

## ESTUDIO DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN DE UN ACERO AISI-SAE 1020 EN UN SISTEMA SALMUERA-ACEITE REFINADO-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S POR MEDIO DE UN ELECTRODO DE CILINDRO ROTATORIO (ECR) Y UN SIMULADOR DE FLUJO.

### Study of the Corrosion Rate of an AISI-SAE 1020 Steel in a System Brine-oil-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S by Using a Rotating Cylinder Electrode (ECR) and a Loop

#### RESUMEN

La sinergia producida por la presencia de gases corrosivos como el CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S, y la influencia de variables como velocidad del fluido y una fase oléica, genera daños en tuberías y equipos en la industria petrolera.

En este trabajo, se estudia la velocidad de corrosión en un acero AISI-SAE 1020, teniendo en cuenta componentes del fluido, cambios en la temperatura, velocidades de flujo y porcentajes de aceite, en geometrías como ECR y simulador de flujo.

Se observó la influencia marcada de la relación O/W y la velocidad del flujo sobre la formación-destrucción de capas protectoras e inhibidoras de la corrosión.

**PALABRAS CLAVES:** electrodo de cilindro rotatorio, espectroscopia de impedancia electroquímica, flujo multifásico, loop, Tafel

#### ABSTRACT.

*The synergy caused by the interaction due to the presence of corrosive gases as the CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S, and the influence of variables as flow of the fluid and an oil phase, generates damages in pipeline and equipments in the oil industry.*

*In this work, the corrosion rate was studied in an AISI-SAE 1020 steel, keeping in mind components of the fluid, changes in the temperature, velocity of flow and percentages of oil, in geometries like ECR and flow-through pipe system (Loop).*

*The marked influence of the relationship O/W and the fluid velocity could be observed, on the formation-destruction of protectors and inhibitors layers of the corrosion.*

**KEYWORDS:** EIS, Loop, multiphase flow, Rotating cylinder electrode, Tafel.

#### 1. INTRODUCCIÓN

La corrosión por CO<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>S en la producción de gas y petróleo representa una de las más importantes áreas de investigación, debido a la necesidad crítica de evaluar la severidad de la corrosión y así disminuir el riesgo de problemas en operación y bajar los costos efectivos de producción.

En los medios acuosos donde se encuentran CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S disueltos se producen daños de naturaleza corrosiva en sistemas metálicos, los cuales traen como consecuencia grandes pérdidas en muchos campos técnicos e industriales. La presencia de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S disueltos pueden afectar procesos donde estén en contacto con equipos tales como: condensadores, bombas, líneas de distribución de

gasoductos, equipos para la producción y refinación de aceites crudos y gases naturales.

En este estudio se evaluará la velocidad de corrosión en un sistema multifásico, compuesto por una salmuera saturada con CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, y aceite mineral en contacto con un acero al carbono, en un ECR a diferentes condiciones de temperatura y velocidad.

#### 2. CONTENIDO.

En la Industria del petróleo, innumerables daños se presentan en las tuberías y equipos de producción, transporte, almacenamiento y refinación de los hidrocarburos, debido al efecto conjunto del movimiento y componentes corrosivos presentes en el fluido.

#### CARLOS A. MELGAREJO P.

Ingeniero Metalúrgico.  
Universidad Industrial de Santander.

#### LEONARDO F. MUÑOZ M.

Ingeniero Metalúrgico.  
Universidad Industrial de Santander.

#### SHIRLEY N. REY CEPEDA.

Ingeniero Metalúrgico, M.Sc.  
Universidad Industrial de Santander.  
[shirleyneurerey@yahoo.com](mailto:shirleyneurerey@yahoo.com)

#### CUSTODIO VÁSQUEZ Q.

Ingeniero Metalúrgico, M.Sc.  
Profesor.  
Universidad Industrial de Santander.  
[custodio@uis.edu.co](mailto:custodio@uis.edu.co)

#### DARIO Y. PEÑA B.

Ingeniero Metalúrgico, Ph.D.  
Profesor.  
Universidad Industrial de Santander.  
[dypena@uis.edu.co](mailto:dypena@uis.edu.co)

Los efectos de la corrosión sobre instalaciones y equipos industriales produce anualmente pérdidas que llegan a cifras muy importantes: en los países industrializados se valorado en el 3% del PBI[1]. 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.

