

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

Segunda parte

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.

Modelo matemático

Corrosión del H_2S

En función de los resultados de los experimentos y de la descripción presentada del proceso de corrosión del H_2S puede construirse un modelo matemático. Las principales hipótesis son:

- el proceso de corrosión tiene lugar a través de una reacción 1 (ver primera parte de la nota, página 71, *Petrotecnia*, abril 2012) heterogénea de estado sólido en la superficie del acero;
- siempre hay película muy fina ($\ll 1 \mu m$), pero densa de mackinawita en la superficie del acero, que actúa como una barrera de difusión de estado sólido para las especies de sulfuro involucradas en la reacción de corrosión;

- esta película continuamente atraviesa un proceso cíclico de crecimiento, fisura y delaminación que genera la capa exterior de mackinawita;
- esta capa externa aumenta en grosor (típicamente $> 1 \mu m$) con el tiempo y presenta una barrera de difusión;
- la capa exterior es muy porosa y bastante floja; con el tiempo se fisura, se descama y se fragmenta, un proceso agravado por el flujo.

Debido a la presencia de la película interna de mackinawita y la capa externa porosa (si está presente), se supone que la tasa de corrosión del acero en las soluciones de H_2S está siempre bajo el control de la trans-

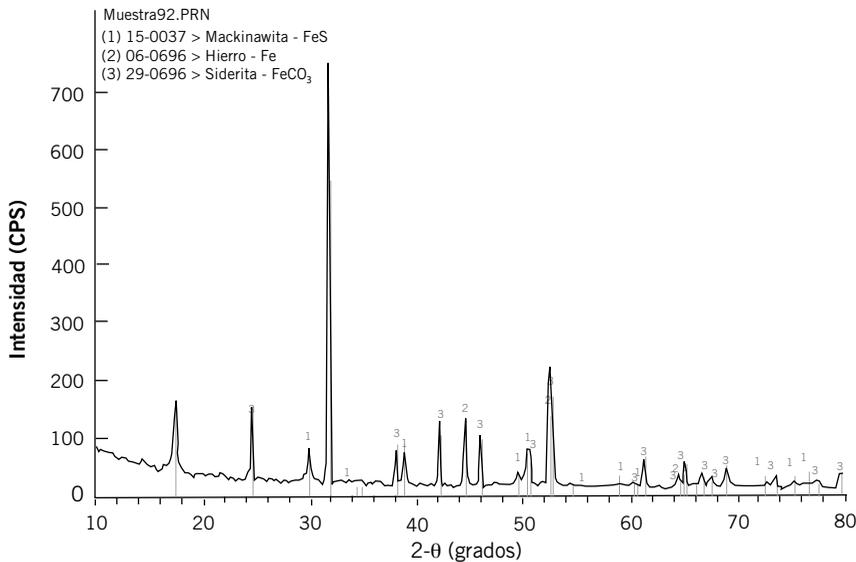


Gráfico 6. Los resultados de la difracción de rayos x de la capa formada en la superficie del acero dulce de X65 en las condiciones de 0,1% H₂S (gas H₂S/CO₂), 80 °C, pH 6,5 - 6,6, Fe²⁺ =50 ppm, y tiempo total de reacción 24 horas.

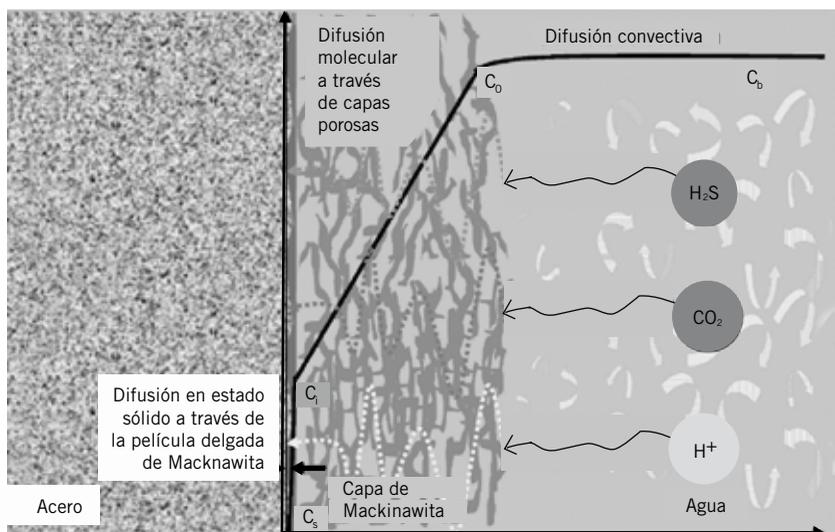


Gráfico 7. Esquema del proceso de corrosión del H₂S.

ferencia de la masa más que bajo el control de la cinética química o electromecánica. Según las discusiones ya mencionadas, en el gráfico 7 se muestra un esquema del proceso de corrosión de H₂S. Conforme a esta descripción, se puede escribir el flujo de H₂S como resultado de:

- la ecuación convección-difusión a través de la transferencia de masa en la capa límite:

$$\text{Flujo}_{\text{H}_2\text{S}} = K_{m, \text{H}_2\text{S}} (C_{b, \text{H}_2\text{S}} - C_{o, \text{H}_2\text{S}}) \quad (2)$$

- difusión molecular a través del líquido en la capa externa porosa:

$$\text{Flujo}_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{D_{\text{H}_2\text{S}} S \xi \Psi}{\delta_{\text{os}}} \left[C_{\text{OH}_2\text{S}} - C_{\text{I, H}_2\text{S}} \right] \quad (3)$$

- difusión de estado sólido a través de la película interna de la mackinawita:

$$\text{Flujo}_{\text{H}_2\text{S}} = A_{\text{H}_2\text{S}} \ln \left[\frac{C_{\text{I, H}_2\text{S}}}{C_{\text{s, H}_2\text{S}}} \right] \quad (4)$$

Donde:

Flujo_{H⁺}: flujo de protones expresado en moles/ (m²S).

K_{m, H⁺}: coeficiente de transferencia de masa para H₂S en la capa límite hidrodinámica, k_{m, H⁺} = 1,00 x 10⁻⁴ en una condición casi estancada, en m/s.

C_{b, H₂S}: concentración a granel de H₂S en la fase líquida en moles/m³.

C_{o, H₂S}: concentración interfacial de H₂S en la capa externa/solución

interfase en moles/m³.

D_{H₂S}: coeficiente de difusión para el H₂S disuelto en agua, D_{H₂S} = 2,00 x 10⁻⁹, en m²/s.

ξ: capa externa de porosidad de la mackinawita.

C_{I, H₂S}: concentración interfacial de H₂S en la capa interna/interfase de la película en moles/m³.

δ_{os}: grosor de la capa de mackinawita, δ_{os} = m_{os} / (ρ_{FeS} A), en m.

A_{H₂S}: cinética de difusión en estado sólido constante para H₂S: A_{H₂S} = 2,0 x 10⁻⁵ moles/(m²s).

T_k: temperatura en K.

C_{s, H₂S}: concentración de H₂S en la superficie del acero "casi-cero" establecida en 1,00 x 10⁻⁷ en moles/m³.

Ψ: factor de tortuosidad.

