

PREDICCIÓN DE LA CORROSIÓN POR CO₂ + H₂S EN TUBERIAS DE ACERO AL CARBONO

Prediction of CO₂ + H₂S Corrosion on Carbon Steel Pipelines

RESUMEN

La corrosión por CO₂ y H₂S se presenta en muchos campos de producción de gas y crudo (1). Si se tiene un campo que produce crudo, agua, CO₂ y/o H₂S la velocidad de corrosión depende de muchos factores incluyendo la concentración de CO₂ y/o H₂S en la fase gaseosa, la presión y temperatura del sistema, la presencia de sólidos, las propiedades de la escama producto de la corrosión, el comportamiento de la fase y la velocidad de flujo, el régimen de flujo de dos fases, el pH del medio, las características del material y las concentraciones de los varios iones inorgánicos en el agua de la formación. La severidad de la corrosión por CO₂ y/o H₂S en pozos y su impacto económico sobre la producción de gas y petróleo ha motivado una amplia investigación teórica y experimental (2,3). El modelo que se ha desarrollado permite predecir la corrosión en las líneas de flujo de campos de producción.

PALABRAS CLAVES CO₂/H₂S Corrosión, Crudo, Agua, Corrosión, Difusión, Modelo, Predicción

ABSTRACT

Corrosion due to CO₂ and H₂S is present in many oil and gas fields. In an oilfield producing water, oil, CO₂ and/or H₂S the corrosion velocity will depend on many factors: CO₂ and/or H₂S concentrations, system pressure and temperature, solids, scale properties, phases behaviour, flow velocity, flow regime, water pH, pipe material and inorganic ions in water. CO₂ and/or H₂S corrosion severity and its huge economical impact on oil and gas wells have motivated a large scale theoretical and experimental research. This model allows the prediction of corrosion due inorganic ions due to CO₂ and H₂S in oil and gas fields.

KEYWORDS: CO₂/H₂S Corrosion, Oil, Agua, Corrosion, Difusión, Mode, Prediction

1. INTRODUCCIÓN

Muchos campos de gas y petróleo presentan corrosión por CO₂ y/o H₂S debido a la presencia de cantidades variables de gas y agua. La presencia de CO₂ y/o H₂S se debe a la producción de gas dulce de altas profundidades y al uso de técnicas de recuperación que se basan en la inyección de gases que contienen CO₂ y/o H₂S. El dióxido de carbono y el sulfuro de hidrógeno se disuelven en agua para formar ácidos débiles que son corrosivos al acero al carbono de oleoductos y gasoductos.

Si se tiene un pozo productor de agua, CO₂ y/o H₂S la velocidad de corrosión depende de muchos factores incluyendo la concentración de CO₂ y/o H₂S en la fase gaseosa, la presión y temperatura del sistema, la presencia de sólidos, las propiedades de la escama producto de la corrosión, el comportamiento de la fase y la velocidad de flujo, el régimen de flujo de dos fases, el pH del medio, las características del material y las

concentraciones de los varios iones inorgánicos en el agua de la formación. La influencia de estos parámetros y las interacciones entre ellos es un aspecto muy importante en la investigación por corrosión de sistemas de producción de gas y petróleo. La severidad de la corrosión en pozos y su impacto económico sobre la producción de gas y petróleo ha motivado una amplia investigación teórica y experimental y observaciones de campo en todo el mundo focalizadas en la corrosión por CO₂ y H₂S. Una revisión detallada de los fenómenos descritos se debe a Liu(1).

