

EVALUACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN DE UN ACERO AISI SAE 1020 BAJO UN AMBIENTE SALMUERA/CO₂/H₂S A ALTAS PRESIONES

Meza P. Marlong¹, Castrillón Xiomara², Acero Lucia³, Peña B. Darío Yesid⁴ y Julio C. Pérez⁵

RESUMEN

En la industria del gas y petróleo en el país y en el mundo, se presentan diversos fenómenos corrosivos que degradan los materiales y provocan fallas inesperadas, derrames de producto, daños ambientales y grandes pérdidas económicas. La corrosión por gases ácidos (CO₂/H₂S) es uno de los fenómenos más agresivos que se presentan en las líneas de transporte de hidrocarburos, ya que al entrar en contacto con el agua producen sustancias que degradan el metal. El presente trabajo se enfocó a estudiar el efecto que tenía pequeñas cantidades de H₂S sobre la corrosión de un acero 1020 en presencia de CO₂ y salmuera bajo condiciones estancadas. Los resultados mostraron un aumento de la velocidad de corrosión cuando se utilizaron menores concentraciones de H₂S en el electrolito y un aumento igualmente de la velocidad de corrosión al aumentar la temperatura.

Palabras Claves: Corrosión, H₂S, Gases Ácidos, CO₂, Transporte.

ABSTRACT

In the oil and gas industry in Colombia and in the world, many corrosion problems can be raised which degraded materials and cause unexpected failures, oil spills, environmental damage and economical losses. Corrosion due to acid gases (CO₂/H₂S) is one of the most aggressive phenomena which can appear in transport oil lines, when this acid are in contact with the water and produce substances which attack the materials. This research studied the effect of small concentrations of H₂S on corrosion steel with CO₂ and brine under stagnant conditions. Results showed an increase in corrosion rate when the smallest concentrations of H₂S were used in the electrolyte and an increase of the corrosion rate when the temperature was higher.

Keywords: Corrosion, H₂S, Acid Gas, CO₂, Transport.

¹ Centro de Investigación del Gas y del Petróleo-CIGP

² Escuela de Ingeniería Química

³ Escuela de Ingeniería Metalúrgica.

⁴ Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga – Colombia

⁵ Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga – Colombia

INTRODUCCIÓN

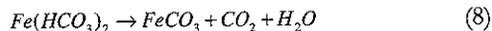
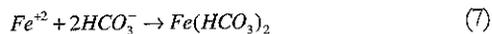
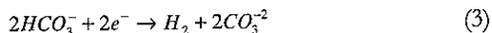
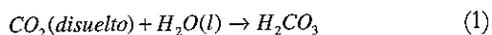
Los gases CO_2 y H_2S en combinación con el agua son la principal causa de corrosión en la producción de gas y crudo (López, 2003). La más predominante forma de corrosión encontrada en los campos de producción es la causada por el CO_2 . El dióxido de carbono disuelto en las salmueras producidas es muy corrosivo para la tubería de acero de bajo carbón y para los equipos de proceso usados en esta industria. Los costos de control de corrosión son significativos y están principalmente relacionados con reemplazo de materiales y programas de control de corrosión.

Aproximadamente el 60% de las fallas en campos de petróleo están relacionados con la corrosión por CO_2 , debido principalmente a un inadecuado conocimiento y capacidad predictiva, y a la pobre resistencia de los aceros y aleaciones de bajo carbón, a los cuales este fenómeno ataca (Kermany et al., 1997).

A medida que la edad del campo avanza, la relación de agua/petróleo en los fluidos de producción aumenta, y puede alcanzar niveles de hasta el 95% o más altos. Este aumento en el contenido del agua implica un incremento en los problemas de corrosión.

La corrosión interna causada por los fluidos producidos es el más costoso de los problemas de corrosión en la industria del gas y petróleo, debido a que los métodos de mitigación no pueden ser fácilmente mantenidos. Por tal motivo, con la edad del campo, el control de la corrosión llega a ser más costosa.

