to T. Since the P-value is greater or equal to 0.10, that term is not statistically significant at the 90% or higher confidence level. Consequently, you should consider removing T from the model. ANEXO C

DETERMINACION CONCENTRACIONES EN SOLUCIÓN

CO₂ -30°C/ SALMUERA

					0 m/s				
Gas	ppm solución	mol/l	Ph	POH	[H ₂ CO ₃] MOL/L	[H]	[HCO ₃ -]	[OH-]	[CO ₃ ⁻²]
CO2 solo	36	8,182E-04	5,38	8,62	2,34545E-06	4,16869E-06	8,619E-05	2,39883E-09	9,4075E-10
CO2/ 4 ppmH2S	36	8,182E-04	5,86	8,14	2,34545E-06	1,38038E-06	2,603E-04	7,24436E-09	8,5797E-09
CO2/10 ppm H2S	30	6,818E-04	4,5	9,5	1,95455E-06	3,16228E-05	9,468E-06	3,16228E-10	1,3624E-11

1 m/s											
Gas	ppm solución	mol/l	Ph	POH	[H ₂ CO ₃] MOL/L	[H]	[HCO₃ ⁻]	[OH-]	[CO ₃ ⁻²]		
CO2 solo	36	8,182E-04	5,24	8,76	2,34545E-06	5,7544E-06	6,244E-05	1,7378E-09	4,9371E-10		
CO2/ 4 ppmH2S	36	8,182E-04	5,98	8,02	2,34545E-06	1,04713E-06	3,431E-04	9,54993E-09	1,491E-08		
CO2/10 ppm H2S	30	6,818E-04	4,5	9,5	1,95455E-06	3,16228E-05	9,4685E-06	3,16228E-10	1,3624E-11		

4 m/s											
Gas	ppm solución	mol/l	Ph	POH	[H ₂ CO ₃] MOL/L	[H]	[HCO ₃ ⁻]	[OH ⁻]	[CO ₃ ⁻²]		
CO2	36	8,182E-04	5,48	8,52	2,34545E-06	3,31131E-06	1,085E-04	3,01995E-09	1,491E-09		
CO2/ 4 ppmH2S	36	8,182E-04	5,77	8,23	2,34545E-06	1,69824E-06	2,116E-04	5,88844E-09	5,6686E-09		
CO2/10 ppm H2S	30	6,818E-04	4,97	9,03	1,95455E-06	1,07152E-05	2,7943E-05	9,33254E-10	1,1866E-10		

0 m/s										
Gas	ppm	mol/l	Ph	POH	[H ₂ CO ₃] Mol/L	[H]	[HCO ₃ ⁻]	[OH ⁻]	[CO ₃ ⁻²]	
CO2 solo	30	0,00068182	5,71	8,29	2,08012E-06	1,9498E-06	1,778E-04	5,1286E-09	1,889E-09	
CO2/ 4 ppmH2S	30	0,00068182	5,45	8,55	2,08012E-06	3,5481E-06	9,771E-05	2,8184E-09	5,704E-10	
CO2/10 ppm H2S	27	0,00061364	4,57	9,43	1,87211E-06	2,6915E-05	1,159E-05	3,7154E-10	8,922E-12	

CO₂ – 45°C/SALMUERA

1 m/s										
Gas	ppm	mol/l	Ph	POH	[H2CO3] Mol/L	[H]	[HCO3-]	[OH ⁻]	[CO3 ⁻²]	
CO2 solo	30	0,00068182	5,71	8,29	2,08012E-06	1,9498E-06	1,778E-04	5,1286E-09	1,88889E-09	
CO2/ 4 ppmH2S	30	0,00068182	5,8	8,2	2,08012E-06	1,5849E-06	2,187E-04	6,3096E-09	2,85896E-09	
CO2/10 ppm H2S	27	0,00061364	4,57	9,43	1,87211E-06	2,6915E-05	1,159E-05	3,7154E-10	8,92176E-12	

