

Un modelo mecanicista de corrosión uniforme del sulfuro de hidrógeno/dióxido de carbono en el acero dulce

Por *Ing. Srdjan Nešić* e *Ing. Wei Sun*

Dado lo incierto del mecanismo de corrosión del sulfuro de hierro (H_2S) en el acero dulce, en este estudio se investigan en forma paralela tanto este mecanismo como el de la formación del H_2S y se propone un modelo del proceso global.

Este trabajo resultó Best Paper Award en el Congreso NACE Corrosion 2011.

Introducción

La corrosión interna del dióxido de carbono (CO_2) del acero dulce en presencia del sulfuro de hidrógeno (H_2S) representa un problema importante para la industria del petróleo y del gas¹⁻⁷.

En la corrosión del acero dulce del CO_2/H_2S se pueden formar tanto capas de carbonato de hierro como de sulfuro de hierro en la superficie del acero. Los estudios han demostrado que la formación del estrato superficial es uno de los factores más importantes que rigen la tasa de la corrosión. El crecimiento de la capa depende principalmente de la cinética de su formación. Asimismo, la cinética del carbonato de hierro, sulfuro de hierro y capas mezcladas de

carbonato de hierro/sulfuro han sido cuantificadas e informadas en varias publicaciones recientes por el equipo de investigación de los autores. Estas son partes de un gran proyecto en curso que se centra en modelar la corrosión interna del CO_2/H_2S del acero dulce⁸⁻⁹. Los principales parámetros de operación, tipos de equipamiento y técnicas de medida utilizadas y la resultante tasa de corrosión, para estos y otros experimentos similares están resumidos en la tabla 1. Sin embargo, a pesar de la relativa cantidad de información experimental, el mecanismo incierto de la corrosión del H_2S dificulta el desarrollo de un modelo para la cinética de la formación de la capa de sulfuro de hierro y luego la predicción de la tasa de corrosión del acero dulce. Por lo tanto,

Tabla 1. Resumen de los detalles experimentales de todas las pruebas utilizadas para la derivación del modelo CR: tasa de corrosión (conforme a sus siglas en inglés *Corrosion Rate*), WL: pérdida de peso (conforme a sus siglas en inglés *Weight Loss*), LPR: resistencia de polarización lineal (conforme a sus siglas en inglés *Linear Polarization Resistance*).