Se ha estimado que el 33 % de las fallas ocurridas en los sistemas de producción y transporte de petróleo o gas son causadas por la corrosión y que normalmente se invierten enormes cantidades de dinero para prevenir, monitorear, inspeccionar y reparar los daños que causa, no solo en los equipos e instalaciones de los campos productores y en refinería, sino también los daños causados en el entorno y en la sociedad.

### 3. MARCO TEÓRICO

#### Corrosión por $\text{CO}_2$ y $\text{H}_2\text{S}$ [2,3]

La naturaleza de la interacción del  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{CO}_2$  con aceros al carbono es compleja. De investigaciones realizadas por diferentes autores[4,5,6] se observa que las capas de productos de corrosión formadas sobre aceros templados pueden ser protectoras o pueden llevar a una falla rápida, dependiendo de las condiciones de producción. Esto se debe principalmente a que una película de sulfuro de Fe ( $\text{FeS}$ ) se formará, si el  $\text{H}_2\text{S}$  es la especie predominante, y el carbonato de hierro ( $\text{FeCO}_3$ ) se formará, si el  $\text{CO}_2$  es el gas predominante en la mezcla[7].

En datos de experiencias de campo se ha demostrado que la velocidad de corrosión en presencia de altas concentraciones de  $\text{H}_2\text{S}$  [ 8, 9, 10], puede ser más alta que la predicha usando modelos de predicción de corrosión por  $\text{CO}_2$ . Sin embargo, en el caso de los trabajos de corrosión con  $\text{H}_2\text{S}$ , no se tienen modelos o ecuaciones para predecir la corrosión como en el caso de corrosión por  $\text{CO}_2$  [11].

### 4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

#### Material

El material utilizado en este trabajo fue un acero AISI-SAE 1020, cuya geometrías se muestran en la figura 1. Las muestras fueron lijadas según la norma ASTM G1.

#### Simulador de flujo

Un diagrama del Loop se muestra en la figura 2.

El equipo fue construido con tubería de 1 pulgada de diámetro en CPVC Sch 80. Cuenta con un tanque de almacenamiento de 80L en acrílico, aproximadamente 20 metros de tubería con sus accesorios, dos flujómetros, bomba de recirculación con una capacidad de 45 galones por minuto, tubería para gases, baño termostataado para control de la temperatura de trabajo, medidor de temperatura en tubería y dos celdas en acrílico cada una

con sus respectivos electrodos de trabajo, de referencia y contra electrodos

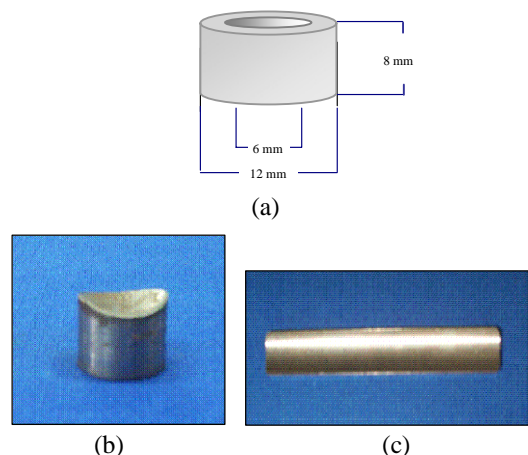


Figura 1. Forma y dimensiones de las probetas utilizadas en los equipos (a) ECR, (b). (c) Loop