4 m/s										
Gas	ppm	mol/l	Ph	POH	[H2CO3] Mol/L	[H]	[HCO3-]	[OH ⁻]	[CO3 ⁻²]	
CO2 solo	30	0,00068182	5,7	8,3	2,08012E-06	1,9953E-06	1,738E-04	5,0119E-09	1,80388E-09	
CO2/ 4 ppmH2S	30	0,00068182	5,9	8,1	2,08012E-06	1,259E-06	2,754E-04	7,9433E-09	4,53114E-09	
CO2/10 ppm H2S	27	0,00061364	4,57	9,43	1,87211E-06	2,6915E-05	1,159E-05	3,7154E-10	8,92176E-12	

CO₂ – 59 °C/SALMUERA

0 m/s									
Gas	ppm	mol/l	Ph	POH	[H ₂ CO3] Mol/L	[H]	[HCO₃ ⁻]	[OH ⁻]	[CO ₃ ⁻²]
CO2 solo	27	6,136E-04	5,36	8,64	1,984E-06	4,36516E-06	7,272E-05	2,29087E-09	1,333E-10
CO2/ 4 ppmH2S	27	6,136E-04	5,42	8,58	1,984E-06	3,80189E-06	8,350E-05	2,63027E-09	1,757E-10
CO2/10 ppm H2S	18	4,091E-04	4,7	9,3	1,323E-06	1,99526E-05	1,061E-05	5,01187E-10	4,253E-12

					1 m/s				
Gas	ppm	mol/l	Ph	POH	[H ₂ CO ₃] Mol/L	[H]	[HCO₃ ⁻]	[OH ⁻]	[CO ₃ ⁻²]
CO2 solo	27	0,00061364	5,36	8,64	1,98409E-06	4,36516E-06	7,272E-05	2,29087E-09	1,333E-10
CO2/ 4 ppmH2S	27	0,00061364	6,45	7,55	1,98409E-06	3,54813E-07	8,947E-04	2,81838E-08	2,017E-08
CO2/10 ppm H2S	18	0,00040909	4,7	9,3	1,32273E-06	1,99526E-05	1,061E-05	5,01187E-10	4,253E-12

					4 m/s				
Gas	ppm	mol/l	Ph	POH	[H2CO3] Mol/L	[H]	[HCO₃ ⁻]	[OH-]	[CO ₃ ⁻²]
CO2 solo	27	0,00061364	5,66	8,34	1,98409E-06	2,18776E-06	1,451E-04	4,57088E-09	5,306E-10
CO2/ 4 ppmH2S	27	0,00061364	5,9	8,1	1,98409E-06	1,259E-06	2,522E-04	7,94328E-09	1,602E-09
CO2/10 ppm H2S	18	0,00040909	4,7	9,3	1,32273E-06	1,99526E-05	1,061E-05	5,01187E-10	4,253E-12

0 m/s											
Gas	ppm	mol/l	Ph	POH	[H]	[HS ⁻]					
H₂S SOLO	1	2,94118E-05	6,17	7,83	6,76083E-07	4,524E-02					
CO2/ 4 ppmH2S	0,2	5,88235E-06	5,86	8,14	1,38038E-06	4,432E-03					
CO2/10 ppm H2S	0,6	1,76471E-05	4,5	9,5	3,16228E-05	5,804E-04					

H₂S – 30°C / SALMUERA

		1	m/s				
Gas	ppm	om mol/l		POH	[H]	[HS ⁻]	
H ₂ S solo	1	2,94118E-05	6,17	7,83	6,76083E-07	4,524E-02	
CO2/ 4 ppmH2S	0,2	5,88235E-06	5,98	8,02	1,04713E-06	5,842E-03	
CO2/10 ppm H2S	0,6	1,76471E-05	4,5	9,5	3,16228E-05	5,804E-04	

		2	4 m/s				
Gas	ppm	m mol/l		POH	[H]	[HS ⁻]	
H ₂ S solo	1	2,94118E-05	6,17	7,83	6,76083E-07	4,524E-02	
CO2/ 4 ppmH2S	0,2	5,88235E-06	5,77	8,23	1,69824E-06	3,602E-03	
CO2/10 ppm H2S	0,6	1,76471E-05	4,97	9,03	1,07152E-05	1,713E-03	