El dióxido de carbono se disuelve en presencia de agua, formando ácido carbónico, el cual es corrosivo para el acero al carbón. Las siguientes reacciones resumen el fenómeno de reacción con el dióxido de carbono (Lopez et al., 2003):



Debido a los sedimentos de los productos de corrosión, como FeCO_3 , se forma una película sobre la superficie del acero al carbón (Wu, 2004). Los estudios de Videm y colaboradores (Videm, 1989), Crolet y colaboradores (Crolet, 1998), Hausler y Stegmann (Hauster, 1985) y Palacios y Shadley (Palacios, 1991), revelan que esta película sobre el acero, influye considerablemente sobre el comportamiento de la corrosión por dióxido de carbono. La capa de corrosión formada sobre el acero esta también compuesta de cementita (Fe_3C), la cual es catódica con respecto a la ferrita en ambientes con CO_2 , por lo que la ferrita se corroe.

La velocidad de corrosión dependerá principalmente de la capacidad protectora de la capa, y su capacidad de protección, depende de la naturaleza de la aleación base (composición y microestructura) y de las propiedades del ambiente (temperatura, presión parcial de CO_2 , pH, etc).

La presencia simultánea de CO_2 y H_2S en los fluidos de producción en la industria de los hidrocarburos, provocan la formación de un ambiente muy agresivo, el cual puede causar la corrosión severa del acero y su posterior falla. Ambas sustancias han demostrado en diversos experimentos, que pueden formar películas protectoras. Cuando el H_2S está presente en bajas concentraciones el sistema es dominado por el CO_2 , sin embargo, se ha observado que la película de sulfuro de hierro (FeS) interfiere con la formación de la capa de carbonato de hierro (Bruce et al., 2003).

El presente trabajo estudió el efecto de pequeñas concentraciones de H₂S sobre la velocidad de corrosión de un acero 1020 en presencia de CO₂ y agua con 3% de NaCl, teniendo en cuenta parámetros de producción de campo y la concentración de gases ácidos que se manejan en algunas líneas de transporte de gas en Colombia.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Diseño de pruebas

Para las pruebas se seleccionó un acero al carbono AISI 1020 en presencia de la mezcla ácida salmuera/H₂S/CO₂, y para la determinación de las velocidades de corrosión se realizaron medidas de resistencia a la polarización lineal y se efectuaron pruebas gravimétricas para comparación de datos. La presión de operación del autoclave durante las pruebas fue de 1000 psi, el volumen del electrolito fue de 950 ml y la duración total de las pruebas fue de 48 horas. El diseño experimental se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. Diseño de experimentos.

Temperatura (°C)	Composición fase gaseosa	Ensayos a realizar
25	2 ppm H ₂ S 5% CO ₂ N ₂	1.Gravimetría 2.Resistencia a la polarización (Rp)
25	6 ppm H ₂ S 5% CO ₂ N ₂	1.Gravimetría 2.Resistencia a la polarización (Rp)
50	2 ppm H ₂ S 5% CO ₂ N ₂	1.Gravimetría 2.Resistencia a la polarización (Rp)
50	6 ppm H ₂ S 5% CO ₂ N ₂	1.Gravimetría 2.Resistencia a la polarización (Rp)

Para la determinación de las velocidades de corrosión, se utilizó un valor para la constante B de 23mV, comúnmente usada en la literatura por diversos investigadores.

Preparación de las probetas

Las probetas antes de cada prueba fueron preparadas superficialmente con papel esmeril grado 360, 400, 600 hasta 1200, se enjuagaron con agua desionizada y luego con alcohol, y finalmente se secaron, todo lo anterior siguiendo las especificaciones de la norma ASTM G1-90. Posteriormente fueron pesadas y medidas.

Después de la limpieza se colocó la probeta electroquímica en el electrodo de trabajo, e inmediatamente se verificó su conductividad. Adicionalmente se colocó la probeta gravimétrica dentro del autoclave.

Preparación de la solución

Las soluciones fueron preparadas con agua desionizada y cloruro de sodio, NaCl al 3% en peso, y su pH estuvo entre 6.49 y 6.06. Dicha solución se preparó con agua desionizada para mantener un mejor control de los iones presentes y evitar la posible formación de productos de corrosión diferentes a los producidos por la interacción con la mezcla gaseosa de CO₂ / H₂S. Las características de esta solución se presentan en la tabla 2.

Tabla 2. Caracterización del electrolito de trabajo.

