

MODELO DE CORROSIÓN PARA ACEROS DE BAJO CARBONO EN AMBIENTES ACUOSOS CON CO₂

Juan Pablo Vega Triana¹, Adriana Castro Vargas², Enrique Vera López³, Yaneth Pineda Triana⁴.

RESUMEN

La corrosión por CO₂ es un fenómeno complejo en el que participan gran cantidad de variables. El presente artículo relaciona el efecto de algunos factores importantes en la corrosión por CO₂ en aceros al carbono, como temperatura, presión parcial de CO₂, pH, velocidad de flujo y presencia de inhibidores de corrosión e incrustación. Se evaluó el impacto individual de las variables descritas, en la velocidad de corrosión del material, de igual forma, se determinó la influencia de la interacción entre factores para determinar la magnitud del efecto global en el proceso corrosivo. Se realizó un análisis matemático de resultados experimentales de fuentes secundarias y divulgados en publicaciones especializadas con el propósito de construir un modelo ajustado que permita determinar la tasa de corrosión del material como función del efecto simultáneo de los parámetros mencionados. El modelo obtenido fue programado en el software MATLAB®, y para corroborar la precisión del mismo, se comparó con la información experimental y con un modelo por redes neuronales bajo iguales condiciones, obteniéndose aproximaciones adecuadas.

Palabras clave: Corrosión, CO₂, Paramétrico, Modelo, Correlación.

ABSTRACT

The CO₂ corrosion is a complex phenomenon in which participate great amount of variables. The present article includes the effect of some important factors in CO₂ corrosion on carbon steels, as temperature, CO₂ partial pressure, pH, flux velocity and presence of corrosion and scale inhibitors. The individual aspect of the described variables, in the corrosion rate of material was evaluated, same way, was determined the influence of interaction between factors to determine the magnitude of the global effect in the corrosive process. A mathematical analysis of experimental results of secondary sources and divulgated in specialized publications was done in order to build an adjusted model that allows determine the corrosion rate of material as an simultaneous effect of the described parameters. The obtained model was programmed in MATLAB® software, and to corroborate the model's precision, it was compared whit the experimental information and whit a neural network model under equal conditions, obtaining adequate approximations.

Keywords: Corrosion, CO₂, Parametric, Model, Correlation

¹ Candidato a Magister en Metalurgia y Ciencia de los Materiales. Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia (U.P.T.C). Tunja, Colombia.

² Candidata a Magister en Metalurgia y Ciencia de los Materiales. Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia (U.P.T.C). Tunja, Colombia.

³ PhD. (Fisicoquímica). Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia (U.P.T.C). Tunja, Colombia. E-mail: enrique.vera@uptc.edu.co

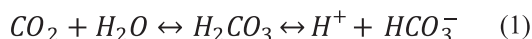
⁴ PhD. (Ingeniería de Materiales). Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia (U.P.T.C). Tunja, Colombia. E-mail: yaneth.pineda@uptc.edu.co

1. INTRODUCCIÓN

El CO_2 gaseoso no es un compuesto corrosivo, debe encontrarse disuelto en fase acuosa para promover la reacción electroquímica entre el metal y la solución.

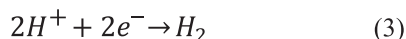
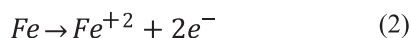
El mecanismo exacto de corrosión por CO_2 no está completamente aceptado, sin embargo, se han propuesto varios modelos sin lograr un consenso absoluto [1-4]. En general se asume que la corrosión se debe a la formación de H_2CO_3 (ácido carbónico) por la disociación de CO_2 en presencia de agua. El ácido carbónico es un ácido débil comparado con los ácidos minerales debido a que no está completamente disociado.

La producción de ácido carbónico puede ser descrita de la siguiente forma (Ecuación (1)):



A partir del equilibrio descrito en la ecuación (1) se ha generado un amplio debate acerca de la posible reacción del CO_2 disuelto con la superficie del metal, se destacan las propuestas de Waard-Milliams [5] y Ogundele-White [6].