De las anteriores consideraciones se concluye que la predicción de la corrosión por CO₂ y H₂S es especialmente importante. En la literatura se pueden encontrar modelos empíricos como el de De Waards (2), pero es mucho más conveniente tener un modelo basado en primeros principios. El modelo desarrollado permite predecir la corrosión por CO₂ y/o H₂S al tener en cuenta las reacciones que producen los ácidos débiles

CARMELO FUENTES

Ingeniero Químico, Ph.D.
Profesor Auxiliar
Corporación para la Investigación de la Corrosión (CIC)
carfuentes10@hotmail.com
carmelo.fuentes@gmail.com
cfuentes@corrosion.uis.edu.co

DARIO PEÑA

Ingeniero Metalúrgico, Ph.D.
Profesor Asociado
Universidad Industrial de Santander.
dyrueda@uis.edu.co

respectivos, las reacciones de disociación de estos ácidos, la transferencia de masa de estos iones a la superficie metálica y las reacciones de oxidación y reducción en la superficie metálica que disuelven el hierro del acero al carbono.

2. CONTENIDO

En la industria del gas y del petróleo, el fluido que se produce contiene agua proveniente de las formaciones. Si el gas contiene CO_2 y/o H_2S una cierta cantidad del dióxido de carbono o del sulfuro de hidrógeno se disuelve en el agua dependiendo de la presión parcial del CO_2 y del H_2S en la mezcla gaseosa y de la temperatura del sistema. En la mayoría de los casos, el gas natural y el agua de la formación entran a altas velocidades a la tubería y esto se traduce en flujo anular de dos fases, en la mayoría de los casos. El flujo puede ser también del tipo tapón que es más complicado para la predicción de las velocidades de corrosión que el flujo anular (4, 5, 6, 7, 8, 9). En el caso de flujo anular hay una capa o película de líquido en las paredes de la tubería que presenta una interfaz continua a una corriente que es principalmente gas, que fluye por el centro del tubo. La película líquida puede o no contener burbujas de gas y el núcleo gaseoso puede o no contener gotas o aglomerados de líquido.

En el caso de flujo líquido de una sola fase, no hay corriente gaseosa en la tubería y el líquido, que está saturado con el CO_2 o H_2S gaseoso, fluye completamente desarrollado a las condiciones de temperatura y presión de la tubería. En cualquier caso, la corrosión por CO_2 o H_2S comienza con la disolución del CO_2 o H_2S gaseoso en la fase líquida para formar varias especies reactivas como el ácido carbónico, iones bicarbonato, iones carbonato, ácido sulfhídrico, iones hidrosulfuro, iones sulfuro y iones H^+ que toman parte en la transferencia electrónica en la interfaz metálica (10, 11, 12). Estas son las reacciones catódicas. La reacción anódica es la disolución del Fe para formar Fe^{++} .

Debido a estas reacciones en la superficie, se desarrolla un gradiente entre las concentraciones en la superficie y en el seno del líquido, de cada una de las especies que toman parte de la reacción. Los reactivos se transportan desde el seno del líquido a la superficie metálica y los productos siguen el camino inverso.

Las reacciones electroquímicas (catódicas y anódicas) en la superficie metálica dan origen a los productos de corrosión. En las etapas iniciales de la corrosión, se produce una rápida disolución de la pared metálica. Los iones ferrosos disueltos se transportan al seno del líquido donde se combinan con los iones carbonato que pueden formar una escama de carbonato o sulfuro de hierro en la superficie. Si se forma la escama de carbonato, los reactivos tienen que difundirse por la capa protectora para poder reaccionar con la superficie metálica y se produce un retardo en las velocidades de corrosión. La velocidad global de corrosión depende de la velocidad de cada uno de estos pasos individuales que se llevan a cabo bajo las condiciones dadas.

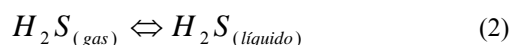
El modelo desarrollado en esta investigación solo tiene en cuenta reacciones en la fase líquida. Este modelo puede predecir si es posible la formación de escamas de carbonato de hierro bajo las condiciones especificadas, pero no tiene en cuenta la resistencia ofrecida por las escamas de carbonato de hierro a la transferencia de masa de las especies, para calcular las velocidades de corrosión. Basados en este modelo se desarrolló un programa de computador que muestra los aspectos esenciales de la corrosión por CO_2 o H_2S para este caso específico. A continuación se da una discusión detallada del modelo.