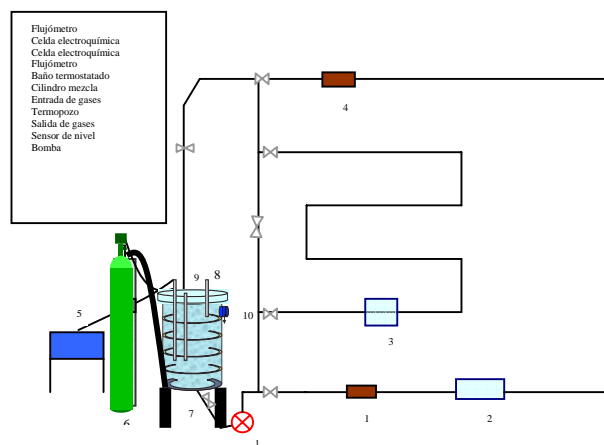


Figura 2. Simulador de flujo Loop

Se diseñaron dos tipos de celda para la determinación de coeficientes de transferencia de masa medianamente desarrollada y completamente desarrollada; pues no es posible que el fenómeno de transferencia de masa completamente desarrollada se alcance en un Loop, con electrodos relativamente cortos, por lo tanto, se trabajó conjuntamente con una celda de electrodos cortos y con una celda de electrodos largos que permitiera que el gradiente de concentración de los iones ferrosos adyacentes a la superficie del electrodo de trabajo alcanzara un estado estable ( esto es que la concentración del ion ferroso en esta zona sea igual a la concentración en el seno de la solución).

#### Electrodo de cilindro rotatorio (ECR)

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. Ver figura 3.

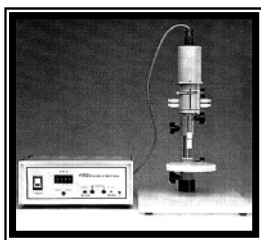


Figura 3. Electrodo de cilindro rotatorio

El electrodo de trabajo maquinado en forma cilíndrica se acopla a un eje que rota de acuerdo a las rpm que se hayan ajustado en el controlador de velocidad; el rango va desde 0 hasta 10000 rpm. Ver figura 4.

Para el ECR, se cuenta con una celda en vidrio que permite monitorear variables como el pH, temperatura y gases disueltos simultáneamente, además con entrada y salida de purgas y muestras para la caracterización fisicoquímica del electrolito.

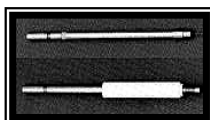


Figura 4. Eje de rotación del ECR

#### Solución de Prueba

El medio seleccionado fue una salmuera al 3% NaCl con un pH entre 5 y 6, y a temperaturas entre 60 y 90°C. La relación de los gases utilizados fue 5% CO<sub>2</sub> en volumen y 5 ppm de H<sub>2</sub>S.

La mezcla varía entre un sistema homogéneo (solo salmuera al 3% NaCl o un sistema emulsionado) y un sistema heterogéneo disperso con presencia de una salmuera al 3% NaCl y un aceite mineral.

Los experimentos fueron realizados en un ambiente desaireado con N<sub>2</sub> y luego saturados con la mezcla de los gases utilizados.

#### Medición de la Velocidad de Corrosión

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

**Resistencia a la polarización:** Se define como la pendiente de la curva de polarización (E vs i) en el potencial de corrosión, basándose en que las curvas de polarización son prácticamente rectas en un pequeño entorno del potencial de corrosión ( $\pm 10$  mV),  $E_{corr}$ , y su pendiente está relacionada con la velocidad de corrosión.

#### • Técnicas de corriente alterna (Impedancias)

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

Algunos de los procesos que se desarrollan en la interfase son: reacciones electroquímicas, adsorción de productos, transporte de materia por difusión, etc., por lo que esta técnica permite evaluar películas de inhibidores y recubrimientos.

Los barridos de frecuencia utilizados con esta técnica estuvieron entre 100.000 y 0.001Hz, con un potencial aplicado de corriente alterna de 10 mV.

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Electrodo de Cilindro Rotatorio

#### Efecto de la temperatura:

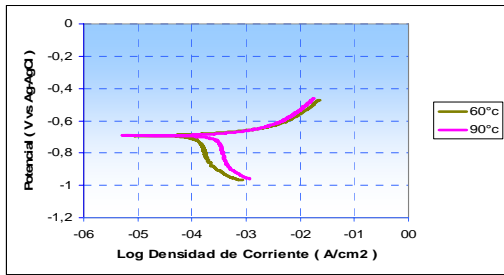
Para observar el efecto de la temperatura sobre la densidad de corriente límite se presentan a continuación las curvas de Tafel para cada una de las condiciones de velocidad de rotación y relación O/W.