La reacción general de la corrosión de aceros al carbono en ambientes acuosos que contienen CO_2 , involucra la disolución anódica de hierro (3) y la evolución catódica de hidrógeno (4):



La corrosión por CO_2 puede producir incrustaciones, generalmente de FeCO_3 (Ecuación (4)) que puede ser protectora contra la corrosión [7].



En general la acción del CO_2 sobre una superficie metálica se puede resumir en cuatro etapas [8].

- 1) Disolución del CO_2 en agua.
- 2) Las especies reactivas se transportan hacia la superficie del metal.
- 3) Las reacciones anódicas y catódicas ocurren en la superficie del metal.
- 4) Los productos de corrosión van hacia la solución.

El estudio de la corrosión por CO_2 no es un fenómeno nuevo, pues se empezó a trabajar en los Estados Unidos

en la década de 1940 y se han realizado contribuciones importantes en el entendimiento del fenómeno desde entonces [9].

La corrosión por CO_2 es un problema recurrente en el sector de exploración y explotación en la industria petrolera. La mayor parte de las fallas en pozos petroleros se debe a la baja resistencia de los aceros al carbono de baja aleación y la inadecuada capacidad de predecir o reconocer la acción del CO_2 [10].

Existe un gran número de factores que influyen sobre la corrosión por CO_2 como son la temperatura, la presión parcial, el pH, la velocidad de flujo, el tipo de material, la presencia de inhibidores de corrosión, el tipo de flujo, especies disueltas, entre otros. La obtención de un modelo completo y práctico para determinar la velocidad de corrosión es una tarea compleja [11]. A pesar de ello, se han desarrollado diversos modelos para determinar la velocidad de corrosión, analizando el efecto de varios factores [12].

Un estudio paramétrico permite cuantificar el efecto de las variables en la corrosión por CO_2 de forma independiente, si los resultados obtenidos para cada variable son analizados matemáticamente y teniendo en cuenta la termodinámica del proceso es posible determinar el efecto combinado de las variables. Finalmente es posible obtener un modelo que se ajuste a la información experimental y esté en función de varios factores y sus interacciones en forma simultánea.

2. METODOLOGÍA

Se utilizó información experimental de fuentes secundarias sobre rata de corrosión en función de:

- Temperatura (T)
- Presión parcial de CO_2 ($PP\text{CO}_2$)
- pH
- Velocidad de Flujo (V) [13, 14].

Se utilizaron regresiones de segundo y tercer orden sobre las curvas a través del software MATLAB®; este tipo de regresión fue utilizada para evitar los cambios bruscos típicos de ajustes polinomiales de mayor grado, que podrían inducir errores al intentar extrapolar el modelo.

Se estableció el efecto individual de cada variable en la velocidad de corrosión. De igual forma se realizaron ajustes al modelo teniendo en cuenta la posible interrelación entre variables para garantizar

la versatilidad del modelo ante diversas condiciones. Fueron adicionadas ecuaciones de interrelación e incrementos para ajustar el modelo.

Se incluyó la posibilidad de formación de capas protectoras de carbonato de calcio (CaCO_3) adicionales a la siderita (FeCO_3) propia de la degradación del material bajo determinadas condiciones fisicoquímicas. La tendencia a la precipitación de CaCO_3 se determinó a través del índice de Oddo-Thomson.

El efecto sobre la velocidad de corrosión de inhibidores de corrosión o incrustación se introdujo al modelo como factores (multiplicación).

El modelo matemático obtenido fue programado en el software MATLAB®. Se construyeron curvas de rata de corrosión bajo la influencia de diversos factores con el objetivo de comparar los resultados del modelo con los datos secundarios utilizados.