Constante de equilibrio

$$K = \frac{K_F}{K_b}$$

 $K_b = 10^{-(15.345 - 0.030446 \times T_K + 5.9666E - 5 \times T_K^2)}$

$H_2S =$	45°C/	SAL	MUERA
----------	-------	-----	-------

		0 m	ı/s			
Gas	ppm	mol/l	Ph	POH	[H]	[HS-]
H2S solo	0,6	1,76471E-05	6,17	7,83	6,7608E-07	3,654E-02
CO2/ 4 ppmH2S	0,1	2,94118E-06	5,45	8,55	3,5481E-06	1,161E-03
CO2/10 ppm H2S	0,3	8,82353E-06	4,57	9,43	2,6915E-05	4,590E-04

	1 m/s											
Gas	ppm	mol/l	Ph	POH	[H]	[HS-]						
H2S solo	0,6	1,36364E-05	6,17	7,83	6,7608E-07	2,824E-02						
CO2/ 4 ppmH2S	0,1	2,94118E-06	5,8	8,2	1,5849E-06	2,598E-03						
CO2/10 ppm H2S	0,3	8,82353E-06	4,57	9,43	2,6915E-05	4,590E-04						

	4 m/s											
Gas	ppm	mol/l	Ph	POH	[H]	[HS-]						
H2S solo	0,6	1,76471E-05	6,17	7,83	6,7608E-07	3,654E-02						
CO2/ 4 ppmH2S	0,1	2,94118E-06	5,9	8,1	1,2589E-06	3,271E-03						
CO2/10 ppm H2S	0,3	8,82353E-06	4,57	9,43	2,6915E-05	4,590E-04						

H₂S – 59 °C/ SALMUERA

		0	m/s			_	
Gas	ppm	mol/l Ph POH		POH	[H]	[HS ⁻]	
H2S solo	0,3	8,82353E-06	6,17	7,83	6,76083E-07	1,35599E-14	
CO2/ 4 ppmH2S	ND	ND	5,42	8,58	3,80189E-06	ND	
CO2/10 ppm H2S	0,2	5,88235E-06	4,7	9,3	1,99526E-05	3,06314E-16	

		1	m/s			
Gas	ppm	mol/l	Ph	POH	[H]	[HS ⁻]
H2S solo	0,3	6,81818E-06	6,7	7,3	1,99526E-07	3,55046E-14
CO2/ 4 ppmH2S	ND	ND	6,45	7,55	3,54813E-07	ND
CO2/10 ppm H2S	0,2	5,88235E-06	4,7	9,3	1,99526E-05	3,06314E-16

			1 m/s			
Gas	ppm	mol/l	Ph	POH	[H]	[HS ⁻]
H2S solo	0,3	6,81818E-06	3,78	10,22	0,000165959	7,10746E-05
CO2/ 4 ppmH2S	ND	ND	5,9	8,1	1,25893E-06	ND
CO2/10 ppm H2S	0,2	5,88235E-06	4,7	9,3	1,99526E-05	5,100E-04

ND No detectable.

Anexo C.7 CO₂ -30°C/ SALMUERA/ACEITE

1 m/s											
Gas	ppm solución	mol/l	Ph	POH	[H ₂ CO ₃] MOL/L	[H]	[HCO ₃ ⁻]	[OH-]	[CO ₃ ⁻²]		
CO2/ 4 ppmH2S	36	8,182E-04	5,08	8,92	2,34545E-06	8,31764E-06	4,320E-05	1,20226E-09	2,3631E-10		
CO2/10 ppm H2S	29	6,591E-04	5,24	8,76	1,88939E-06	5,7544E-06	5,0299E-05	1,7378E-09	3,9771E-10		

4 m/s											
Gas	ppm solución	mol/l	Ph	POH	[H ₂ CO ₃] MOL/L	[H]	[HCO₃ ⁻]	[OH ⁻]	[CO ₃ ⁻²]		
CO2/ 4 ppmH2S	37	8,409E-04	4,96	9,04	2,41061E-06	1,09648E-05	3,368E-05	9,12011E-10	1,3976E-10		
CO2/10 ppm H2S	35	7,955E-04	5,18	8,82	2,2803E-06	6,60693E-06	5,2872E-05	1,51356E-09	3,6412E-10		

