

**ESTUDIO DE LAS VELOCIDADES DE CORROSIÓN DE UN ACERO AISI-SAE
1020 EN UN SISTEMA SALMUERA-ACEITE REFINADO-CO₂-H₂S UTILIZANDO
UN ELECTRODO DE CILINDRO ROTATORIO (ECR)**



**CARLOS ANDRÉS MELGAREJO PINZÓN
LEANDRO FABIÁN MUÑOZ MORENO**



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2007

**ESTUDIO DE LAS VELOCIDADES DE CORROSIÓN DE UN ACERO AISI-SAE
1020 EN UN SISTEMA SALMUERA-ACEITE REFINADO-CO₂-H₂S UTILIZANDO
UN ELECTRODO DE CILINDRO ROTATORIO (ECR)**

**CARLOS ANDRÉS MELGAREJO PINZÓN
LEANDRO FABIÁN MUÑOZ MORENO**

Trabajo de Investigación, presentado como requisito para optar al título de
Ingeniero Metalúrgico

Director

Ph. D. DARÍO YESID PEÑA BALLESTEROS

Codirectora:

Ing. SHIRLEY NEURÉ REY CEPEDA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA
2007**

**A mis amigos y compañeros, quienes siempre
Creyeron que a pesar de las dificultades,
Alcanzaría esta gran meta.**

**A mis padres y familiares ya que sin su apoyo
Incondicional no hubiera sido posible
Cristalizar el sueño de ser ingeniero.**

**A mi esposa, por darme fuerzas en los momentos
Difíciles y por su paciencia a la espera de
Conseguir este gran logro.**

**A mi hija por ser la fuente de inspiración y la
Razón más importante para salir adelante.**

Leandro Fabian Muñoz

DEDICATORIA

LA VIDA SIN IDEAS DE NADA SIRVE.
LA MAYOR FELICIDAD ES LA DE LUCHAR
POR ELLAS, ESO ES LO IMPORTANTE,
LO QUE LE DA SENTIDO A NUESTRAS VIDAS.

ESTE TRABAJO VA DEDICADO
A TODAS LAS PESONAS QUE ME
BRINDARON SU AYUDA

A MIS PADRES, MI HERMANO,
MI SOBRINA (MI ALICIENTE),
MIS ABUELAS (LAS QUIERO MUCHO),
A MIS TÍOS Y PRIMOS (CESAR),
A MIS MEJORES AMIGOS (MANUEL, JF, JK,
SERGIO, EFRA, SANDRA Y EL BOYACO (QEPD)).
A MIS CAMARADAS Y COMPAÑEROS
SOLO ME QUEDA DECIRLES
MUCHISIMAS GRACIAS.

CARLOS ANDRÉS MELGAREJO PINZÓN

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar sus agradecimientos a:

Al profesor y director de este proyecto Ph.D. Darío Yesid Peña Ballesteros por sus valiosos aportes, apoyo y orientación en el desarrollo de la investigación.

Ing. Shirley Rey, codirectora de este trabajo por sus aportes al inicio de la investigación

Ing. Msc. Custodio Vásquez, por sus valiosos aportes durante el desarrollo de este trabajo.

A los ingenieros Yesid Orlando, Manuel y Luís Eduardo por sus constantes aportes durante toda la ejecución de la tesis.

GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN CORROSIÓN (GIC) de la Universidad Industrial de Santander, por brindarme el soporte técnico y económico durante la realización de la investigación.

A los técnicos Ambrosio Carrillo, Mario Navarrete, Daniel Garavito y Javier Gaitan por ayuda y amistad en el transcurso de nuestra carrera.

Y finalmente a nuestros padres, hermanos, familiares, amigos y compañeros quienes con su paciencia, cariño y optimismo nos dieron animo para poder desarrollar y culminar esta importante etapa de nuestras vidas.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	1
1 OBJETIVOS	3
1.1 OBJETIVO GENERAL	3
1.2 OBJETIVO ESPECIFICO	3
2 MARCO TEÓRICO	4
2.1 GENERALIDADES	4
2.2 CORROSIÓN POR CO ₂ / H ₂ S	4
2.2.1 Mecanismos de Corrosión por CO ₂ y H ₂ S	7
2.2.2 Variables	9
2.2.3 Influencia de la fase oleica en la corrosión por CO ₂ / H ₂ S	10
2.2.4 Formas de corrosión	12
2.3 HIDRODINÁMICA	14
2.3.1 Flujo multifásico y sus problemas	14
2.3.2 Tipos de flujos	15
2.3.3 Efectos de la velocidad	16
2.3.4 Tipos de corrosión originados por la velocidad	17
2.3.5 Determinación de los coeficientes de transferencia de masa	17
2.4 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS	20
2.4.1 Resistencia a la polarización	20
2.4.2 Técnica de extrapolación Tafel	22
2.4.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica	24
2.5 ELECTRODO DE CILINDRO ROTATORIO	26
3 METODOLOGÍA	28
3.1 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL DE TRABAJO	28

3.1.1 Acero de trabajo	28
3.1.2 Caracterización del electrolito	28
3.2 EQUIPOS Y MATERIALES EMPLEADOS EN LA EXPERIMENTACIÓN	29
3.2.1 Electrodo de cilindro rotatorio	30
3.2.2 Descripción del montaje utilizado para las pruebas	32
3.3 RELACIONES HIDRODINÁMICAS	32
3.3.1 Flujo en tubería	32
3.3.2 Cilindro rotatorio	33
3.4 ENSAYOS	34
3.4.1 Diagrama de variables	36
3.4.2 procedimiento experimental	36
3.5 TÉCNICAS DE EXPERIMENTACIÓN	38
3.5.1 Técnicas para la evaluación de parámetros electroquímicos y velocidades de corrosión	38
4 RESULTADOS	40
4.1 EFECTO DE LA TEMPERATURA	40
4.2 EFECTO DE LA VELOCIDAD DE ROTACIÓN	45
4.3 EFECTO DE LA RELACIÓN O/W	48
4.4 PARÁMETROS ELECTROQUÍMICOS OBTENIDOS	50
5 ANÁLISIS DE RESULTADOS	51
5.1 EFECTO DE LA VELOCIDAD DE FLUJO	51
5.2 EFECTO DE LA TEMPERATURA	53
5.3 EFECTO DE LA RELACIÓN O/W	55
5.4 VELOCIDADES DE CORROSIÓN	57
5.5 ESFUERZOS DE CORTE Y COEFICIENTES DE TRANSFERENCIA DE MASA	61
6 CONCLUSIONES	66

7 BIBLIOGRAFÍA	67
8 ANEXOS	72
Anexo 1. Protocolo para realizar ensayos en el ECR para el sistema multifásico propuesto	73
Anexo 2. Resultados de los ensayos de la relación o/w (30/70 y 60/40)	75

LISTA DE GRÁFICAS

		Pág.
Gráfica 1	Resultados obtenidos por Ikeda Mukai.	6
Gráfica 2	Curvas de Tafel del sistema acero AISI 1020, NaCl al 3%, CO ₂ / H ₂ S (5%V/5 ppm), 1032 rpm, relación o/w (0/100) y diferentes temperaturas.	41
Gráfica 3	Curvas de Tafel del sistema acero AISI 1020, NaCl al 3%, CO ₂ / H ₂ S (5%V/5 ppm), 5411 rpm, relación o/w (0/100) y diferentes temperaturas.	41
Gráfica 4	Gráficos de Nyquist del sistema acero AISI 1020, NaCl al 3%, CO ₂ / H ₂ S (5%V/5 ppm), 1032 rpm, relación o/w (0/100) y diferentes temperaturas.	42
Gráfica 5	Gráficos de Nyquist del sistema acero AISI 1020, NaCl al 3%, CO ₂ / H ₂ S (5%V/5 ppm), 5411 rpm, relación o/w (0/100) y diferentes temperaturas.	43
Gráfica 6	Curvas de Tafel del sistema acero AISI 1020, NaCl al 3%, CO ₂ / H ₂ S (5%V/5 ppm), 60°C, relación o/w (0/100) y diferentes velocidades de rotación.	46
Gráfica 7	Curvas de Tafel del sistema acero AISI 1020, NaCl al	47

	3%, CO ₂ / H ₂ S (5%V/5 ppm), 90°C, relación o/w (0/100) y diferentes velocidades de rotación.	
Gráfica 8	Gráficos de Nyquist del sistema acero AISI 1020, NaCl al 3%, CO ₂ / H ₂ S (5%V/5 ppm), 60°C, relación o/w (0/100) y diferentes velocidades de rotación.	47
Gráfica 9	Gráficos de Nyquist del sistema acero AISI 1020, NaCl al 3%, CO ₂ / H ₂ S (5%V/5 ppm), 90°C, relación o/w (0/100) y diferentes velocidades de rotación.	48
Gráfica 10	Curvas de Tafel del sistema acero AISI 1020, NaCl al 3%, CO ₂ / H ₂ S (5%V/5 ppm), 90°C, 5411 rpm y diferentes relaciones o/w.	49
Gráfica 11	Gráficos de Nyquist del sistema acero AISI 1020, NaCl al 3%, CO ₂ / H ₂ S (5%V/5 ppm), 90°C, 5411 rpm y diferentes relaciones o/w.	49
Gráfica 12	Efecto de la velocidad de flujo sobre la velocidad de corrosión para el sistema acero AISI 1020, NaCl al 3%, CO ₂ / H ₂ S (5%V/5 ppm), relación o/w (0/100) y diferentes temperaturas.	52
Gráfica 13	Efecto de la temperatura sobre la velocidad de corrosión para el sistema acero AISI 1020, NaCl al 3%, CO ₂ / H ₂ S (5%V/5 ppm), relación o/w (0/100) y diferentes velocidades de flujo.	54

Gráfica 14	Gráfico de la resistencia a la polarización lineal del sistema acero AISI 1020, NaCl al 3%, CO ₂ / H ₂ S (5%V/5 ppm), relación o/w (0/100), temperatura de 60°C y 5411 rpm.	59
Gráfica 15	Variación del coeficiente de transferencia de masa con la temperatura y la velocidad de flujo para H ⁺ en salmuera.	64

LISTA DE FIGURAS

		Pág.
Figura 1	Influencia de la proporción de aceite/ agua en la velocidad de corrosión.	11
Figura 2	Formas de corrosión presentadas según la relación de PCO_2/PH_2S , según March.	13
Figura 3	Tipos de flujo en tuberías.	15
Figura 4	Determinación de R_p en un gráfico E vs I.	21
Figura 5	Determinación de pendientes en una curva Tafel.	23
Figura 6	Determinación de I_{corr} .	23
Figura 7	Diagrama de Nyquist.	24
Figura 8	Representación de una impedancia.	25
Figura 9	Circuito equivalente que representa los datos de impedancia.	26
Figura 10	Potenciostato Gamry	30

Figura 11	Balanza y pH-metro	30
Figura 12	Esquema Electrodo Cilindro Rotatorio.	31
Figura 13	Electrodos de trabajo utilizados en los ensayos en el ECR.	31
Figura 14	Montaje realizado para los ensayos.	32
Figura 15	Dimensiones del electrodo de trabajo del ECR.	37
Figura 16	Formación de capas superficiales de productos de corrosión sobre el electrodo de acero al carbono en una solución de NaCl al 3%.	53

LISTA DE TABLAS

		Pág.
Tabla 1	Correlaciones usada para el cálculo de coeficientes de transferencia de masa en el ECR.	19
Tabla 2	Composición química del acero AISI - SAE 1020.	29
Tabla 3	Caracterización del electrolito utilizado en los ensayos.	29
Tabla 4	Variables Independientes	35
Tabla 5	Plan de pruebas en el electrodo de cilindro rotatorio.	35
Tabla 6	Parámetros para la prueba de resistencia a la polarización.	38
Tabla 7	Parámetros para prueba de Tafel.	39
Tabla 8	Parámetros para la prueba de espectroscopia de impedancia eléctrica.	39
Tabla 9	Propiedades de la solución de NaCl al 3% a diferentes temperaturas.	44
Tabla 10	Propiedades de la mezcla o/w (30/70) a 75°C.	44

Tabla 11	Propiedades de la mezcla o/w (60/40) a diferentes temperaturas.	45
Tabla 12	Parámetros electroquímicos obtenidos de las pruebas en el electrodo de cilindro rotatorio.	50
Tabla 13	Velocidades de corrosión del sistema acero AISI 1020, obtenidas de las pruebas en el electrodo de cilindro rotatorio.	60
Tabla 14	Coefficientes de Transferencia de masa para la especie H_2CO_3 del sistema multifásico acero al carbono AISI 1020, solución 3% NaCl y calculados de las correlaciones existentes para la transferencia de masa en el ECR.	62
Tabla 15	Coefficientes de Transferencia de masa para la especie H^+ del sistema multifásico acero al carbono AISI 1020, solución 3% NaCl y calculados de las correlaciones existentes para la transferencia de masa en el ECR.	63
Tabla 16	Esfuerzos de corte del sistema acero AISI 1020, solución 3% NaCl, obtenidos a partir de los valores de transferencia de masa y calculados de la correlación de Silverman para el ECR.	65

ABSTRACT

TITLE: STUDY OF THE CORROSION RATE OF A AISI-SAE 1020 STEEL IN A SYSTEM OF BRINE-OIL-CO₂-H₂S USING ROTATING CYLINDER ELECTRODE

AUTHORS: MELGAREJO P. Carlos A, MUÑOZ M. Leandro F.**

KEY WORDS: Rotating Cylinder Electrode, Hydrodynamics, Multiphasic Flow, EIS, Tafel.

The synergy produced by the presence of corrosive gas like CO₂ and H₂S, in addition to the influence of variables like flow rate and the oleic phase, can cause damages in pipes and equipment of production, transport, storage and refinement in the industry of petroleum.

In this work the corrosion rate in a AISI-SAE 1020 steel, taking into account of the flow and changes in the temperature between 60 and 90°C, rate of flow between 1 to 5m/s, and percentage of oil (O/W) between 0/100 and 60/40, in a geometry like rotating cylinder electrode was studied, that allowed to analyze the hydrodynamics of the system and this way to determine the influence that these variables have on the surface material.

The strong influence of relation O/W, the flow rate and the temperature on the formation-destruction of protectors and inhibiting layer of the corrosion was observed on surface material.

* DEGREE WORK

** FACULTY OF PHYSICAL – CHEMICAL ENGINEERING, SCHOOL OF METALLURGICAL ENGINEERING The Director: Ph.D. Dario Yesid Peña Ballesteros

RESUMEN

TITULO: ESTUDIO DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN DE UN ACERO AISI-SAE 1020 EN UN SISTEMA SALMUERA-ACEITE REFINADO-CO₂-H₂S UTILIZANDO UN ELECTRODO DE CILINDRO ROTATORIO*

AUTORES: MELGAREJO P. Carlos A, MUÑOZ M. Leandro F**

PALABRAS CLAVES: Electrodo De Cilindro Rotatorio, Hidrodinámica, Fluido Multifásico, Espectroscopia De Impedancia Electroquímica, Tafel.

La sinergia producida por la presencia de gases corrosivos como el CO₂ y H₂S, además de la influencia de variables como velocidad del fluido y la fase oleica, genera múltiples daños en tuberías y equipos de producción, transporte, almacenamiento y refinación en la industria del petróleo.

La corrosión por CO₂ / H₂S 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 para poder finalmente reducir los costos efectivos de producción.

En este trabajo se estudia la velocidad de corrosión en un acero AISI-SAE 1020, teniendo en cuenta componentes del fluido y cambios en la temperatura entre 60 y 90°C, velocidades de flujo entre 1 a 5m/s, y porcentajes de aceite (O/W) entre 0/100 y 60/40, en una geometría como el electrodo de cilindro rotatorio, que permite analizar la hidrodinámica del sistema y así determinar la influencia que estas variables tienen sobre el mismo.

Como resultado se observó la influencia marcada de la relación O/W, la velocidad del fluido y la temperatura sobre la formación-destrucción de capas protectoras e inhibidoras de la corrosión, sobre el material de estudio.

* PROYECTO DE GRADO

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

INTRODUCCIÓN

La corrosión produce el 33% de las fallas que se presentan en la industria petrolera y en la del gas. Estas fallas producen anualmente pérdidas que llegan a cifras muy importantes: en los países industrializados se han valorado en el 3% del PIB. Este porcentaje puede tomarse sobre la valoración equivalente de la industria petrolera y del gas para llegar a una cuantificación aproximada de sus efectos económicos.^[1]

La corrosión en estas industrias se presenta de diferentes maneras (picado, galvánica, CO₂, H₂S entre otras) siendo el CO₂ y el H₂S las de mayor incidencia, alcanzando casi el 50% de este tipo de falla.