CARACTERIZACIÓN DEL ELECTROLITO	
NaCl (% W)	3
pH (Unidades de pH)	5.77
Alcalinidad	N.D
Dureza (mg CaCO ₃ /L)	N.D
Cloruros (mg Cl/L)	9889.9
Hierro disuelto	N.D
Oxígeno Disuelto (mg O ₂ /L)	13**
Conductividad (µS/cm)	17900

*No detectable

**Dato sin burbujear Nitrógeno.

Experimentación

Antes de iniciar las pruebas, los tanques fueron previamente lavados con agua desionizada y enjuagados con acetona para eliminar cualquier residuo que contamine el electrolito.

Se desaireó el electrolito en el Autoclave con N_2 de alta pureza (Grado 4.6 FID) durante dos horas para garantizar un contenido de oxígeno menor de 120 ppb, el cual fue medido por medio del kit colorimétrico *CHEMets Kit Dissolved Oxygen*. Luego se procedió a presionar el autoclave hasta la presión de trabajo (1000 psi) con la mezcla gaseosa de $H_2S/CO_2/N_2$. A partir de este momento se inició la prueba de 48 horas.

Cada seis (6) horas se realizó una prueba de resistencia a la polarización (R_p), haciendo un barrido de ± 20 mV desde el potencial de circuito abierto, por medio de un potenciostato EG&G 363 y un programador universal modelo 175 EG&G INSTRUMENTS, empleado para realizar las medidas electroquímicas.

Para finalizar la prueba se procedió a despresurizar los tanques descargando los gases en una lechada de cal. Posteriormente, se retiró el electrolito del autoclave y se midió el respectivo contenido de Fe^{+2} , H_2S y de CO_2 con los kits colorimétricos *CHEMetrics* y finalmente se midió el pH de la solución.

Las probetas gravimétricas fueron retiradas y guardadas para análisis SEM y la determinación posterior de la pérdida de peso, que se llevo a cabo siguiendo la norma ASTM G1.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de los ensayos realizados y el análisis de los mismos se presentan a continuación.

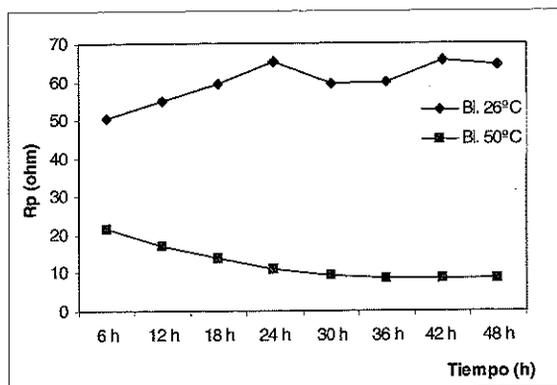


Figura 1. Ensayos a condiciones estáticas 2 ppm de H_2S , 5% CO_2 y temperaturas de 26°C y 50°C.

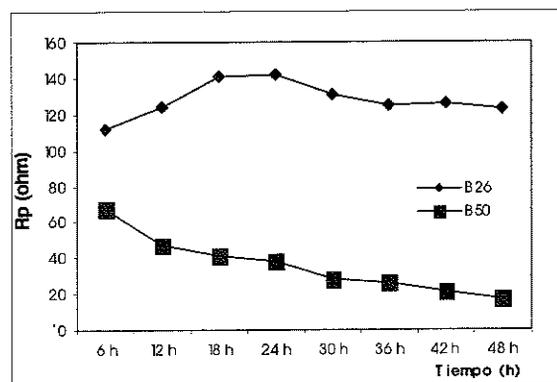


Figura 2. Ensayos a 6 ppm de H_2S , 5% de CO_2 , condiciones estáticas y temperaturas de 26°C y 50°C.

Tabla 3. Velocidades de corrosión a 2 ppm de H_2S , 5% de CO_2 , y 26 y 50°C

Tiempo	Velocidades de corrosión mpy	
	26°C	50°C
6 h	48,83	121,541
12h	45,042	154,142
18 h	41,69	193,408
24h	37,998	238,904
36h	41,189	310,075
48h	38,343	304,217

Tabla 4. Velocidades de corrosión a 6 ppm de H_2S , 5% de CO_2 , a 26 y 50°C.