# caso	T (C°)	pH ₂ S (bar)	pCO ₂ (bar)	pH	Vel. (m/s)	Duración (h)	CR _{exp} (mm/a)	CR _{cal} (mm/a)	Técnica de medición del equipo	Ref
1	80	3,7E-05	0	5,5	0	24	0,1	0,21	Celda de vidrio – WL	33
2	80	7,4E-05	0	5,5	0	24	0,1	0,16	Celda de vidrio – WL	33
3	80	1,2E-04	0	5,5	0	24	0,2	0,14	Celda de vidrio – WL	33
4	80	2,0E-04	0	5,5	0	24	0,2	0,12	Celda de vidrio – WL	33
5	80	4,9E-04	0	5,5	0	1	1,5	0,43	Celda de vidrio – WL	33
6	80	4,9E-03	0	5,5	0	1	2,4	0,73	Celda de vidrio – WL	33
7	80	4,9E-02	0	5,5	0	1	3,6	2,07	Celda de vidrio – WL	33
8	80	4,9E-04	0	5,5	0	24	0,1	0,11	Celda de vidrio - WL	33
9	80	4,9E-03	0	5,5	0	24	0,1	0,15	Celda de vidrio – WL	33
10	80	4,9E-02	0	5,5	0	24	0,4	0,42	Celda de vidrio – WL	33
11	80	4,9E-04	0	5,5	0	1	1,9	0,43	Celda de vidrio-WL	33
12	80	4,9E-03	0	5,5	0	1	2,1	0,73	Celda de vidrio – WL	33
13	80	4,9E-02	0	5,5	0	1	2,8	2,07	Celda de vidrio – WL	33
14	80	4,9E-04	0	5,5	0	24	0,1	0,11	Celda de vidrio- WL	33
15	80	4,9E-03	0	5,5	0	24	0,1	0,15	Celda de vidrio – WL	33
16	80	4,9E-02	0	5,5	0	24	0,2	0,42	Celda de vidrio – WL	33
17	80	4,9E-04	0	5,5	0	1	1,5	0,43	Celda de vidrio- WL	33
18	80	4,9E-03	0	5,5	0	1	2,6	0,73	Celda de vidrio- WL	33
19	80	4,9E-02	0	5,5	0	1	2,6	2,07	Celda de vidrio - WL	33
20	80	4,9E-04	0	5,5	0	24	0,0	0,11	Celda de vidrio – WL	33
21	80	4,9E-03	0	5,5	0	24	0,3	0,15	Celda de vidrio – WL	33
22	80	4,9E-02	0	5,5	0	24	0,2	0,42	Celda de vidrio- WL	33
23	80	4,9E-02	0	5,5	0	24	0,5	0,42	Celda de vidrio- WL	33
24	80	4,9E-02	0	5,5	0	24	0,5	0,42	Celda de vidrio - WL	33
25	80	4,9E-02	0	5,5	0	24	0,5	0,42	Celda de vidrio – WL	33
26	80	4,9E-02	0	5,5	0	24	0,1	0,42	Celda de vidrio- WL	33
27	80	4,9E-02	0	5,5	0	24	0,1	0,42	Celda de vidrio- WL	33
28	80	4,9E-02	0	5,5	0	24	0,5	0,42	Celda de vidrio - WL	33
29	80	4,9E-02	0	5,5	0	24	0,2	0,42	Celda de vidrio – WL	33
30	80	4,9E-02	0	5,5	0	24	0,2	0,42	Celda de vidrio – WL	33
31	80	4,9E-02	0	5,5	0	24	0,2	0,42	Celda de vidrio- WL	33
32	80	4,9E-02	0	5,5	0	24	0,1	0,42	Celda de vidrio- WL	33
33	80	4,9E-02	0	5,5	0	24	0,1	0,42	Celda de vidrio - WL	33
34	80	4,9E-02	0	5,5	0	24	0,2	0,42	Celda de vidrio – WL	33
35	60	7,3E-03	0	5,5	0	1	1,9	0,8	Celda de vidrio- WL	33
36	60	7,3E-02	0	5,5	0	1	2,4	0,41	Celda de vidrio- WL	33
37	60	7,3E-03	0	5,5	0	24	0,3	0,17	Celda de vidrio - WL	33
38	60	7,3E-02	0	5,5	0	24	0,7	0,48	Celda de vidrio – WL	33
39	60	7,3E-02	0	5,5	0	1	2,3	0,8	Celda de vidrio – WL	33
40	60	7,3E-02	0	5,5	0	1	2,7	2,41	Celda de vidrio- WL	33
41	60	7,3E-03	0	5,5	0	24	0,2	0,17	Celda de vidrio- WL	33
42	60	7,3E-02	0	5,5	0	24	0,6	0,48	Celda de vidrio - WL	33
43	60	7,3E-03	0	5,5	0	1	1,7	0,8	Celda de vidrio – WL	33
44	60	7,3E-02	0	5,5	0	1	2,6	2,41	Celda de vidrio- WL	33
45	60	7,3E-03	0	5,5	0	24	0,2	0,17	Celda de vidrio- WL	33
46	60	7,3E-02	0	5,5	0	24	0,3	0,48	Celda de vidrio - WL	33
47	25	9,1E-03	0	5,5	0	1	1,4	0,8	Celda de vidrio – WL	33
48	25	9,1E-02	0	5,5	0	1	1,8	2,51	Celda de vidrio – WL	33
49	25	9,1E-03	0	5,5	0	24	0,1	0,16	Celda de vidrio- WL	33
50	25	9,1E-02	0	5,5	0	24	0,3	0,5	Celda de vidrio- WL	33
51	25	9,1E-03	0	5,5	0	1	1,3	0,8	Celda de vidrio - WL	33
52	25	9,1E-02	0	5,5	0	1	1,5	2,51	Celda de vidrio – WL	33
53	25	9,1E-03	0	5,5	0	24	0,1	0,16	Celda de vidrio – WL	33
54	25	9,1E-02	0	5,5	0	24	0,3	0,5	Celda de vidrio- WL	33
55	25	9,1E-03	0	5,5	0	1	1,3	0,8	Celda de vidrio- WL	33
56	25	9,1E-02	0	5,5	0	1	1,3	2,51	Celda de vidrio - WL	33
57	25	9,1E-03	0	5,5	0	24	0,2	0,16	Celda de vidrio – WL	33
58	25	9,1E-02	0	5,5	0	24	0,3	0,5	Celda de vidrio – WL	33
59	60	7,3E-03	0,80	6,6	0	1	1,9	0,87	Celda de vidrio- WL	33
60	60	7,3E-02	0,73	6,6	0	1	1,7	2,52	Celda de vidrio- WL	33
61	60	7,3E-03	0,80	6,6	0	24	0,3	0,28	Celda de vidrio - WL	33
62	60	7,3E-02	0,73	6,6	0	24	0,4	0,6	Celda de vidrio- WL	33
63	60	7,3E-03	0,80	6,6	0	1	2,0	0,87	Celda de vidrio - WL	33
64	60	7,3E-02	0,73	6,6	0	1	2,1	2,52	Celda de vidrio – WL	33
65	60	7,3E-03	0,80	6,6	0	24	0,3	0,28	Celda de vidrio – WL	33
66	60	7,3E-02	0,73	6,6	0	24	0,1	0,6	Celda de vidrio- WL	33
67	60	7,3E-03	0,80	6,6	0	1	1,8	0,87	Celda de vidrio- WL	33
68	60	7,3E-02	0,73	6,6	0	1	2,2	2,52	Celda de vidrio - WL	33
69	60	7,3E-03	0,80	6,6	0	24	0,3	0,28	Celda de vidrio- WL	33
70	60	7,3E-02	0,73	6,6	0	24	0,2	0,6	Celda de vidrio- WL	33
71	80	4,9E-04	0,53	6,6	0	1	2,1	0,34	Celda de vidrio - WL	33
72	80	4,9E-03	0,53	6,6	0	1	2,0	0,79	Celda de vidrio- WL	33
73	80	4,9E-02	0,48	6,6	0	1	2,5	2,19	Celda de vidrio - WL	33
74	80	4,9E-02	0,48	6,6	0	1	2,4	2,19	Celda de vidrio – WL	33