La ecuación (6) presenta esquemáticamente la propuesta del modelo

$$VC = [k1 * T^2 + k2 * T + k3 + (k4 * ((k5 - V) * (\frac{T}{k6}))^2 + k7 * ((k5 - V) * (\frac{T}{k6})) + k8) * ((\frac{PPCO2}{k9}) * PPCO2^{0.67}) + (k10 * V^2 + k11 * V + k12) - (k13 * (k14 * V - T * V)^3 + k15 * (k14 * V - T * V)^2 + k16 * (k14 * V - T * V) + k17 + ((k18 * pH^2 + k19 * pH + k20)) - (k21 * pH^3 + k22 * pH^2 + k23 * pH + k24) * (k25 * (k26 - V)))] * fincrustación * finhibición \quad (6)$$

Dónde:

- VC = Velocidad de corrosión (mm/y)
- T = Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
- $PPCO2$ = Presión parcial de CO_2 (bar)
- V = Velocidad de flujo (m/s)
- pH = pH de la solución
- $fincrustación$ = Factor de incrustación (Depende del índice Oddo-Thomson y de la presencia de inhibidores de incrustación)
- $finhibición$ = Factor de inhibición de corrosión.
- $k1 = -0.004062$
- $k2 = 0.665$
- $k3 = -8.749$
- $k4 = -0.003571$
- $k5 = 13$
- $k6 = 10$

- $k7 = 0.1057$
- $k8 = 2.05$
- $k9 = 5$
- $k10 = -0.1302$
- $k11 = 2.447$
- $k12 = -1.276$
- $k13 = 8.674e-007$
- $k14 = 60$
- $k15 = -0.0004982$
- $k16 = 0.1015$
- $k17 = -2.422e-014$
- $k18 = 4.274$
- $k19 = -50.23$
- $k20 = 144.4$
- $k21 = 7.975$
- $k22 = -109.3$
- $k23 = 489.2$
- $k24 = -714.5$
- $k25 = 0.1010$
- $k26 = 13$

3. RESULTADOS

3.1 MODELO DEL EFECTO DE LA VELOCIDAD DE FLUJO.

La Figura 1 presenta la velocidad de corrosión obtenida experimentalmente en función de la velocidad de flujo para varias temperaturas, para la curva correspondiente a $T=60^{\circ}\text{C}$, se observa un aumento continuo en la velocidad de corrosión. Para $T=40^{\circ}\text{C}$ y $T=20^{\circ}\text{C}$ la velocidad de corrosión se incrementa hasta alcanzar un valor máximo a partir del cual disminuye.

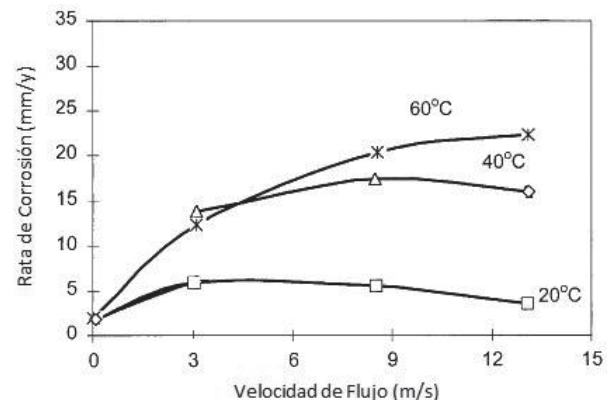


Figura 1. Velocidad de corrosión en función de la velocidad de flujo para varias temperaturas. Otras condiciones: $PPCO2=2$ bar, $pH=5$, $[Fe^{++}]=50$ ppm. Fuente: [13]. Datos tomados de KSC2 database [14].

La Figura 2 presenta los resultados obtenidos al modelar mediante redes neuronales [13] los valores experimentales de la Figura 1. Se observa una forma aproximada de las curvas, sin embargo, existen discrepancias en los valores obtenidos a bajas velocidades de flujo, en los cuales se predicen velocidades de corrosión inferiores a los reportados experimentalmente.

También existen diferencias en la concavidad a altas velocidades, para las curvas de $T=40^{\circ}\text{C}$ y $T=20^{\circ}\text{C}$, se evidencia un aumento en la velocidad de corrosión hasta aproximadamente 6 m/s en la velocidad de flujo, posteriormente, el comportamiento de la velocidad de corrosión es decreciente. Para la curva de $T=60^{\circ}\text{C}$, la velocidad de corrosión es creciente hasta aproximadamente 6 m/s, luego de este punto la tendencia creciente se hace mínima, contrario a lo que proponen los datos experimentales, que evidencian comportamiento creciente y pendiente mayor en la velocidad de corrosión en todo el rango de velocidades de flujo.