Como se observa de las figuras 5 y 6, 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, por lo que se aumenta la velocidad de corrosión del acero en la mezcla bifásica.

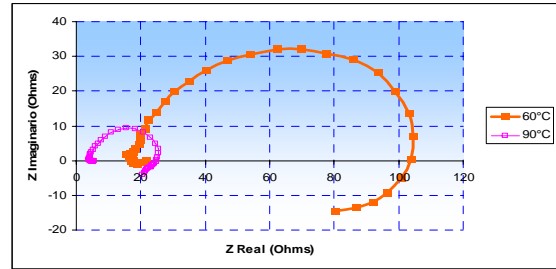
El aumento de la temperatura en un sistema tiene varios efectos, entre ellos:

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

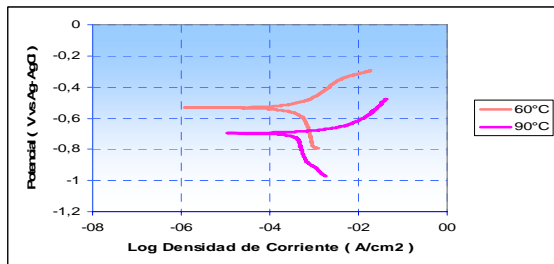
La comparación de las curvas de Nyquist obtenidas para las pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) resumidas en las figuras 7 y 8, presenta el efecto de la temperatura sobre la resistencia a la polarización del sistema. En estas gráficas se confirman prácticamente las situaciones mostradas en las curvas de Tafel bajo las mismas condiciones de prueba



**Figura 5.** Curvas de Tafel del sistema acero AISI 1020, NaCl al 3%, CO<sub>2</sub>/ H<sub>2</sub>S (5% V/5 ppm), 1032 rpm, relación O/W (0/100) y diferentes temperaturas.



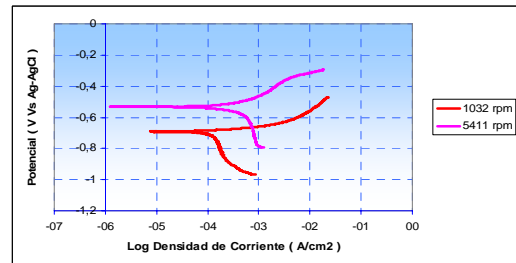
**Figura 8.** Curvas de Nyquist del sistema acero AISI 1020, NaCl al 3%, CO<sub>2</sub>/ H<sub>2</sub>S (5% V/5 ppm), 5411 rpm, relación O/W (0/100) y diferentes temperaturas.



**Figura 6.** Curvas de Tafel del sistema acero AISI 1020, NaCl al 3%, CO<sub>2</sub>/ H<sub>2</sub>S (5% V/5 ppm), 5411 rpm, relación O/W (0/100) y diferentes temperaturas

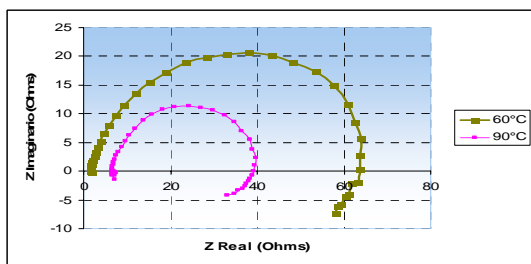
De las figuras 9 y 10 se observa el aumento de la densidad de corriente límite al incrementar la agitación del sistema, este resultado presentó un comportamiento muy similar al observado para la influencia de la temperatura.

De las curvas de Nyquist se puede extraer interesantes conclusiones para cada una de las condiciones evaluadas. En primer lugar se observa de las figuras 7 y 8 que la resistencia a la polarización del material disminuyó al aumentar la temperatura del sistema, por lo tanto se confirma la hipótesis de que la cinética de corrosión es afectada por esta variable física. 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.