La corrosión por CO₂ / H₂S 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 para poder finalmente reducir los costos efectivos de producción.

Los modelos existentes para la predicción y evaluación de la corrosión en sistemas con CO₂ /H₂S son pocos; los que consideran la acción de los dos gases, son modificaciones a modelos hechos para agua y CO₂ solamente. Los sistemas que más se han trabajado en la industria petrolera colombiana son los bifásicos salmuera -CO₂ y querosenos - CO₂, y últimamente los que presentan los dos gases (CO₂ y H₂S) y salmuera, éstos están basados en análisis 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 la velocidad de corrosión, los efectos de la transferencia de masa y esfuerzos de corte de un sistema multifásico salmuera-aceite mineral – CO₂ – H₂S sobre un acero AISI-SAE 1020 utilizando un electrodo de cilindro rotatorio (ECR), con base en los porcentajes en que estos gases se disuelven en las líneas de transporte de hidrocarburos en algunos sectores de 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 para correlacionarlas con los efectos de esfuerzos y transferencia de masa, para contribuir así, al entendimiento de la corrosión por flujos multifásicos en el país.

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

- Determinar las velocidades de corrosión de un acero AISI-SAE 1020 en un sistema multifásico (salmuera-aceite refinado-CO₂-H₂S) utilizando un electrodo de cilindro rotatorio (ECR).

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Evaluar la velocidad de corrosión en un rango de temperaturas entre 60, 75, 90 °C, dispersión aceite/agua 0/100- 30/70- 60/40 y velocidades de rotación entre 1032 rpm, 3198 rpm y 5411 rpm mediante técnicas electroquímicas de resistencia a la polarización, pendientes Tafel e impedancias.
- Determinar los esfuerzos de corte y los coeficientes de transferencia de masa producidos por la hidrodinámica del fluido multifásico.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 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 CO_2 y el H_2S 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 estudiará el sistema con gases combinados, y por último continuar con los conceptos básicos sobre los sistemas multifásicos e hidrodinámica.

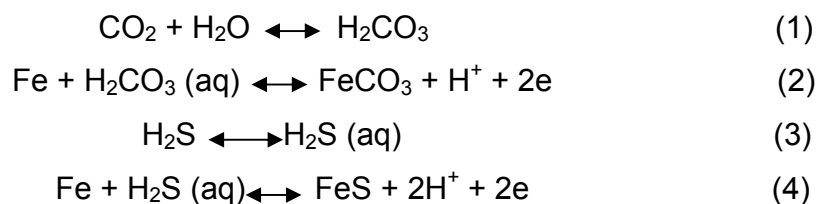
2.2 CORROSIÓN POR CO_2 / H_2S

La corrosión originada por la combinación $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ en medios de producción de petróleo y gas, representa una de las más importantes áreas de la investigación en corrosión. Esto se debe 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 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$.^[2]

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 azufre 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 se atribuye 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. Como resultado, el H₂S podría jugar un rol significativo en el tipo y propiedades de las películas de corrosión.^[3]

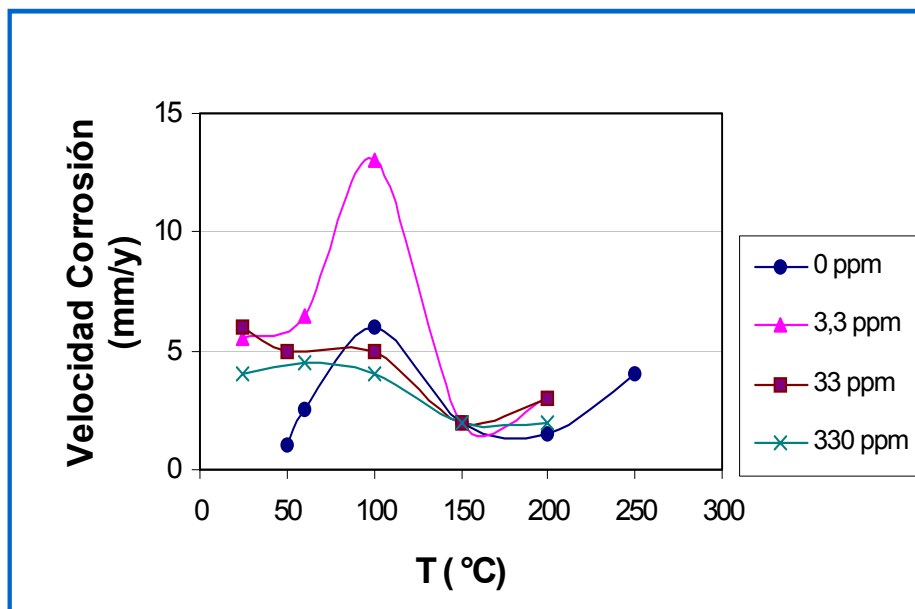
Según Ikeda^[4] las reacciones generales que ocurren durante la corrosión bajo este sistema vienen dadas por:



Este mecanismo lo propuso en un estudio realizado en ambientes saturados de CO₂ con diversas concentraciones de H₂S y a diferentes temperaturas. La gráfica 1 muestra el comportamiento de este sistema a diferentes concentraciones de H₂S.

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 gráfica, a menores concentraciones de H₂S, la velocidad de corrosión se incrementa hasta seis veces, comparada con la obtenida en atmósferas donde el CO₂ 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.



Gráfica 1. Resultados obtenidos por Ikeda Mukai.

Este hecho es explicado por Ikeda como un efecto competitivo de capas formadas, donde en la primera etapa ($T < 100^{\circ}\text{C}$), 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 a medida que se aumentó la presión de H_2S , 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 H_2S acelera la corrosión por medio de un mecanismo por activación.^[2]

2.2.1 Mecanismos de Corrosión por CO₂ y H₂S.

La corrosión por CO₂ ha sido objeto de numerosos estudios por varios años. Entre los más relevantes está el propuesto por De Waard y Williams^[5] 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

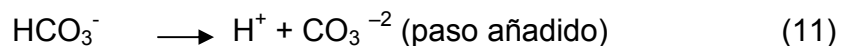


Reacción catódica



Más adelante en 1983 Schmitt^[6] propuso que era posible que ocurriera la reducción directa del ácido carbónico sobre la superficie del metal.

En 1995 Netic^[7] estableció 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:



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

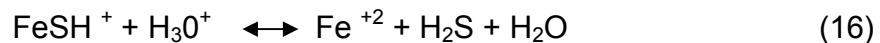
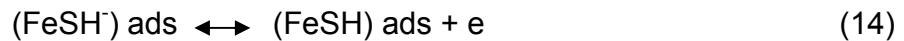
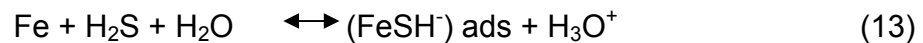
Dayalan^[8] en ese mismo año resumió su mecanismo en 4 pasos:

- 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 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^[9].

Para el caso del H_2S , Cheng y colaboradores^[10] basados en el trabajo de Lofa^[11] propusieron el siguiente mecanismo:



En este mecanismo el H_2S se quimiabsorbe primero sobre la superficie del hierro antes de la reacción de descarga.

La disolución del H_2S en el seno de la solución acuosa se presenta en los siguientes pasos:



En cuanto a la morfología de las capas formadas, las investigaciones realizadas 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 interfaz 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^[12]. A temperaturas entre 670 – 900°C, Turkdogan^[13] 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.

2.2.2 VARIABLES

- **Temperatura:** A altas temperaturas se espera un incremento de la velocidad de corrosión por aceleración de las reacciones anódicas y catódicas^[14], 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.
- **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. la corrosión está afectada por la velocidad del fluido, generalizando se puede afirmar lo siguiente^[15,16]:
 - Fluidos con baja velocidad o líquido estancado, usualmente dan bajas velocidades de corrosión, pero el picado es más probable.
 - Las velocidades de corrosión usualmente aumentan con la velocidad, pero hay ciertas excepciones.

- Altas velocidades o la presencia de sólidos suspendidos y burbujas de gas pueden llevar a corrosión erosión, o cavitación.
- **pH:** disminuye la solubilidad del FeCO_3 , 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 se favorece por la disminución de la solubilidad del sulfuro sólido, y la reducción o disminución de la reacción de reducción del hidrógeno. Por otra parte, Cheng^[10] encontró que para $\text{pH} < 2$, la I_{corr} es muy alta.

2.2.3 Influencia de la fase oleica en la corrosión por $\text{CO}_2 / \text{H}_2\text{S}$

Muchos estudios se han realizado en esta área donde 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.^[2]

Craig^[17], definió el comportamiento de ciertos aceros en varias mezclas agua/crudo como una curva en forma de S (figura 1), dividida en tres diferentes regiones donde están presentes estos mecanismos:

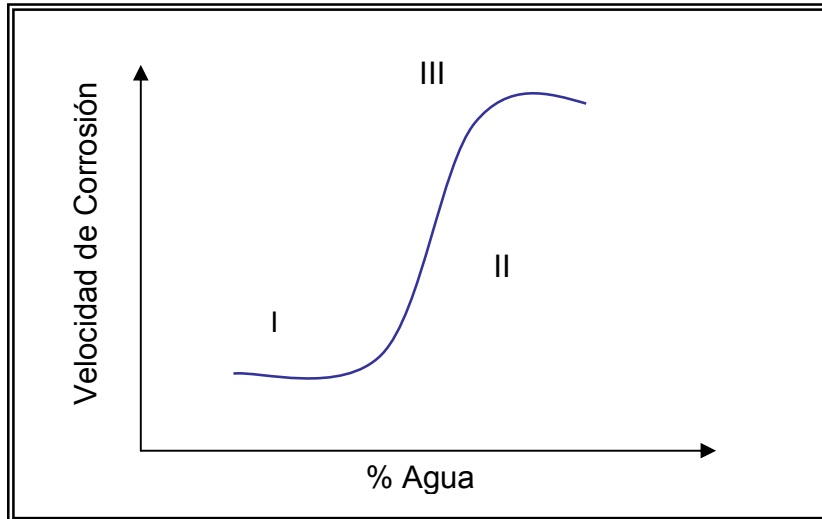


Figura 1. Influencia de la proporción de aceite/ agua en la velocidad de corrosión.

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 H_2S . 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 coalescer y tienden a mojar la superficie del metal, incrementando 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 pequeñas proporciones. 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 en el cual se incrementa drásticamente las velocidades de corrosión, pues esto depende de la naturaleza y de la composición física y química del crudo.^[2]

2.2.4 Formas de corrosión.

La forma característica de corrosión es la de corrosión localizada tipo meseta (típica de la corrosión por CO₂) y el picado (propia del H₂S), pero su morfología depende de la relación de CO₂/H₂S presente en el sistema.

March^[18] sugiere una “regla clave” para establecer el riesgo de picado basado en la relación de CO₂/H₂S presente”, y que se visualiza en la figura 2. Se observa que a condiciones de presiones parciales de CO₂ y temperaturas, hay riesgos de picado a bajos niveles de H₂S. A altas relaciones de CO₂/H₂S (bajos pH), el ataque tiende a corrosión general; pero cuando la proporción de H₂S 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 H_2S 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.

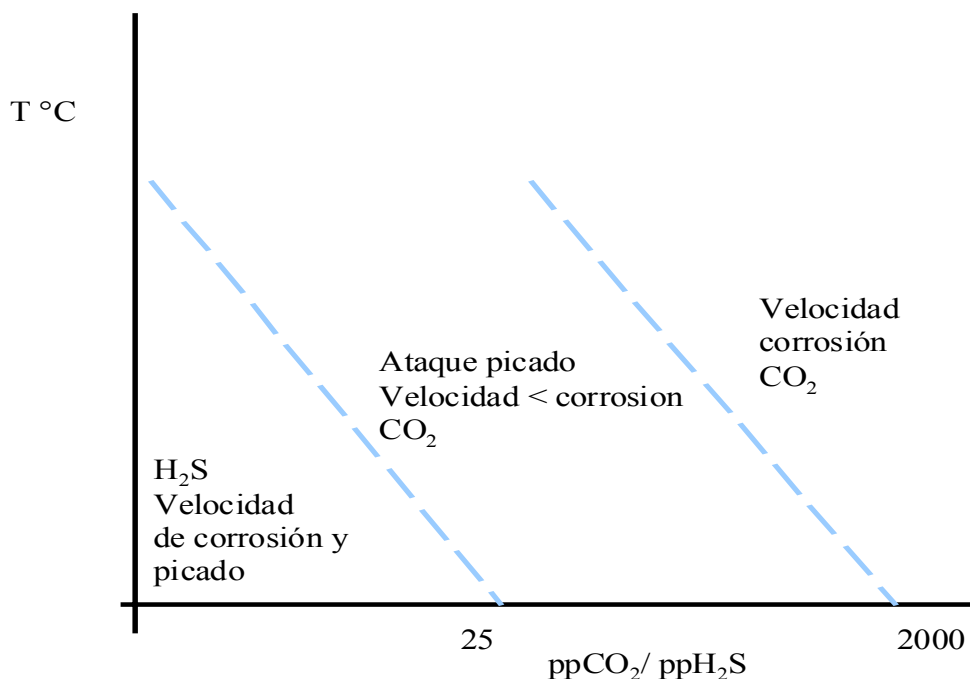


Figura 2. Formas de corrosión presentadas según la relación de PCO_2/PH_2S , según March.

Esta forma de corrosión se propaga debido a un agotamiento del ión ferroso en la picadura; éste 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, ya que 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 más bajos valores.

2.3 HIDRODINÁMICA

2.3.1 Flujo multifásico y sus problemas^[2]:

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 eran separados, siendo un proceso muy costoso. El flujo multifásico surgió como alternativa para ahorrar millares de dólares 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 del

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.

2.3.2 Tipos de flujo

Cuando se transportan fluidos por tuberías, se forman diferentes tipos o patrones de flujos, ver figura 4.

- Flujo simple, de distribución aproximadamente homogénea a través de la tubería.
- Flujo estratificado, el cuál se presenta a velocidades de gas y líquido relativamente bajas; las fases líquidas viajan separadamente por gravedad.
- Flujo anular, que se presenta a muy altas velocidades de gas, donde la película líquida fluye 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 a que ondas de líquido son llevadas por el gas que se mueve más rápidamente para formar un frente, que pasa a través de la tubería a más velocidad que la promedio del líquido^[19].

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

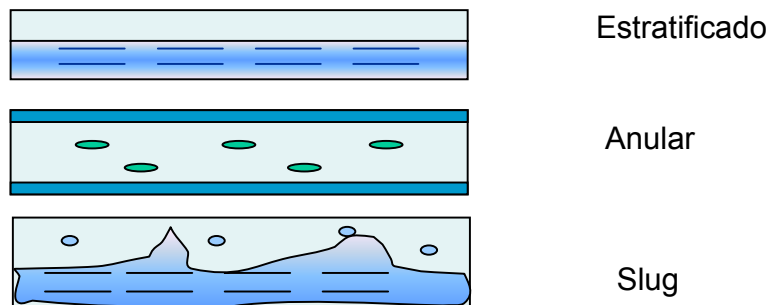


Figura 3. Tipos de flujos multifásicos en tuberías

2.3.3 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 interfaz metal- medio corrosivo. Así mismo, la velocidad del fluido afectará marcadamente la precipitación sobre la superficie metálica y el consecuente comportamiento corrosivo^[20].

Por ejemplo, a altas 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. 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 el metal se disuelve 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, éstas 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^[2].

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.

2.3.4 Tipos de corrosión originados por efecto de la velocidad

De acuerdo a Heitz^[21] existen cuatro tipos de corrosión inducidos por la sinergia entre el flujo del fluido y la corrosión, éstos 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 velocidad del flujo de alta turbulencia y/o el flujo de materiales abrasivos previenen la formación de

una capa protectora, permitiendo que el material esté continuamente expuesto al ambiente corrosivo.

- *Corrosión por cavitación*, ocurre a 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.

2.3.5 Determinación de coeficientes de transferencia de masa

La velocidad de transferencia de masa para cualquier especie química en solución se define por la relación^[22]:

$$\text{Velocidad de transferencia de masa} = K_{mt} (C_b - C_s) \quad (20)$$

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

$$\text{Velocidad de transferencia de masa} = K_{mt} (C_s - C_b) \quad (21)$$

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 superficie respectivamente.

El coeficiente de transferencia de masa se calcula de la corriente límite, usando la siguiente ecuación^[23]:

$$K = \frac{I_L}{(nFAC_b)} \quad (22)$$

Donde:

K = coeficiente de transferencia de masa

I_L = corriente límite

n = número de moles que reaccionaron

F = constante de Faraday

A = área superficial del electrodo

C_b = concentración de la solución

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^[24] se establece que los valores para una u otra geometría no difieren entre sí.