3. FORMULACIÓN DEL MODELO

Cuando el CO_2 o H_2S se ponen en contacto con agua en una solución acuosa, se produce la disolución del CO_2 o del H_2S gaseosos. La cantidad de CO_2 gaseoso o H_2S que se disuelven es proporcional a la fugacidad del CO_2 o del H_2S en la mezcla gaseosa. La concentración del CO_2 o del H_2S en la fase acuosa también depende de la temperatura. El CO_2 disuelto en la fase líquida está en equilibrio con el CO_2 presente en la fase gaseosa.



Lo mismo puede decirse del H_2S



La cantidad de CO_2 en la fase líquida está gobernada por la ley de Henry, y está dada por:

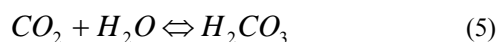
$$[CO_{2(líquido)}] = \frac{f_{CO_{2(gas)}}}{H_{CO_2}} \quad (3)$$

De manera similar, la cantidad de H_2S en la fase líquida está también gobernada por la ley de Henry, y está dada por:

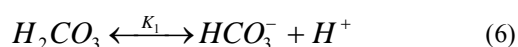
$$[H_2S_{(líquido)}] = \frac{f_{H_2S_{(gas)}}}{H_{H_2S}} \quad (4)$$

De esta manera si se conoce la fugacidad del CO_2 (o del H_2S) y la constante de Henry del CO_2 o del H_2S (que dependen de la temperatura) se puede calcular la cantidad de CO_2 o del H_2S disuelto en la fase acuosa (13,14).

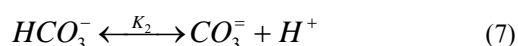
Se producen varias reacciones en la solución acuosa por la presencia del dióxido de carbono y del sulfuro de hidrógeno disueltos. El dióxido de carbono disuelto reacciona con agua para formar ácido carbónico de acuerdo a la siguiente reacción



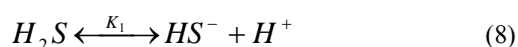
El ácido carbónico se disocia para formar iones de hidrógeno y bicarbonato por la reacción de equilibrio



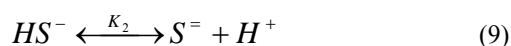
Los iones bicarbonato también se disocian para formar iones carbonato e iones hidrógeno,



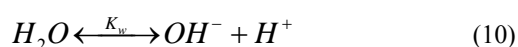
El ácido sulfhídrico se disocia para formar iones de hidrógeno e hidrosulfuro de acuerdo a la reacción de equilibrio



Los iones bicarbonato también se disocian para formar iones carbonato e iones hidrógeno,



Los iones H^+ también participan en la reacción de disociación del agua



Por medio de estas reacciones de equilibrio se pueden escribir las cinco ecuaciones que se dan a continuación:

$$K_1 = \frac{[HCO_3^-][H^+]}{[H_2CO_3]} \quad (11)$$

$$K_2 = \frac{[CO_3^{=}] [H^+]}{[HCO_3^-]} \quad (12)$$

$$K_3 = [OH^-][H^+] \quad (13)$$

$$K_4 = \frac{[HS^-][H^+]}{[H_2S]} \quad (14)$$

$$K_5 = \frac{[S^{=}] [H^+]}{[HS^-]} \quad (15)$$

El balance de carbono en la solución produce una ecuación adicional

$$[CO_2]_{(líquido)} = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{=}] \quad (16)$$

Y el balance de azufre la siguiente

$$[H_2S]_{(líquido)} = [H_2S] + [HS^-] + [S^{=}] \quad (17)$$

La ecuación de electro neutralidad nos da la quinta ecuación

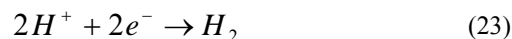
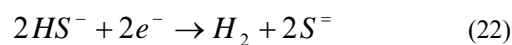
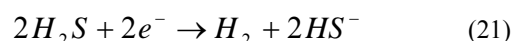
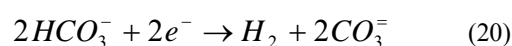
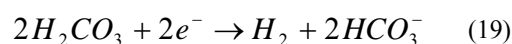
$$[H^+] - [HCO_3^-] - 2[CO_3^{=}] - [OH^-] - 2[S^{=}] - [HS^-] = 0 \quad (18)$$

Las formulaciones del modelo en este paso son las mismas para los casos de condiciones de flujo de una fase o dos fases. En el caso de una sola fase, los valores representan las concentraciones en el seno del líquido, mientras que en el flujo bifásico, los valores representan las concentraciones de las especies en la interfase gas-líquido.