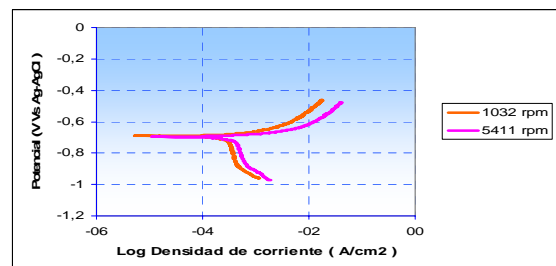


**Figura 9.** Curvas de Tafel del sistema acero AISI 1020, NaCl al 3%, CO<sub>2</sub>/ H<sub>2</sub>S (5% V/5 ppm), 60°C, relación O/W (0/100) y diferentes velocidades de rotación.

Las curvas de Nyquist obtenidos 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.



**Figura 7.** Curvas de Nyquist del sistema acero AISI 1020, NaCl al 3%, CO<sub>2</sub>/ H<sub>2</sub>S (5% V/5 ppm), 1032 rpm, relación O/W (0/100) y diferentes temperaturas.

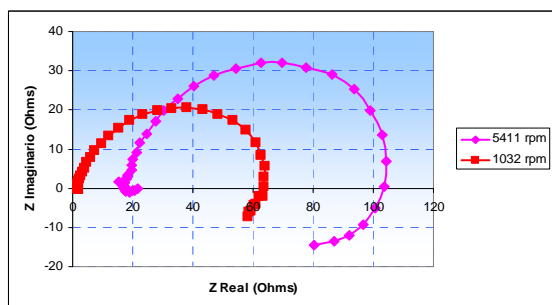


**Figura 10.** Curvas de Tafel del sistema acero AISI 1020, NaCl al 3%, CO<sub>2</sub>/ H<sub>2</sub>S (5% V/5 ppm), 90°C, relación O/W (0/100) y diferentes velocidades de rotación.

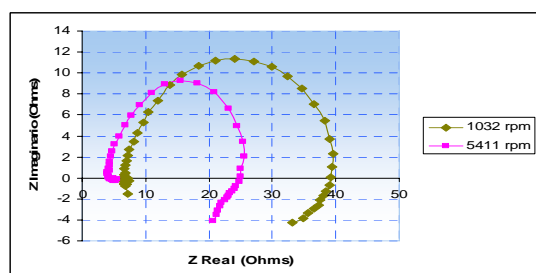
*Efecto de la velocidad de rotación:*

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, variando la agitación

En las figuras 11 y 12 se puede observar la ratificación de los resultados mostrados por las curvas de Tafel.



**Figura 11.** Gráficos de Nyquist del sistema acero AISI 1020, NaCl al 3%, CO<sub>2</sub>/ H<sub>2</sub>S (5%V/5 ppm), 60°C, relación O/W (0/100) y diferentes velocidades de rotación.

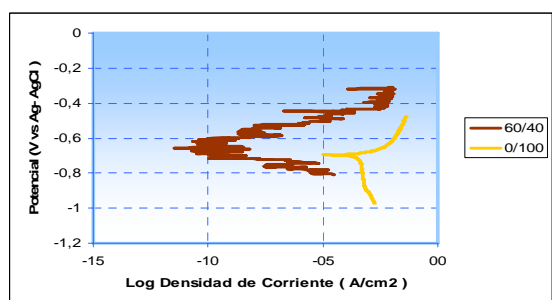


**Figura 12.** Gráficos de Nyquist del sistema acero AISI 1020, NaCl al 3%, CO<sub>2</sub>/ H<sub>2</sub>S (5%V/5 ppm), 90°C, relación O/W (0/100) y diferentes velocidades de rotación.

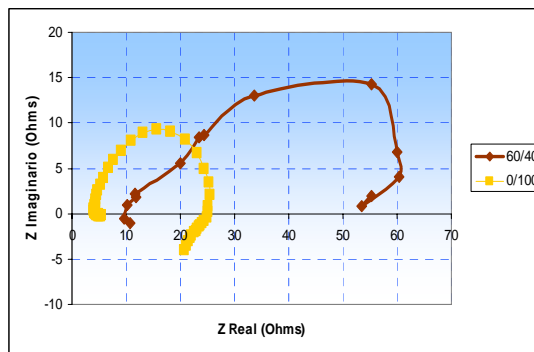
*Efecto de la relación O/W:*

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. Ver figuras 13 y 14.