En un estado constante, los tres flujos son iguales entre sí y son equivalentes a la tasa de corrosión: CR_{H₂S} = Flujo_{H₂S} M_{Fe} / ρ_{Fe} (luego corregido para una unidad apropiada de la tasa de corrosión mm/a o mpa), donde M_{Fe} es la masa molecular de Fe y ρ_{Fe} es la densidad de Fe. Al eliminar las concentraciones interfaciales desconocidas de C_{o, H₂S} y C_{I, H₂S} de las ecuaciones 2 a 4, se obtiene la siguiente ecuación para el flujo (tasa de corrosión) debido al H₂S:

$$\text{Flujo} = A_{\text{H}_2\text{S}} \ln \frac{C_{b, \text{H}_2\text{S}} - \text{Flujo}_{\text{H}_2\text{S}} \frac{\delta_{\text{os}} 0,5}{D_{\text{H}_2\text{S}} \xi \Psi} + \frac{1}{K_{m, \text{H}_2\text{S}}}}{C_{s, \text{H}_2\text{S}}} \quad (5)$$

Esta es una ecuación algebraica no lineal con respecto al flujo H₂S, que no tiene una solución explícita, pero puede resolverse utilizando un algoritmo numérico simple como el método de división por dos del intervalo o similar. Estos están disponibles en rutinas ya constituidas en aplicaciones de hojas de cálculo o en cualquier lenguaje de programación de una computadora común. La predicción para el flujo H₂S depende de un número de constantes utilizadas en el modelo que puede hallarse en manuales (tales como D_{H₂S}), calculada de una teoría establecida (por ejemplo K_{m, H₂S}), o están determinadas por experimentos (por ejemplo, A_{H₂S}, C_{s, H₂S}). El grosor desconocido de la capa externa del sulfuro cambia con el tiempo y debe calcularse como se describe debajo.

Se supone que la cantidad de capa retenida en la superficie del metal en cualquier momento depende del saldo de:

- cinética de la formación de capas (porque la capa está generada por la fragmentación de la fina película de mackinawita debajo de ella y por la precipitación de la solución);
- cinética del daño de la capa (porque la capa está deteriorada por tensiones intrínsecas o hidrodinámicas y/o por disolución química).

$$\underbrace{\text{SRR}}_{\text{Tasa de retención de la capa de sulfuro}} = \underbrace{\text{SFR}}_{\text{Tasa de formación de la capa de sulfuro}} - \underbrace{\text{SDR}}_{\text{Tasa de deterioro de la capa de sulfuro}} \quad (6)$$

Donde todos los términos están expresados en moles/(m²S). Se supone que en el margen típico de aplicación (4 < pH < /), la precipitación y disolución de la capa de sulfuro de hierro no juegan un rol importante, de modo que puede escribirse:

$$\underbrace{\text{SRR}}_{\text{Tasa de retención de la capa de sulfuro}} = \underbrace{\text{CR}}_{\text{Tasa de corrosión}} - \underbrace{\text{SDR}_m}_{\text{tasas de deterioro mecánico de la capa de sulfuro}} \quad (7)$$

Los experimentos³ han demostrado que aún en condiciones estancadas, aproximadamente la mitad de la capa de sulfuro que se forma se pierde de la superficie del acero debido a las tensiones de incremento intrínseco por fisuras internas y fragmentaciones, es decir:

$$\text{SDR}_m \approx 0,5 \text{ CR} \quad (8)$$

Se necesitan más experimentos para determinar cómo las fuerzas hidrodinámicas afectan el deterioro de la capa mecánica.

Una vez que se conoce la tasa de retención de la capa (SRR), el cambio de masa en la capa externa de sulfuro puede ser fácilmente calculado de la siguiente manera:

$$\Delta m_{0g} = \text{SRR} \cdot M_{\text{FeS}} \cdot A \cdot \Delta t \quad (9)$$

Donde M_{FeS} es la masa molar del sulfuro de hierro en kg/moles y Δt es el intervalo de tiempo en segundos. La porosidad de la capa externa de la mackinawita estaba destinada a ser muy alta ($\xi \approx 0,9$) mediante la comparación del peso de la capa con las imágenes transversales del microscopio electrónico de barrido que muestran su grosor. Por otra parte, esta capa ha demostrado ser bastante protectora (es decir, impermeable a la difusión) lo cual únicamente puede explicarse por su baja tortuosidad

que surge de su estructura estratificada. Ajustando la tasa de corrosión medida y calculada en presencia de la capa externa de mackinawita, se calculó al factor de tortuosidad como $\psi = 0,003$.

Podría establecerse un procedimiento de solución explícita donde:

- la tasa de corrosión flujo_{H2S} en ausencia de la capa externa de sulfuro puede ser calculada utilizando la ecuación 5, y suponiendo que $\delta_{os} = 0$;
- el monto de la capa de sulfuro Δm_{OS} formado a lo largo de un intervalo de tiempo Δt se calcula utilizando la ecuación 9;
- la nueva tasa de corrosión flujo_{H2S} en presencia de la capa de sulfuro puede ser recalculada utilizando la ecuación 5;
- se fija un nuevo intervalo de tiempo Δt y se repiten los pasos dos y tres.

Efecto de pH

Surge una pequeña complicación del hecho que en concentraciones muy bajas de gas H₂S (ppm_w campo), hay poco H₂S disuelto, y la tasa de corrosión está directamente afectada por el pH. Aún se forma una capa de mackinawita y controla la tasa de corrosión; sin embargo, el proceso de corrosión está impulsado por la reducción de protones, en vez de H₂S, el caso mostrado en reacción 1, (ver primera parte de la nota, página 71, *Petrotecnia*, abril 2012). En una analogía con el enfoque arriba mencionado, la difusión convectiva del flujo de protones a través de la capa límite de transferencia de la masa es:

$$\text{Flujo } H^+ = k_{m,H^+} (C_{b,H^+} - C_{o,H^+}) \quad (10)$$

Que en un estado estable es igual al flujo de difusión de protones a través de los poros de la capa de sulfuro de hierro:

$$\text{Flujo}_{H^+} = \frac{DH^+ \xi \psi}{\delta_{oc}} (C_{o,H^+} - C_{i,H^+}) \quad (11)$$

Que equivale al flujo de difusión de estado sólido de los protones a través de la fina película de mackinawita:

$$\text{Flujo}_{H^+} = A_{H^+} \ln \left(\frac{C_{i,H^+}}{C_{s,H^+}} \right) \quad (12)$$

Que equivale a la tasa de corrosión por protones:

$$\text{CR}_{H^+} = \frac{\text{Flujo}_{H^+} \cdot M_{\text{Fe}}}{2 \cdot P_{\text{Fe}}}$$

(luego corregido para la unidad apropiada de tasa de corrosión).

Si se eliminan las concentraciones interfaciales desconocidas C_{o,H^+} y C_{i,H^+} de las ecuaciones 10 hasta 12, se obtiene la siguiente expresión para el flujo de protones controlado por la presencia de las capas de sulfuro de hierro:

$$\text{Flujo}_{H^+} = A_{H^+} \ln \frac{C_{s,H^+} - \text{Flujo}_{H^+} \left(\frac{\delta_{0,5}}{D_{H^+ \xi \psi}} + \frac{1}{K_{m,H^+}} \right)}{C_{s,H^+}} \quad (13)$$

Donde:

- Flujo_{H+}: flujo de protones expresado en moles/(m²S).
- K_{m,H^+} : coeficiente de transferencia de masa para protones en la capa límite hidrodinámica, $k_{m,H^+} = 3,00 \times 10^{-4}$ en una condición casi estancada, en m/s.
- C_{b,H^+} : concentración a granel de H⁺ en la fase líquida en moles/m³.
- C_{o,H^+} : concentración interfacial de H⁺ en la capa externa/solución interfase en moles/m³.
- D_{H^+} : coeficiente de difusión para H⁺ disuelto en agua, $D_{H^+} = 2,80 \times 10^{-8}$, en m²/s.
- C_{i,H^+} : concentración interfacial de H⁺ en la capa interna/interfase de la película en moles/m³.
- A_{H^+} : cinética de difusión en estado sólido constante para H⁺: $A_{H^+} = 4,0 \times 10^{-4}$ moles/(m²s).
- C_{s,H^+} : concentración de H⁺ en la superficie del acero "casi-cero" establecida en $1,00 \times 10^{-7}$ en moles/m³.