Mediante la solución de este sistema de ecuaciones se encuentran las concentraciones en el seno del líquido. El pH se calcula de su definición.

Varias reacciones heterogéneas de transferencia electrónica se efectúan entre la superficie y las especies cuando las especies reactivas llegan a la superficie metálica. Basados en la literatura [17, 18, y 19] se supone el mecanismo dado por las reacciones que se muestran a continuación.

Reacciones Catódicas:



Reacción Anódica:



La densidad de corriente para cada una de las anteriores reacciones electroquímicas está dada por la ecuación de Butle-Volmer [20]. Para la reacción de reducción del H_2CO_3 se tiene

$$i_{H_2CO_3} = i_{o,H_2CO_3} \exp\left[\frac{-2\alpha F \eta_{H_2CO_3}}{RT}\right] \quad (25)$$

$$i_{o,H_2CO_3} = 2FKe_{H_2CO_3} [H_2CO_3]_s \quad (26)$$

$$\eta_{H_2CO_3} = E_{corr} - E_{H_2CO_3} \quad (27)$$

Al sustituir las ecuaciones (26) y (27) en la ecuación (25) se obtiene la siguiente expresión para la densidad de corriente;

$$i_{H_2CO_3} = 2FKe_{H_2CO_3} [H_2CO_3]_s \exp\left[\frac{-\alpha F(E_{corr} - E_{H_2CO_3})}{RT}\right] \quad (28)$$

De una manera similar se pueden escribir las ecuaciones para las densidades de corriente de las reacciones (20) a (24).

$$i_{HCO_3^-} = 2FKe_{HCO_3^-} [HCO_3^-]_s \exp\left[\frac{-\alpha F(E_{corr} - E_{HCO_3^-})}{RT}\right] \quad (29)$$

$$i_{H_2S} = 2FKe_{H_2S} [H_2S]_s \exp\left[\frac{-\alpha F(E_{corr} - E_{H_2S})}{RT}\right] \quad (30)$$

$$i_{HS^-} = 2FKe_{HS^-} [HS^-]_s \exp\left[\frac{-\alpha F(E_{corr} - E_{HS^-})}{RT}\right] \quad (31)$$

$$i_{H^+} = 2FKe_{H^+} [H^+]_s \exp\left[\frac{-\alpha F(E_{corr} - E_{H^+})}{RT}\right] \quad (32)$$

$$i_{Fe^{++}} = 2FKe_{Fe^{++}} [Fe^{++}]_s \exp\left[\frac{-\alpha F(E_{corr} - E_{Fe^{++}})}{RT}\right] \quad (33)$$

Donde

$$Ke, i = Ke_{HCO_3^-} = 10^{\left(\frac{Ai}{T} - Bi\right)} \quad (34)$$

Los potenciales de equilibrio $E_{H_2CO_3}$, $E_{HCO_3^-}$, E_{H_2S} , E_{HS^-} , E_{H^+} y $E_{Fe^{++}}$ se calculan por medio de la ecuación de Nernst,

$$E = E^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[O]}{[R]} \quad (35)$$

[O] representa los agentes oxidantes y [R] los reductores. Por ejemplo, para la reacción global de reducción para el H₂CO₃, se obtiene

$$E_{H_2CO_3} = E_{H_2CO_3}^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[H_2CO_3]_s}{[HCO_3^-]_s [H_2]} \quad (40)$$

De manera similar se obtienen expresiones similares para las reducciones globales de reducción del

$[HCO_3^-]$ y $[H^+]$ y la reacción global de oxidación del hierro.