# caso	T (C°)	pH ₂ S (bar)	pCO ₂ (bar)	pH	Vel. (m/s)	Duración (h)	CR _{exp} (mm/a)	CR _{cal} (mm/a)	Técnica de medición del equipo	Ref
75	80	4,9E-04	0,53	6,6	0	24	0,2	0,19	Celda de vidrio - WL	33
76	80	4,9E-03	0,53	6,6	0	24	0,5	0,28	Celda de vidrio - WL	33
77	80	4,9E-02	0,48	6,6	0	24	0,2	0,54	Celda de vidrio - WL	33
78	80	4,9E-04	0,53	6,6	0	1	1,5	0,34	Celda de vidrio - WL	33
79	80	4,9E-04	0,53	6,6	0	1	2,0	0,34	Celda de vidrio - WL	33
80	80	4,9E-03	0,53	6,6	0	1	2,4	0,79	Celda de vidrio - WL	33
81	80	4,9E-02	0,48	6,6	0	1	2,8	2,19	Celda de vidrio - WL	33
82	80	4,9E-02	0,48	6,6	0	1	2,6	2,19	Celda de vidrio - WL	33
83	80	4,9E-04	0,53	6,6	0	24	0,2	0,19	Celda de vidrio - WL	33
84	80	4,9E-03	0,53	6,6	0	24	0,4	0,28	Celda de vidrio - WL	33
85	80	4,9E-02	0,48	6,6	0	24	0,2	0,54	Celda de vidrio - WL	33
86	80	4,9E-04	0,53	6,6	0	1	1,6	0,34	Celda de vidrio - WL	33
87	80	4,9E-04	0,53	6,6	0	1	1,3	0,34	Celda de vidrio - WL	33
88	80	4,9E-03	0,53	6,6	0	1	2,6	0,79	Celda de vidrio - WL	33
89	80	4,9E-02	0,48	6,6	0	1	3,3	2,19	Celda de vidrio - WL	33
90	80	4,9E-02	0,48	6,6	0	1	2,5	2,19	Celda de vidrio - WL	33
91	80	4,9E-04	0,53	6,6	0	24	0,2	0,19	Celda de vidrio - WL	33
92	80	4,9E-03	0,53	6,6	0	24	0,4	0,28	Celda de vidrio - WL	33
93	80	4,9E-02	0,48	6,6	0	24	0,2	0,54	Celda de vidrio - WL	33
94	80	2,0E-04	0,53	5,5	0	1	0,4	0,45	Celda de vidrio - WL	33
95	80	2,0E-04	0,53	5,5	2	1	2,5	0,52	Celda de vidrio - WL	33
96	80	2,0E-04	0,53	5,5	4	1	4,7	0,57	Celda de vidrio - WL	33
97	80	2,0E-04	0,53	5,5	0	20	0,2	0,12	Celda de vidrio - WL	33
98	80	2,0E-04	0,53	5,5	2	20	0,5	0,13	Celda de vidrio - WL	33
99	80	2,0E-04	0,53	5,5	4	20	0,5	0,13	Celda de vidrio - WL	33
100	70	0	0,00	4,2-4,9	0,3	2	7,8		Circuito de flujo - WL	34
101	70	0	0,00	4,2-4,9	0,3	7	8,1		Circuito de flujo - WL	34
102	70	0	0,00	4,2-4,9	0,3	14	7,3		Circuito de flujo - WL	34
103	70	0	0,00	4,2-4,9	0,3	21	7,1		Circuito de flujo - WL	34
104	70	0,004	137,90	4,2-4,9	0,3	2	0,4	0,8	Circuito de flujo - WL	34
105	70	0,004	137,90	4,2-4,9	0,3	7	0,1	0,56	Circuito de flujo - WL	34
106	70	0,004	137,90	4,2-4,9	0,3	14	0,1	0,48	Circuito de flujo - WL	34
107	70	0,004	137,90	4,2-4,9	0,3	21	0,1	0,44	Circuito de flujo - WL	34
108	70	0,07	137,83	4,2-4,9	0,3	2	1,2	1,92	Circuito de flujo - WL	34
109	70	0,07	137,83	4,2-4,9	0,3	7	0,9	1,16	Circuito de flujo - WL	34
110	70	0,07	137,83	4,2-4,9	0,3	14	0,2	0,9	Circuito de flujo - WL	34
111	70	0,07	137,83	4,2-4,9	0,3	21	0,3	0,79	Circuito de flujo - WL	34
112	70	0,13	137,77	4,2-4,9	0,3	2	3,7	2,5	Circuito de flujo - WL	34
113	70	0,13	137,77	4,2-4,9	0,3	7	1,8	1,47	Circuito de flujo - WL	34
114	70	0,13	137,77	4,2-4,9	0,13	14	1,0	1,12	Circuito de flujo - WL	34
115	70	0,13	137,77	4,2-4,9	0,3	21	1,1	0,97	Circuito de flujo - WL	34
116	50	8,3E-04	137,90	5	0,2	72	5,5		Método de transferencia - WL	5
117	50	2,2E-03	137,90	5	0,2	72	4,7		Método de transferencia - WL	5
118	50	2,9E-03	137,90	5	0,2	72	5,4		Método de transferencia - WL	5
119	50	0,03944	137,86	5	0,2	72	2,1	0,62	Método de transferencia - WL	5
120	50	0,05818	137,84	5	0,2	72	1,8	0,66	Método de transferencia - WL	5
121	50	0,08530	137,81	5	0,2	72	2,4	0,71	Método de transferencia - WL	5
122	50	0,08959	137,81	5	0,2	72	1,5	0,72	Método de transferencia - WL	5
123	50	0,11653	137,78	5	0,2	72	1,9	0,76	Método de transferencia - WL	5
124	20	3,8E-06	0,98	5	0,5	-	0,3	0,12	Celda de vidrio - LPR	10
125	20	5,1E-05	0,98	5	0,5	-	0,1	0,09	Celda de vidrio - LPR	10
126	20	1,3E-04	0,98	5	0,5	-	0,1	0,09	Celda de vidrio - LPR	10
127	20	2,3E-04	0,98	5	0,5	-	0,2	0,09	Celda de vidrio - LPR	10
128	120	0	0,00	4,86	10	27	30,0		Circuito de flujo - WL	35
129	120	1,38	6,90	4,32	10	24	1,7	3	Circuito de flujo - WL	35
130	120	2,76	6,90	4,09	10	20	1,8	4,34	Circuito de flujo - WL	35
131	120	2,76	6,90	4,09	10	138	0,9	1,89	Circuito de flujo - WL	35
132	120	2,76	6,90	4,01	10	166	0,8	1,73	Circuito de flujo - WL	35
133	120	3,45	6,90	4,01	10	22	1,9	4,57	Circuito de flujo - WL	35
134	120	3,45	6,90	3,95	10	383	0,7	1,26	Circuito de flujo - WL	35
135	120	4,14	6,90	-	-	69	1,4	1,26	Circuito de flujo - WL	35
136	60	3	0,00	-	-	71	0,8	2,06	Autoclave - WL	36
137	60	3	0,00	-	-	91	0,5	1,81	Autoclave - WL	36
138	70	20	0,00	-	-	91	2,9	4,26	Autoclave - WL	36
139	65	12,2	0,00	-	-	69	1,0	3,83	Autoclave - WL	36
140	65	8	0,00	-	-	91	1,0	2,96	Autoclave - WL	36
141	65	4,2	0,00	-	-	63	1,3	2,44	Autoclave - WL	36
142	80	10	6,90	3,1	1	456	0,9	1,48	Circuito de flujo - WL	37
143	80	10	6,90	3,1	3	456	0,9	1,48	Circuito de flujo - WL	37
144	80	10	6,90	3,1	5	456	1,2	1,48	Circuito de flujo - WL	37
145	25	10	6,90	3,2	1	504	0,6	1,19	Circuito de flujo - WL	37
146	25	10	6,90	3,2	3	504	1,3	1,19	Circuito de flujo - WL	37
147	25	10	6,90	3,2	5	504	1,0	1,19	Circuito de flujo - WL	37
148	80	30	6,90	2,9	1	360	1,4	2,82	Circuito de flujo - WL	37
149	80	30	6,90	2,9	3	360	1,1	2,82	Circuito de flujo - WL	37
150	80	30	6,90	2,9	5	360	1,1	2,82	Circuito de flujo - WL	37