CO₂ – 45°C/SALMUERA/ ACEITE

1 m/s											
Gas	ppm	mol/l	Ph	POH	[H2CO3] Mol/L	[H]	[HCO3-]	[OH ⁻]	[CO3 ⁻²]		
CO2/ 4 ppmH2S	26	0,00059091	4,78	9,22	1,80277E-06	1,6596E-05	1,810E-05	6,0256E-10	2,260E-11		
CO2/10 ppm H2S	27	0,00061364	4,5	9,5	1,87211E-06	3,1623E-05	9,867E-06	3,1623E-10	6,463E-12		

					4 m/s				
CO2 solo	30	0,00068182	5,7	8,3	2,08012E-06	1,9953E-06	1,738E-04	5,0119E-09	1,80388E-09
CO2/ 4 ppmH2S	26	0,00059091	5,41	8,59	1,80277E-06	3,8905E-06	7,723E-05	2,5704E-09	4,11206E-10
CO2/10 ppm H2S	30	0,00068182	5,15	8,85	2,08012E-06	7,0795E-06	4,897E-05	1,4125E-09	1,43287E-10

CO₂ – 59 °C/SALMUERA /ACEITE

					1 m/s				
Gas	ppm	mol/l	Ph	POH	[H ₂ CO3] Mol/L	[H]	[HCO ₃ ⁻]	[OH ⁻]	[CO ₃ ⁻²]
CO2/ 4 ppmH2S	17	0,00038636	5,64	8,36	1,24924E-06	2,29087E-06	8,725E-05	4,36516E-09	3,047E-10
CO2/10 ppm H2S	22	0,0005	5,5	8,5	1,61667E-06	3,16228E-06	8,180E-05	3,16228E-09	2,069E-10

					4 m/s				
Gas	ppm	mol/l	Ph	POH	[H2CO3] Mol/L	[H]	[HCO ₃ ⁻]	[OH-]	[CO ₃ ⁻²]
CO2/ 4 ppmH2S	22	0,0005	5,71	8,29	1,61667E-06	1,950E-06	1,327E-04	5,12861E-09	5,443E-10
CO2/10 ppm H2S	26	0,00059091	4,33	9,67	1,91061E-06	4,67735E-05	6,536E-06	2,13796E-10	1,118E-12

H₂S - 30°C / SALMUERA / ACEITE

	1 m/s											
Gas	ppm	mol/l	Ph	POH	[H]	[HS ⁻]						
CO2/ 4 ppmH2S	0,1	2,94118E-06	5,08	8,92	8,31764E-06	3,678E-04						
CO2/10 ppm H2S	1	2,94118E-05	5,24	8,76	5,7544E-06	5,316E-03						

i											
4 m/s											
Gas	ppm	mol/l	Ph	POH	[H]	[HS ⁻]					
CO2/ 4 ppmH2S	0,2	5,88235E-06	4,96	9,04	1,09648E-05	5,579E-04					
CO2/10 ppm H2S	1	2,94118E-05	5,18	8,82	6,60693E-06	4,630E-03					

Constante de equilibrio [47]

$$K = \frac{K_F}{K_h}$$

 $-(15.345 - 0.030446 \times T_K + 5.9666E - 5 \times T_K^2)$ K = 10

$$K_{b} = 10$$

H₂S – 45°C/ SALMUERA /ACEITE

1 m/s												
Gas	ppm	mol/l	Ph	POH	[H]	[HS-]						
CO2/ 4 ppmH2S	0	0	4,78	9,22	1,6596E-05	0,000						
CO2/10 ppm H2S	0,3	8,82353E-06	4,5	9,5	3,1623E-05	3,906E-04						

	4 m/s											
Gas	ppm	mol/l	Ph	POH	[H]	[HS-]						
CO2/ 4 ppmH2S	0,2	5,88235E-06	5,41	8,59	3,8905E-06	2,117E-03						
CO2/10 ppm H2S	0,4	1,17647E-05	5,15	8,85	7,0795E-06	2,327E-03						