Tiempo	Velocidades de corrosión mpy	
	26°C	50°C
6 h	22,758	36,75
12h	20,422	53,056
18 h	18,021	60,716
24h	17,921	65,71
36h	20,278	94,856
48h	20,632	141,674

* No detectable

** Dato sin burbujear Nitrógeno.

Para ambas concentraciones de H₂S utilizadas (2 y 6 ppm), se observó el mismo comportamiento con la temperatura, es decir, que al aumentar ésta, disminuyó la Rp y por ende las velocidades de corrosión fueron mayores. La temperatura tuvo una influencia bastante marcada sobre la velocidad de corrosión, y para las pruebas realizadas, la velocidad de corrosión aumentó entre 2 y 7 veces al aumentar la temperatura.

Este aumento en la velocidad de corrosión se debe a que como en la mayoría de las reacciones químicas, su cinética está influenciada por la temperatura. El incremento de la velocidad de corrosión presentado en los ensayos a bajas temperaturas (menor a 50°C), se puede atribuir a la reducción acelerada de H⁺ (reacción catódica) o a la disolución acelerada del hierro (reacción anódica).

Los resultados obtenidos concuerdan con los obtenidos por López y colaboradores (Lopez, 2003), quienes indicaron que a temperaturas menores de 60°C la velocidad de corrosión uniforme aumenta con la temperatura. También, Ikeda estudió el hierro en soluciones con CO₂ a 0.0015 psi de H₂S en el rango de 50°C a 150 °C. Los resultados de sus pruebas mostraron que la velocidad de corrosión se incrementó con la temperatura alcanzando un máximo a 100°C (Ikeda et al., 1985).

Por otra parte, los resultados de las pruebas mostraron que al disminuir la concentración del H₂S en la mezcla, la velocidad de corrosión aumentó, y esta tendencia se mantuvo en todas las pruebas realizadas. Inicialmente, se puede pensar que la velocidad de corrosión debería disminuir al bajar la presión parcial del H₂S, pero algunos estudios han demostrado que a bajas concentraciones, el H₂S puede llegar a ser más agresivo que en concentraciones mayores. Sin embargo, cabe aclarar que el papel de este gas a bajas concentraciones no es totalmente claro.

Los resultados mostraron que la temperatura tuvo un mayor efecto sobre la velocidad de corrosión que la concentración de H₂S en la solución; sin embargo, tuvo un efecto bastante importante, ya que la velocidad de corrosión aumentó entre 2 y 4 veces al disminuir el H₂S en el electrolito.

Para la interpretación y análisis de los resultados obtenidos, se calcularon las presiones parciales de los componentes de las mezclas gaseosas con las cuales se trabajó cuyos resultados se muestran en la tabla 5.

Tabla 5. Presiones parciales de H₂S y CO₂ en la mezcla gaseosa.

Composición de la mezcla	PH ₂ S (psi)	PCO ₂ (psi)
2 ppm H ₂ S y 5% CO ₂	1.06E-2	50
6 ppm H ₂ S y 5% CO ₂	3.16E-2	50

Con el fin de determinar cual fue la especie corrosiva dominante y obtener una idea preliminar de los productos de corrosión que se pueden esperar, se calculó la relación de presiones parciales para las dos mezclas gaseosas usadas:

$$\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S para 2 ppm de H}_2\text{S} = 4732$$

$$\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S para 6 ppm H}_2\text{S} = 1580.$$

Respecto a la corrosión en ambientes donde se encuentran presentes tanto el CO_2 como el H_2S , anteriormente se han realizado algunos estudios. Pots propuso que cuando la relación molar de $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ es mayor de 500 el sistema es dominado por CO_2 . Si es menor de 20 el sistema es dominado por H_2S . Si está en el rango de 20 a 500 es una corrosión combinada. Esta conclusión confirmaría que para el presente trabajo de investigación, el sistema fue dominado por el contenido de CO_2 , ya que la relación de las presiones parciales en este estudio fue mucho mayor.

Análisis SEM realizados a una probeta después de los ensayos, muestran la presencia de trazas de carbonato sobre la superficie (ver figura 3), apoyando esta interpretación en los resultados presentados por Heuer y Stubbins en 1998. Sin embargo, la presencia de FeCO_3 no se observó sobre toda la superficie de la probeta, sino en ciertas partes de la misma. Al analizar el comportamiento de los datos de Rp tomados a lo largo de las pruebas, no se observó un comportamiento pasivante marcado, lo que muestra que las capas formadas no fueron protectoras.