La tasa total de corrosión en este caso es igual a la suma de la corrosión causada por el H₂S y la corrosión causada por H⁺:

$$\text{Cr} = \text{CR}_{\text{H2S}} + \text{CR}_{\text{H}^+} \quad (14)$$

Esta descripción completa la explicación de un modelo básico de mecanística de corrosión pura de H₂S del acero dulce. Basado en este modelo, se propone debajo una expresión similar para una corrosión combinada CO₂/H₂S.

Efecto de CO₂

En el caso de corrosión mixta de H₂S/CO₂, el flujo de CO₂ de transfe-

rencia limitada de masa puede ser calculado de:

- la convectividad de difusión de CO_2 a través de la capa límite de la transferencia de masa:

$$\text{Flujo}_{\text{CO}_2} = K_{m,\text{CO}_2} (C_{b,\text{CO}_2} - C_{o,\text{CO}_2}) \quad (15)$$

- difusión molecular del CO_2 a través de líquido en la capa externa porosa de sulfuro:

$$\text{Flujo}_{\text{CO}_2} = \frac{D_{\text{CO}_2} \xi \psi}{\delta_{0,5}} (C_{o,\text{CO}_2} - C_{i,\text{CO}_2}) \quad (16)$$

- difusión de estado sólido de CO_2 a través de la película interna de mackinawita:

$$\text{Flujo}_{\text{CO}_2} = A_{\text{CO}_2} \ln \left(\frac{C_{i,\text{CO}_2}}{C_{s,\text{CO}_2}} \right) \quad (17)$$

Lo cual equivale a la tasa de corrosión por CO_2 : $\text{CR}_{\text{CO}_2} = \text{Flujo}_{\text{CO}_2} M_{\text{Fe}} / \rho_{\text{Fe}}$ (luego corregido para la unidad apropiada de tasa de corrosión).

Al eliminar las concentraciones interfaciales desconocidas C_{o,CO_2} y C_{i,CO_2} , de las ecuaciones 15 a la 17, se obtiene la siguiente expresión para la tasa de corrosión impulsada por la presencia de CO_2 y controlada por la presencia de las capas de sulfuro de hierro:

$$\text{Flujo}_{\text{CO}_2} = A_{\text{CO}_2} \ln \frac{C_{b,\text{CO}_2} - \text{Flujo}_{\text{CO}_2} \left(\frac{\delta_{0,5}}{D_{\text{CO}_2} \xi \psi} + \frac{1}{K_{m,\text{CO}_2}} \right)}{C_{s,\text{CO}_2}} \quad (18)$$

Donde:

Flujo CO_2 : flujo de CO_2 expresado en moles/(m²S).

K_{m,CO_2} : coeficiente de transferencia de masa para CO_2 en la capa límite hidrodinámica, $K_{m,\text{CO}_2} = 1,00 \times 10^{-4}$ en condiciones casi estancadas, en m/s.

C_{b,CO_2} : concentración a granel de CO_2 en la fase líquida en moles/m³.

C_{o,CO_2} : concentración interfacial de CO_2 en la capa externa/solución interfase en moles/m³.

D_{CO_2} : coeficiente de difusión para CO_2 disuelto en el agua, $D_{\text{CO}_2} = 1,96 \times 10^{-9}$, en m²/S.

C_{i,CO_2} : concentración interfacial de CO_2 en la capa interna/interfase de la película en moles/m³.

A_{CO_2} : cinética de difusión en estado sólido constante para CO_2 : $A_{\text{CO}_2} = 2,0 \times 10^{-6}$ moles/(m²S).

C_{s,CO_2} : concentración de CO_2 en la superficie del acero en moles/m³.

En el modelo de corrosión de H_2S arriba presentado, se supone el control de la transferencia pura de masa, y por ende, el $C_{s,\text{H}_2\text{S}}$ y C_{s,H^+} se establecen para estar virtualmente en cero (prácticamente un valor muy pequeño de $1,00 \times 10^{-7}$ moles/m³). En la corrosión de CO_2 , el ácido carbónico (H_2CO_3), es la especie corrosiva, y uno debe explicar el hecho de que el paso de hidratación de CO_2 para formar H_2CO_3 en la superficie del acero es un proceso de control muy lento. Por lo tanto, el flujo de CO_2 puede equipararse a la

tasa de limitación de hidratación de H_2CO_3 en la superficie del acero de la siguiente manera⁵:

$$\text{Flujo}_{\text{CO}_2} = C_{s,\text{CO}_2} (D_{\text{H}_2\text{CO}_3} \xi \psi K_{\text{hyd}} K_{\text{hyd}})^{0,5} \quad (19)$$

Donde:

$D_{\text{H}_2\text{CO}_3}$: coeficiente de difusión de H_2CO_3 en m²/s.

K_{hyd} : equilibrio constante para la reacción de hidratación de CO_2 .

Al eliminar C_{s,CO_2} de las ecuaciones 18 y 19, la ecuación de flujo del CO_2 toma su forma final:

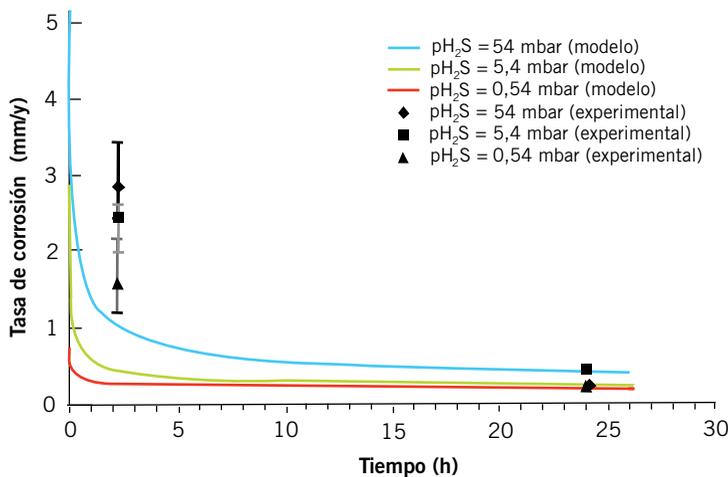


Gráfico 8. Tasa de corrosión vs. tiempo; información experimental = puntos, predicciones modelo = líneas; condiciones: presión total $p = 1$ bar, presión parcial de gas H_2S de 0,54 mbares a 54 mbares, $80\text{ }^\circ\text{C}$, duración del experimento 1h a 24 h, pH 5,0 a 5,5 estancada. Información experimental extraída por Sun⁷.

$$\text{Flujo}_{CO_2} = A_{CO_2} \cdot 1n \left(\frac{C_{b,CO_2} - \text{Flujo}_{CO_2}}{D_{CO_2} \cdot \psi} + \frac{1}{K_{m,CO_2}} \right) \quad (20)$$

$$\frac{\text{Flujo}_{CO_2}}{(D_{H_2CO_3} \cdot \epsilon \cdot \rho_{hyd} \cdot K_{hyd}^i)}$$

La concentración a granel de CO_2 , C_{b,CO_2} , puede obtenerse a través de la ley de Henry:

$$C_{b,CO_2} = P_{CO_2} \times K_{sol} \quad (21)$$

Donde la constante de Henry es una función de temperatura y fuerza iónica:

$$K_{sol} = \frac{14,5}{1,00258} \times 10^{-((2,27+5,65 \times 10^{-3}Tf)-8,06 \times 10^{-6}Tf^2+0,075 \times 1)} \quad (22)^6$$

Tf es la temperatura en $^\circ\text{F}$, y I es la fuerza iónica en moles/L.

Al resolver la ecuación arriba mencionada, puede obtenerse la tasa de corrosión de CO_2 y se la puede introducir en la ecuación 23 para obtener la tasa total de corrosión

en los medio ambientes mixtos con CO_2/H_2S :

$$CR = CR_{H_2S} + CR_{H^+} + CR_{CO_2} \quad (23)$$

Se pueden utilizar las mismas expresiones presentadas para el medio ambiente sin CO_2 , ecuaciones 5 y 13 respectivamente para las tasas de corrosión provocadas por H_2S y H^+ .