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

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

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

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.

$$Sh_p = K_m d_p / D = 0.0165 Re_p^{0.86} Sc^{0.33} \quad (23)$$

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^[25] las más conocidas se resumen en la tabla 1.

La ecuación de Eisenberg puede estar dada en función del número de Sherwood de la siguiente forma:

$$Sc = \frac{K_m \times d_c}{D} = 0.0791 \times Re_c^{0.7} \times Sc^{0.356} \quad (24)$$

2.4 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

2.4.1 Resistencia a la polarización^[26].

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 Rp 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, ver figura 4

La aplicación más útil de la medición de R_p está en el cálculo de la velocidad de corrosión. La R_p 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.

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

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{b_a b_c}{2.303 i_{\text{corr}} (b_a + b_c)} \quad (25)$$

donde:

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

ΔE = diferencia de potenciales 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 (μA).

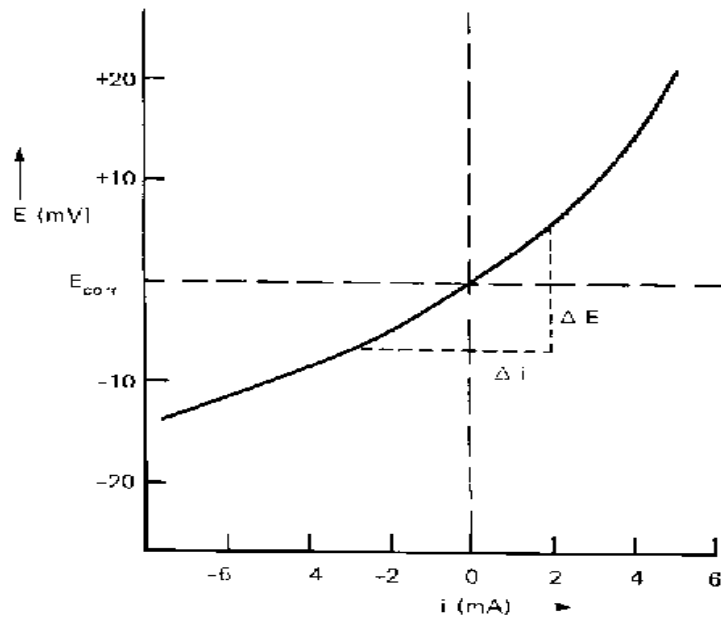


Figura 4 Determinación de R_p en un gráfico E vs I .

El valor de R_p ayuda a estimar la vida útil de un material para resistir la corrosión. Puesto que la R_p es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión, es fácil clasificar un número de materiales de acuerdo a sus valores de R_p . Asumiendo que todas las muestras tienen la misma área de superficie, los materiales con la R_p más alta, presentan la más alta resistencia a la corrosión^[2].

2.4.2 Técnica de extrapolación Tafel^[2,3]

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:

$$i = i_c - i_a \quad (26)$$

donde:

i = densidad total de corriente

i_a = densidad de corriente anódica

i_c = densidad de corriente catódica

Esta técnica se utiliza para 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 en el E_{corr} y variándolo ya sea desde ± 300 mV. La velocidad de barrido típicamente es de 0.1 mV/seg. Por lo tanto, la curva resultante es una gráfica del potencial aplicado vs el logaritmo de la corriente medida, ver figura 5.

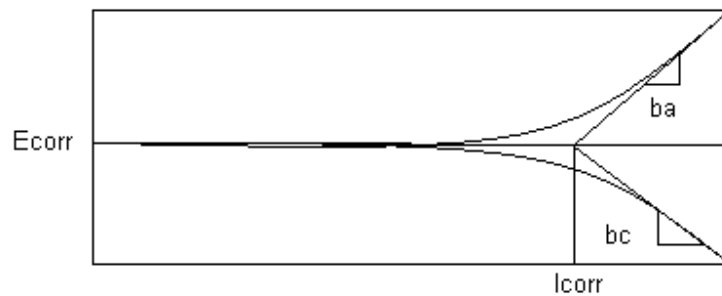


Figura 5 Determinación de pendientes en una curva Tafel.

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 da 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, ver figura 6.

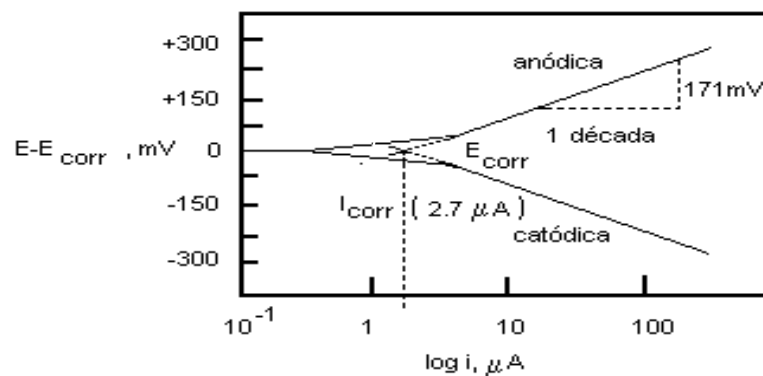


Figura 6 Determinación de i_{corr} .

2.4.3 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica^[2,3]:

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

La impedancia faradéica, también llamada espectroscopia de impedancia electroquímica, permite distinguir diferentes procesos que se lleva a cabo 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 capacitancia 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, ver diagrama de Nyquist, figura 7.

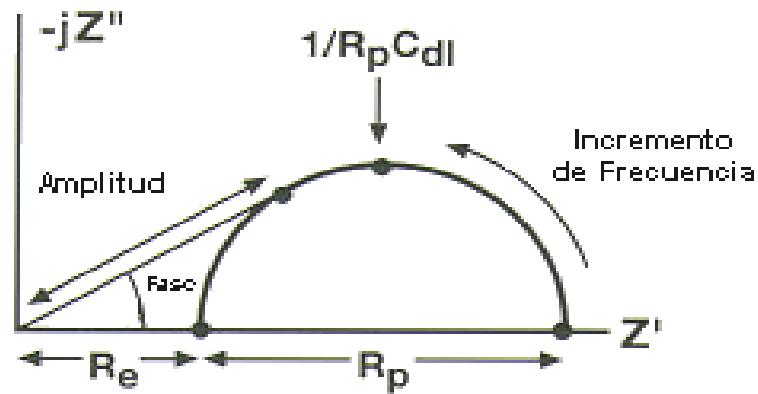


Figura 7 Diagrama de Nyquist.

La impedancia se puede representar como un vector en el plano real-imaginario, y se puede definir mediante su magnitud $|Z|$ y el ángulo θ .

Se encuentran las siguientes equivalencias:

$$Z' = Z \cos \theta \quad Z'' = Z \sin \theta \quad (27)$$

o en notación de números complejos:

$$Z = Z' + jZ'' \quad (28)$$

donde:

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

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

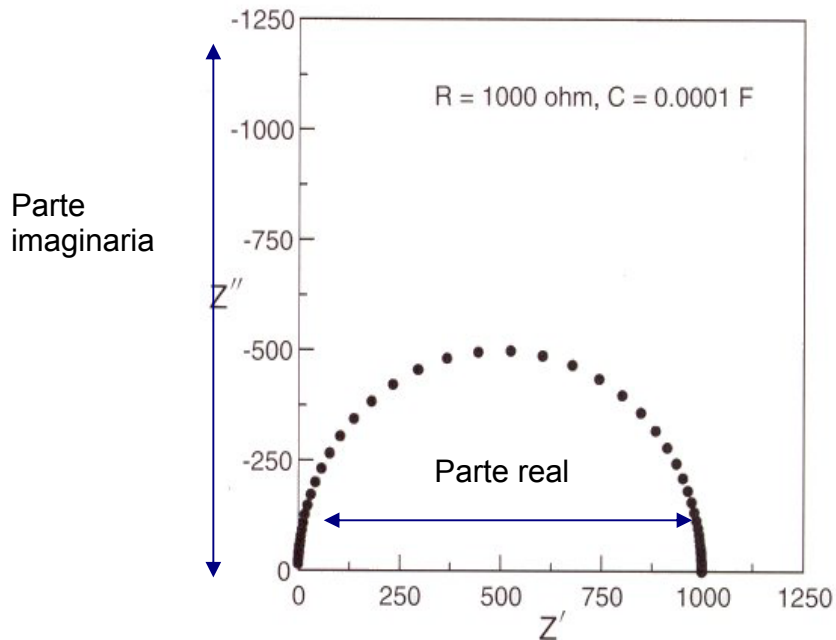


Figura 8 Representación de una impedancia.

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

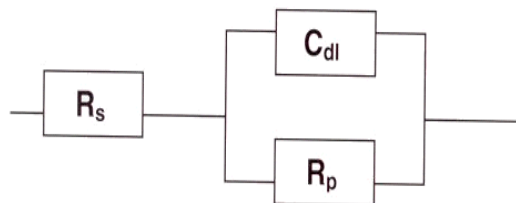


Figura 9 Circuito equivalente que representa los datos de impedancia.

2.5 ELECTRODO DE CILINDRO ROTATORIO (ECR)

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

El sistema de prueba ECR es compacto, relativamente económico, y controlado fácilmente. Provee un flujo estable y reproducible en volúmenes de fluido relativamente pequeños. Opera en régimen turbulento sobre un amplio rango de números de Reynolds, bajo condiciones hidrodinámicas controladas y conocidas. Los experimentos requieren pequeñas cantidades de fluido, y se pueden hacer simultáneamente mediciones electroquímicas y gravimétricas. Es esencial que el electrodo de trabajo pueda ser rotado, tanto a altas como bajas velocidades, y que esta última variable pueda ser medida y mantenida constante.

Un cilindro rotatorio causa turbulencia del fluido debido al arrastre de la superficie. La extensión dependerá de la geometría exacta, particularmente el grado de desviación. El flujo laminar ocurre a bajas velocidades de rotación, por ejemplo, 10 r.p.m., y el Re crítico es de aproximadamente 200^[27].

En este equipo se desarrollan tres regímenes de flujo:

1. A bajas velocidades rotacionales el flujo es laminar y tangencial.

2. Sobre un valor crítico de $Ta = f(Re, d_o, d_i)$, continua el régimen laminar, pero se desarrollan los vórtices de Taylor dando un movimiento radial y axial.
3. Sobre un valor crítico de Re , se desarrolla la turbulencia total.

Este equipo permite variar la velocidad de su eje generando así cambios en la hidrodinámica del fluido, posee un motor de corriente directa y control de revoluciones por minuto; y se puede conectar a un instrumento electroquímico, permitiendo hacer medidas de corrosión, que para nuestro caso se cuenta con el potencióstato-galvanostato, Gamry.

3. METODOLOGÍA

La presente investigación tiene como fin la determinación de la velocidad de corrosión del sistema multifásico: salmuera-aceite refinado-CO₂-H₂S en un acero al carbono (AISI-SAE 1020), que está comúnmente presente en los procesos industriales, como los que competen a la industria petrolera.

El capítulo contiene las especificaciones de los materiales empleados, dimensiones de las muestras a ensayar, los equipos de laboratorio y las técnicas utilizadas.

3.1 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL DE TRABAJO

3.1.1 Acero de trabajo:

El acero utilizado para el desarrollo de la experimentación fue el acero AISI SAE 1020 porque tiene una microestructura similar a la de los aceros utilizados en las tuberías de transporte de crudo; su caracterización fue realizada mediante la técnica de espectroscopia de emisión óptica – EEO (realizada en los laboratorios del ICP), de acuerdo a las especificaciones de la norma ASTM E – 415 de 1999. Los resultados promedio se muestran en la tabla 2, y adicionalmente se relacionan con los valores estipulados por norma para un acero AISI – SAE 1020.

3.1.2 Caracterización del electrolito:

La solución acuosa fue preparada con agua desionizada y con NaCl analítico de marca Merck. Para todos los casos de experimentación se prepararon soluciones al 3% en peso de NaCl, su caracterización se presenta en la tabla 3.

Tabla 2 Composición química del acero AISI - SAE 1020

ELEMENTO	MUESTRA	AISI – SAE 1020
C	0.247 ±0.003	0.18 – 0.23
Mn	0.789 ±0.010	0.30 – 0.60
P	0.015±0.002	0.040 máx.
S	0.011±0.001	0.050 máx.
Si	0.190±0.005	
Cu	0.033±0.001	
Ni	0.012±0.001	
Cr	0.015±0.001	
Mo	0.013±0.001	
Al	0.003±0.001	
Fe	Balance	

Fuente: ICP

Tabla 3 Caracterización del electrolito utilizado en los ensayos electroquímicos

CARACTERIZACIÓN DEL ELECTROLITO	
NaCl (% W)	3
pH	7-8
Alcalinidad	N.D
Dureza	N.D
Cloruros (ppm)	30.000
Hierro disuelto	N.D*
Oxígeno Disuelto (ppb)	20 - 50
Conductividad (Siemens)	1.3

Fuente: G & C * No Detectable

3.2 EQUIPOS Y MATERIALES EMPLEADOS EN LA EXPERIMENTACIÓN

- Electrodo de cilindro rotatorio (ECR EG&G Instruments modelo 636), ver figura 12.
- Potenciostato (Gamry), ver figura 10.
- Software para el análisis de curvas de polarización.
- Software para análisis de impedancias.
- pH-metro (Metrhom), ver figura 11.
- Multímetro digital (PROTEK 506).
- Balanza digital Mettler-Toledo, ver figura 11.
- Electrodo de referencia (Ag-AgCl).
- Electrodo auxiliares (grafito).
- Plancha de calentamiento.
- Termómetro.
- Vidriería en general.
- Cámaras extractoras para seguridad industrial.
- Detector de H₂S.
- Espectrofotómetro HACH ODISSEY 2000.
- Mezcla de gas H₂S-CO₂ (5ppm Y 5% disuelto).
- Nitrógeno 5.0 analítico.
- Condensador

Figura 10. Potenciostato Gamry

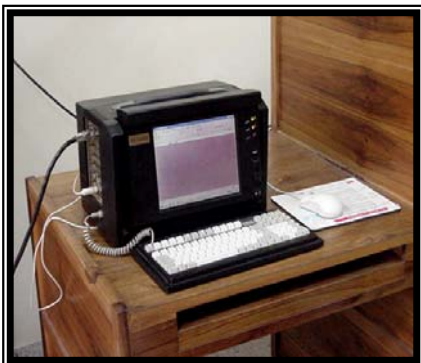
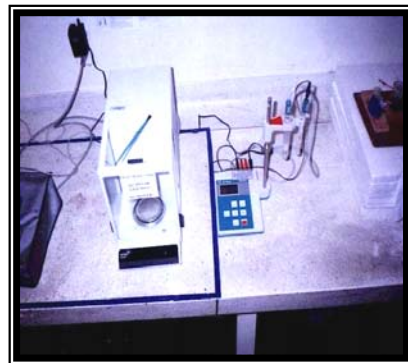


Figura 11. Balanza y pH-metro

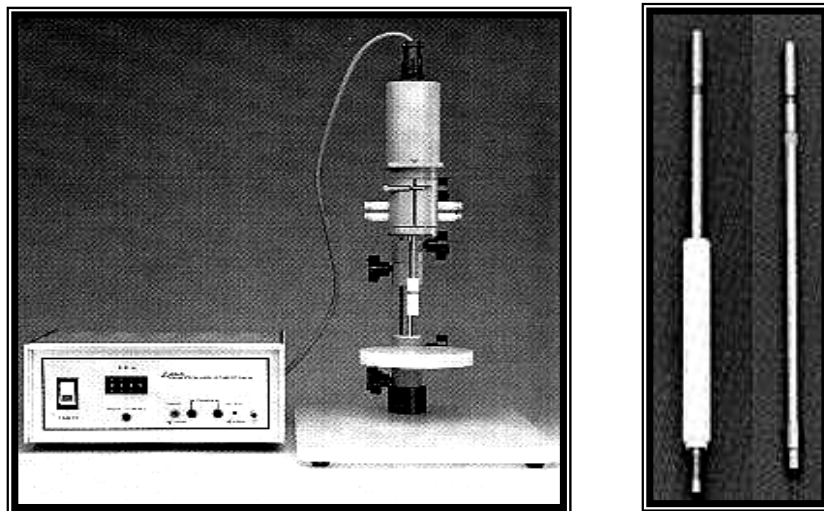


3.2.1 Electrodo de cilindro rotatorio.

Este equipo permite variar la velocidad de su eje generando así cambios en la hidrodinámica del fluido, posee un motor de corriente directa y control de revoluciones por minuto; está conectado a un instrumento electroquímico, permitiendo hacer medidas de corrosión.

Para este trabajo se conectó a un potencióstato-galvanostato Gamry.

Figura 10 Esquema Electrodo Cilindro Rotatorio.