H₂S – 59 °C/ SALMUERA /ACEITE

	1 m/s											
Gas	ppm	mol/l	Ph	POH	[H]	[HS ⁻]						
CO2/ 4 ppmH2S	ND	ND	5,64	8,36	2,29087E-06	ND						
CO2/10 ppm H2S	0,2	5,88235E-06	5,5	8,5	3,16228E-06	1,93271E-15						

4 m/s											
Gas	ppm	mol/l	Ph	POH	[H]	[HS ⁻]					
CO2/ 4 ppmH2S	0,1	ND	5,71	8,29	1,94984E-06	ND					
CO2/10 ppm H2S	0,2	5,88235E-06	4,33	9,67	4,67735E-05	2,176E-04					

ND No detectable.

ANEXO C.13

LOOP

1 M/S SALMUERA

30°C

Gas	ppm	mol/l	Ph	POH	[H]	[HS-]	Gas	ppm	mol/l
CO2/10 ppm H2S	30	0,00068182	5,99	8,01	1,9545E-06	1,0233E-06	2,93E-04	9,7724E-09	1,301E-08

45°C

Gas	ppm	mol/l	Ph	POH	[H]	[HS-]	Gas	ppm	mol/l
CO2/10 ppm H2S	25	0,00056818	4,9	9,1	1,7334E-06	1,2589E-05	2,2949E-05	7,9433E-10	3,776E-11

59°C

Gas	ppm	mol/l	Ph	POH	[H]	[HS-]	Gas	ppm	mol/l
CO2/10 ppm H2S	20	0,00045455	5,15	8,85	1,4697E-06	7,0795E-06	3,3216E-05	1,4125E-09	3,7535E-11

Salmuera – Aceite 59 °C

Gas	ppm	mol/l	Ph	POH	[H]	[HS-]	Gas	ppm	mol/l
CO2/10 ppm H2S	22	0,0005	5,8	8,2	1,6167E-06	1,5849E-06	1,63E-04	6,3096E-09	8,2382E-10

ANEXO C.14

H₂S / SALMUERA

30 °C

Gas	ppm	mol/l	Ph	POH	[H]	[HS ⁻]
CO2/10 ppm H2S	1,00E+00	2,94E-05	6,00E+00	8,00E+00	1,00E-06	3,06E-02

45°C

Gas	ppm	mol/l	Ph	POH	[H]	[HS ⁻]
CO2/10 ppm H2S	0,6	1,76471E-05	4,9	9,1	1,2589E-05	1,96E-03

59 °C

Gas	ppm	mol/l	Ph	POH	[H]	[HS ⁻]
CO2/10 ppm H2S	0,2	5,88235E-06	5,15	8,85	7,0795E-06	1,02E-06

SALMUERA- ACEITE 59°C

Gas	ppm	mol/l	Ph	POH	[H]	[HS ⁻]
CO2/10 ppm H2S	0	0	5,8	8,2	1,5849E-06	0

8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- WAARD C. y MILLIAMS D.E. "Prediction of carbonic acid corrosion in natural gas pipelines. First int. Conferences " internal and external protection of pipes. University of Durham, held september, 1975.
- SCHMITT G y B. ROTHMANN, "Studies on the corrosion mechanism of unalloyed steel in oxigen – free carbon dioxide solutions: part I. kinetics of the liberation of Hidrogen. Part II. Kinetics of iron dissolution", CO₂ Corrosion in oil and gas production, p. a54, 163, NACE, Houston, 1984.
- NESIC S., POTS F.M,. Postlethwaite J "Superposition of Diffusion and Chemical Reaction Controlled Limiting Currents- Application to CO₂ Corrosion", J. Corrosion Science and Engineering, ISSN 1466-8858,(1995).
- 4. DAYALAN, Corrosion Science and Engineering, ISSN 1466-8858,(1995).
- DALAYAN E, MORAES F.D, Shadley, Shirazi S.A y Rybicki E.F. "CO₂ corrosion prediction in pipe flow under FECO3 scale-forming conditions". Corrosion NACE Intenational, paper 51, 1998.
- ANDERKO A. "Simulation of FeCO3/FeS scale formation using thermodynamic and electrochemical models". Paper No 102, Corrosion international, 2000.
- KVAREKVAL J. " A kinetic model for calculating concentration profiles and fluxes of CO2- related species across the nerst diffusion layer", paper 5, Corrosion. NACE International, 1997.