$E_{H_2CO_3}^o$, $E_{HCO_3^-}^o$, $E_{H_2S}^o$, $E_{HS^-}^o$, $E_{H^+}^o$ y $E_{Fe^{++}}^o$ son los potenciales estándar para las cinco reacciones catódicas y para la reacción anódica dadas por las reacciones (19) a (24).

La suma de las corrientes debidas a las reacciones catódicas debe ser igual a la suma de las corrientes que se deben a las reacciones anódicas. Esto es igual a la corriente de corrosión i_{corr} .

$$i_{H_2CO_3} + i_{H_2S} + i_{HS^-} + i_{H^+} + i_{HCO_3^-} = i_{Fe^{++}} = i_{corr} \quad (41)$$

Bajo condiciones de estado estacionario se supone que la suma de las velocidades de transferencia de masa de los reactivos es igual a la suma de las velocidades de las reacciones electroquímicas (15, 16). Esto es válido para las reacciones anódicas y catódicas. Por ejemplo, para el Fe^{2+}

$$2FK_{m,Fe^{++}} ([Fe^{++}]_s - [Fe^{++}]_{liq}) = 2FKe_{Fe^{++}} [Fe^{2+}] \exp\left[\frac{(1-\alpha)F(E_{corr} - E_{Fe^{++}})}{RT}\right] \quad (42)$$

La suma de las velocidades de transferencia de masa es igual a la suma de las reacciones electroquímicas.

Se suponen dos condiciones adicionales:

1) La suma de las velocidades de transferencia de masa del ácido carbónico y de los iones bicarbonato es igual a la velocidad de transferencia de masa de los iones carbonato.

2) La suma de las velocidades de transferencia de masa del ácido sulfhídrico, carbónico y de los iones hidrosulfuro es igual a la velocidad de transferencia de masa de los iones bisulfuro.

Por último, se utilizan las ecuaciones (11) a (15) pero aplicadas a la superficie metálica

Con base en las ecuaciones anteriores se diseñó un programa de computador interactivo para resolver el sistema de ecuaciones. De este modo se puede calcular la corriente de corrosión dada por la ecuación (41). La velocidad de corrosión en (mpy) está relacionada a la densidad de corriente por medio de la siguiente ecuación:

Velocidad de corrosión (mpy) = i_{corr} (amp/cm²) x (constante de Faraday (culombios/Equivalente gm)) / (densidad del metal (gm/cm³)) x (peso Equivalente del metal (peso atómico/valencia)) / (2.54 (cm./pulgada)) x (1000 (mils/pulgada)) x (3600 (seg./HR)) X (24 (horas/día)) x (365 (días/año))

SI el material que se está corroyendo es el hierro la ecuación anterior se reduce a:

Velocidad de corrosión (mpy) = i_{corr} ((amp/cm²) x (4.6x10⁵)).

4. RESULTADOS

La figura 1 muestra que la velocidad de corrosión depende linealmente de la presión parcial del CO₂ y no

del porcentaje de CO₂. Lo mismo puede decirse de la velocidad del líquido como se muestra en la Figura 3

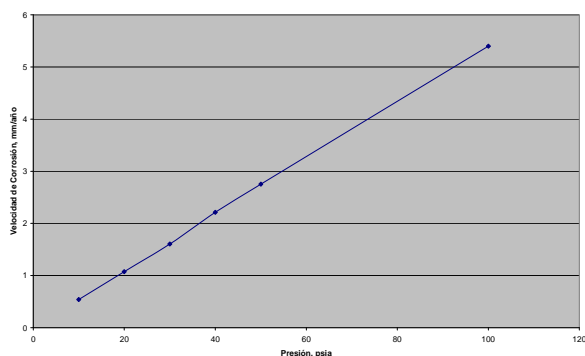


Figura 1 Velocidad de Corrosión en función de la presión parcial del CO₂. V= 3m/seg, rugosidad = 0.00001 m, T = 300 K