Fuente:

El electrodo de trabajo maquinado en forma cilíndrica (ver figura 13) se acopla a un eje que rota de acuerdo a las rpm que se ajustan con el controlador de velocidad.

Figura 11 Electrodo de trabajo utilizados en los ensayos en el ECR.



3.2.2 Descripción del montaje utilizado para las pruebas

La descripción del montaje realizado se encuentra en el **anexo 1** (protocolo para realizar ensayos en el ECR para el sistema multifásico propuesto), en la figura 14 se puede observar parte del montaje realizado.

Figura 12 Montaje realizado para los ensayos



3.3 RELACIONES HIDRODINÁMICAS

3.3.1 Flujo en tubería:

Para fluidos de una sola fase el coeficiente de transferencia de masa (k) y el esfuerzo de corte (τ_w) están definidos de la siguiente manera:

$$K = 0.0889 [\tau_w/\rho]^{0.5} Sc^{-0.704} \quad (29)$$

$$\tau_w = 0.0395 Re^{-0.25} \rho U_p^2 \quad (30)$$

Donde:

ρ = densidad fluido (Kg/m^3)

Sc = número de Schmidt [$Sc = \nu/D$]

ν = viscosidad cinemática [$\nu = \mu/D$]

μ = viscosidad del fluido (Pa.s)

D = difusividad de las especies

Re = número de Reynolds [$Re = (\rho U_p d_p) / \mu$]

U_p = velocidad lineal del flujo en la tubería (m/s)

d_p = diámetro de la tubería (m)

3.3.2 Cilindro rotatorio:

El coeficiente de transferencia de masa y el esfuerzo de corte en la pared se definen así:

$$K = [\tau_w/\rho U_{rc}] Sc^{-0.644} \quad (31)$$

$$\tau_w = 0.0791 Re^{-0.3} \rho r^2 \omega^2 \quad (32)$$

Donde:

- U_{rc} = velocidad lineal de la superficie del cilindro rotatorio
- r = radio del cilindro rotatorio (m)
- ω = velocidad angular para la rotación del cilindro (rad/s)
- Re = número de Reynolds para el cilindro rotatorio

Se pueden igualar las ecuaciones de transferencia de masa anteriores para obtener una relación donde la velocidad rotacional del ECR simule las condiciones de la velocidad lineal en tubería, y se pueda predecir la velocidad de corrosión bajo parámetros hidrodinámicos, así:

$$U_{rc} = 0.118 [\rho / \mu]^{0.25} [d_{rc}^{0.428} / d_p^{0.179}] Sc^{-0.0857} U_p^{1.25} \quad (33)$$

$$\omega = U_{rc} / r \quad (34)$$

$$rpm = \omega * 60 / 2\pi \quad (35)$$

Donde las rpm son las revoluciones por minuto necesarias para que el ECR simule las condiciones de campo.

3.4 ENSAYOS.

Para realizar un buen diseño de experimentos se determinó las variables críticas en el transporte de hidrocarburos, en este caso la velocidad de rotación, la temperatura y el porcentaje de aceite (variables independientes), y los esfuerzos de corte, los coeficientes de transferencia de masa y las velocidades de corrosión (variables dependientes) que pueden manipularse en el electrodo de cilindro rotatorio y que deben ser manejadas durante la investigación junto con sus valores críticos, ver Tabla 4.

Con el fin de cumplir a cabalidad los objetivos propuestos para este trabajo de investigación se dispuso un plan de elaboración de experimentos en laboratorio, ver Tabla 5, éstas fueron corridas de forma aleatoria y se hicieron dos pruebas al azar.

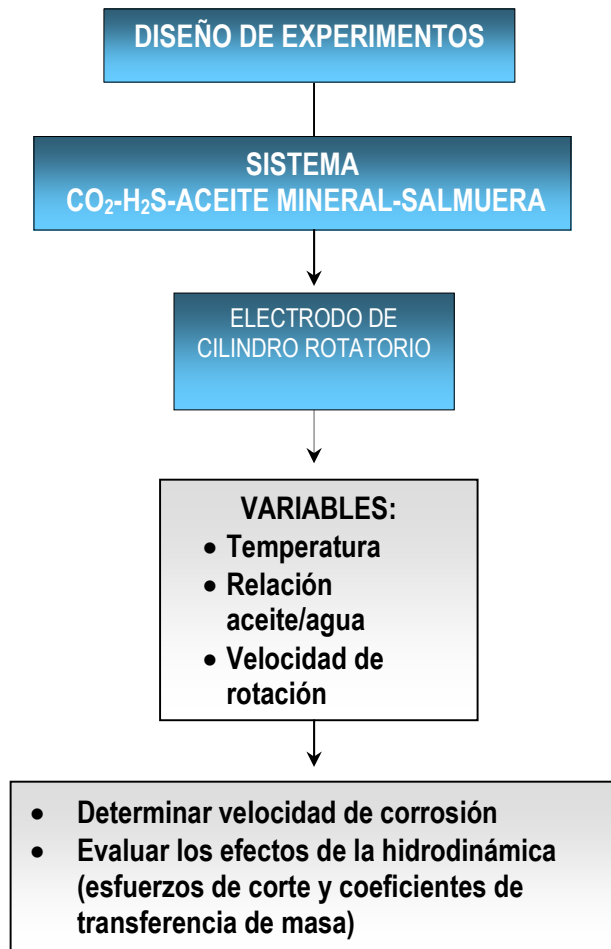
Tabla 4 Variables Independientes

VARIABLES	VALORES		
	-	0	+
TEMPERATURA (T)	60	75	90
RELACIÓN ACEITE / AGUA (O/W)	0/100	30/70	60/40
RPM	1032	3198	5411

Tabla 5 Plan de pruebas en el electrodo de cilindro rotatorio

No. De variables	T(°C)	O/W	RPM
1	-	-	-
T	+	-	-
O/W	-	+	-
RPM	-	-	+
T O/W	+	+	-
T RPM	+	-	+
O/W RPM	-	+	+
T O/W RPM	+	+	+
Relación de los intermedios			
R1	0	0	0
R2	0	0	0
2 VALORES AL AZAR			
Número total de ensayos	12		

3.4.1 Diagrama de variables



3.4.2 Procedimiento experimental.

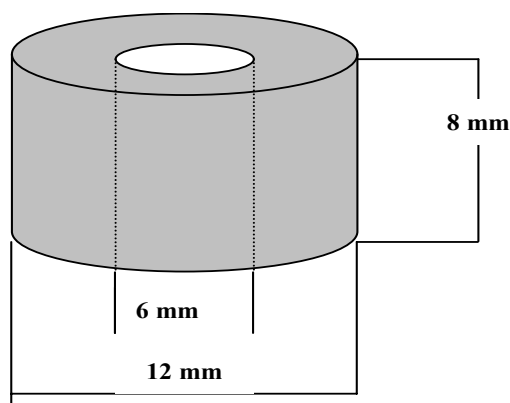
Antes de realizar las respectivas pruebas electroquímicas, con el fin de obtener las curvas potenciodinámicas, que posteriormente fueron analizadas según la norma **ASTM G5-90**, se llevó a cabo el siguiente procedimiento:

- Se realizó la preparación superficial de los electrodos de trabajo, mediante un proceso de pulido que va desde la lija 150, 220, 240, 320, 400 para terminar en 600. Una vez pulido el electrodo se secó con algodón y alcohol muy cuidadosamente, según la norma **ASTM G1-90**.

- Se midió el área del electrodo de trabajo y se colocó en la celda electroquímica, ver figura 15.

- Se vertió la cantidad de salmuera necesaria a la celda electroquímica, luego se inyectó nitrógeno con una pureza de 99.99% conocido en el mercado como nitrógeno grado 5.0 analítico (Alta Pureza), para purgar la solución durante una hora a una razón de 150 cc/min, según la norma **ASTM G5-90**, luego se inyectó el gas de trabajo que fue una mezcla de gases (CO_2 y H_2S al 5.0% en volumen y 5 ppm respectivamente) durante una hora. Se imprimió agitación con el eje de rotación según el diseño experimental, se ajustó la temperatura y se mantuvo la inyección del gas de trabajo durante el transcurso de la prueba.

Figura 13 Dimensiones del electrodo de trabajo del ECR.



- Se midió el pH de la solución antes del burbujeo y al final de la prueba, con el fin de observar si hubo algún cambio de acidez de la solución durante todo el ensayo. Además se realizó una medición del oxígeno, CO_2 y H_2S con la ayuda de un kit CHEMets.

- Una vez terminado el montaje se comenzó a correr las pruebas electroquímicas seleccionadas para el proyecto.

- Al finalizar cada ensayo se midió respectivamente la concentración de CO₂, H₂S y oxígeno con la ayuda de un kit de CHEMets para cada uno de los casos.

3.5 TÉCNICA DE EXPERIMENTACIÓN

3.5.1 Técnicas para la Evaluación de Parámetros Electroquímicos y Velocidades de Corrosión.

Para establecer los diferentes parámetros electroquímicos inherentes al fenómeno corrosivo y evaluar la velocidad de corrosión, entre otras se emplearon las siguientes técnicas.

- **Resistencia a la Polarización.** Los parámetros utilizados en el potencióstato-galvanostato Gamry para la aplicación de esta técnica son:

Tabla 6 Parámetros para la prueba de resistencia a la polarización

Potencial inicial (mV)	- 20 vs. E _{corr}
Potencial final (mV)	+ 20 vs. E _{corr}
Velocidad de barrido (mV/s)	0.125 y 0.2
Área de la muestra (cm²)	2.84
Densidad (g/cm³)	7,86
Peso Equivalente (g)	27,92

- **Curva de Tafel.** Los parámetros utilizados en el potencióstato-galvanostato Gamry para esta técnica se presentan a continuación:

Tabla 7 Parámetros para la prueba de Tafel

Potencial inicial (mV)	- 250 vs. E _{corr}
-------------------------------	-----------------------------

Potencial final (mV)	+ 250 vs. Ecorr
Velocidad de barrido (mV/s)	1
Área de la muestra (cm²)	2.84
Densidad (g/cm³)	7,86
Peso Equivalente (g)	27,92

- **Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.** La respuesta de un electrodo corriéndose a una pequeña amplitud con señales de potencia alterna y un amplio y variado rango de frecuencias es el motivo de análisis de la espectroscopia de impedancia electroquímica, *EIS*.

En el potenciostato-galvanostato Gamry se utilizaron los siguientes parámetros para la realización de los ensayos con esta técnica:

Tabla 8 Parámetros para la prueba de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.

Frecuencia inicial (Hz)	100000
Frecuencia final (Hz)	0.01 y 0.1
Voltaje AC (mV rms)	10 hasta 50
Área de la muestra (cm²)	2.84

4. RESULTADOS

Una vez realizado los ensayos propuestos en el diseño de experimentos se tabularon y se graficaron los datos obtenidos para las prueba de resistencia a la polarización, Tafel e impedancia electroquímica. Con el fin de observar la influencia de la temperatura, la relación ω/w y la velocidad de rotación, tanto en la densidad de corriente límite como en la resistencia a la polarización del material, se dividieron los datos en tres partes, la primera concierne al efecto de la temperatura, la segunda al efecto de la velocidad de rotación y la tercera al efecto de la relación ω/w .

4.1 EFECTO DE LA TEMPERATURA

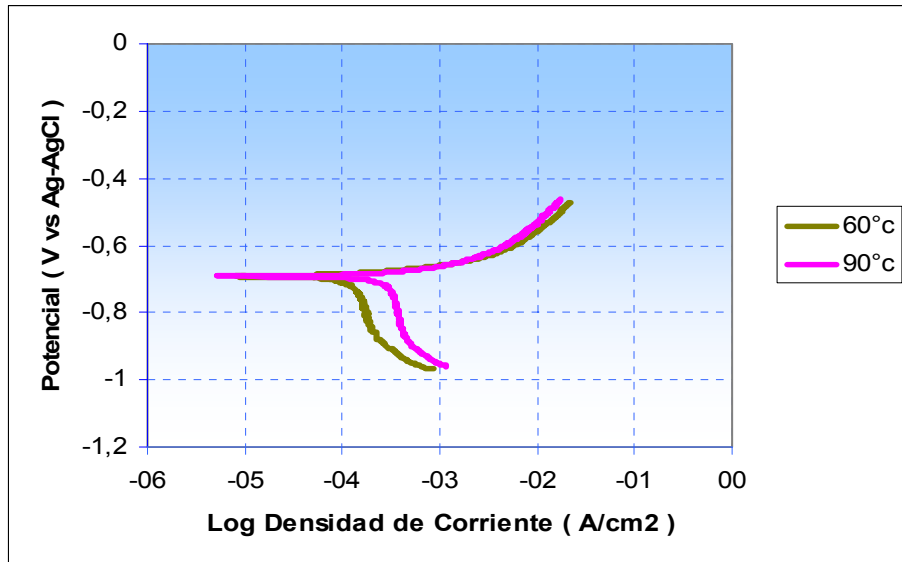
Para observar el efecto de la temperatura sobre la densidad de corriente límite se presentan a continuación las curvas de Tafel para cada una de las condiciones de velocidad de rotación y relación ω/w (0/100), variando la temperatura.

Como se observa de las gráficas 2 y 3, la densidad de corriente límite aumenta al incrementar la temperatura del sistema. El desplazamiento de la zona catódica hacia la derecha, indica mayores densidades de corriente de corrosión a medida que aumenta la temperatura en el sistema.

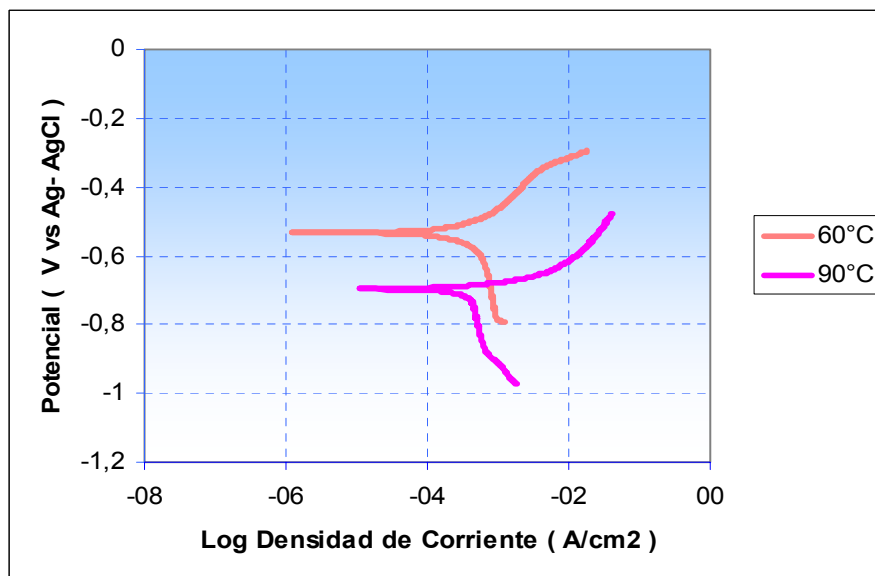
El aumento de la temperatura en un sistema tiene varios efectos^[28], entre ellos:

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

Gráfica 2 Curvas de Tafel del sistema acero AISI 1020, NaCl al 3%, CO₂/ H₂S (5%V/5 ppm), 1032 rpm, relación o/w (0/100) y diferentes temperaturas.



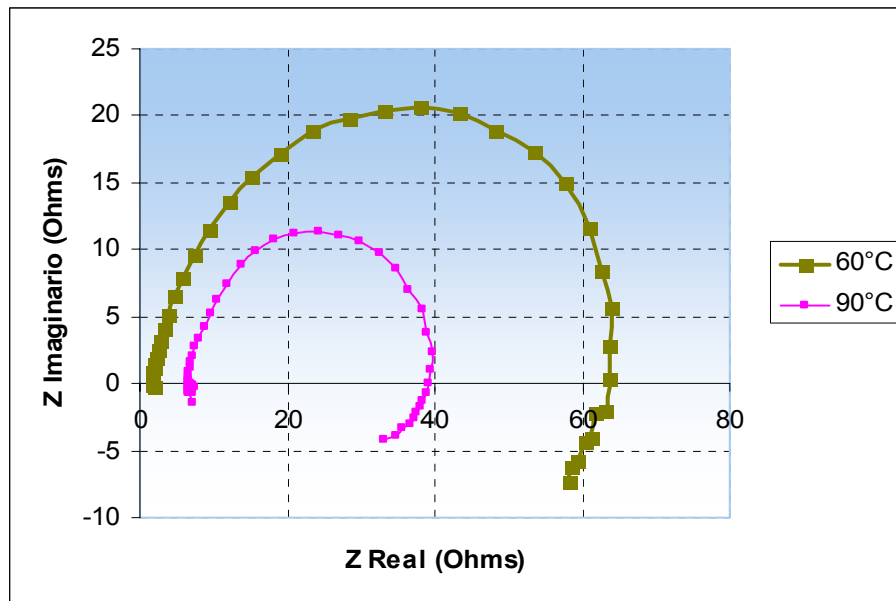
Gráfica 3 Curvas de Tafel del sistema acero AISI 1020, NaCl al 3%, CO₂/ H₂S (5%V/5 ppm), 5411 rpm, relación o/w (0/100) y diferentes temperaturas.