Si se compara el comportamiento de las velocidades de corrosión predichas por el modelo de redes neuronales y las encontradas experimentalmente, se encuentra que las segundas son siempre superiores a las primeras, sugiriendo una inadecuada precisión del modelo. También se aprecia que la separación de las curvas no coincide exactamente con lo expuesto en la Figura 1.

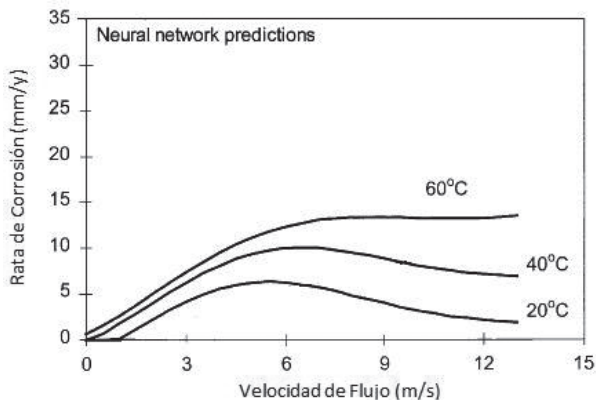


Figura 2. Rata de corrosión en función de la velocidad de flujo para varias temperaturas. Fuente: [13].

Las curvas mostradas en la Figura 3 se obtuvieron del modelo propuesto, programado en el software MATLAB® para las condiciones descritas en la Figura 1; se observa que el modelo se aproxima bastante a los

valores experimentales en el rango de temperaturas de 0°C hasta 60°C . La forma de las curvas de las Figuras 1 y 3 coinciden en alto grado.

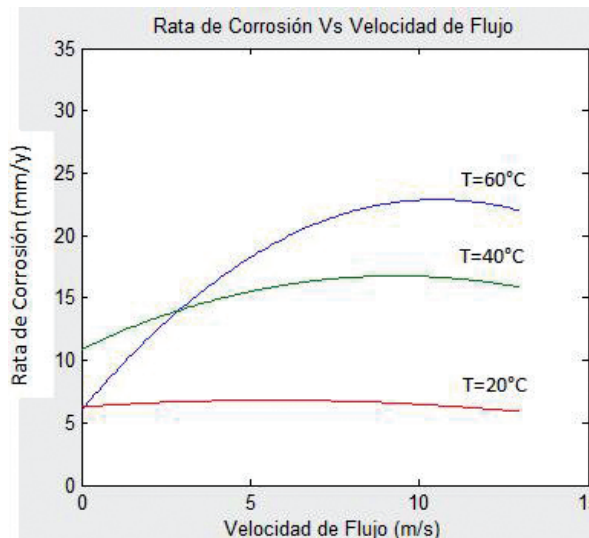


Figura 3. Rata de corrosión en función de la velocidad de flujo para varias temperaturas.

Existen algunas diferencias entre los valores experimentales y los predichos a bajas velocidades de flujo, pero en velocidades medias y altas se tiene un ajuste casi exacto. La separación entre las curvas y la forma de las mismas es prácticamente igual a lo descrito en la Figura 1.

Debido al manejo polinómico del ajuste, las curvas presentan comportamientos monótonos, que no permiten ajustar datos con tendencias anómalas como la presentada por la curva de $T=40^{\circ}\text{C}$, que en la zona de 0 m/s a 3 m/s presenta una tendencia creciente muy superior a la de la zona de 3 m/s a 13 m/s (Figura 1).

En la zona de bajas velocidades, se debe sacrificar parte de la precisión en la predicción, debido a que al ser un modelo multivariable, un mayor ajuste en esta zona conlleva a desajustes importantes en el comportamiento general de la velocidad de corrosión como función de las demás variables.

3.2. MODELO DEL EFECTO DEL PH

La Figura 4 corresponde a datos experimentales para rata de corrosión en función del pH para varias velocidades de flujo.