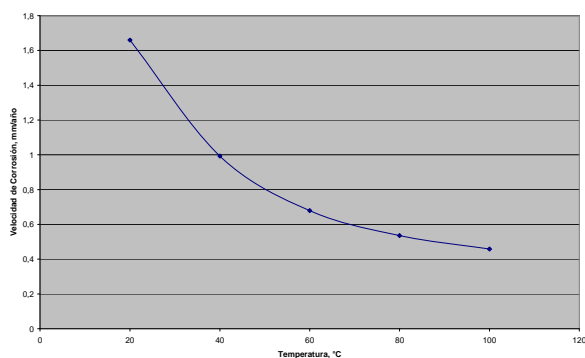


Figura 2 Velocidad de Corrosión en función de la Temperatura, Presión parcial del CO₂ = 20 psia, V = 4 m/seg, rugosidad = 0.00001m

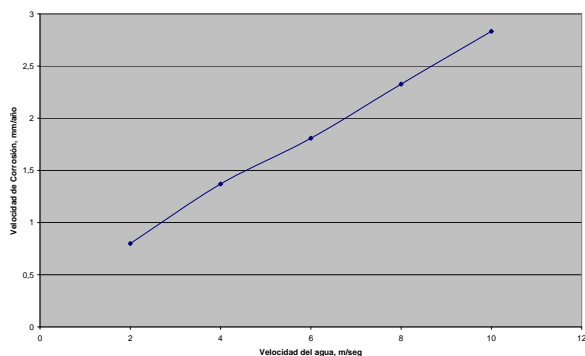


Figura 3 Velocidad de Corrosión en función de la velocidad del agua. Presión parcial del CO₂ = 20 psia, rugosidad = 0.00001 m, T = 300 K

La figura 3 demuestra que la velocidad de corrosión varía inversamente con la temperatura en una forma aproximadamente logarítmica, La solubilidad del CO₂ varía inversamente con la temperatura y esto se refleja en la velocidad de corrosión. Como puede verse en la figura

4 la velocidad de corrosión varía levemente con la rugosidad, la rugosidad ocasiona mayor turbulencia y por tanto mayor transferencia de masa de los reactivos a la superficie metálica. Resultados parecidos se obtuvieron para la velocidad de corrosión ocasionada por H₂S. Debe notarse que estos resultados son para “la peor situación”, o sea son resultados conservadores

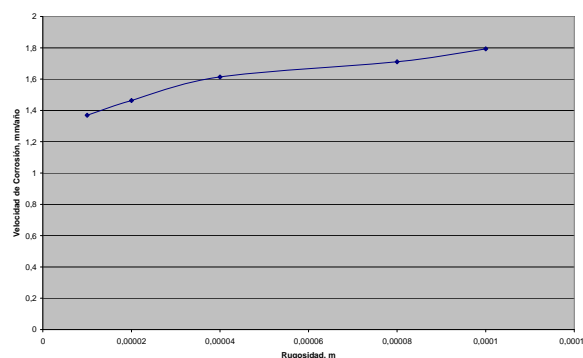


Figura 4 Velocidad de Corrosión en función de la Rugosidad, Presión parcial del CO₂ = 20 psia, V = 4 m/seg, Temperatura 300 K

5. CONCLUSIONES

El modelo desarrollado permite la predicción de la corrosión ocasionada por CO₂ y H₂S. Los resultados obtenidos concuerdan con resultados experimentales de cupones y con valores encontrados en la literatura. Estos resultados son sin embargo algo conservadores y pueden servir en la etapa de diseño para especificar un espesor de tubería con un margen aceptable para la corrosión.

El modelo desarrollado es menos conservador que el modelo ampliamente referenciado de de Waard y Millians (17)..