La comparación de las graficas de Nyquist obtenidas para las pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica resumidas en las Gráficas 4 y 5

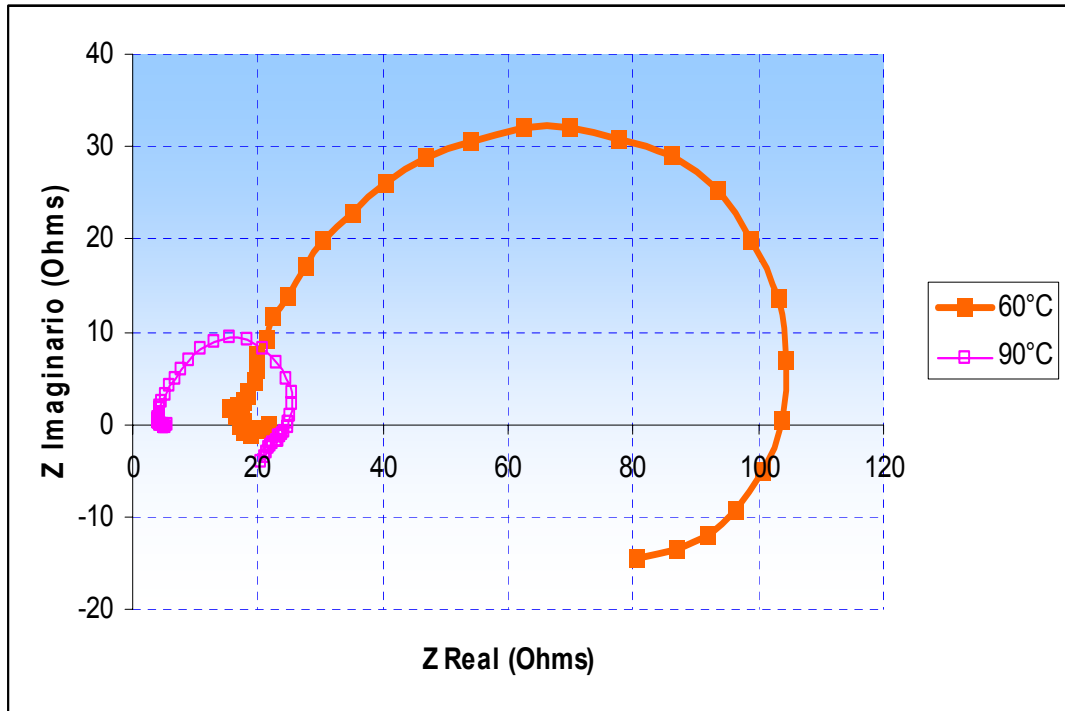
presentan el efecto de la temperatura sobre la resistencia a la polarización del sistema. En estas gráficas se confirman prácticamente las situaciones mostradas en las curvas de Tafel bajo las mismas condiciones de prueba.

Gráfica 4 Gráficos de Nyquist del sistema acero AISI 1020, NaCl al 3%, CO₂/ H₂S (5%V/5 ppm), 1032 rpm, relación o/w (0/100) y diferentes temperaturas.



De los gráficos de Nyquist se puede extraer interesantes conclusiones para cada una de las condiciones evaluadas. En primer lugar se observa de las Gráficas 4 y 5 que la resistencia a la polarización del material disminuyó al aumentar la temperatura del sistema, por tanto se confirma la hipótesis de que la cinética de corrosión es afectada por esta variable física, además se observó también la formación de productos de corrosión. En resumen, para el presente sistema estudiado, un aumento en la temperatura conllevará a una disminución en la resistencia a la polarización del material en el medio, un posible aumento en la velocidad de transferencia de masa, y en consecuencia un incremento de la velocidad de deterioro del material.

Gráfica 5 Gráficos de Nyquist del sistema acero AISI 1020, NaCl al 3%, CO₂/ H₂S (5%V/5 ppm), 5411 rpm, relación o/w (0/100) y diferentes temperaturas.



La temperatura también tiene influencia sobre las propiedades de transporte de la solución, las Tabla 9, 10 y 11 resume estas variables en función de las temperaturas estudiadas.

Para la relación o/w (0/100) a 60°C y 90°C, los datos de La viscosidad dinámica (μ) se determinó a partir de una ecuación obtenida del ajuste de datos experimentales para agua pura entre 0 y 100°C^[29]. La densidad (ρ) fue extraída de valores reportados en la literatura para una solución al 3% de cloruro de sodio^[30]. La viscosidad cinemática (ν) se calculó a partir de los datos de viscosidad dinámica y densidad; y la difusividad del CO₂ se determinó a partir de la expresión de Wilke-Chang para la difusión de un gas en una solución acuosa^[31].

Tabla 9 Propiedades de la solución de NaCl al 3% a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Viscosidad dinámica (g/cm s)	Densidad (g/cm ³)	Viscosidad cinemática (cm ² /s)	Coefficiente de difusión CO ₂ (cm ² /s)	Coefficiente de difusión H ⁺ (cm ² /s)
60	6.667 E-3	1.0064	6.625 E-3	2,68 E-07	1,056 E-4
90	5.421 E-3	0.9963	5.441 E-3	4.89 E-07	1.928 E-4

Para la mezcla o/w (30/70) a 75°C, los datos de viscosidad dinámica y densidad fueron obtenidos por extrapolación de los presentados para la misma mezcla, de una tesis de maestría^[2]. La viscosidad cinemática (ν) se calculó a partir de los datos de viscosidad dinámica y densidad; la difusividad del CO₂ se determinó a partir de la expresión de Wilke-Chang para la difusión de un gas en una solución acuosa^[31] y la del H⁺ a partir de la ecuación 36.

Tabla 10. Propiedades de la mezcla o/w (30/70) a 75°C.

Temperatura (°C)	Viscosidad dinámica (g/cm s)	Densidad (g/cm ³)	Viscosidad cinemática (cm ² /s)	Coefficiente de difusión CO ₂ (cm ² /s)	Coefficiente de difusión H ⁺ (cm ² /s)
75	1.21 E-2	1.0988	1.101 E-2	3.1628 E-7	1.046 E-4

Los datos para la mezcla o/w (60/40) de viscosidad cinemática fueron hallados utilizando el software de la empresa "WIDMAN INTERNATIONAL S.R.L."^[32]. La densidad fue obtenida utilizando un picnómetro y la ecuación de densidad de mezclas^[33]. La viscosidad dinámica se calculó a partir de los datos de viscosidad cinemática (ν) y densidad; y la difusividad del CO₂ se determinó a partir de la expresión de Wilke-Chang para la difusión de un gas en una solución acuosa^[31].

Tabla 11 Propiedades de la mezcla o/w (60/40) a diferentes temperaturas.

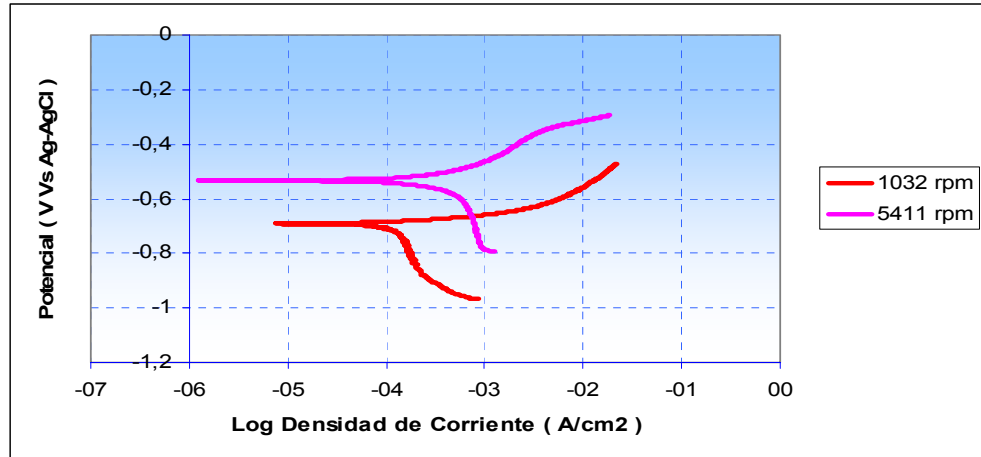
Temperatura (°C)	Viscosidad dinámica (g/cm s)	Densidad (g/cm³)	Viscosidad cinemática (cm²/s)	Coefficiente de difusión CO₂(cm²/s)	Coefficiente de difusión H⁺ (cm²/s)
60	0.04587	1.0426	0.044	7.256 E-8	2.081 E-5
90	0.05260	1.3501	0.039	1.228 E-7	3.522 E-5

4.2 EFECTO DE LA VELOCIDAD DE ROTACIÓN

El efecto de la velocidad de rotación sobre la densidad de corriente límite se puede observar claramente en los gráficos de Tafel para las condiciones de temperatura y relación o/w (0/100), variando la agitación.

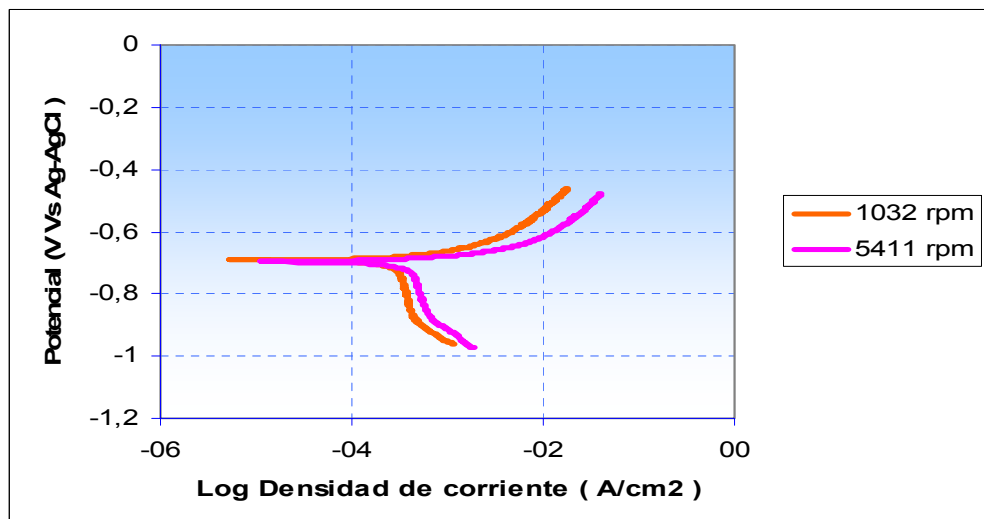
De las Gráficas 6 y 7 se observa el aumento de la densidad de corriente límite al incrementar la agitación del sistema, este resultado presentó un comportamiento muy similar al observado para la influencia de la temperatura, donde el desplazamiento de la zona catódica hacia la derecha indica un aumento de la densidad de corriente de corrosión a medida que aumenta la rotación en el sistema.

Gráfica 6. Curvas de Tafel del sistema acero AISI 1020, NaCl al 3%, CO₂/ H₂S (5%V/5 ppm), 60°C, relación o/w (0/100) y diferentes velocidades de rotación.



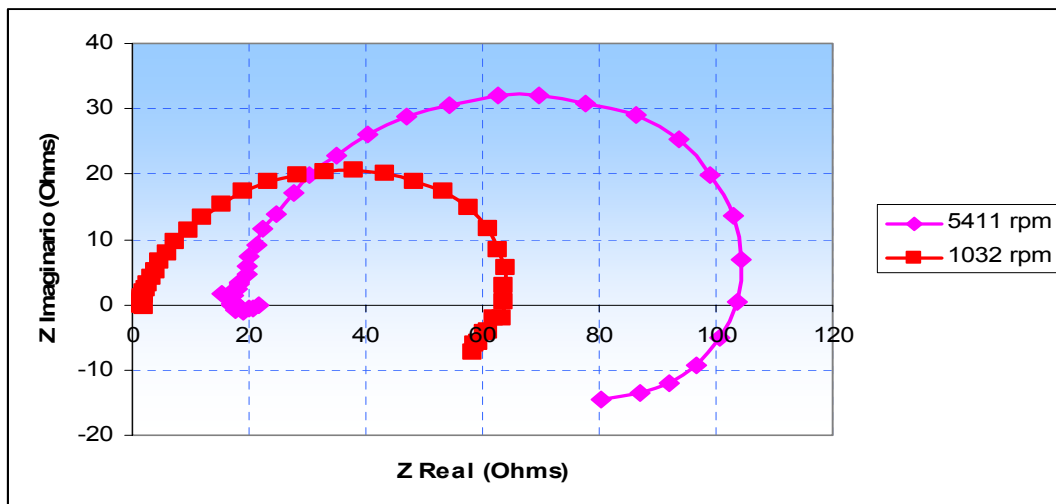
Los gráficos de Nyquist obtenidos (8 y 9) para cada una de las condiciones de agitación muestran que el aumento en la velocidad de rotación conlleva a una disminución en la resistencia a la polarización del material, y por lo tanto a una mayor velocidad de corrosión del mismo en el sistema, pero también muestra la formación de productos de corrosión que se analizará en el siguiente capítulo.

Gráfica 7 Curvas de Tafel del sistema acero AISI 1020, NaCl al 3%, CO₂/ H₂S (5%V/5 ppm), 90°C, relación o/w (0/100) y diferentes velocidades de rotación.

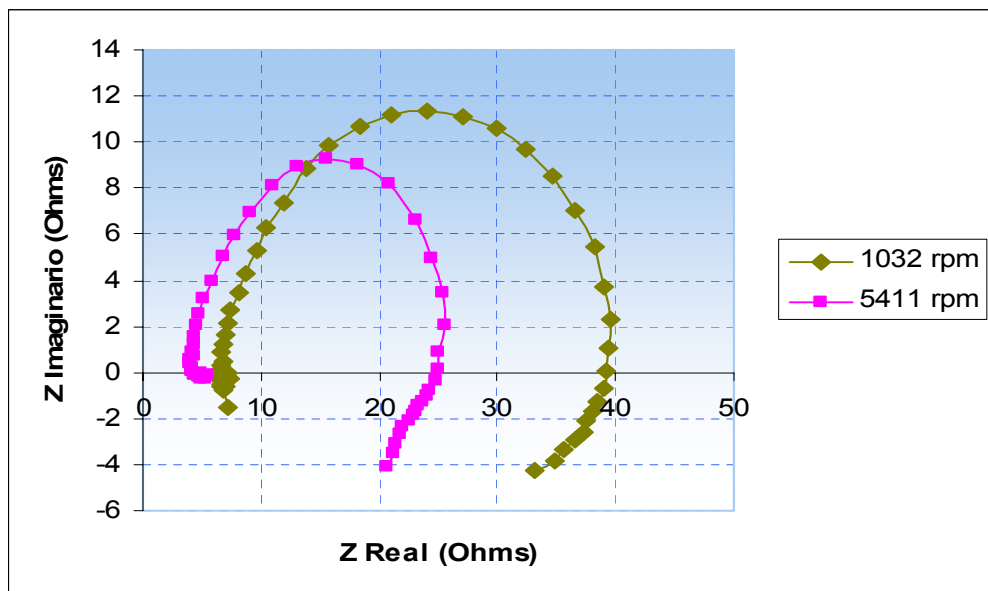


En las gráficas 8 y 9 se puede observar la ratificación de los resultados mostrados por las curvas de Tafel.

Gráfica 8. Gráficos de Nyquist del sistema acero AISI 1020, NaCl al 3%, CO₂/ H₂S (5%V/5 ppm), 60°C, relación o/w (0/100) y diferentes velocidades de rotación.



Gráfica 9. Gráficos de Nyquist del sistema acero AISI 1020, NaCl al 3%, CO₂/ H₂S (5%V/5 ppm), 90°C, relación o/w (0/100) y diferentes velocidades de rotación.