Nombre	Fórmula	Estructura
Amorfa	FeS	No-cristalina
Cúbica	FeS	Tipo esfarelita
Troilita	FeS	Tipo nicolita distorsionada
Mackinawita	FeS	Material de capas de 2D
Pirrotita	FeS _{1+x} (ó Fe _{1-x} S)	Tipo nicolita distorsionada
Smithita	Fe ₃ S ₄	Tipo nicolita distorsionada
Greigita	Fe ₃ S ₄	Tioespinel (tipo magnetita)
Sulfuro férrico	Fe ₂ S ₃	Tioespinel con lagunas de cationes
Pirita	FeS ₂	Derivado de sal gema
Marcasita	FeS ₂	Isoestructural con CaCl ₂

Tabla 2. Resumen del tipismo estructural en el sistema de sulfuro de hierro.

en este estudio, tanto el mecanismo de la corrosión del H₂S como el de la formación del sulfuro de hierro son investigados en forma paralela, y se propone un modelo del proceso global.

Smith y Joosten⁶, en su artículo de revisión, describen en forma sistemática gran parte del trabajo de investigación realizado en el área de corrosión del CO₂/H₂S en el ambiente del yacimiento petrolífero. Se menciona que la mayor parte de la literatura es todavía confusa y algo

contradictoria, y el mecanismo de la corrosión del CO₂/H₂S permanece poco claro.

Los mecanismos de la formación de la capa de sulfuro de hierro en la corrosión del H₂S fueron también revisados por Lee¹⁰. A continuación, se resumirá brevemente la comprensión actual de los mecanismos de la formación de la capa del sulfuro de hierro.

Meyer y col.¹¹ observaron que en las soluciones saturadas de H₂S, luego de la formación de una capa porosa

de mackinawita seguía una capa más gruesa de mackinawita en la superficie del acero, que posteriormente cambiaba a pirrotita y pirita.

Shoesmith y col.¹⁻² sistemáticamente investigaron la naturaleza de los sulfuros de hierro formados en los aceros expuestos a solución saturada de H₂S en temperatura ambiente y propusieron que una capa de mackinawita se formaba inicialmente en la superficie de acero por una reacción de estado sólido y luego se rajaba fácilmente. Cuando se liberaron más iones ferrosos de la superficie de acero, los sulfuros ferrosos cúbicos y troilitas se precipitaron en la superficie de acero debido a la alta sobresaturación local del sulfuro de hierro. Si había oxígeno en el sistema, era posible la formación de greigita en la superficie de acero. Se puede formar pirrotita, marcasita y pirita en la superficie del acero en altas concentraciones de H₂S.

Benning y col.¹² informaron que la mackinawita era estable por cuatro meses en soluciones reducidas de

sulfuro a baja temperatura, y la velocidad de formación de la pirita de una mackinawita precursora a temperatura inferior a 100 °C es insignificante en las soluciones con baja concentración de H₂S. La conversión de mackinawita a pirita es un proceso de reacción de múltiples etapas que supone cambios en especies acuosas de sulfuro, que causan transformaciones de estado sólido de mackinawita en pirita a través de greigita intermedia.

Anderko y sus colegas¹³⁻¹⁶ desarrollaron un diagrama Pourbaix E-pH para la solución multicomponente y no-ideal acuosa de sulfuro de hierro para predecir la estabilidad de varias especies acuosas de sulfuro de hierro en distintas condiciones. El diagrama mostraba que la formación de monosulfuro de hierro seguía una secuencia de Fe(HS)⁺, sulfuro de hierro amorfo, mackinawita y pirrotita. Los monosulfuros de hierro transforman la pirita probablemente a través de la greigita y marcasita.

Smith y col.,³⁻⁵ propusieron un modelo para predecir los productos de corrosión en diferentes concentraciones de H₂S y temperaturas en corrosión de CO₂/H₂S e informaron que la mackinawita es la especie predominante a bajas concentraciones de H₂S y temperatura. Con el aumento de la concentración de H₂S, podría reemplazarse la mackinawita por pirrotita y luego por pirita. También se sugirió en este trabajo que la termodinámica favorecía tanto la pirrotita o la pirita como los productos de corrosión; sin embargo, la rápida cinética de la formación de mackinawita la favorecía como el producto inicial de corrosión. Basados en la literatura¹⁷⁻¹⁸, Smith y sus coautores propusieron el mecanismo más probable de la corrosión del H₂S descrito de la siguiente manera:

- el H₂S se dispersa en la superficie de acero;
- el H₂S reacciona con el hierro para formar la capa de mackinawita en la superficie;
- la capa de mackinawita se disuelve en Fe(HS)⁺ y HS;
- la capa de mackinawita se esfuma de la superficie de acero y
- se dispersa más H₂S para reaccionar con el hierro expuesto.

Este proceso de corrosión produce constantemente un delgado lustre de mackinawita que se forma y disuelve continuamente. Smith y col.³⁻⁵ propusieron esta explicación para la

formación de la mackinawita y sugirieron que hay condiciones extremas que diferencian la región del producto de corrosión de la mackinawita y los otros productos de corrosión. Sin embargo, en sus documentos no se informaron las condiciones reales de borde de transición.

De lo antes expuesto, se deduce que se pueden formar varios tipos de sulfuros de hierro en ambientes con H₂S. En la tabla 2 figura un resumen de los tipismos estructurales en el sistema del sulfuro de hierro^{3-5,19}. Sin embargo, no existe una relación clara establecida entre la naturaleza de la capa de sulfuro y el proceso subyacente de corrosión. Dentro de esos sulfuros de hierro, la mackinawita es el sulfuro de hierro más común que se forma en la superficie de acero generalmente como un precursor de otros tipos de sulfuros y, por lo tanto, debe ser cuantificada primero.