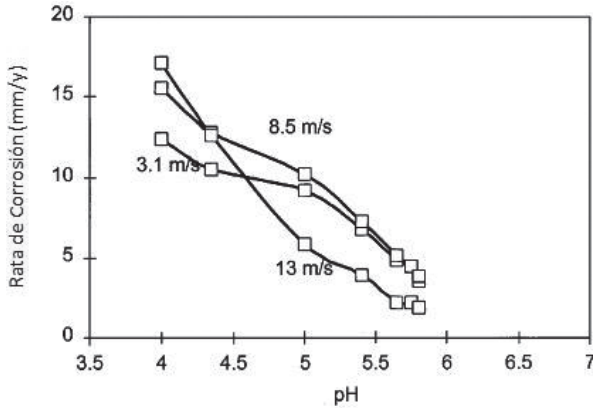


Figura 4. Velocidad de corrosión en función del pH para varias velocidades. Otras condiciones: $\text{PPCO}_2=1.4$ bar. $T=40^\circ\text{C}$, $[\text{Fe}^{++}]=50$ ppm. Fuente: [13]. Datos tomados de KSC2 database [14].

La Figura 5 presenta el modelamiento por redes neuronales para iguales condiciones a las descritas en la Figura 4.

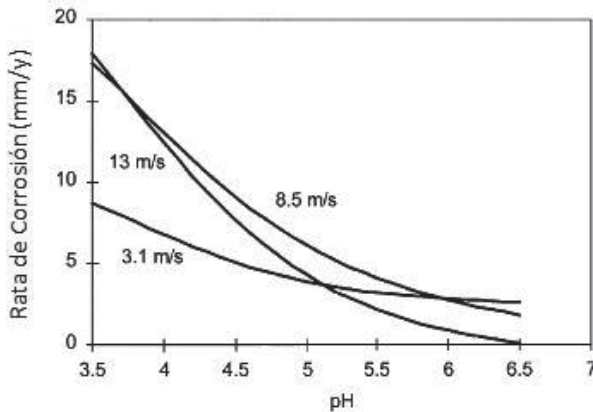


Figura 5. Velocidad de corrosión en función de la velocidad de flujo para varias temperaturas. Fuente: [13].

En la Figura 5 se aprecia un comportamiento bastante diferente tanto en la forma de las curvas como en los valores predichos por la misma; los puntos de corte entre curvas presentan corrimiento con respecto a la Figura 4. El comportamiento descrito anteriormente puede ser explicado por la filosofía de las redes neuronales, en las cuales se busca establecer una tendencia, a partir de una serie de datos, por lo cual, las curvas no pueden presentar comportamientos erráticos o poco predecibles, como el que presenta la Figura 4, especialmente para las velocidades de flujo de 3,1m/s y 8,5m/s.

La Figura 6 corresponde a los valores calculados con el modelo propuesto, se observa un alto grado de aproximación con respecto a la figura 4, especialmente a $V=13$ m/s y $V=8.5$ m/s. Los puntos de corte entre curvas

son cercanos a los obtenidos experimentalmente. En general se tiene un ajuste relativamente bueno en todo el rango de pH y para las velocidades descritas

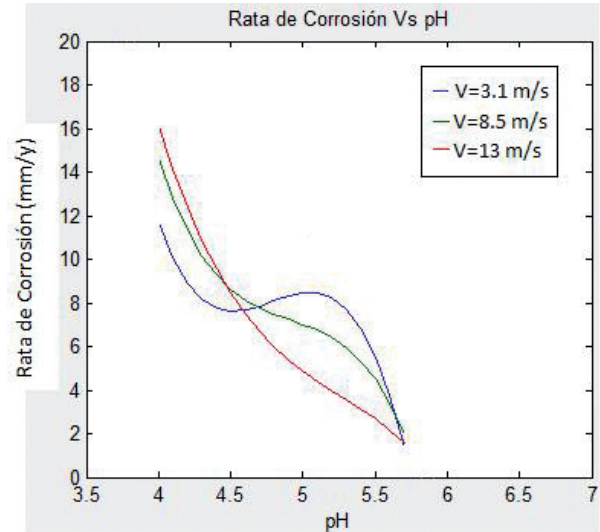


Figura 6. Rata de corrosión en función del pH para varias velocidades. Otras condiciones: $\text{PPCO}_2=1.4$ bar. $T=40^\circ\text{C}$, $[\text{Fe}^{++}]=50$ ppm.