Verificación y pruebas del modelo

Experimentos de Sun⁷

Para formular el modelo y calibrar su funcionamiento, los hallazgos experimentales de Sun⁷ fueron utilizados como fuente primaria. El gráfico 8 muestra la comparación de la tasa

de corrosión versus el tiempo de reacción para una serie de experimentos de H_2S puros ($pH_2S = 0,5$ mbares a 50 mbares) realizado con un pH5 y a $80\text{ }^\circ\text{C}$, dirigido por Sun⁷. Claramente, el modelo capta con éxito la rápida reducción de la tasa de corrosión con el tiempo debido al crecimiento de la capa de sulfuro de hierro. Aunque se hizo un intento por capturar la información de poco tiempo atrás (obtenida luego de 1 hora de exposición), esto no fue siempre exacto, y el principal esfuerzo estaba dirigido a predecir en forma exacta la información de 24 horas. Del gráfico 8, se puede deducir que la presión parcial del H_2S tiene un papel importante en la corrosión. En $pHS = 50$ mbares, H_2S es la principal especie corrosiva (contribuye en un 98% al daño general de la corrosión, comparado con sólo el 2% atribuido a H^+). Cuando el monto de H_2S se reduce 100 veces ($pH_2S = 0,5$ mbares), ambas especies son responsables de aproximadamente la mitad de la tasa de corrosión. El gráfico 9 muestra la comparación del monto medido y previsto de sulfuro de hierro, que está retenido en la superficie del acero en distintos tiempos de reacción. El crecimiento previsto de la capa es muy rápido en las primeras horas y luego se nivela en forma gradual, esto conduce a lo que generalmente se llama *régimen de crecimiento de la película parabólica*.

Sun⁷ también recopiló información en condiciones similares, siendo la principal diferencia un pH más alto de 6,6 y la presencia de CO_2 . La comparación entre la tasa de corrosión medida y predicha en este

ambiente de corrosión de H_2S/CO_2 mezclado aparece en el gráfico 10. Se observan tendencias muy similares con el tiempo en diferentes pH_2S , como en el caso de ambiente puro de H_2S . En una inspección más detallada de las predicciones, se descubre que en un índice de 10^3 del pCO_2/pH_2S en la fase gaseosa ($pCO_2 = 0,54$ bar, $pH_2S = 0,54$ mbares), la principal especie corrosiva es CO_2 (es decir, H_2CO_3), como se esperaba, que es responsable de más del 90% de la tasa de corrosión. Sin embargo, en estas condiciones la tasa de corrosión está aún controlada por la presencia de H_2S , es decir, la capa de sulfuro, que reduce la tasa de corrosión del CO_2 puro (sin H_2S) en más de 10 veces. Cuando el índice de pCO_2/pH_2S en el gas se reduce a 10, ambos gases corrosivos contribuyen aproximadamente a la misma tasa general de corrosión.

Se siguió probando el modelo haciendo simulaciones fuera del rango de parámetros utilizados para calibrarlo (a partir del estudio experimental de Sun⁷ mencionado); es decir, el modelo fue utilizado para extrapolar las tasas de corrosión a presiones de H_2S más bajas y más altas así como a tiempos de exposición más largos.

Experimentos de Singer y colegas⁸

Una escala similar de presiones parciales de H_2S , como las informadas por Sun⁷, fue investigada por Singer y colegas. La principal diferencia fue la mayor presión parcial de CO_2 ($pCO_2 = 2$ bares) y, más importante aún, la larga duración de los experimentos (21 días) conducidos

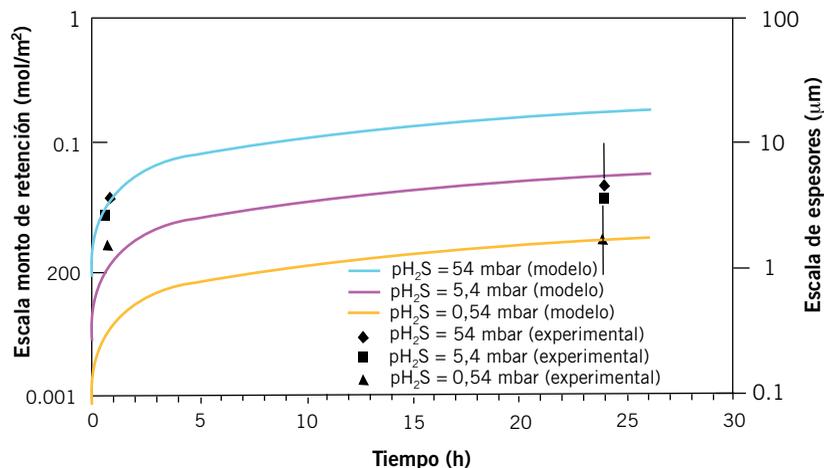


Gráfico 9. Escala monto de retención versus tiempo; datos experimentales = puntos, predicciones modelo, líneas; condiciones; presión total $p = 1$ bar, presión parcial CO_2 de 0,54 mbares a 54 mbares, $80^\circ C$, duración del experimento 1 h a 24 horas, pH 5,0 a 5,5, estancada. Datos experimentales extraídos de Sun⁷.

en un flujo estratificado en tuberías de gas líquido. La comparación de las predicciones del modelo y los resultados experimentales aparecen en el gráfico 11, donde se ve una marcada reducción de la tasa de corrosión del CO_2 debido a la presencia de H_2S y la razonable predicción realizada por el modelo particularmente por mayores tiempos de exposición. Esto es claramente un escenario de corrosión de mezcla de CO_2/H_2S . Con un índice pCO_2/pH_2S de 200 ($pCO_2 = 2$ bares, $pH_2S = 4$ mbares), el aporte de CO_2 a la tasa de corrosión es de 75%, con la mayoría del saldo provisto por H_2S . Con un índice de pCO_2/pH_2S de 28 ($pCO_2 = 2$ bares, $pH_2S = 70$ mbares), tanto el CO_2 como el H_2S representan aproximadamente el 50% de la tasa general de corrosión.

Experimentos de Smith y Pacheco¹

Smith y Pacheco¹ publicaron otro estudio sobre el mismo margen de presión parcial de H_2S . Se realizaron experimentos en autoclaves durante 3 días a una presión muy alta ($p = 138$ bares) y una presión parcial de CO_2 muy alta ($pCO_2 = 13,8$ bares). Al comparar las predicciones con los resultados experimentales de Smith y Pacheco¹ (gráfico 12), se puede observar que el modelo no predice la tasa de corrosión del acero por aproximadamente un factor de dos. Sin embargo, cuando esto es comparado con una tasa de corrosión de CO_2 puro (sin H_2S) en las mismas condiciones (que no está informado pero puede ser predicho en aproximadamente 20 mm/a), la exactitud del modelo puede ser considerada como razonable.