El principal objetivo de este trabajo era desarrollar una herramienta práctica y razonablemente exacta de modelado para un campo de petróleo. Por lo tanto, mientras que el modelo abajo descrito ha sido diseñado en forma gradual basado en argumentos mecanicistas, el desarrollo requirió una serie de aproximaciones, suposiciones y simplificaciones físicamente razonables en varias instancias para poder desarrollarse. Esto a veces se realizaba sin hacer una prueba completamente rigurosa de los detalles mecanicistas exactos, siguiendo el camino más probable. La cercanía de la correlación final entre el modelo y los resultados de los ensayos utilizados para la calibración serán tomados como medio principal para evaluar la validez de las suposiciones y su manejo, y de esta manera ajustar y optimizar el modelo en el futuro.

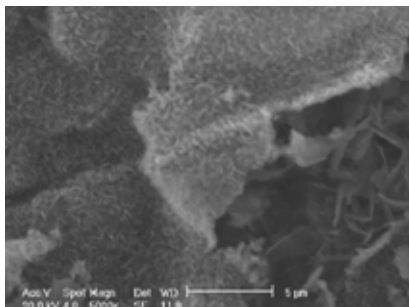


Figura 1. Morfología de la película que muestra las marcas de pulido en acero dulce X65. 5.000X, en las condiciones de presión total p = 1 bar, 00 ppm Fe²⁺ inicial de concentración acuosa, 10% de concentración de gas en H₂S, 60°C, tiempo de reacción de 1 hora, pH 5,0 a 5,5 y estancado.

Modelo físico-químico

En la literatura, pareciera haber un acuerdo en que la capa de mackinawita se forma primero en la superficie de acero como un producto de corrosión de H₂S^{1-5,17-19}. En el estudio anterior de los autores⁹, la mackinawita también figuraba como la especie predominante del sulfuro de hierro. Claramente, en el pasado se observaron otros tipos de capas de sulfuro de hierro en las superficies de acero atacadas por el H₂S, especialmente en largas exposiciones; sin embargo, aún no queda claro qué efecto puede tener la variación de la composición de las capas en la tasa de la corrosión.

Según una analogía con el carbonato de hierro en las soluciones de CO₂⁸ y debido a su relativamente baja solubilidad, se creía que la mackinawita se formaba por un mecanismo de precipitación²⁰. Mientras que esto es claramente una posibilidad, como se expone arriba, la formación de la mackinawita a través de una reacción química heterogénea directa con el hierro en la superficie de acero pareciera ser el mecanismo más verosímil en función de las siguientes pruebas:

- Debido a la alta reactividad del H₂S con el hierro, se comprobó que la capa de mackinawita se forma en minutos^{1-2,21}, lo cual es mucho más rápido de lo que uno esperaría de la típica cinética para un proceso de precipitación¹.
- Se observa la formación de una capa sólida de mackinawita en soluciones altamente subsaturadas¹ (por ejemplo pH3) donde es termodinámicamente inestable. Se puede esgrimir que el razonamiento de la solubilidad del sulfuro de hierro basado en las condiciones a granel es inválido, ya que en una superficie de acero, debido a la corrosión del hierro, siempre existe un pH más alto y una posibilidad de exceder el límite de solubilidad de la mackinawita, aún en soluciones con ácido. Este argumento también aplica a pH más bajos así como a otras sales precipitantes como el carbonato de hierro. En realidad no se observan capas macroscópicas de carbonato de hierro con el pH significativamente por debajo del límite de solubilidad²²⁻²⁴ (basado en las condiciones a granel), mientras que sí se obser-

van capas de sulfuro de hierro. Además, basar los argumentos en un pH de superficie, que es muy difícil de medir, es menos práctico. Una forma de reconciliar los dos argumentos es suponer que al disolverse el hierro, los iones ferrosos nunca se alejan demasiado de la superficie de acero debido al alto pH local y rápidamente forman sulfuro de hierro por precipitación. Llevado a un extremo, este argumento equivale a una reacción directa entre el hierro y el H₂S.

- El nivel de subsaturación de solución a granel tiene poco efecto en la tasa de formación de la mackinawita²⁰.
- La estructura estratificada de la capa de mackinawita, por lo general, contiene grietas y delaminaciones, con la marca de la superficie de acero visible aún después de exposiciones relativamente largas²⁰ (figura 1).
- El monto de la capa de mackinawita es siempre más pequeño que el monto de hierro perdido debido a la corrosión del acero dulce (expresado en unidades molares)⁹ y la falta de formación substancial de la capa de mackinawita en el acero inoxidable y en otras aleaciones resistentes a la corrosión (figura 2), sugieren que la “fuente” de hierro en la mackinawita es el acero en sí mismo, más que la solución a granel.
- Las capas de mackinawita en las pruebas de corrosión tienen estructuras y morfologías muy similares a la capa de mackinawita en sulfatación de alta temperatura del acero dulce expuesto a ambientes gaseosos o con hidrocarburo²⁵⁻²⁷, donde el mecanismo de precipitación es imposible.

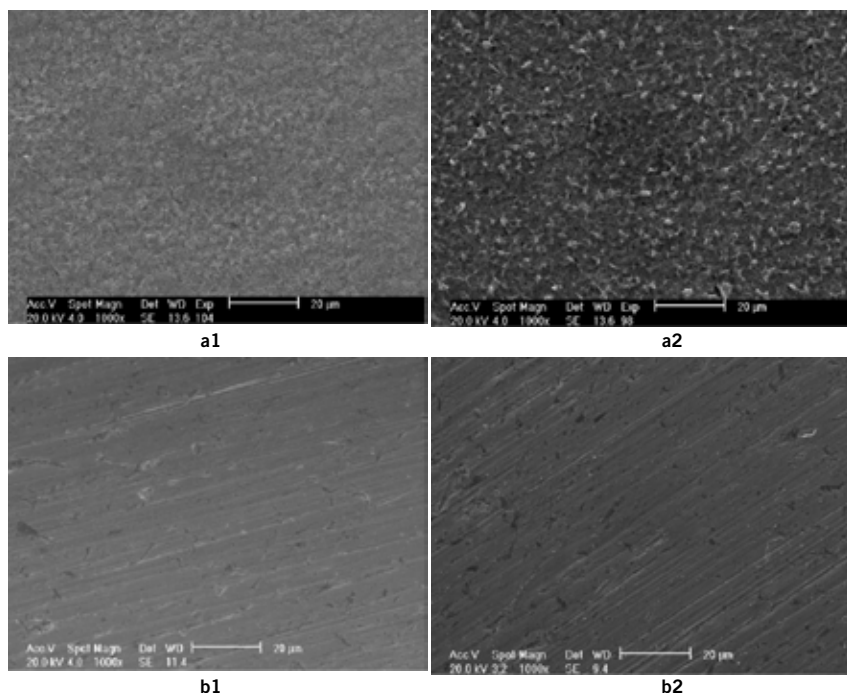
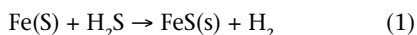