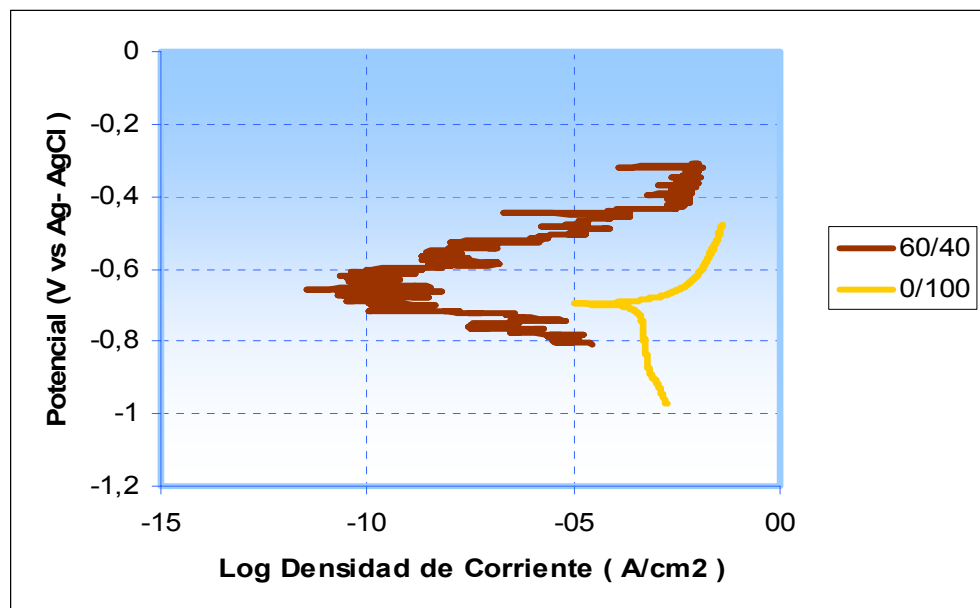


4.3 EFECTO DE LA RELACIÓN O/W

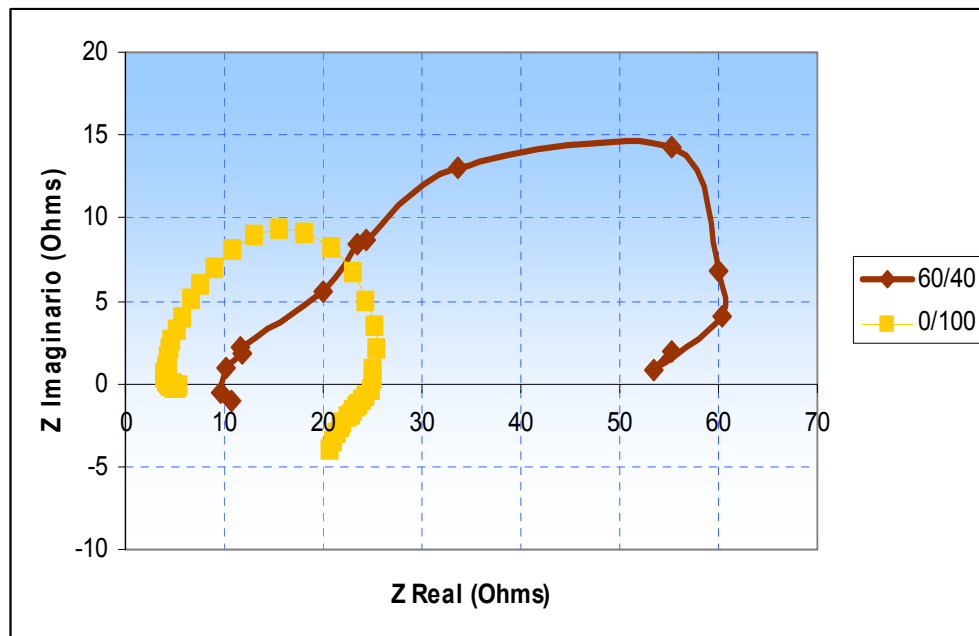
El efecto de la relación o/w sobre la densidad de corriente límite se puede observar claramente en los gráficos de Tafel para las condiciones de temperatura y velocidad de rotación, variando la relación o/w, ver gráficos 10 y 11.

La relación o/w fue la variable que mayor problema presentó debido a que las técnicas electroquímicas utilizadas no permiten una clara lectura de las gráficas Tafel, EIS y R_p , como se explicará en el siguiente capítulo de análisis de resultados.

Gráfica 10. Curvas de Tafel del sistema acero AISI 1020, NaCl al 3%, $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ (5%V/5 ppm), 90°C , 5411 rpm y diferentes relaciones o/w.



Gráfica 11 Gráficos de Nyquist del sistema acero AISI 1020, NaCl al 3%, CO₂/ H₂S (5%V/5 ppm), 90°C, 5411 rpm y diferentes relaciones o/w.



4.4 PARÁMETROS ELECTROQUÍMICOS OBTENIDOS

Para poder calcular las velocidades de corrosión a cada una de las condiciones del sistema es necesario establecer datos electroquímicos tales como la resistencia a la polarización, las pendientes de Tafel y el potencial de corrosión obtenidos durante las corridas. La Tabla 12 resume estos resultados.

Los resultados de la resistencia a la polarización de corriente directa (Rp_{CD}) fueron obtenidos de la técnica de resistencia a la polarización lineal aplicada durante las pruebas en el cilindro rotatorio. Las pendientes de Tafel anódica y catódica (β_A y β_C) se extrajeron mediante un análisis gráfico de las curvas de Tafel. La densidad de corriente límite y el potencial de corrosión fueron igualmente obtenidos de las curvas de Tafel para cada una de las condiciones evaluadas.

5. ANÁLISIS DE RESULTADOS

5.1 EFECTO DE LA VELOCIDAD DE FLUJO

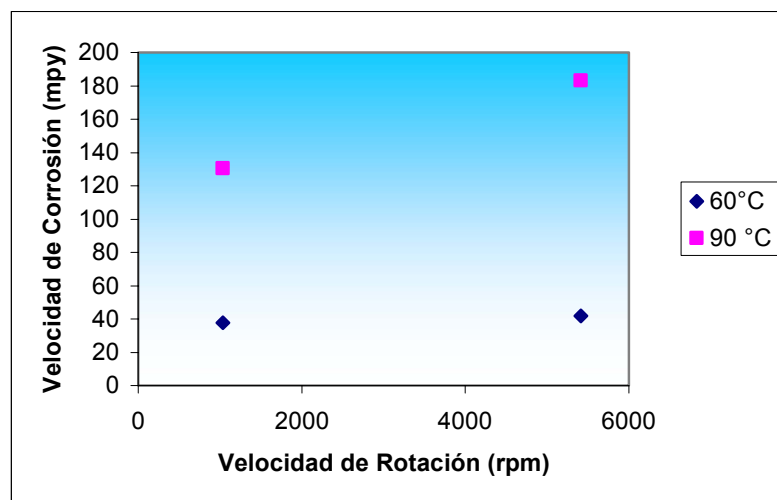
Como se sabe el aumento de la velocidad relativa de la solución hace que un fluido pueda adquirir características de mayor agresividad ^[34]. Para reacciones controladas por la transferencia de masa se ha observado que un aumento en la agitación, ocasiona un incremento en la densidad de corriente límite, lo que supone un aumento en la velocidad de corrosión. Por otra parte, cuando el proceso de corrosión es controlado por la transferencia de carga, la velocidad de corrosión se hace generalmente independiente de la velocidad de flujo.

Los resultados obtenidos en la tabla 13 muestran la relación entre la velocidad de flujo y la velocidad de corrosión. De acuerdo a los datos obtenidos se puede observar claramente que la velocidad de corrosión está influenciada por la agitación del sistema, ver gráfica 12.

Según el sistema estudiado a la temperatura de 60°C y relación o/w (0/100) la velocidad de corrosión no experimentó mayor cambio al aumentar la velocidad de rotación, ya que a 1032 rpm se obtuvo una velocidad de corrosión de 38 mpy mientras que a 5411 rpm la velocidad de corrosión fue de 42 mpy es decir, que el cambio en la corrosión del sistema fue mínimo a esta temperatura. Por el contrario a la temperatura de 90°C y relación o/w (0/100), la velocidad de corrosión aumentó notablemente, ya que paso de 131 mpy y 1032 rpm a 184 mpy en 5411 rpm. De acuerdo con lo anterior la velocidad del sistema ejerce mayor influencia a mayor temperatura, esto puede explicarse ya que a mayor temperatura se favorece la cinética de la reacción y al aumentar la velocidad del flujo se acelera el intercambio de especies entre el seno de la solución y la superficie metálica; esto significa que las especies agresivas llegan más rápido y fácilmente a la superficie,

e igualmente los productos de corrosión son retirados hacia el interior de la solución; además un aumento en la velocidad también favorece la destrucción de las capas formadas, y esto a su vez genera zonas anódicas y catódicas, la primera acelera el deterioro del material.

Gráfica 12. Efecto de la velocidad de flujo sobre la velocidad de corrosión para el sistema acero AISI 1020, NaCl al 3%, CO₂/ H₂S (5%V/5 ppm), relación o/w (0/100) y diferentes temperaturas.



De las gráficas 8 y 9 (gráficas de Nyquist) de los resultados se puede observar que se presenta un domo por debajo de cero, lo cual puede indicar la adherencia de una especie al material, es decir, la formación de un producto de corrosión, o también que se lleve a cabo una adsorción de una especie del electrolito^[35].

Las películas de productos de oxidación son un factor importante en los procesos de corrosión, debido a que su carácter protector aumentará o disminuirá en un determinado momento, y por lo tanto la velocidad de corrosión del sistema en estudio. En las pruebas realizadas con la geometría estudiada se evidenció la presencia de productos de corrosión adheridos a la superficie del metal (ver figura 16).

Figura 14 Formación de capas superficiales de productos de corrosión sobre el electrodo de acero al carbono en una solución de NaCl al 3%.

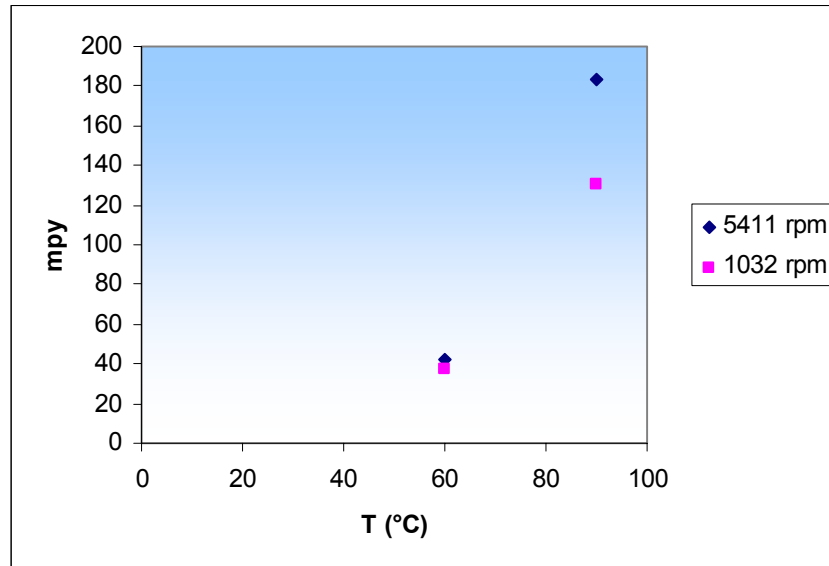


En las capas de productos de corrosión, además de ocurrir fenómenos de difusión, se pueden presentar otro tipo de etapas químicas o electroquímicas que afectan las reacciones de corrosión^[36]. Dentro de las posibles reacciones que ocurren entre la superficie metálica y las capas superficiales, están la formación de hidróxidos de hierro, la reducción del ion ferroso a ion férrico y la combinación de iones férricos con iones hidroxilos para formar sus correspondientes hidróxidos; sin embargo, éstas últimas suelen ocurrir a valores de pH bastante alcalinos^[37].

5.2 EFECTO DE LA TEMPERATURA

El efecto de la temperatura sobre la velocidad de corrosión del sistema se ilustra en la gráfica 13. Algunas conclusiones se pueden obtener de la observación de esta figura, en primer lugar, se puede afirmar que la velocidad de corrosión aumenta al incrementar la temperatura del sistema, la disminución en la viscosidad de la solución es una posible explicación a esta situación, ya que aumenta la movilidad de las especies corrosivas, como los iones cloruro.

Gráfica 13. Efecto de la temperatura sobre la velocidad de corrosión para el sistema acero AISI 1020, NaCl al 3%, CO₂/ H₂S (5%V/5 ppm), relación o/w (0/100) y diferentes velocidades de flujo.



De acuerdo con la gráfica, se puede observar que la temperatura aumenta la velocidad de corrosión, presentando un gran incremento a 60°C, donde la velocidad se encuentra alrededor de los 40 mpy y a los 90°C, la velocidad oscila entre 130 y 180 mpy. La diferencia que se presenta a los 90°C se debe a que la velocidad de rotación también influye en el sistema.

De igual forma que para el caso de la velocidad, la temperatura aumenta la velocidad de corrosión a medida que ésta aumenta. Este comportamiento se ha presentado porque la difusividad de las especies se favorece con el incremento de esta variable.

5.3 EFECTO DE LA RELACIÓN O/W

En el efecto de la relación o/w se debe tener en cuenta varias consideraciones, por lo cual el análisis se hará con base en las relaciones utilizadas. Cada relación presentó un comportamiento diferente, siendo la relación que no contenía aceite (0/100) la que presentó menos inconvenientes para su análisis. La relación que contenía aceite presentó problemas al momento de analizar las lecturas obtenidas del potencióstato-galvanostato Gamry, estos inconvenientes se presentará en el análisis de la relación o/w (60/40) y (30/70).

Relación 0/100: Esta relación fue la que presentó las mayores velocidades de corrosión, ya que la sola presencia de salmuera en el sistema es sinónimo de alta conductividad del electrolito, por lo tanto las densidades de corriente registradas fueron mayores; es decir que la transferencia de electrones y de masa es mayor comparada con las otras relaciones. Cuando se trabajó con la más alta temperatura (90°C) y con la mayor velocidad de flujo (5411 rpm), se obtuvo la más alta velocidad de corrosión (ver tabla 13), esto se explica ya que la temperatura y la velocidad de flujo del sistema ejercen gran influencia como se hizo referencia anteriormente.

Relación 30/70 y 60/40: Estas relaciones fueron las que presentaron mayores inconvenientes a la hora de realizar los ensayos propuestos, debido a que el aceite creaba una especie de capa alrededor de la probeta, la cual impedía que el paso de la señal emitida por el potencióstato no fuera continua, generando discontinuidades que a su vez ocasionaban que los diagramas de bode, Nyquist, Rp y Tafel presentaran distorsión, haciendo difícil la lectura de dichos diagramas (ver anexo 2), y por lo tanto, no se logró obtener información adecuada del fenómeno que se estaba presentando bajo las condiciones establecidas. Esto se

debe a que el aceite se adhiere más fácil a la superficie del acero y por lo tanto aumenta la resistividad del material y disminuye la conductividad eléctrica, por lo que con las técnicas de corriente directa es difícil determinar la velocidad de corrosión^[38].

Realizando el análisis de las experiencias trabajadas en presencia de aceite, con una relación aceite/agua de 30/70 y velocidades de flujo de 3198 rpm se trato de formar una emulsión, la cual no era estable, ya que la agitación del sistema no era suficiente para obtenerla, por lo tanto en el agua se presentaban gotas de aceite, las cuales generaban interferencia en la señal del potencióstato.

Para la relación 60/40 a bajas velocidades de flujo se presentaban gotas de agua en el aceite, las cuales comenzaban a coalescer y tendían a formar una fase en la parte inferior de la celda, esto a su vez ocasionaba que el aceite fuera la única fase que mojara la probeta, y como el aceite no posee una buena conductividad eléctrica esto generó distorsión en las gráficas obtenidas. A altas velocidades de flujo, la agitación permitió la formación de una emulsión estable de aceite en agua, donde el agua estaba presente en pequeñas cantidades y dispersa en el aceite. Con el aumento de la velocidad de rotación, se presentó un aumento en la conductividad del electrolito, esto permitió que la señal mejorará y de esta manera se pudo obtener algunas gráficas para este sistema, de las cuales se logró calcular la velocidad de corrosión a una temperatura de 90°C de 9.42 E-5 mpy , es decir cero, esto puede explicarse ya que el aceite es un factor determinante en el proceso de corrosión debido a que este forma una capa protectora alrededor del material, y además la temperatura hace que la viscosidad de la emulsión disminuya y por lo tanto fluya más fácilmente.