3.3 MODELO DEL EFECTO DE LA TEMPERATURA

La Figura 7 presenta los datos experimentales para la velocidad de corrosión en función de la temperatura para varias velocidades de flujo.

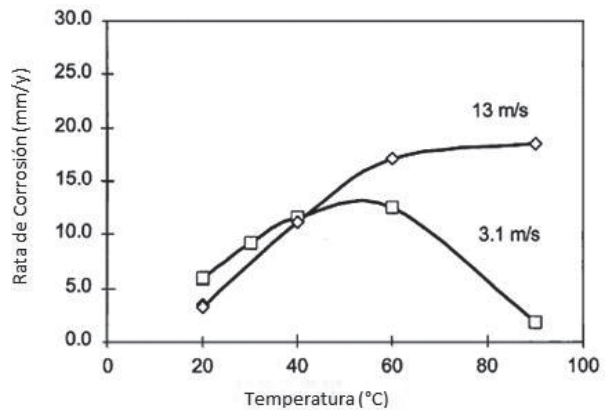


Figura 7. Velocidad de corrosión en función de la temperatura para varias velocidades de flujo. Otras condiciones: $\text{PPCO}_2=2.5$ bar. $\text{pH}=5$, $[\text{Fe}^{++}]=50$ ppm. Fuente:[13]. Datos tomados de KSC2 database [14].

La Figura 8 muestra los resultados obtenidos mediante análisis por redes neuronales para condiciones iguales a las de la Figura 7.

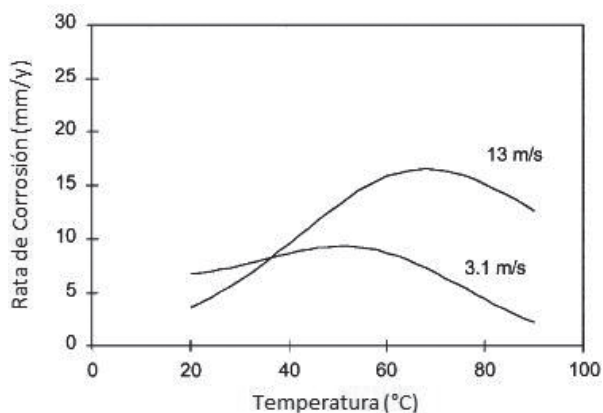


Figura 8. Velocidad de corrosión en función de la temperatura para diferentes velocidades de flujo. Fuente: [13].

En la figura 8 se aprecian formas similares de las curvas con respecto a la figura 7, sin embargo, la concavidad no coincide exactamente, esto se observa claramente en valores de temperatura superiores a $T=60^{\circ}\text{C}$ y en los cuales las redes neuronales predicen disminución en la velocidad de corrosión. Este comportamiento no coincide con los datos experimentales, debido a que existe formación de FeCO_3 , que se comporta como una barrera protectora contra la corrosión, sin embargo, a altas velocidades de flujo la capa protectora no es completamente estable, pero brinda algún grado de protección, lo cual disminuye la pendiente de la curva de velocidad de corrosión con velocidad de flujo de 13m/s.

La Figura 9 presenta los resultados obtenidos con el modelo propuesto para las condiciones descritas en la Figura 7.

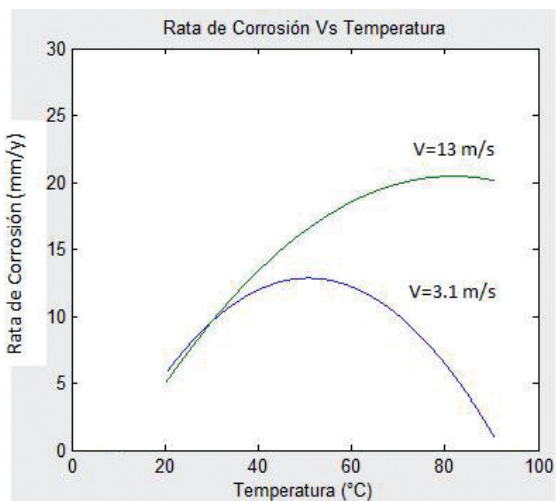


Figura 9. Velocidad de corrosión en función de la temperatura para varias velocidades de flujo.