La relación O/W fue la experiencia que mayores problemas presentó debido a que las técnicas electroquímicas utilizadas no permiten una clara lectura de las curvas Tafel, EIS y Rp como se explicará en el siguiente capítulo de análisis de resultados.



**Figura 13.** Curvas de Tafel del sistema acero AISI 1020, NaCl al 3%, CO<sub>2</sub>/ H<sub>2</sub>S (5%V/5 ppm), 90°C, 5411 rpm y diferentes relaciones O/W



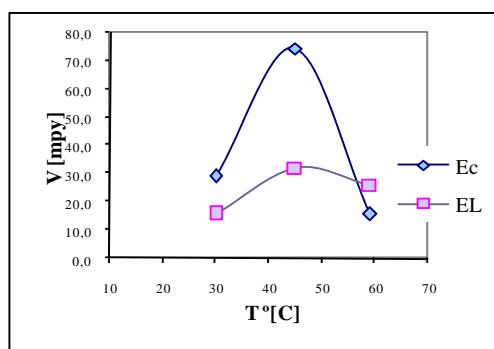
**Figura 14.** Gráficos de Nyquist del sistema acero AISI 1020, NaCl al 3%, CO<sub>2</sub>/ H<sub>2</sub>S (5%V/5 ppm), 90°C, 5411 rpm y diferentes relaciones O/W.

**Simulador de Flujo, Loop**

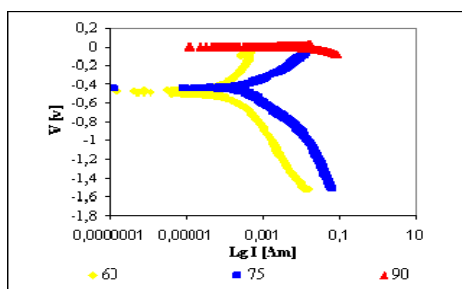
El electrodo corto presentó mayores velocidades de corrosión, debido a que la capa límite no está completamente desarrollada; Al respecto V. Shaw[12] argumenta que los electrodos muy cortos presentan altos valores de los coeficientes de transferencia de masa y por lo tanto, una corrosión más alta que la real. La diferencia entre un electrodo y otro se refleja en la figura 15. Además, se observó el mismo comportamiento que en el electrodo de cilindro rotatorio, al adicionar aceite al sistema, es decir, la velocidad de corrosión se incrementó con el aceite.

Las curvas Tafel obtenidas reflejan la influencia de la temperatura en el mecanismo, las diferencias observadas en la parte anódica entre las curvas indican el efecto de esta variable en la disolución del Fe, así como el aumento en la corriente de evolución de hidrógeno y de corrosión. Ver figura 16.

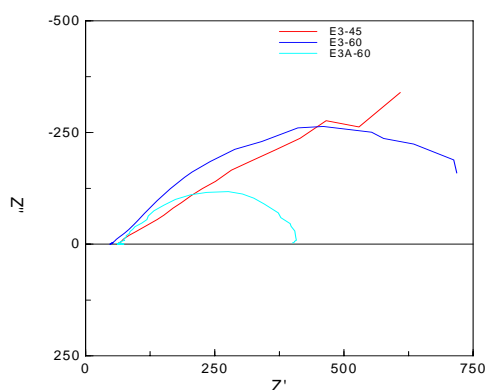
Los diagramas de Nyquist, no muestran la formación de una segunda capa, pues presenta un solo arco capacitivo, así mismo reflejan la disminución de la resistencia a la polarización para el acero. Ver gráfica 17.



**Figura 15.** Comparación de velocidades de corrosión variando la longitud del electrodo de trabajo, obtenidas en el Loop.