Figura 2. Morfología de la película en las diferentes superficies de acero (a-1) 0 ppm X65 Fe²⁺ en acero dulce, (a-2) 50 ppm X65 acero dulce Fe²⁺, (b-1) 0 ppm acero inoxidable Fe²⁺ tipo 316, (b-2) 50ppm Fe²⁺ acero inoxidable tipo 316 Fe²⁺, en las condición de presión total p= 1 bar, 0,1% de concentración de gas en H₂S, 80 °C, tiempo de reacción de 24 h, pH5,0 a 5,5 y estancado.

Si la lista arriba mencionada es aceptada como prueba suficiente, se puede concluir que la corrosión del acero dulce en medios acuosos con H₂S procede inicialmente de una reacción muy rápida, directa y heterogénea en la superficie de acero para formar una capa de mackinawita sólida y adherente. El esquema de reacción global puede definirse de la siguiente manera:



Ya que los estados iniciales y finales del Fe son sólidos, esta reacción es generalmente llamada la “reacción de corrosión de estado sólido”. La

capa de mackinawita formada puede disolverse dependiendo del nivel de saturación de la solución. Para el margen típico de pH observado en las salmueras de los yacimientos de petróleo (pH 4 a 7), la solución está generalmente subsaturada con respecto al sulfuro de hierro, y la capa de mackinawita no se disuelve. En realidad, en largas exposiciones, el sulfuro de hierro crece por precipitación de las grandes masas²⁸. Si el pH disminuye por debajo de la saturación, comienza la disolución, y la tasa aumentará hasta un punto en el cual en el margen de pH2 a pH3 no se detectará mackinawita en la superficie de acero. Esto ocurre cuando la cinética de

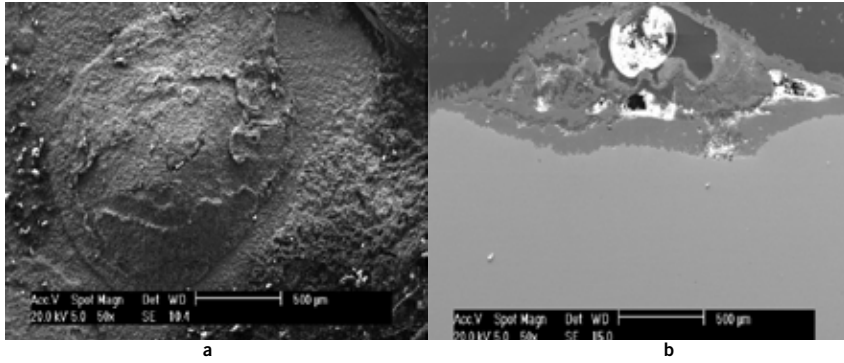


Figura 3. (a) Morfología y (b) corte transversal del ataque localizado en la superficie del acero dulce X65 en el ambiente de $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ en las condiciones de 8 bares P_{tot} , 8 mbares PH_2S , 7,5 bares PCO_2 , 60°C , y con un tiempo total de reacción de 10 días³⁰.

la disolución de mackinawita excede la tasa formada por la reacción (1).

La primera capa de mackinawita que se forma muy rápido es extremadamente fina ($\ll 1 \mu\text{m}$)⁽¹⁾ e invisible al ojo humano e incluso a la clásica microscopía electrónica de barrido o espectroscopio de red (EDS)²¹. Sin embargo, es bastante protectora y reduce el índice de corrosión del CO_2 típicamente por un orden de magnitud²¹.

Con mayores tiempos de exposición, a altas concentraciones de H_2S y a altas temperaturas, la fina película de mackinawita crece rápidamente. Aún no está claro si este crecimiento se debe a la penetración de H_2S a través de la capa cristalina (por difusión del estado sólido) o si es por la conducción iónica del S^{2-} , HS^- , Fe^{2+} , etc., a través del matriz semiconductor de mackinawita. La difusión hacia afuera del Fe^{2+} concuerda con el mecanismo de disolución electroquímica del hierro y con el crecimiento sostenido de la mackinawita en la película externa/interfase de la solución. La difusión hacia adentro de la especie de sulfuro concuerda con el mecanismo de reacción directa aquí propuesto (reacción (1) y conduce a la formación de mackinawita en la interfase de la película interna con el acero). En ambos casos, la integridad mecánica de la capa creciente se debilita. La migración hacia afuera del Fe^{2+} deja "huecos" en el metal/en la interfase de la mackinawita, es decir, "debilita" la película que demuestra que hay una mala "adhesión" de la capa al acero. La difusión hacia adentro de la especie sulfurada lleva a una tensión interna en la capa tal como se lo describe a continuación.