5.4 VELOCIDADES DE CORROSIÓN

Cuando la cinética de un proceso corrosivo es puramente controlada por la difusión de una especie hacia la superficie metálica, la densidad de corriente de corrosión es aproximadamente igual a la densidad de corriente límite^[21]. Cuando existe una contribución al control por la reacción de transferencia de carga, la determinación de la densidad de corriente de corrosión es comúnmente hecha a partir de los datos experimentales obtenidos de las pruebas de corriente directa. Con base en los resultados de las pruebas de resistencia a la polarización lineal y de las pendientes Tafel obtenidas de las curvas de polarización, la norma **ASTM G102** establece la siguiente ecuación para la determinación de la corriente de corrosión:

$$i_{Corr} = \frac{B}{Rp} \quad (28)$$

donde, i_{corr} corresponde a la densidad de corriente de corrosión (mA/cm²), B es el coeficiente de Stern-Geary (mV) y Rp es la resistencia a la polarización (Ω·cm²).

El cálculo del coeficiente de Stern-Geary (B) dependerá del control de las reacciones anódica y catódica. Sin embargo, cuando una de las reacciones es puramente controlada por la difusión, el cálculo de B se hace por la ecuación:

$$B = \frac{b}{2.303} \quad (29)$$

donde, b corresponde a la pendiente de Tafel de la reacción controlada por activación.

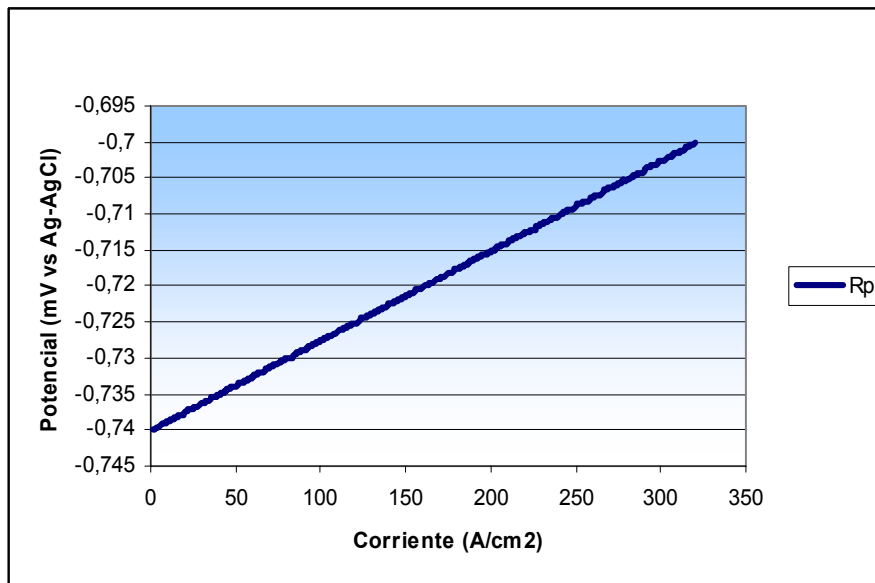
Como se observó de los gráficos de Tafel (Gráficas 2,3,6,7 y 10) la presencia de una corriente límite en la parte catódica del gráfico, pareciera indicar que la reacción catódica está puramente controlada por la difusión del gas hacia la superficie metálica, no obstante, las pendientes de Tafel catódicas obtenidas (Tabla 2) no fueron infinitas, como sucede comúnmente cuando la reacción catódica es puramente controlada por la difusión, por otra parte los diagramas de Nyquist no mostraron la resistencia de Warburg, típica en este tipo de situaciones; en consecuencia, se asume un control sinérgico, donde ambos efectos, el de activación así como el de difusión tienen importancia, este control se conoce como control mixto por la transferencia de masa y de carga ^[21]. Para este caso, la norma G102 precisa que los cálculos hechos a partir de las ecuaciones (28) y (29) pueden ser utilizados como límites inferior y superior de la densidad de corriente de corrosión.

Las pendientes anódicas de Tafel empleadas en la estimación del coeficiente de Stern-Geary fueron obtenidas de un análisis gráfico las curvas de Tafel para cada una de las pruebas en el electrodo de cilindro rotatorio.

Las pruebas de resistencia a la polarización lineal mostraron un comportamiento particular, como se muestra en la gráfica 13, el sistema apenas permitió pequeñas polarizaciones en la parte catódica, sin embargo, un ajuste gráfico tomando $\pm 5\text{mV}$ respecto al potencial en el punto de corriente cero, permitió la obtención de los datos de R_p para cada una de las pruebas, Tabla 2 (excepto para los ensayos 5, 7 y 9). Este comportamiento podría deberse a la formación de la película superficial

de productos de corrosión al poco tiempo de iniciar las pruebas, que dificulta la polarización del electrodo.

Gráfica 14. Gráfico de la resistencia a la polarización lineal del sistema acero AISI 1020, NaCl al 3%, CO₂/ H₂S (5%V/5 ppm), relación o/w (0/100), temperatura de 60°C y 5411 rpm.



Para efectos de caracterizar la cinética de corrosión del sistema, se ha asumido como magnitud el límite superior del intervalo de valores para la densidad de corriente de corrosión, es decir, aquel calculado a partir de la pendiente de Tafel anódica y la resistencia a la polarización por las expresiones (28) y (29). La velocidad de corrosión en mpy se calcula según la norma G102 por la ecuación:

$$mpy = k \frac{i_{corr}}{\rho} EW \quad (30)$$

donde, i_{corr} es la densidad de corriente de corrosión ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$), ρ corresponde a la densidad del material ($7.86 \text{ g}/\text{cm}^3$), EW es el peso equivalente del material (27.92) y k es una constante de ajuste de unidades ($0,1288 \text{ mpy}/\mu\text{A}\cdot\text{cm}^2$). Los resultados de estos cálculos se presentan en la Tabla 13.

Tabla 13. Velocidades de corrosión del sistema acero AISI 1020, obtenidas de las pruebas en el electrodo de cilindro rotatorio.

T [°C]	RELACION O/W	V. [rpm]	RP [kΩ cm ²]	I _{CORR} [UA/cm ²]	β _C (mV)	β _A (mV)	mpy
60	0/100	1032	0,046	81,65	0,015640 8	0,02865 9	38
90	0/100	1032	0,0303	283,1	0,024934	0,07040 1	131
60	60/40	1032	0	--	--	--	--
60	0/100	5411	0,0268	90,62	0,023267 9	0,03288 1	42
90	60/40	1032	--	--	--	--	--
90	0/100	5411	0,0215	397,4	0,023688	0,05887 4	183
60	60/40	5411	--	--	--	--	--
90	60/40	5411	9,607	2,043 E-4	0,016966 7	0,01418 1	0.0
75	30/70	3198	--	2,907 E-4	0,295556	0,03735 6	0.0

5.5 ESFUERZOS DE CORTE Y COEFICIENTES DE TRANSFERENCIA DE MASA

Los coeficientes de transferencia de masa se calcularon para el H_2CO_3 y H^+ porque estas especies son las que más favorecen la formación de los productos de corrosión en el sistema estudiado^[2].

De acuerdo a lo que consultó sobre el tema, el coeficiente de difusión para el H_2CO_3 es el mismo que para el CO_2 ^[24] y fueron presentados en la tabla 1. Para el H^+ la Difusividad se determinó por medio de la ecuación (36), tomando como base los consultados en la bibliografía para el agua. Los coeficientes obtenidos para esta especie se detallan en las tablas 9, 10 y 11. La ecuación para determinar coeficientes de difusividad a diferentes temperaturas es:

$$D_i = D_{ref} \times \frac{T_T \mu_{ref}}{T_{ref} \mu_T} \quad (36)$$

Donde:

D_{ref} = Coeficiente de difusión de referencia (cm²/s).

T_T = Temperatura problema

T_{ref} = Temperatura de referencia

μ_{ref} = Viscosidad dinámica de referencia.

μ_T = Viscosidad dinámica (0.89 Cp) a la temperatura problema.

Los coeficientes de transferencia de masa se determinaron mediante las ecuaciones presentadas en el capítulo 2 (Tabla 1), conociendo las propiedades del fluido para el cálculo de los números adimensionales de Sh, Re y Sc. Igualmente los resultados para los coeficientes de transferencia de masa del H_2CO_3 y el H^+ se muestran en las siguientes tablas.

Tabla 14. Coeficientes de Transferencia de masa para la especie H_2CO_3 del sistema multifásico acero al carbono AISI 1020, solución 3% NaCl y calculados de las correlaciones existentes para la transferencia de masa en el ECR.

T	V (m/s)	Relación o/w	K Wranglen	K Eisenberg	K Newman
60	1	0/100	3.214E-6	6.189E-6	3.809E-6
	5	0/100	9.449E-5	9.570E-6	5.891E-6
	1	60/40	7.171E-7	1.391E-6	8.562E-7
	5	60/40	2.108E-6	4.292E-6	2.641E-6
75	3	30/70	6.354E-6	1.250E-5	7.696E-6
90	1	0/100	5.132E-6	9.755E-6	6.004E-6
	5	0/100	1.508E-5	3.009E-5	1.852E-5
	1	60/40	1.061E-6	2.034E-6	1.256E-6
	5	60/40	3.120E-6	6.277E-6	3.863E-6

Tabla 15. Coeficientes de Transferencia de masa para la especie H^+ del sistema multifásico acero al carbono AISI 1020, solución 3% NaCl y calculados de las correlaciones existentes para la transferencia de masa en el ECR.

	V (m/s)	Relación o/w	K Wranglen	K Eisenberg	K Newman
60	1	0/100	1.762 E-4	2.905 E-4	1.787 E-4
	5	0/100	5.181 E-3	4.491 E-4	2.765 E-4

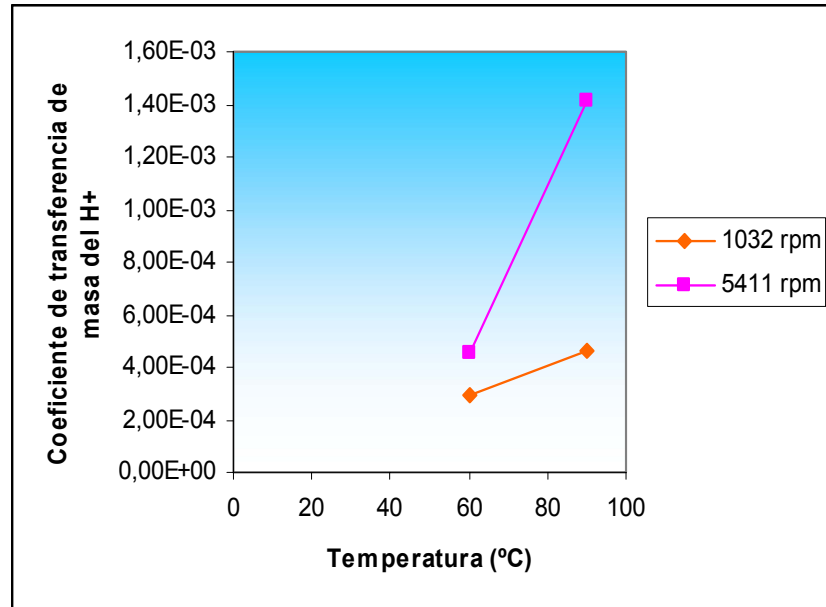
	V (m/s)	Relación o/w	K Wranglen	K Eisenberg	K Newman
	1	60/40	3.178 E-5	5.321 E-5	3.275 E-5
	5	60/40	9.342 E-5	1.641 E-4	1.010 E-4
75	3	30/70	3.098 E-4	5.242 E-4	3.227 E-4
90	1	0/100	2.814 E-4	4.580 E-4	2.819 E-4
	5	0/100	8.272 E-4	1.413 E-3	8.696 E-4
	1	60/40	4.702 E-5	7.781 E-5	4.789 E-5
	5	60/40	1.382 E-4	2.401 E-4	1.477 E-4

De acuerdo a los resultados obtenidos de las tablas 14 y 15 se observó los siguientes comportamientos:

- El coeficiente de transferencia de masa se incrementa con la temperatura, para ambas especies.
- Los resultados reflejan que el H^+ , es la especie que posee el más alto coeficiente de transferencia de masa durante todas las condiciones de experimentación, por lo tanto es la especie que difunde desde el seno de la solución hacia la superficie metálica^[2].

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

Gráfica 15. Variación del coeficiente de transferencia de masa con la temperatura y la velocidad de flujo para H⁺ en salmuera.



En cuanto a los esfuerzos de corte, estos fueron calculados a partir de la ecuación 30, derivada por Silverman para el ECR. Los resultados se presentan en la Tabla 16.

Tabla 16. Esfuerzos de corte del sistema acero AISI 1020, solución de 3% NaCl, obtenidos a partir de los valores de transferencia de masa y calculados de la correlación de Silverman para el ECR.

T	V (m/s)	Relación o/w	Re	τ_w SILVERMAN (Pa)
	1	0/100	11745	2.019
	5	0/100	61581	33.65

T	V (m/s)	Relación o/w	Re	τ_w SILVERMAN (Pa)
60	1	60/40	1768	3.678
	5	60/40	9272	61.52
75	3	30/70	22040	17.46
90	1	0/100	14300	1.877
	5	0/100	74982	31.40
	1	60/40	1995	4.59
	5	60/40	10461	76.83

Los esfuerzos de corte fueron mayores a las más altas condiciones de trabajo es decir, mayor velocidad de flujo, mayor temperatura y mayor relación o/w (60/40), por lo que se esperaría que la velocidad de corrosión también hubiese sido alta, pero a estas condiciones la velocidad fue cero, debido a que el aceite moja la superficie del acero impidiendo la formación de productos de corrosión, inclusive antes del inicio de la rotación del ECR.

CONCLUSIONES

- La mayor velocidad de corrosión se obtuvo a la mayor temperatura, mayor velocidad de flujo y relación o/w (0/100), esto puede explicarse ya que a mayor temperatura se favorece la cinética de la reacción, y al aumentar la velocidad del flujo, se acelera el intercambio de especies entre el seno de la solución y la superficie metálica; esto significa que las especies agresivas llegan más rápido y fácilmente a la superficie causando el deterioro en el acero, debido a la difusividad de estas especies.
- Para la relación o/w (60/40 y 30/70), debido a que el aceite moja más fácilmente la superficie del acero, y por lo tanto aumenta la resistividad del material y disminuye la conductividad eléctrica, las técnicas de corriente directa no son las más convenientes para determinar la velocidad de corrosión.
- La especie H^+ fue la que presentó los mayores coeficientes de transferencia de masa, ya que su coeficiente de difusión es mayor comparado con el del H_2CO_3 , por tanto es la especie que va a difundir desde el seno de la solución hacia la superficie metálica.
- El mayor esfuerzo de corte se presentó a las condiciones de mayor temperatura, mayor velocidad de flujo y mayor relación o/w (60/40), debido a que la viscosidad de la mezcla fue la mayor; bajo estas circunstancias las pocas capas de corrosión que se formarían se rompen más fácilmente, y por lo tanto la velocidad de corrosión debería aumentar, pero esto no se evidenció en los resultados debido a que el aceite, cubre la superficie metálica lo que no permite la formación de dichos productos de corrosión.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. B. Kermany and D. Harrop, BP Internacional, SPE 29784, 1995.

- [2] PEDRAZA T. Sandra R. “Estudio de la Corrosión de un Acero AISI 1020 Bajo Condiciones de Flujo Multifásico Salmuera – CO₂– H₂S, Salmuera – Aceite Mineral – CO₂– H₂S, hidrodinámicamente controlado” Tesis de Maestría. Universidad Industrial de Santander. 2004

- [3] FORERO B. Adriana. “Evaluación Hidrodinámica del Comportamiento de Inhibidores Genéricos para Sistemas Multifásicos Salmuera-CO₂/H₂S-Hidrocarburo Mediante Aplicación de Técnicas Electroquímicas” Tesis de Maestría. Universidad Industrial de Santander. 2004.

- [4] 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.

- [5] 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.

- [6] SCHMITT, G. y ROTHMANN, B. “ Studies on the corrosion mechanism of unalloyed steel in oxygen – free carbon dioxide solutions: part I. kinetics of the liberation of Hydrogen. Part II. Kinetics of iron dissolution”, CO₂ Corrosion in oil and gas production, pag. 54, 163, NACE, Houston, 1984.

- [7] NESIC S., POTS F. M. Postlethwaite J. “Superposition of difusión and Chemical Reaction controlled Limiting Currents Application to CO₂

Corrosion". J. Corrosion Science and Engineering. ISSN 1466-8858, 1995.