La temperatura tiene un efecto muy importante sobre la formación de capas protectoras sobre la superficie del metal. Varios autores (Wu, et al, 2004; Brown, et al, 2003; Valdes, et al, 1998) reportan que capas protectoras y compactas se pueden formar más fácilmente a altas temperaturas (mayores a 80°C), pero la temperatura de formación de dichas capas también depende de otros factores como el contenido de CO_2 , flujo, pH, etc. Muy seguramente, y de acuerdo a los resultados obtenidos, las capas formadas no fueron uniformes, compactas y adherentes, y por consiguiente no fueron protectoras.

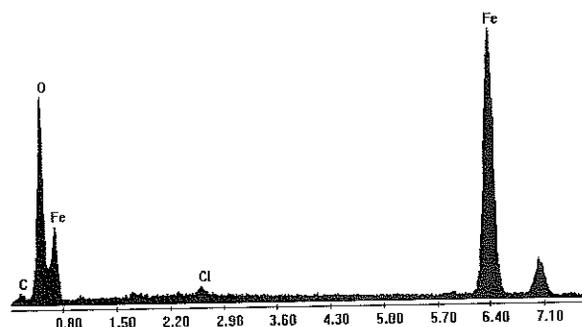
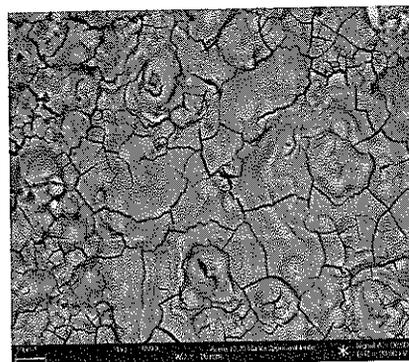


Figura 3. Análisis de la superficie del metal a condiciones estáticas, 2 ppm y 50°C .

El efecto del H_2S sobre la velocidad de corrosión del acero en estudio, se puede explicar desde el punto de vista de la película de sulfuro de hierro (FeS) que interfiere con la formación de la capa de carbonato de hierro.

En los campos petroleros se han encontrado mezclas de tres tipos de FeS con carbonato de hierro. Entre los sulfuros encontrados están la pirita, la pirrotita y la mackinawita (Smith and Pacheco, 2002). Cómo la velocidad de formación de la mackinawita es mayor que la del carbonato, y este sulfuro se caracteriza por un exceso en los iones hierro, éstos son consumidos rápidamente para dar lugar a la formación del sulfuro, retardando la formación de la siderita. Sin embargo, estos sulfuros son fácilmente afectados por defectos de la superficie y otros factores que hacen que se degrade fácilmente.

Este efecto competitivo entre la formación de sulfuro y siderita, muy seguramente fue más marcado cuando se trabajó a niveles de presiones parciales más bajos de H_2S , lo que contribuyó a una mayor velocidad de corrosión en la superficie del acero.

Según los estudios de Sardico y Greco (1963), por debajo de 0.1 psia de H_2S se forma una película protectora de sulfuro compuesta por Pirita (FeS_2), troilita (FeS hexagonal) y mackinawita ($Fe_{1+x}S$) sobre la superficie del metal. Cuando la concentración de H_2S está entre 0.1 y 4 psia, se forma una película protectora compuesta de las mismas fases; éste mismo investigador demostró que la película de sulfuro formada era menos protectora en un rango de pH de 6.5 a 8.8, y la mackinawita fue en este caso, el único producto de corrosión detectado.

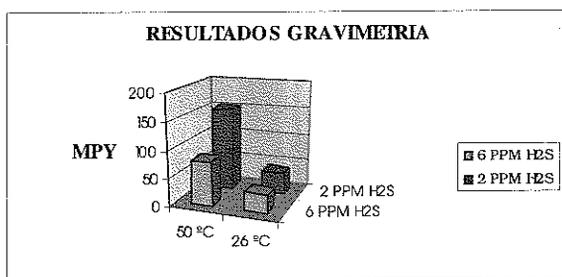


Figura 4. Resultados de velocidad de corrosión por la técnica gravimétrica.

Por ultimo, al analizar los resultados de gravimetría (ver figura 4), se observó que para una misma composición de H_2S , al aumentar la temperatura, se tiene una mayor velocidad de corrosión, comportamiento similar al observado en las pruebas electroquímicas. Al variar el contenido de H_2S , se pudo observar que a mayor contenido de H_2S se obtienen menores velocidades de corrosión, tendencia que igualmente concuerda con los resultados obtenidos por medio de las pruebas electroquímicas.