- CHENG X.L, Ma H.Y, J.P ZHANG. X CHEN, S.H CHEN Y H.Q. YANG, "Corrosion of iron in acid solutions with Hydrogen Sulfide", Corrosion – vol 54 No 5, NACE international 1998.
- 9. IOFA Z.A, V.V BATRAKOV, V.V BA, Electrochim. Acta 9 1964. Pag 1645.
- 10. MEUSSNER R.H Y BIRCHENALL C. E., Corrosion 13 (1957): p79.
- 11. TURKDOGAN E.T, TRAN. Met. Soc. AIME 242 (1968): P. 1672.
- IKEDA A., UEDA M., MUKAI S., "Influence of environmental factors on corrosion in CO₂", Advances in CO₂ Corrosion, Vol. 2, pp. 1-22, NACE 1985.
- 13. VALDES A, CASE R., "The efect of small amounts of H2S on CO2 corrosion of a carbon steel.", Paper # 22 Corrosion, NACE 1.998.
- 14.S.N. SMITH, J.L. PACHECO "Prediction of corrosion in slightly sour enviroments" paper 241, NACE International, 2002.
- PALACIOS C.A Y SHADLEY J.R. "Characteristics of corrosion scales on steels in a CO₂ – saturated NaCl brine", Febrero, Corrosion. NACE International, 1.991, p: 122-126.
- 16. UHLIG H.H, REVIE R.W, Corrosion and corrosion control, 3rd ed. (New York: John Wiley and sons, 1991) pag 20.
- 17.S.N. SMITH, J.L. PACHECO "Prediction of corrosion in slightly sour enviroments" paper 241, NACE International, 2002.

- 18. SARDISCO J.B, WRIGHT W.B, GRECO E.C, Corrosion No 19, 10 1963: p 354t.
- RAMANARAYANAN T.A., SMITH S.N,. "Corrosion of Iron in gaseous enviroments and in gas- saturated aqueous environments". Corrosion, enero 1990: p 66 – 74.
- 20. ANDERKO A. "Simulation of FeCO₃/FeS scale formation using thermodynamic and electrochemical models". Paper No 102, Corrosion international, 2000.
- 21. I.J RIPPON, J.J. SIMON, KAPUSTA S, M.M GINGIS, T. WHITHAM "Improvements on De Waard- Milliams corrosion prediction and applications to corrosion management" paper 235 NACE 2002.
- 22. MARCH J., PALMER J.W, NEWMAN R.C, "Evaluation of inhibitor performance for protection against localized corrosion", paper 288, NACE 2002.
- 23. CRAIG, B, " Corrosion in oil/water systems", Materials performance, August; p 61,1996.
- 24. EFIRD K, "Predicting corrosion of steel in crude oil production", Material performance, Marzo, 1991.
- 25. SRINIVASAN S, KANE R.P. "Simulation experimental of multiphase CO₂/H₂S systems. NACE Corrosion, International ,Paper No 14, 1999.
- ELLISON B.T., WEN C.J. "Hydrodinamic effects on corrosion", lectures in electrochemical Engineering. AicHe SYMPOSIUM SERIES. Vol 77, No 204, 1981, p 161-169.