Se observa una gran similitud al comparar las Figuras 7 y 9, tanto en forma como en magnitud, en este caso se pueden observar 2 secciones en cada curva, la primera hasta aproximadamente 60°C es creciente, luego de este la pendiente se hace menos pronunciada para $V=13\text{m/s}$, y se hace negativa para $V=3.1\text{ m/s}$, esto coincide casi exactamente con lo obtenido en los valores experimentales. Los valores de velocidad de corrosión predichos son bastante cercanos en todo el rango de temperaturas analizadas y para las velocidades descritas.

4. CONCLUSIONES

El modelo obtenido presentó un buen desempeño al ser comparado con la información experimental disponible, y frente al modelo de redes neuronales para iguales condiciones.

Se determinó la velocidad de corrosión como función de gran cantidad de parámetros, lográndose un modelo que utiliza las variables de forma individual y algunas correlaciones entre las mismas.

La programación de la ecuación permite una fácil utilización del modelo, posibilitando cálculos rápidos y acertados, presentando un buen ajuste en tanto en forma como en magnitud.

Aunque la corrosión por CO_2 es un fenómeno complejo y la inclusión de gran cantidad de variables dificulta el modelamiento, la ecuación obtenida permite trabajar con un amplio espectro de factores brindando valores numéricos adecuados para la velocidad de corrosión.

El modelo propuesto puede ser utilizado como herramienta de predicción de la velocidad de corrosión en sistemas reales, a partir de la medición de pH, velocidad de flujo, temperatura y presión parcial de CO_2 , de esta forma se podrá tener una aproximación rápida al comportamiento verdadero del sistema analizado. De esta forma será posible establecer un panorama de riesgo, y sugerir medidas de control adecuadas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. KERMANI, M.B. *CO2 Corrosion Control in Oil and Gas Production—Design Considerations*. European Federation of Corrosion, Publication no. 23.1997.

2. HARROP, D. Use of Synthetic Environments for Corrosion Testing. ASTM/NPL Symp. 1986.
3. CROLET, J.L. Corrosion 39. 1983. p. 39.
4. SCHMITT, G. Effect of Anions and Cations on the Pit Initiation in CO_2 Corrosion of Iron and Steel. Corrosion NACE. 2000. paper no. 1.
5. WAARD, C. Corrosion 31. 1975. p. 131.
6. OGUNDELE, G.I. Corrosion 43. 1987. p. 665.
7. JOHNSON, M.L. "Ferrous Carbonate Precipitation Kinetics and its Impact on CO_2 Corrosion". Corrosion NACE. 1991. paper no. 268
8. DALAYAN, E. CO_2 corrosion prediction in pipe flow under FeCO_3 scale-forming conditions. Corrosión NACE. 1998. Paper 51.
9. HAUSLER, R.H. Advances in CO_2 Corrosion NACE. vol. 1. 1985. vol 2. 1986.
10. KERMANI, M.B. "The Impact of Corrosion on the Oil and Gas Industry," J. SPE Production Facilities 8. 1996. p.186-190.
11. KERMANI, M.B. Carbon Dioxide Corrosion in Oil and Gas Production—A Compendium. Corrosion NACE. Vol 59, no 8. 2003.
12. NESIC, S. Review Key issues related to modelling of internal corrosion of oil and gas pipelines – A review. Corrosion Science 49. 2007. p 4308–4338.
13. NESIC, S. Probabilistic modelling of CO_2 corrosion laboratory data using neural networks. Corrosion Science 43. 2001. p 1373-1392.
14. DUGSTAD, A. Parametric study of CO_2 corrosion of carbon Steel, Corrosion NACE .1994. Paper no 14.

Recepción: 28 de octubre de 2011

Aceptación: 29 de junio de 2012