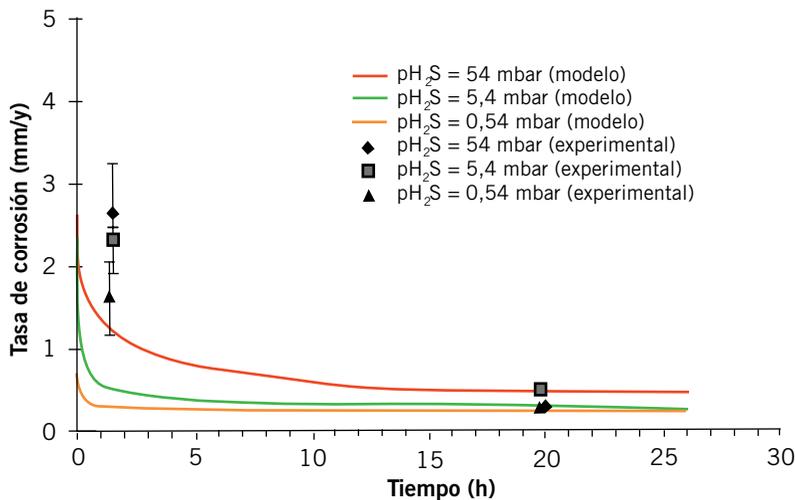


Gráfico 10. Tasa de corrosión versus tiempo; datos experimentales = puntos, predicciones modelo = líneas; condiciones: presión total $p = 1$ bar, presión total CO_2 0,54 bares, presión parcial gas H_2S de 0,54 mbares a 54 mbares; 80°C , duración del experimento de 1 hora a 24 horas, pH 6,6, estancada. Datos experimentales extraídos de Sun⁷.

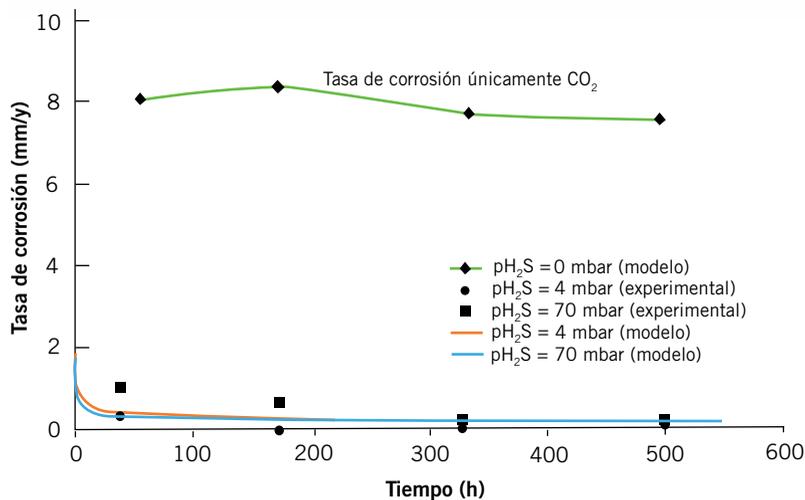


Gráfico 11. Tasa de corrosión versus tiempo; datos experimentales = puntos, predicciones modelo = líneas; condiciones; presión total $p = 3$ bares, presión parcial CO_2 2 bares, presión parcial gas H_2S de 3 mbares a 70 mbares, 70°C , duración del experimento de 2 a 21 días, pH 4,2 a 4,9, velocidad del líquido 0,3 m/s. Datos experimentales extraídos de Singer y colaboradores⁸.

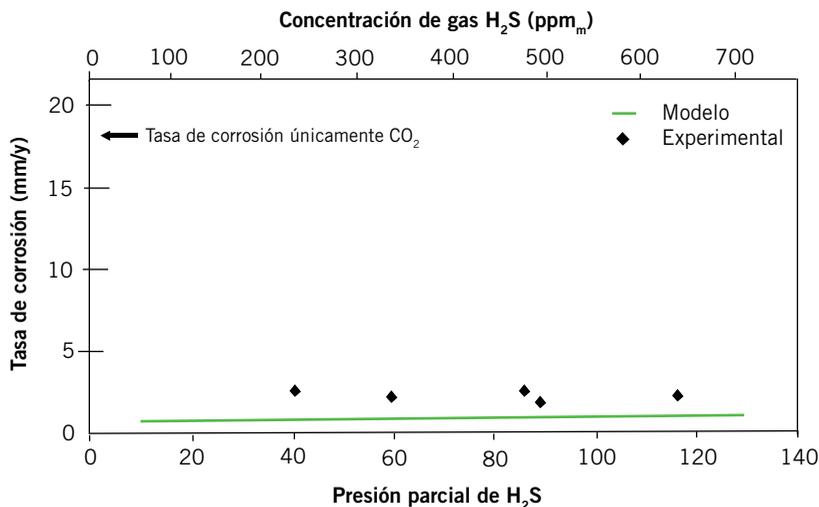


Gráfico 12. Tasa de corrosión versus presión parcial de H_2S ; datos experimentales = puntos, predicciones modelo = líneas; condiciones; presión total $p = 137,9$ bares, presión parcial CO_2 13,8 bares, presión parcial gas H_2S de 40 mbares a 120 mbares, 50°C , duración del experimento: 3 días, pH 4,0 a 6,2 estancada. Datos experimentales extraídos de Smith y Pacheco¹.

En el índice más alto de $p\text{CO}_2/p\text{H}_2\text{S}$ de 3.500 ($p\text{CO}_2 = 13,8$ bares, $p\text{H}_2\text{S} = 40$ mbares) el CO_2 es responsable de aproximadamente 70% de la tasa de corrosión, y 30% puede ser imputado a H_2S . En el índice más bajo de $p\text{CO}_2/p\text{H}_2\text{S}$ de 1.180 ($p\text{CO}_2 = 13,8$ bares, $p\text{H}_2\text{S} = 116$ mbares), el CO_2 es responsable de aproximadamente el 57% de la tasa de corrosión, y el 43% puede ser imputado a H_2S .

Experimentos de Lee⁴

En el gráfico 13, se observa un ejemplo del modelo de comportamiento en presiones parciales bajas de H_2S , donde en los experimentos realizados por Lee⁴, el $p\text{H}_2\text{S}$ osciló de 0,0013 mbares a 0,32 mbares, correspondiente a 1 ppm_m a 250 ppm_m en la fase gaseosa a 1 bar CO_2 . Claramente, este es un escenario de corrosión dominada por CO_2 (índice $\text{CO}_2/p\text{H}_2\text{S}$ oscila entre 10^3 y 10^6); sin embargo, otra vez, el H_2S controla la tasa de corrosión. Aún cuando está presente en tan pocos minutos, el H_2S redujo la tasa de corrosión del CO_2 puro (sin H_2S) entre 3 y 10 veces debido a la formación de una fina película de mackinawita. El presente modelo captura perfectamente este efecto, tal como se observa en el gráfico 13.

Experimentos de Kvarekval y col.⁹

Kvarekval y col.⁹ informaron recientemente experimentos de corrosión a altas temperaturas (120°C), altas presiones parciales de CO_2 ($p\text{CO}_2 = 6,9$ bares), y H_2S ($p\text{H}_2\text{S} = 1,38$ bares a 4,14 bares). En las exposiciones que duraban hasta 16 días, se observó una tasa de corrosión que decrecía en forma constante debido a la formación progresiva de una capa de sulfuro de hierro protectora (gráfico 14). El efecto del aumento de $p\text{H}_2\text{S}$ en la tasa de corrosión fue muy pequeño y prácticamente desapareció con el tiempo. Ambos efectos fueron capturados de inmediato, con gran exactitud, por el modelo, como se puede observar en el gráfico 14. En comparación con los casos experimentales arriba descritos, esta es la primera situación donde el H_2S era la especie corrosiva dominante. En el índice más alto de $p\text{CO}_2/p\text{H}_2\text{S}$ ($p\text{CO}_2 = 6,9$ bares, $p\text{H}_2\text{S} = 1,38$ bares), el H_2S generó aproximadamente el 70 % de la tasa de corro-