CONCLUSIONES

La corrosión presentada para los ensayos fue de tipo uniforme y no se presentó picado para ninguna de las pruebas realizadas, debido muy probablemente a la no formación de celdas locales que favorecieran este fenómeno.

Los resultados mostraron una misma tendencia a lo largo de las pruebas realizadas. Al disminuir la presión parcial de H_2S disminuyó la resistencia a la polarización y por lo tanto aumentó la velocidad de corrosión.

La temperatura fue la variable que tuvo una mayor influencia sobre los resultados obtenidos. Al aumentar la temperatura aumentó la velocidad de corrosión para todos los ensayos realizados. Esto se debió muy probablemente a que como en todas las reacciones químicas, éstas aumentan con la temperatura.

El estudio de la corrosión en sistemas $H_2S/CO_2/H_2O$ es de tipo compleja, debido a la competencia originada por la corrosión agria (H_2S) y la corrosión dulce (CO_2). Los resultados obtenidos mostraron que al parecer existe competencia en la formación de capas, sin embargo, condiciones de pH mayores muy probablemente favorecerían la formación del $FeCO_3$ que es un carbonato protector.

Los resultados obtenidos por la técnica gravimétrica, ratificaron los mostrados por la técnica de R_p , lo que confirma la concordancia entre los dos métodos utilizados en los experimentos.

REFERENCIAS

BRUCE Brown, KUN-LIN Lee y SRDJAN Nestic. Corrosion in multiphase flow containing small amounts of H_2S . Corrosion 2003. Paper N° 03341.

CROLET J.L., THEVENOT N. and NESIC S. Corrosion 54, 1998.

HAUSLER R.H. and STEGMANN D.W. Corrosion 88. NACE 1988. Paper N.863.

HEUER J.K. y STUBBINS J.F. "Microstructure Analysis of Coupons Exposed to Carbon Dioxide Corrosion in Multiphase Flow". CORROSION, July 1998.

IKEDA A., UDEA M. y MUKAI S. Influence of environmental factors on corrosion in CO₂ source well, in advances in CO₂ corrosion. NACE INTERNATIONAL Vol. 2 . 1985.

KERMANI M, SMITH L. CO₂ control in the oil and gas production desing considerations. European Federation of Corrosion, 1997. (Publicacion N° 23).

LOPEZ D.A., PÉREZ, T y SIMISON S.N. The influence of microstructure and chemical composition of carbon and low alloy steels in CO₂ corrosion. A state of the art appraisal. Materials & Desing (561-575). 2003.

PALACIOS C.A., and SHADLEY J.R. Corrosion 47, 1991.

PERDOMO J.J., GONZALEZ J.J. and VIROLA A. "Corrosion of API 5LB and X52 in crude oil/water/gas mixtures" Materials Selection and Design. s.a.

POTS B.F., John R.C. y otros. "Improvements on de Waard Millians corrosion prediction and applications to corrosion management" Paper N.02235 , CORROSION 2002.

SARDISCO J.B., WRIGTH W.B., GRECO E.C. "Corrosion N° 19. 1963. p354.

SMITH S.N. y PACHECO J.L. "Prediction of corrosion in slightly sour enviroments" CORROSION 2002, paper 02241.

VALDES A., CASE R., RAMIREZ M. y Ruiz A. "The effect of small amounts of H₂S on CO₂ corrosion of a carbon steel". CORROSION, Paper N° 22. 1998.

VIDEM k. y DUGSTAD A., Mater Perform 28, 3 Pág. 63. 1989.

WU S.L., CUI Z.D., Zhao G.X., YAN M.L., Zhu S.L. y YANG X.J. "EIS study of the surface film on the surface of carbon steel from supercritical carbon dioxide corrosion". ELSEIVER 2004.

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus agradecimientos a COLCIENCIAS, al Centro de Investigación del Gas y del Petróleo y al Grupo de Investigaciones en Corrosión de la Universidad Industrial de Santander-UIS y al Doctor Aníbal Serna del Instituto Colombiano del Petróleo.

Recibido: 14 de noviembre de 2004

Aceptado: 10 de abril de 2006