Con este panorama, la reacción (1) de la corrosión del estado sólido genera constantemente mackinawita en la interfase interna de la capa

de mackinawita con el acero. Esto conduce a tensiones de la epitaxia que provienen de las distintas estructuras cristalinas del hierro fuente y del sulfuro de hierro que se formó en su lugar²⁵. Aún más importante es que se calcula que el sulfuro de hierro sólido (FeS) es 2,56 veces más voluminoso que el hierro que reemplaza en la interfase de mackinawita/acero. El llamado "índice de Pilling-Bedworth" (PBR conforme a sus siglas en inglés)²⁵, conduce a un aumento de tensiones internas de compresión en la capa de mackinawita. Cuando se excede el límite mecánico de la mackinawita, tiene lugar la microfisura de la película, de este modo se liberan las tensiones internas y todo el proceso comienza otra vez. Estas microfisuras, que en general ocurren en los límites intergranulares de la mackinawita, sirven como camino para una penetración más rápida de la especie de sulfuro, que impulsa a la reacción (1) de estado sólido a ir aún más de prisa²⁹. Se espera que en algunas instancias, puedan aparecer en los puntos de concentración de la tensión, grandes grietas en la película, tal como se muestra en la figura 1, que se comprobó que es una película de mackinawita en la difracción de rayos-x (XRD)⁹. La especie de sulfuro penetra aún con más facilidad en estos lugares para alimentar la reacción (1) de corrosión, que crea más película de sulfuro en aquellos lugares y provoca aún más tensión interna y falla de la película. No es difícil notar cómo este panorama de "impulso hacia adelante" puede conducir a un aumento exponencial de la velocidad de reacción y corrosión localizada en algunos lugares. Este panorama también brinda una explicación a un acontecimiento aparentemente extraño en la corrosión de H_2S : ob-

servaciones experimentales indican que las fosas en general están llenas de sulfuro de hierro e incluso tienen un recubrimiento de sulfuro, el cual es más grueso que en cualquier otro lugar de la superficie de acero, también mostrado en la figura 3 provista por Brown y Nesic³⁰.

Esta apariencia es muy distinta de la corrosión localizada vista en la corrosión de CO_2 donde los pozos son desnudos, mientras que el acero que lo rodea está cubierto con una capa protectora. Finalmente, en este escenario se desarrollan los átomos de hidrógeno por la reacción (1) de corrosión acumulada progresivamente en la interfase del acero/película porque sólo pueden difundirse a través de la apretada película de mackinawita con cierta dificultad. Esto puede conducir a una intensificación de la penetración de hidrógeno en el acero. Por otra parte, el hidrógeno acumulado progresivamente en la interfase/capa de acero puede concentrar presión y bullir y causar más daño a la capa de mackinawita. Los últimos puntos son puramente especulativos y son tratados aquí solamente porque son consecuentes con el mecanismo propuesto de corrosión del acero de H_2S y el resultante aumento de la capa de sulfuro de hierro. Ya que no hay pruebas directas para ello en los experimentos presentados en este trabajo, estas hipótesis requieren un mayor análisis en el futuro.

A medida que la capa de mackinawita atraviesa el ciclo de crecimiento/microfisura, se engrosa. A medida que aparecen más fisuras, porciones enteras de la capa podrían deslaminarse de la superficie de acero comenzando otro ciclo de rápido crecimiento de la capa debajo, como se muestra en la figura 4.

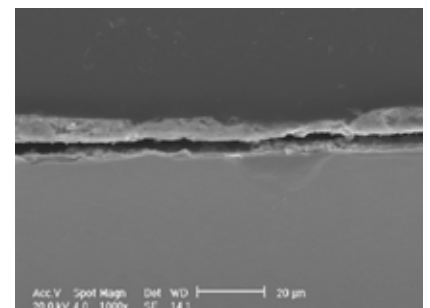


Figura 4. Corte transversal de la capa formada en la superficie de acero dulce X65 (en 1.000X) en condiciones de presión total $p=1$ bar, 0 ppm Fe^{2+} inicial de concentración acuosa, 10% de concentración de gas en H_2S (gas $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$), 80°C y tiempo total de reacción de 24 horas.

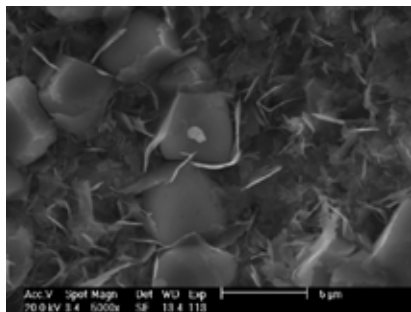


Figura 5. Morfología de la capa formada en la superficie del acero dulce X65 en las condiciones de 0,1% H₂S (gas H₂S/CO₂), 80 °C, pH 6,5 - 6-6, Fe²⁺= 50 ppm, y tiempo total de reacción 24 horas.

En exposiciones más largas, este ciclo de crecimiento/deslaminación conduce a una estructura estratificada macroscópicamente, que es bastante porosa. A medida que crece esta capa, se fragmentará en forma espontánea, un proceso ayudado por el flujo. Si la solución a granel se encuentra subsaturada (típicamente a 3>pH<4), la capa exterior porosa de la mackinawita se disolverá. Esto puede sucederle incluso a la película interna de la mackinawita ajustada y fina a un pH<3¹.

En pocas palabras, en la corrosión de H₂S en el acero dulce, se forman dos tipos de capas de mackinawita en la superficie de acero:

- una película muy fina (<<1µm) y ajustada;
- una capa externa mucho más gruesa, que es blanda y muy porosa.

La capa exterior puede estar entremezclada con sulfuro de hierro o carbonato de hierro que puede haberse precipitado, dada la favorable química hidráulica y el largo tiempo de exposición, que podría cambiar sus propiedades y apariencia. Tanto la capa interna de la mackinawita como la capa externa actúan como barreras para la difusión de la especie de sulfuro, que alimentan la corrosión de estado sólido reacción (1). Esto se agrega a la resistencia a través de la capa límite acuosa de transferencia de masa. De acuerdo a la opinión de los autores, la hipótesis sobre la difusión hacia afuera por el Fe²⁺ a través de la fina capa de mackinawita puede ser rechazada ya que no es coherente con la propuesta de corrosión de reacción (1) de estado sólido y conduciría a la formación de una apariencia y comportamiento totalmente distinto de la capa de sulfuro en un proceso que se asemeja más a la formación de carbonato de hierro en la corrosión de CO₂.