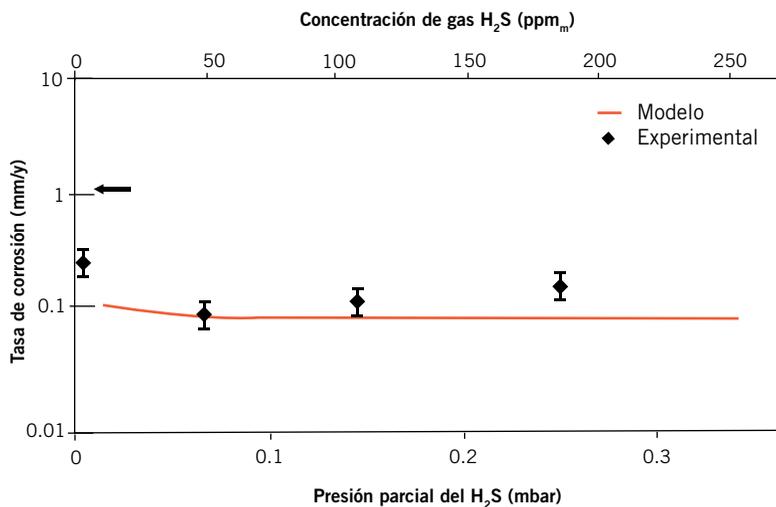


Gráfico 13. Tasa de corrosión versus presión parcial del H₂S; datos experimentales = puntos, predicciones modelo = líneas; condiciones, total presión p = 1 bar, presión parcial CO₂ 1 bar, presión parcial gas H₂S de 0,0013 mbares a 0,32 mbares, 20 °C, tiempo de reacción 24 horas, pH5, 1.000 rpm. Para referencia CO₂ pura, la tasa de corrosión se mide para ser 1 mm/a. Datos obtenidos de Lee⁴.

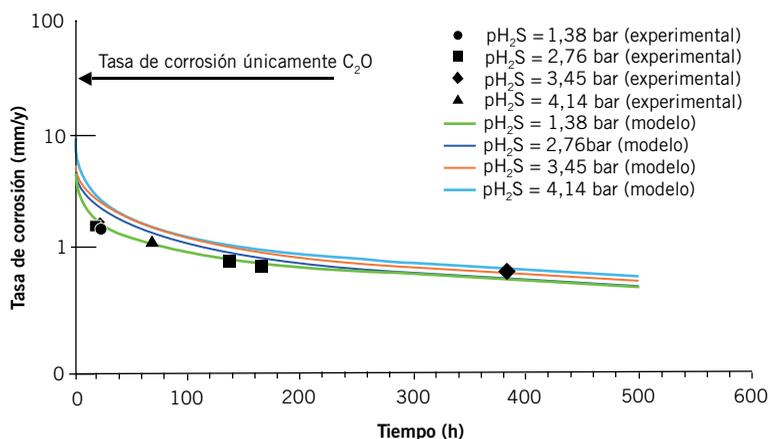


Gráfico 14. Tasa de corrosión versus tiempo; datos experimentales = puntos, predicciones modelo = líneas; condiciones: presión total p = 7 bares, presión parcial CO₂ 6,9 bares, presión parcial gas H₂S de 1,38 bares a 4,14 bares, 120 °C, duración del experimento de 1 a 16 días, pH 3,95 a 4,96, velocidad del líquido 10 m/s. Datos experimentales extraídos de Kvarekval y colaboradores⁹.

sión. En el índice más bajo de pCO_2/pH_2S de 1,67 ($pCO_2 = 6,9$ bares, $pH_2S = 4,14$ bares), el H₂S generó el 82% de la tasa general de corrosión.

Experimentos de Bich y Goerz¹⁰

Bich y Goerz¹⁰ informaron sobre otro estudio que abarca la corrosión del acero en presiones parciales altas de CO₂ ($pCO_2 = 3$ bares a 12,8 bares) y H₂S ($pH_2S = 3$ bares a 20 bares). Las tasa promedio de corrosión eran de exposiciones que duraban hasta 4 días¹⁰. Se simulaban los experimentos utilizando el modelo presente de H₂S y se descubrió que el efecto del aumento de pH_2S en la tasa de corro-

sión final era muy pequeño, como se observa en el gráfico 15. En este caso el H₂S era la especie dominante de corrosión, similar a los experimentos de Kvarekval y colegas⁹. En el índice más alto de pCO_2/pH_2S de 1,8 ($pCO_2 = 5,3$ bares, $pH_2S = 3$ bares), el H₂S generaba aproximadamente el 86% de la tasa de corrosión. En el índice más bajo de pCO_2/pH_2S de 0,2 ($pCO_2 = 4$ bares, $pH_2S = 20$ bares), el H₂S generó el 97% de la tasa general de corrosión. También se observó que las predicciones del modelo mostraron que la tasa de corrosión en la primera hora de reacción tiene un promedio de 20 mm/a, con una tasa de corrosión inicial de 60 mm/a y una tasa de

corrosión final de 10 mm/a. Asimismo, se informó que la tasa de picadura de corrosión era de 30 mm/a en un caso en condiciones similares, que de acuerdo con Bich y Goerz¹⁰ está relacionada a una corrosión causada por H₂S observada al comienzo de los experimentos antes de la formación de una película gruesa y protectora de sulfuro de hierro.

Experimentos de Omar, y col.¹¹

Omar y colegas publicaron recientemente información recopilada en las condiciones experimentales más severas de corrosión de H₂S. Se realizaron experimentos de circuitos de flujo a largo plazo (de 15 a 21 días) con presiones parciales altas de H₂S (pH_2S de 10 a 30 bares), presión parcial alta de CO₂ ($pCO_2 = 3,3$ a 10 bares), y pH bajo (2,9 a 3,2). Las tasas de corrosión medidas como función de velocidad se muestran en el gráfico 16 para los tres experimentos de larga duración. No se observó ningún efecto de velocidad en la tasa uniforme de corrosión en estas exposiciones a largo plazo, que se debe a la acumulación progresiva de una capa gruesa y protectora de sulfuro. Las predicciones modelo también mostradas en el gráfico 16 confirman esta tendencia y coinciden notablemente con los resultados experimentales en las pruebas menos extremas 1 y 2 ($pCO_2 = 3,3$ bares; $pH_2S = 10$ bares), tanto a temperaturas bajas (25 °C) como altas (80 °C). En el experimento número 3, que fue realizado en las condiciones más extremas ($pCO_2 = 10$ bares; $pH_2S = 30$ bares) y a alta temperatura (80 °C), el modelo no predice la tasa de corrosión por un factor de 2,5. Lo anterior nos conduce a los límites del modelo, que son discutidos en la próxima sección. En los tres experimentos realizados por Omar y col.¹¹, el índice pCO_2/pH_2S era aproximadamente 0,3; es decir, el proceso de corrosión y la tasa de corrosión estaban dominados completamente por el H₂S que contribuyó al 95% de la tasa de corrosión.

Limitaciones del modelo y trabajo futuro

De las numerosas comparaciones realizadas en la sección anterior, queda claro que el presente modelo me-

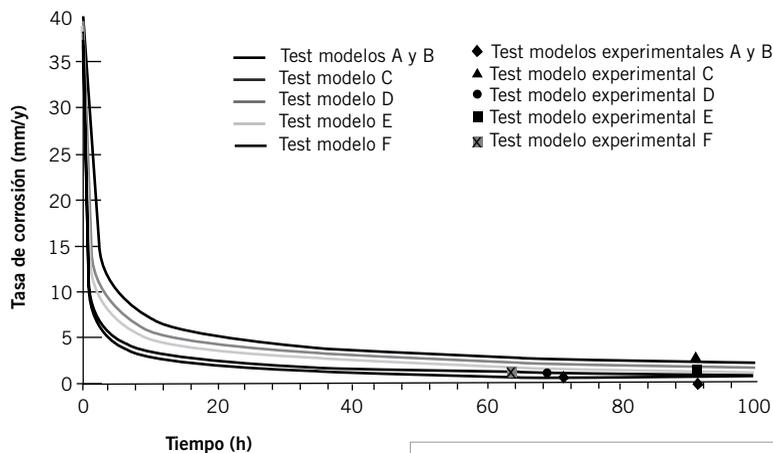


Gráfico 15. Tasa de corrosión versus tiempo; datos experimentales = puntos, predicciones modelo = líneas; Ensayos A y B: $p = 8,3$ bares, $p_{CO_2} = 5,3$ bares, $p_{H_2S} = 3$ bares, $60^\circ C$, (A) 71 horas y (B) 91 horas; Ensayo C: $p = 24$ bares, $p_{CO_2} = 4$ bares, $p_{H_2S} = 20$ bares, $70^\circ C$, 91 horas; Ensayo D: $p = 15,7$ bares, $p_{CO_2} = 3,5$ bares, $p_{H_2S} = 12,2$ bares, $65^\circ C$, 69 horas; Ensayo E: $p = 20,8$ bares, $p_{CO_2} = 12,8$ bares, $p_{H_2S} = 8$ bares, $65^\circ C$, 91 horas; Ensayo F: $p = 7,2$ bares, $p_{CO_2} = 3$ bares, $p_{H_2S} = 4,2$ bares, $65^\circ C$, 63 horas. Datos experimentales extraídos de Bich y Goerz¹⁰.