- 27. HEITZ E. "Chemo-mechanical effects of flow on corrosion". NACE Corrosion. paper 47, 1991, 135p.
- 28. EFIRD K.D, Wright E.J, Boros J.A, Hailey T.G; "Correlation of steel corrosion in pipe flow with jet impingement and rotating cylinder laboratory test"; NACE Ccorrosion, paper 81, 1993.
- 29. BIRD R.B, STEWARD W, LIGHTFOOT E.N, Fenómenos de transporte, 1 Edición, Eitorial Reverté.
- 30. LEVICH V.G; Physicochemical Hydrodinamics, series in the physical and chemical engineering sciences, Prentice Hall International, 1962.
- 31. EFIRD K.D, WRIGHT E.J, BOROS J.A, HAILEY T.G; "Correlation of steel corrosion in pipe flow with jet impingement and rotating cylinder laboratory test"; NACE CORROSION, paper 81, 1993.
- 32. NESIC S, SOLVI G.T, ENERHAUG J; "Comparison of rotating cylinder an pipe flow tests for flow- sensitive carbon Dioxide corrosion"; NACE Corrosion, Vol 51, No 10, 1995, 777-787 p.
- 33. NESIC S, POTS B.F.M, POSTLETHWAITE J, THEVENOT N; "Superposition of diffusion an chemical reaction controlled limiting currents- Application to corrosion"; Electrochemcal Ach, Voluje 1 paper 3, 1995.
- 34. HONG W, HONG T, CAI J, JEPSON W. "Enhaced mass transfer and wall Shear Stress in multiphase slug flow". Corrosion NACE International, Paper No 2501, 2002.

- 35. ADSANI E, SHIRAZI S. A., SHADLEY J. R., AND RYBICKI E. F. "Mass transfer and CO₂ corrosion in multiphase flow"; NACE corrosion, paper No 492, 2002.
- 36. RAVIPUDI SR, GODBOLD T.M, Proc 6th. Intl Heat Transfer Conf, Toronto, Vol 5, 1978, pp 505-510.
- 37. WANG H, VEDAPURI D, CAI J.Y, HONG T, JEPSON W.P; "Mass transfer coefficient measurement in water/oil/gas multiphase flow", Transactions of the ASME, Vol 123, June 2001.
- 38. JORDAN K. G, RHODES P.R. "Corrosion of carbon steel by CO₂ solutions: the role of fluid flow". Paper # 125, Corrosion, NACE. 1995.
- 39. ALMERAYA F. Técnicas electroquímicas. Memorias II Congreso Internacional de Materiales y VI congreso nacional de Corrosión y Protección, CITEMA-UIS, Bucaramanga, Agosto, 2003.
- 40. 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.
- 41. VILLARREAL J.O, "Corrosión en sistemas multifásicos en flujo intermitente, caso co₂, agua, aceite, sobre acero al carbono 1020". Tesis Doctoral, Escuela de Ingeniería química, Universidad Industrial de Santander. Noviembre , 2003
- 42. GABE .R. "The rotating cylinder electrode". Journal of applied electrochemister, pg 91-108 ,paper No 4, 1974.

- 43. SELMAN R.J, TOBIAS C.W. "Mass transfer measurements by the limitingcurrent technique".Advances im chemical Engineering, Academic press, 11, 1978.
- 44. GARCÍA M., ARCHILA E. "Evaluación de la corrosión del acero AISI-SAE 1020 por pruebas electroquímicas en los sistemas salmuera-CO₂-N y Salmuera-H2S N." Tesis de pregrado, Escuela de Ingeniería Metalúrgica, Universidad Industrial de Santander, Noviembre, 2003.
- 45. KVAREKVAL. R. NYBORG, SEIERSEN M. "Corrosion product films on carbon steel in semi-sour CO₂/H₂S environments. Paper No 296, Corrosion, NACE, 2002.
- 46. KERMANI M.B, MORSHED A. Carbon Dioxide corrosion in oil and gas production A compendium. Paper No 8, Vol 59, Corrosion, NACE 2003.
- 47. NORDSVEEN M, NESIC S, STANGELAND A, " A Mechanistic model for carbon Dioxide Corrosion of mild steel in the presence of protective iron carbonate films- part 1: Theory and verification. Paper No 5, Vol 59, Corrosion NACE, 2003.
- 48. CASTILLO M,RINCÓN H, DUPLAT S,VERA J, BARON E. "Protective properties od crude oils en CO₂ and H₂S corrosion".Paper No 5, Corrosion, NACE,2002.
- 49. MORIZOT AP, HODGKIESS. "Electrochemical aspects of surface / solution interactions in scale initiation and growth". Corrosion NACE international, Paper No 65, 1998.