- [8] DAYALAN, Corrosion Science and Engineering, ISSN 1466-8858,(1995).
- [9] DALAYAN E, MORADES F. D, Shadley, Shirazi S. A. y Rybicki E. F. "CO₂ corrosion prediction in pipe flow under FE₂O₃ scale-forming conditions" Corrosion NACE International, paper 51, 1998.
- [10] 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.
- [11] IOFA Z.A, V.V BATRAKOV, V.V BA, Electrochim. Acta 9 1964. Pag 1645.
- [12] MEUSSNER R.H Y BIRCHENALL C. E., Corrosion 13 (1957): p79.
- [13] TURKDOGAN E.T, TRAN. Met. Soc. AIME 242 (1968): p1672.
- [14] MISHRA, B. AL-HASSAN, S. OLSON, D.L. and SALAMA, M.M. Development of a predictive model for activation-controlled corrosion of steel in solutions containing carbon dioxide. Corrosion-NACE. Vol. 53, N° 11, November, 1997. Pag 852-859.
- [15] SRINIVASAN, S. RUSSELL, D. KANE. Prediction of corrosivity of CO₂/H₂S production environments. Paper 011. Corrosion NACE. 1996.
- [16] SONTVEDT, T. NORSE, H. Limiting production rates in C-Steel pipes. Removal of inhibitors/corrosion products by fatigue/yield action of liquid or gas/liquid. Paper 010. Corrosion NACE. 1996.

- [17] CRAIG, B, "Corrosion in oil/water systems", Materials performance, August; p 61,1996.
- [18] MARCH J. PALMER J.W, NEWMAN R.C, "Evaluation of inhibitor performance for protection against localized corrosion", paper 288, NACE 2002.
- [19] SRINIVASAN S, KANE R.P. "Simulation experimental of multiphase CO₂/H₂S systems. NACE Corrosion, International, paper No 14, 1999.
- [20] ELLISON B.T., WEN C.J. "Hydrodynamic effects on corrosion", lectures in electrochemical Engineering. AicHe SYMPOSIUM SERIES. Vol 77, No 204, 1981, p 161-169.
- [21] HEITZ E. "Chemo-mechanical effects of flow on corrosion". NACE Corrosion. paper 47, 1991, 135p.
- [22] 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.
- [23] L. Jiang, M. Gopal, Calculation of mass transfer in multiphase flow, Corrosion, Paper No. 50, 1998.
- [24] 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.
- [25] ALMERAYA F. Técnicas electroquímicas. Memorias II Congreso

Internacional de Materiales y VI congreso nacional de Corrosión y Protección, CITEMA-UIS, Bucaramanga , Agosto, 2003.

- [26] B. Poulson, Electrochemical measurements in flowing solutions, *Corrosion Science*, 23 (4) p. 391-430, 1983.
- [27] U. Landau, Determination of Laminar and Turbulent Mass Transport Rates in Flow Cells by the Limiting Current Technique, *Lectures Electrochemical Engineering*, 77 (204), 1981
- [28] A. G. Ostroff, *Introduction to Oilfield Water Technology*, NACE, Editorial Prentice Hall, Houston, 1965.
- [29] D. Tromans, Modeling Oxygen-Controlled Corrosion of Steels in Hot Waters, *Corrosion*, 55 (10); 1999.
- [30] R. Perry, *Chemicals Engineers Handbook*, Editorial Mc Graw-Hill, Sexta edición, 1992.
- [31] R. Treyball, *Operaciones de Transferencia de Masa*, Editorial Mc Graw-Hill, Segunda edición, 1998.
- [32] “[www. Widman.biz/seleccion/viscosidad/conversions/graficos.html](http://www.Widman.biz/seleccion/viscosidad/conversions/graficos.html)”.
- [33] Bird, Stewart. *Fenómenos de Transporte*, Editorial Reverte S.A.
- [34] T. Ross, B. Hitchen. Some effects of electrolyte motion during corrosion, *Corrosion Science*, 1961

- [35] C. Gabrielli, M. Keddam. "Contribution of electrochemical impedance spectroscopy to the investigation of the electrochemical kinetic", 1995.
- [36] SUÁREZ S. María T. "Influencia de las Variables Hidrodinámicas y de Transferencia de Masa, en la Corrosión del Sistema Oxígeno-Agua-Cloruro de Sodio y Acero al Carbono". Tesis de Maestría, Universidad Industrial de Santander. 2004.
- [37] F. Song, D. Kirk, J. Graydon, D. Cormack, Effect of ferrous ion oxidation on corrosion of active iron under an aerated solution layer, Corrosion, 57 (2), 2002.
- [38] PEÑA B. Dario Y. "Comportamiento Electroquímico de un Acero AISI 1020 en Emulsiones Blancas Inversas". Tesis de maestría, Universidad Industrial de Santander. 1994.

ANEXOS

ANEXO 1

Protocolo para realizar ensayos en el ECR para el sistema multifásico propuesto

1A. Preparación superficial de los electrodos de trabajo, mediante un proceso de pulido que va desde la lija 150, 220, 240, 320, 400 para terminar en 600. Una vez pulido el electrodo se secó con algodón y alcohol muy cuidadosamente, según la norma **ASTM G1-90**.

1B. Se prepara la salmuera al 3% de NaCl y se alista el aceite mineral (estos dos componentes se mezclan dependiendo de la relación o/w que se necesite)

1C. Se hace el montaje de la celda electroquímica, para lo cual se necesita:

- Electrodo de referencia (para nuestro caso utilizamos Ag-AgCl)
- Contraelectrodo (material grafito)
- Termómetro
- Luggin (contiene solución de KCl saturado)
- Burbujeador (para la entrada del gas)
- Condensador
- Plancha de calentamiento
- La relación o/w que se va a trabajar (800 ml de solución)

1D. Se purga la solución durante una hora con nitrógeno de una pureza de 99.99% conocido en el mercado como nitrógeno grado 5.0 analítico (Alta Pureza) a una razón de 150 cc/min, según la norma **ASTM G5-90**.

1E. Se inyecta el gas de trabajo, que es una mezcla de gases (CO_2 y H_2S al 5.0% en volumen y 5 ppm respectivamente) durante una hora (la inyección del gas se sigue manteniendo durante el ensayo).

1F. Se toma la medida de los gases disueltos (CO_2 , H_2S y O_2) antes de iniciar el ensayo propuesto con la ayuda de un kit de CHEMets y también se mide el pH de la solución.

1G. Se monta el electrodo de trabajo (probeta de acero AISI 1020) en el eje del ECR, para luego colocar este eje dentro de la celda electroquímica. Se lleva la solución a la temperatura y a la velocidad de flujo (rpm) de trabajo.

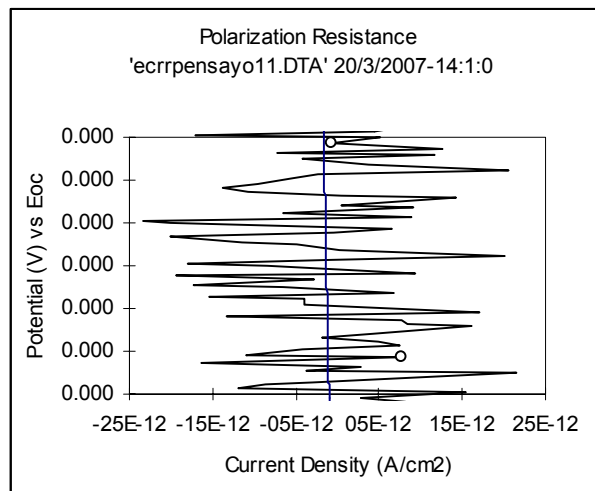
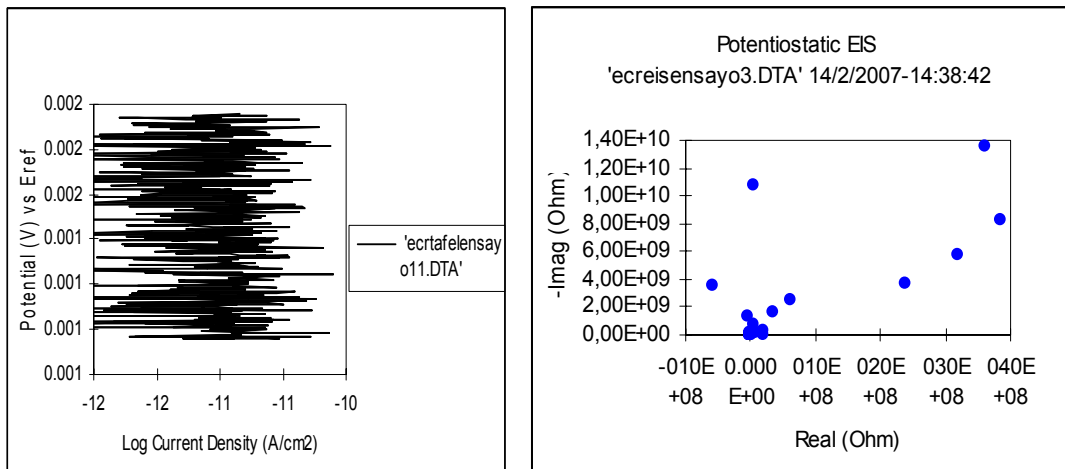
1H. Una vez terminado el montaje se hace las conexiones requeridas (**protocolo para el equipo Gamry**) y se corren las pruebas electroquímicas seleccionadas para el proyecto (para nuestro caso Rp, EIS y Tafel).

1I. Al finalizar cada ensayo se mide respectivamente la concentración de CO_2 , H_2S y oxígeno con la ayuda de un kit de CHEMets para cada uno de los casos, además, del pH final.

ANEXO 2

Resultados de los ensayos de la relación o/w (30/70 y 60/40)

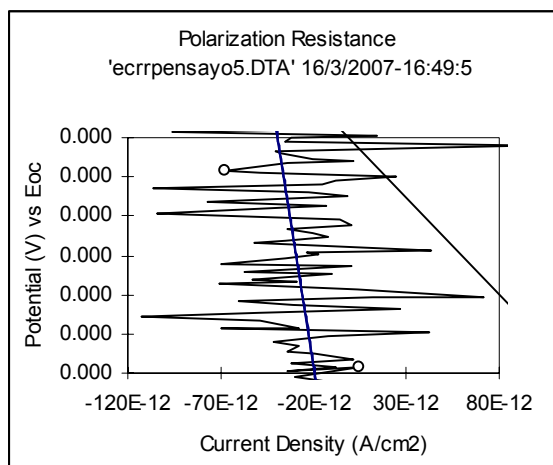
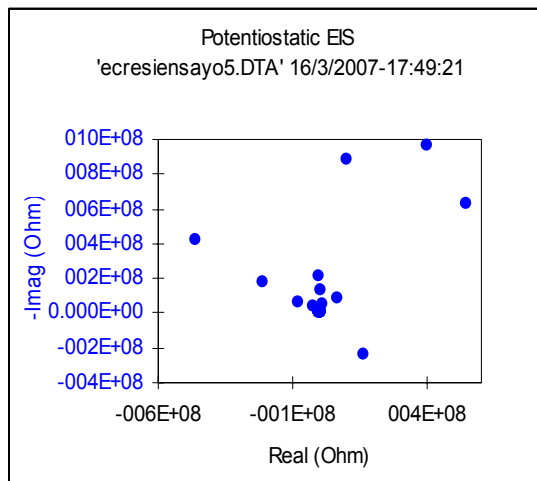
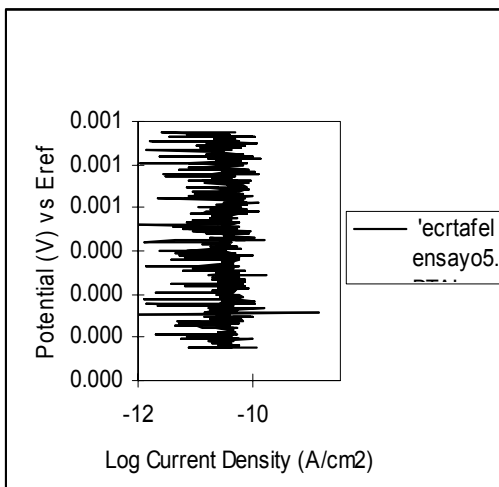
2A. Relación o/w (60/40) Temp: 60°C Velocidad: 1032 rpm



Relación o/w (60/40)

Temp: 90°C

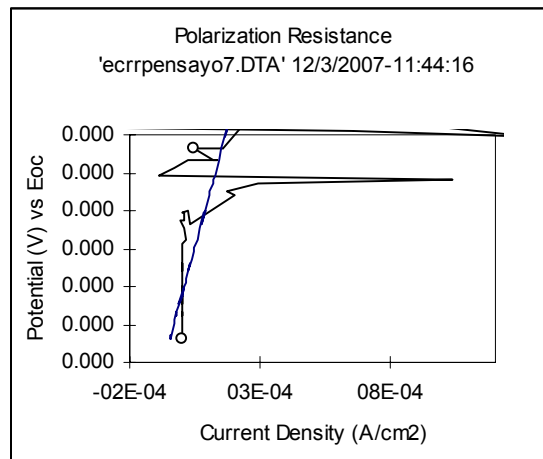
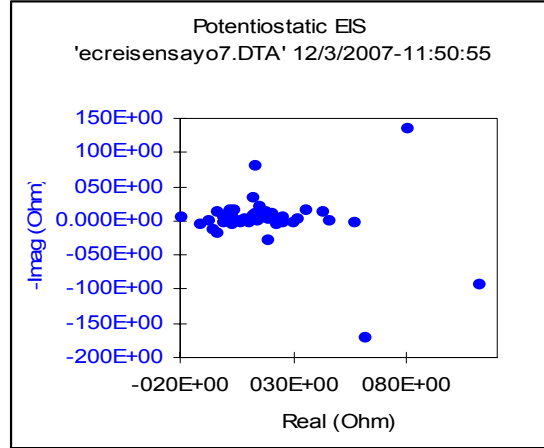
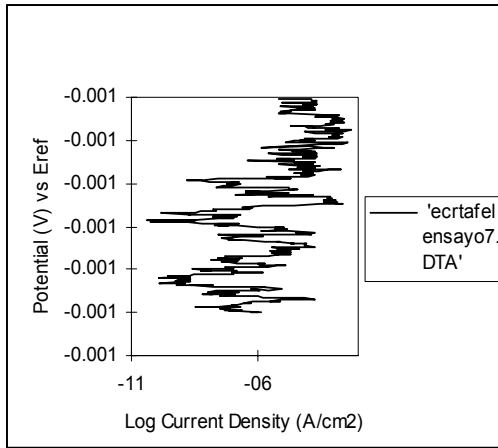
Velocidad: 1032 rpm



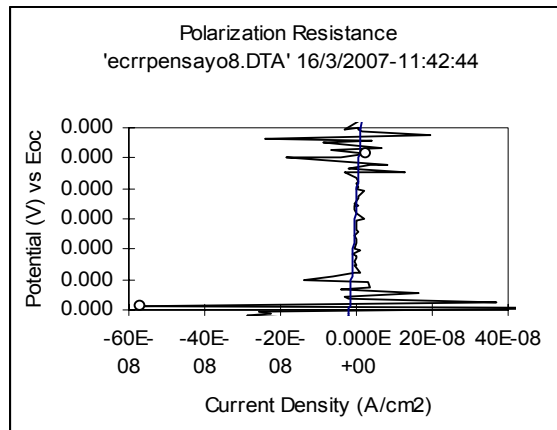
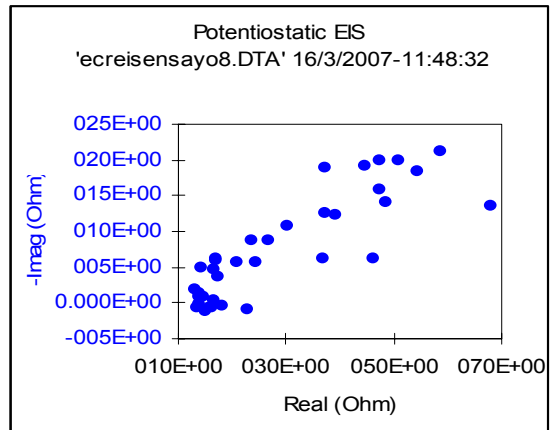
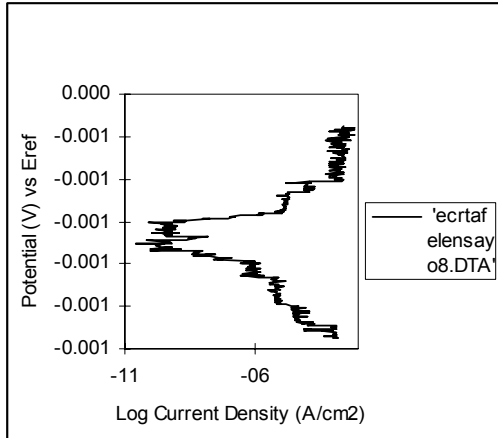
2C. Relación o/w (60/40)

Temp: 60°C

Velocidad: 5411 rpm



2D. Relación o/w (60/40) Temp: 90°C Velocidad: 5411 rpm



2E. Relación o/w (30/70)

Temp: 75°C

Velocidad: 3198 rpm