6. REFERENCES

- 1 Gangu, Vani, “A Mechanistic Model to Predict Carbon Dioxide Corrosion of Carbon Steel”, The University of Tulsa, MSc Thesis, 1994.
- 2 *National Association of Corrosion Engineers, Corrosion Basics/An Introduction*, NACE, Houston, 1984.
- 3 Schmitt, G., “Fundamental Aspects of CO₂ Corrosion”, CORROSION/83, No. 43, April 1983.
- 4 Liu, Guohai, “A Mathematical Model for Prediction of Downhole Gas Well Uniform

- Corrosion in CO₂ and H₂S Containing Brines”, Oklahoma State University, 1991.
- 5 Palacios, C.A., “Mechanism of CO₂ Corrosion Related to Velocity in Two-Phase Flow Systems”, The University of Tulsa, Ph.D. Dissertation, 1980.
- 6 Ikeda, A., Ueda, M., and Mukai S., “CO₂ Corrosion Behavior and Mechanism of Carbon Steel and Alloy Steel”, Corrosion/83, No. 45, April, 1983.
- 7 Hausler, R. H., “The Mechanism of CO₂ Corrosion of Steels in Hot, Deep Gas Wells, Advances in CO₂ Corrosion”, Vol 1, NACE, Houston, Texas, 1984.
- 8 Eriksrud, E., and Sontvedt, T., “Effect of Flow on CO₂ Corrosion Rates in Real and Synthetic Formation Waters”, Advances in CO₂ Corrosion, Vol 1, NACE, Houston, Texas, 1984.
- 9 Crolet, J. L., “Acid Corrosion in Wells (CO₂, H₂S): Metallurgic Aspects”, J. Pet. Tech., 35, 1553,-1558, (1983).
- 10 Greco, E. C., and Wright, W. B., “Corrosion of Iron in and H₂S-CO₂-H₂O System, Corrosion”, 18, 119t-124t (1963).
- 11 Sardisco, J. B., and Pitts, R. E., “Corrosion of Iron in an H₂S-CO₂-H₂O System: Mechanism of Sulfide Film Formation and Kinetics of Corrosion Reaction”, Corrosion, 21, 245-253 (1965)
- 12 Tuttle, R.N. and Kane, R.D., H₂S Corrosion in Oil & Gas Production - A Compilation of Classic Papers, NACE, Houston, Texas (1981).
- 13 Edwards, T., Maurer, G., Newman, J. and Prausnitz, J. M., “Vapor-Liquid Equilibrium in Multicomponent Aqueous Solutions of Volatile Weak Electrolytes”, AIChEJ, Vol 24, pp 966-976 (1978).
- 14 Kawasuishi, K., and Prausnitz, J. M., “Correlation of Vapor-Liquid Equilibrium for the System Ammonia-Carbon Dioxide-Water”, Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 26, pp 1482-1485, 1987.
- 15 Chilton, T.H, and Colburn, A. P., “Mass Transfer (Absortion) Coefficients Prediction from Data on Heat Transfer and Fluid Friction”, Ind. Eng. Chem, Vol. 26, pp 1183, 1934.
- 16 Frank, M. W., *Viscous Fluid Flow*, second edition, McGraw Hill, pp 428, 1991.
- 17 De Waard, C., and Millians, D. E., “Carbonic Acid Corrosion of Steel, Corrosion”, Vol. 31, No 5, pp 177, (1975)
- 18 Wieckowski, A., Ghali, E., Szklarczyk, M., and Sobkowski, J., *Electrochimica Acta*, Vol. 288, pp. 1619, 1983.
- 19 Wieckowski, A., Ghali, E., Szklarczyk, M., and Sobkowski, J., *Electrochimica Acta*, Vol. 288, pp. 1627, 1983.
- 20 Bockris, J. O., and Reddy, A. K. N., *Modern Electrochemistry*, Vol. 2, Plenum Press, New York 1973.

SIMBOLOS

- i , densidad de corriente, A/m²
 E , potencial para la reacción (V)
 E_{corr} , potencial de corrosión
 F , constante de Faraday (= 96500 C/mol)
 α , coeficiente de transferencia (casi siempre =0.5)
 R , constante universal de los gases (=8.314 J/mol-K)
 T , temperature (K o C)
 K_e , constantes de velocidad para las reacciones electroquímicas
 K_{mt} , coeficientes de transferencia de masa, mol/m²-seg