**Figura 16.** Curvas Tafel obtenidas para el electrodo largo en el Loop.



**Figura 17.** Diagramas de Nyquist, obtenidas en el loop, para 5%CO<sub>2</sub>/ 5 ppm H<sub>2</sub>S a 5 m/s

La dispersión observada en el circuito fue buena, la solución tenía una apariencia lechosa cuando se ponía a circular, lo que confirma que el efecto no inhibido del sistema se debe a las características de la fase oleica escogida para este estudio [13].

### 3. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

La velocidad de corrosión para los diferentes sistemas estudiados está influenciada primordialmente por la velocidad del fluido, donde el sistema libre de aceite mostró la mayor velocidad de corrosión. La interacción entre la relación aceite/agua y la velocidad del flujo ejercen la mayor influencia sobre la velocidad de corrosión de los sistemas propuestos

Al aumentar la velocidad del fluido se observó un aumento en la velocidad de corrosión dado por un incremento de la concentración en la superficie del reactante, o a una disminución de la concentración en superficie de los productos.

Para las temperaturas estudiadas, se observó que ésta no tiene un papel determinante en los sistemas, aunque según la literatura, entre valores de 30 a 60°C, ésta actúa sobre la cinética de las reacciones.

Dos casos pudieron distinguirse: el efecto del flujo sobre una superficie que no está protegida por una capa en su

superficie, y el efecto del flujo en una que si presenta capa de protección.

### 6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] **KERMANY, M.B. HARROP, D.** BP International, SPE 29784, 1995
- [2] **VIDEM, K. KVAREKVAL, J.** Surface effects on the electrochemistry of iron and carbon steel electrodes in aqueous CO<sub>2</sub> solutions. Paper 01. Corrosion NACE, 1996
- [3] **K VIDEM, J KVAREKVAL,** Corrosion of carbon steel in carbon dioxide saturated solutions containing small amounts of Hydrogen Sulfide, Corrosion. pg 260 – 269. April 1.995
- [4] **SRINIVASAN, S. RUSSELL, D. KANE.** Prediction of corrosivity of CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S production environments. Paper 011. Corrosion NACE. 1996
- [5] **KVAREKVAL, J.** The Influence of Small Amounts of H<sub>2</sub>S on CO<sub>2</sub> Corrosion of Iron and Carbon Steel, EUROCORR'97. Trondheim, Norway
- [6] **FRED, F. LYLE. Jr.** CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S corrosion under wet gas pipeline conditions in the presence of bicarbonate, chloride, and oxygen, Paper # 11 Corrosion, NACE 1.998
- [7] **BROWN, B. NESIC, S.** CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S corrosion under scale forming conditions. Paper # 05625 Corrosion, NACE 2005
- [8] **VALDES, R. CASE,** The effect of small amounts of H<sub>2</sub>S on CO<sub>2</sub> corrosion of a carbon steel. Paper # 22 Corrosion, NACE 1.998
- [9] **SRINIVASAN, S. TEBBAL, S.** Critical factors in predicting CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S corrosion in multiphase systems, PAPER # 38 Corrosion, NACE, 1.998
- [10] **IKEDA, A. UEDA, M. MUKAI, S.** Influence of environmental factors on corrosion in CO<sub>2</sub>, Advances in CO<sub>2</sub> Corrosion, Vol. 2, pp. 1-22, NACE 1985
- [11] **KERMANI, B. MARTIN, J. ESAKLUL, K.** Materials design strategy: effects of H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub> corrosion on materials selection. Paper # 06121 Corrosion, NACE 2006
- [12] **VAN SHAW P, L. P. REISS, T. J. HANRATTY,** "Rates of Turbulent mass Transfer to a Wall in the Mass Transfer entry Region," AIChE Journal 9, 362, 1963.
- [13] **PEDRAZA TORRES, S.** "Estudio de la corrosión de un acero AISI 1020 bajo condiciones de flujo multifásico salmuera – CO<sub>2</sub>– H<sub>2</sub>S, salmuera – aceite mineral – CO<sub>2</sub>– H<sub>2</sub>S, hidrodinámicamente controlado". UIS 2004