Cuando hay CO₂ en la solución, se puede formar tanto carbonato de hierro como sulfuro de hierro en la superficie de acero, dependiendo de la química hidráulica y de la competitividad de la formación del carbonato de hierro y del sulfuro de hierro. Según la investigación previa⁹, se descubre que la formación de la capa de mackinawita es el proceso dominante en la mayoría de los casos de corrosión mixta de CO₂/H₂S. En algunos casos, pueden formarse cristales de carbonato de hierro entremezclados

con la capa de mackinawita (para un ejemplo ver la figura 5 [experimento con 0,1% H₂S, Fe²⁺ 50ppm y 80 °C]), que fue verificado utilizando difracción de rayos-x (figura 6). Sin embargo, la primera capa de mackinawita se ensambla con extrema rapidez por una reacción de estado sólido; por lo tanto, siempre se forma primero en la superficie de acero. Los cristales de carbonato de hierro pueden precipitarse en la parte externa de la capa de mackinawita de acuerdo a la morfología del vidrio, como aparece en

la figura 5. Por lo tanto, se cree que en los sistemas donde hay mezcla de $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$, la capa de mackinawita aún protege en forma parcial al acero de la corrosión y la descripción del proceso de corrosión arriba presentada para la corrosión de H_2S puro también aplica para la corrosión de $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$, con pequeñas modificaciones. La suposición de que la formación de la capa de carbonato de hierro tiene poco efecto en el proceso de corrosión es una simplificación; sin embargo, permite el desarrollo de un modelo de trabajo práctico. ■

El Ing Srdjan Nešić es Profesor de Ingeniería Química y Director del Instituto para la Corrosión y Tecnología de Flujo Multifásico en la Universidad de Ohio (EE.UU.); el Ing. Wei Sun es Ingeniero de Corrosión en ExxonMobil.

Referencias

1. D. W. Shoesmith, P. Taylor, M.G. Bailey, D.G. Owen, J. Electrochem. Soc. 125 (1980): p. 1007-1015.
2. D. W. Shoesmith, "Formation, Transformation, and Dissolution of Phases Formed on Surfaces," Lash Miller Award Address, Electromechanical Society Meeting, realizada el 27 de noviembre (Ottawa, 1981).
3. S. N. Smith, "A Proposed Mechanism for Corrosion in Slightly Sour Oil and Gas Production," 12.º Congreso Internacional de corrosión, Doc. Nr. 385, realizado del 19-24 de septiembre (Houston, TX, 1993).
4. S. N. Smith, E. J. Wright, "Prediction of Minimum H_2S Levels Required for Slightly Sour Corrosion", CORROSION/94, Doc. Nr. 11 (Houston, TX: NACE Internacional, 1994).
5. S. N. Smith, J. L. Pacheco, "Prediction of Corrosion in Slightly Sour Enviroments", CORROSION/2002, Doc. Nr. 02241 (Houston, TX: NACE, 2002).
6. S. N. Smith, M. Joosten, "Corrosion of Carbon Steel by H_2S in CO_2 -Containing Oilfield Environments," CORROSION/2006, Doc. Nr. 06115 (Houston, TX: NACE, 2006).
7. M. Bonis, M. Girgis, K. Goerz, R. MacDonald, "Weight Loss Corrosion with H_2S : Using Past Operations for Designing Future Facilities", CORROSION/2006, Doc. Nr. 06122 (Houston, TX: NACE, 2006).
8. W. Sun, S. Nestic *Corrosion* 64, 4 (2008): p. 334.
9. W. Sun, S. Nestic, S. Papavinasam, *Corrosion* 64, 7 (2008): p. 586.
10. K. J. Lee, "A Mechanistic Modeling of CO_2 Corrosion of Mild Steel in the Presence of H_2S " (Ph. D. diss, Ohio University, 2004).
11. F. H. Meyer, O. L. Riggs, R. L. McGlasson, J. D. Sudbury, *Corrosion* 14 (1958): p. 109.
12. L. G. Benning, R. T. Wilkin, H. L. Barnes, *Chem. Geol.* 167 (2000): p.25.
13. A. Anderko, P. J. Shuler, *Comput. Geosci.* 23 (1997): p. 647.
14. A. Anderko, P. J. Shuler, "Modeling the Formation of Iron Sulfide Layers Using Thermodynamic Simulation", CORROSION/98, Doc. Nr. 64 (Houston, TX: NACE, 1998).
15. A. Anderko, R. D. Young, "Simulation of $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ Corrosion Using Thermodynamic and Electrochemical Models", CORROSION/99, Doc. Nr. 31 (Houston, TX: NACE, 1999).
16. A. Anderko, "Simulation of FeCO_3/FeS Layer Formation Using Thermodynamic and Electromechanical Models", CORROSION/2000, Doc. Nr. 102 (Houston, TX: NACE, 2000).
17. P. Taylor, *Am. Mineral.* 65 (1980): p. 1026-1030.
18. P. Marcus, E. Protopopoff, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990): p. 2709.
19. J. S. Smith, J. D. A. Miller, *Br. Corros. J.* 10 (1975): p. 136-143.
20. W. Sun, S. Nestic, S. Papavinasam, "Kinetics of Iron Sulfide and Mixed Iron Sulfide/Carbonate Scale Precipitation in $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ Corrosion," CORROSION/ 2006, Doc. Nr. 06644 (Houston, TX: NACE, 2006).
21. K. L.J. Lee, S. Nestic, "EIS Investigation on the Electrochemistry of $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ Corrosion," CORROSION/2004, Doc. Nr. 04728 (Houston, TX: NACE, 2004).
22. S. Nestic, J. Postlethwaite, S. Olsen, *Corrosion* 52 (1996): p. 280-294.
23. N. Nordsveen, S. Nestic, R. Nyborg, A. Stangeland, *Corrosion, Sci.* 59 (2003): p. 443-457.
24. S. Nestic, K. -L.J.Lee, *Corros. Sci.* 59 (2003): p. 616-628.
25. M. Shulte, M. Schutz, *Oxid. Met.* 51 (1999): p. 55-77.
26. A. Dravnieks, C. H. Samans, *J. Electrochem. Soc.* 105 (1958): p. 183-191.
27. D. N. Tsipas, H. Noguera, J. Rus, *Mater, Chem. Phys.* 18 (1987): p. 295-303.
28. B. Brown, S. Nestic, S. R. Parakala "CO₂ Corrosion in the Presence of Trace Amounts of H_2S ," CORROSION/2004, Doc. Nr. 04736 (Houston, TX: NACE, 2004).
29. M. Schutze, *Protective Oxide Layers and Their Breakdown* (Chichester, U.K.: John Wiley and Sons, 1997).
30. B. Brown, S. Nestic, "H₂S/CO₂ Corrosion in Multiphase Flow," Ohio University Advisory Board Meeting Report, informe interno, 2006.