canístico de la corrosión del H_2S puro y H_2S/OC_2 mixto fue llevado a cabo en una amplia gama de condiciones. El resumen de todas condiciones claves experimentales así como las tasas de corrosión resultantes experimentales y predichas figura en la tabla 1.

En realidad, la presión parcial del H_2S varía en 7 órdenes de magnitud, sin embargo, las predicciones estaban típicamente dentro del margen convencional de error de las medidas y se desviaba por un factor de no más de 2 o 3*. Esto está ilustrado en el gráfico 17 donde todos los datos (mostrados en la tabla 1) se presentan en un gráfico de paridad en el cual las tasas de corrosión medidas están comparadas en forma directa con las predichas.

No obstante, las limitaciones del presente modelo deben ser señaladas aquí, para evitar su mal uso y para indicar los aspectos abiertos al ambiente.

- El presente modelo abarca la corrosión uniforme de H_2S y H_2S/CO_2 . No predice la corrosión localizada en cada ambiente, ni abarca la corrosión de CO_2 pura (condición sin H_2S). No debiera ser difícil establecer un vínculo con un modelo existente mecanicista electromecánico de CO_2 . Es más, el presente modelo puede ser considerado como una plataforma sólida para construir un

modelo de corrosión localizado impulsado por H_2S .

- Mientras que el presente modelo de corrosión abarca un amplio rango de presiones parciales de H_2S , no se recomienda utilizar este modelo por debajo de $p_{H_2S} = 0,01$ mbar o por encima de $p_{H_2S} = 10$ bares. Se aplican límites similares a la presión parcial de CO_2 . Esto deja una amplia área de aplicación para el presente modelo.
- Este modelo no justifica cualquier

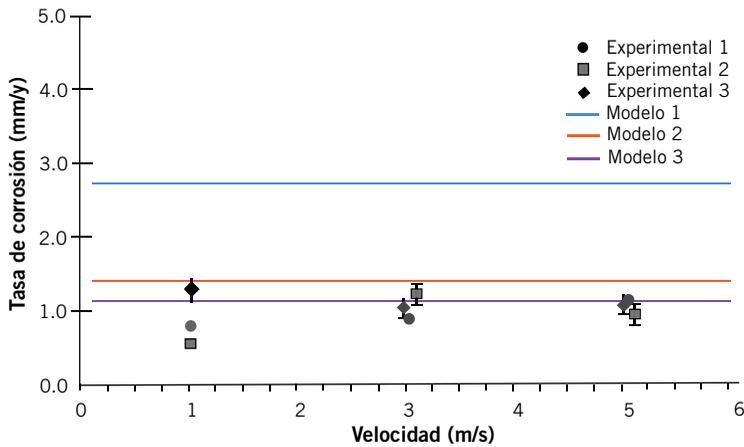


Gráfico 16. Tasa de corrosión versus velocidad; datos experimentales = puntos, predicciones de modelo = líneas, Exp. 1: 19 días, $p = 40$ bares, $pCO_2 = 3,3$ bares, $pH_2S = 10$ bares, $80^\circ C$, $pH 3,1$, $v = 1$ m/s a 5 m/s; Exp.2: 21 días, $p = 40$ bares, $pCO_2 = 3,3$ bares, $pH_2S = 10$ bares, $25^\circ C$, $pH 3,2$, $v = 1$ m/s a 5 m/s; Exp. 3: 10 días, $p = 40$ bares, $pCO_2 = 10$ bares, $pH_2S = 30$ bares, $80^\circ C$, $pH 2,9$, $v = 1$ m/s a 5 m/s. Datos experimentales extraídos de Omar y colegas¹¹.

precipitación de sulfuro de hierro, carbonato de hierro, o cualquier otra escala; por ende, en los casos donde este es considerado importante para la corrosión, el modelo debe utilizarse con precaución. El modelo no explica tampoco varias transformaciones de la capa de sulfuro de un tipo a otro, que se sabe tienen lugar con el tiempo. Sin embargo, el presente modelo es mecanístico y transitorio y, por lo tanto, la nueva física que abarca la cinética de la precipitación y las transformaciones de sulfuro puede agregarse fácilmente.

- El presente modelo no explica la disolución de la capa de sulfuro que puede ocurrir con un pH muy bajo. Por lo tanto, no se recomienda el uso de este modelo con un $pH < 3$. De forma similar, el modelo debiera ser utilizado con cautela con un $pH > 7$, donde no ha sido probado. Una vez más,

debido a su naturaleza mecanística, no son prohibitivamente difíciles de implementar las extensiones del presente modelo para abarcar estos nuevos fenómenos ya están siendo desarrollados.

- El modelo, en su estado presente, no abarca el efecto de ácidos orgánicos en la corrosión de H_2S mixto y H_2S/CO_2 ; por lo tanto, no debiera utilizarse cuando los ácidos orgánicos están presentes en el sistema. El siguiente es un umbral práctico para la validez del presente modelo: < 1 ppm de ácidos orgánicos en la salmuera. Este efecto está ahora siendo modelado e implementado en las últimas versiones del modelo.
- El modelo no explica el efecto de altas concentraciones de cloruro, oxígeno, sulfuro elemental, o cualquier otra condición sin especificar que se sabe que afecta la tasa de corrosión y no está expli-

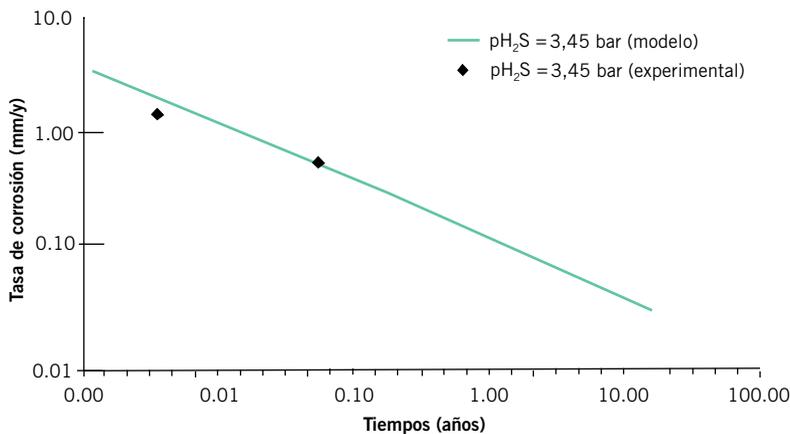


Gráfico 18. Extensión de la predicción de corrosión a un plazo de 25 años; (puntos) experimentales, (líneas) predichas; condiciones: presión parcial CO_2 6,9 bares, presión parcial de H_2S 3,45 bares, $120^\circ C$, $pH 4$, velocidad líquida 10 m/s; extraído de Kvarekval y colegas⁹.

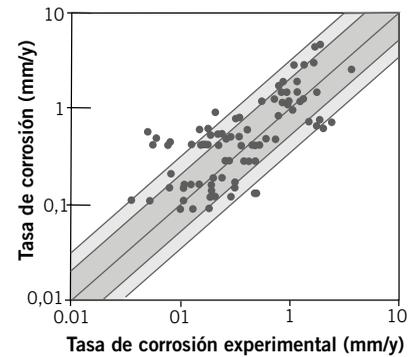


Gráfico 17. Tasas de corrosión predichas versus tasas de corrosión experimentales, tomadas de una gran variedad de estudios^{1,4,7,11}, abarca una muy amplia gama de parámetros: $p = 1$ bar a 140 bares, $20^\circ C$ a $120^\circ C$, $pCO_2 = 0$ bar a 13,8 bares, $pH_2S = 1,3 \times 10^{-6}$ a 30 bares, $pH 3,1$ a 6,6, $v = 0$ a 10 m/s. El par de líneas internas más anchas delimitan un área que está dentro de un factor de 3 comparada a una pareja "perfecta" (dada por la línea diagonal). El par de líneas externas más angostas marcan un área que está dentro de un factor 2.

citamente cubierta en los apuntalamientos teóricos del presente modelo.

Finalmente, cabe mencionar el hecho de que incluso el experimento más largo de H_2S que contenía corrosión, que prácticamente se puede lograr en el laboratorio, dura unas pocas semanas o como mucho unos pocos meses, mientras que las predicciones se supone abarcan un período de al menos algunas décadas para ser significativo. Con estas consideraciones, es interesante tomar una de las condiciones simuladas en las secciones anteriores y extrapolar la predicción durante un largo período de tiempo. Una de las condiciones experimentales utilizadas por Kvarekval y col. fue utilizada aquí ($pCO_2 = 6,9$ bares, $pH_2S = 3,45$ bares, $T = 120^\circ C$, $pH 4$, $v = 10$ m/s), y la simulación se extendió por 25 años. El resultado figura en el gráfico 18. La tasa de corrosión se predijo debía comenzar bastante alta como se observó en los experimentos; sin embargo, se redujo por debajo de 0,1 mm/a luego de 2 años y era tan baja como 0,03 mm/a luego de 25 años. La tasa de corrosión promedio durante este período fue sólo de 0,06 mm/a, lo que equivale a la pérdida de grosor de la pared de sólo 1,5 mm durante los 25 años, un monto aceptable por cualquier cuenta práctica. En realidad, la mayoría de las otras condiciones simuladas han demostrado que se obtienen tasas bajas de corrosión uni-

forme en largas exposiciones, lo cual coincide con la experiencia de campo tal como fue recientemente tratado por Bonis y colegas². No obstante, en la actualidad no se dispone de gran cantidad de datos de laboratorio a largo plazo para respaldar estas predicciones en el tiempo.

Conclusiones

- La tasa de corrosión del acero dulce en la corrosión de H₂S y CO₂/corrosión de H₂S está afectada principalmente por la concentración de H₂S, temperatura, velocidad y el nivel de protección de la capa de sulfuro. La presión parcial de CO₂ y el pH tienen un efecto en la tasa de corrosión en bajas concentraciones de H₂S.
- El monto de capa de sulfuro de hierro retenida en la superficie del acero depende de la tasa de formación de la capa y de la velocidad de daño de la capa. La capa se forma directamente por la corrosión y/o precipitación. El daño de la capa puede tener lugar por medios mecánicos y/o químicos.
- Se desarrolló un modelo mecanístico bastante simple de la corrosión H₂S y H₂S/CO₂ para predecir en forma exacta la tasa de corrosión.
- El modelo ha sido ampliamente probado con una extensa base de datos, donde la presión parcial de H₂S tiene 7 órdenes de magnitud e incluye CO₂.
- La actual versión del modelo no incluye todavía los efectos de la precipitación del sulfuro de hierro, ni los efectos hidrodinámicos en el daño de la película, que serán tratados en un futuro trabajo. ■

Reconocimientos

Durante este trabajo, la Ohio University Donald Clippinger Fellowship apoyó a W. Sun. Parte de los experimentos mencionados en este trabajo fueron llevados a cabo en CANMET Materials Technology Laboratory, Natural Resources Canada, y los autores agradecen a S. Papavinasam por su ayuda. También agradecen a D. Young por todos sus comentarios tan útiles y por su consejo sobre la estructura y propiedades de los distintos sulfuros de hierro.

Los autores quisieran reconocer las compañías que brindaron apoyo financiero y asesoramiento técnico para este proyecto. Las compañías son: Baker Petrolite, BP, Champion Technologies, Chevron, Clariant, Columbia Gas Transmission, ConocoPhillips, ENI, ExxonMobil, MI SWACO, Naco, Oxy, PETRONAS, PETROBRAS, PTTEP, Saudi Aramco, Shell, Total y Tenarts.

Referencias

1. S. N. Smith, J. L. Pacheco, "Prediction of Corrosion in Slightly Sour Environments", CORROSION/2002, Doc. Nr. 02241 (Houston, TX: NACE, 2002).
2. M. Bonis, M. Girgis, K. Goerz, R. MacDonald, "Weight Loss Corrosion with H₂S: Using Past Operations for Designing Future Facilities", CORROSION/2006, Doc. Nr. 06122 (Houston, TX: NACE, 2006).
3. W. Sun, S. Nestic, S. Papavinasam, *Corrosion* 64, 7 (2008): p. 586.
4. K. J. Lee, "A Mechanistic Modeling of CO₂ Corrosion of Mild Steel in the Presence of H₂S" (Ph. D. diss, Ohio University, 2004).
5. S. Nestic, B. F. M. Pots, J. Postlethwait,

N. Thevenot, *J. Corros. Sci. Eng.* (1995), ISSN 1466-8858.

6. J. Oddo, M. Tomson, "Simplified Calculation of CaCO₃ Saturation at High Temperatures and Pressures in Brine Solutions," SPE of AIME (Richardson, TX: Society of Petroleum Engineers, 1982). P. 1.583-1.590.
7. W. Sun, "Kinetics of Iron Carbonate and Iron Sulfide Layer Formation in CO₂/H₂S Corrosion" (Ph. D. diss, Ohio University, 2006).
8. M. Singer, B. Brown, A. Camacho, S. Nestic. "Combined Effect of CO₂, H₂S, and Acetic Acid on Bottom-of-the-Line Corrosion". CORROSION/2007, Doc. Nr. 07661 (Houston, TX: NACE, 2007).
9. J. Kvarckval, R. Nyborg, H. Choi, "Formation of Multilayer Iron sulfide Films During High-Temperature CO₂/H₂S Corrosion of Carbon Steel," CORROSION/2003, Doc. Nr. 03339 (Houston, TX: NACE, 2003).
10. N. N. Bich, K. Goerz, "Caroline Pipeline Failure: Findings on Corrosion Mechanisms in Wet Sour" Gas Systems Containing Significant CO₂," CORROSION/96, Doc. Nr. 26 (Houston, TX: NACE, 1996).
11. I. H. Omar, Y. M. Gunaltun, J. Kvarckval, A. Dugstad, "H₂S Corrosion of Carbon Steel Under Stimulated Kashagen Field Conditions", CORROSION/2005, Doc. Nr. 05300 (Houston, TX: NACE, 2005).

* Al interpretar gráficos como el que aparece en el 17, uno debiera tener en cuenta que los puntos de la información experimental tienen siempre un error de medición asociado a ellos (no figura en el gráfico 17 por razones de claridad); es decir, los datos recopilados en varios experimentos no coinciden perfectamente entre sí. Por lo tanto, uno tiene que ser consciente de esto al comparar los datos experimentales con las predicciones numéricas, que tienen también su propia incertidumbre (tampoco aparece en el gráfico 17).