



Evaluación de Velocidades de Corrosión de Cupones Corrosimétricos en Medio Amargo, Utilizando el Evaluador Dinámico

Primera Parte

Las pruebas de corrosión se realizaron utilizando testigos corrosimétricos rectangulares de acero al carbono SAE 1010

Resumen

En este trabajo se presentan los resultados de pérdida de peso y velocidad de corrosión de cupones corrosimétricos de acero al carbono SAE 1010, expuestos 24 horas en salmuera NACE 1D182 (medio amargo), utilizando el evaluador dinámico. Estas pruebas se llevaron a cabo variando la relación en volumen de salmuera – keroseno (50:50, 80:20 y 90:10), a una temperatura de 40, 60 y 80 °C, y burbujeando con gas nitrógeno (N₂) durante la preparación de la salmuera, para remover el oxígeno disuelto de la salmuera.

En general, se observa un incremento en la oxidación del acero con la temperatura, obteniendo resultados de pérdida de peso entre 8 a 25 mg (14.04 a 43.89 milésimas de pulgada por año (mpa)), 27.9 a 45.9 mg (48.98 y 80.58 mpa) y 21.2 a 36 mg (37.22 y 63.2 mpa) para 40, 60 y 80 °C, respectivamente. Es importante recalcar que, los resultados de pérdida de peso muestran una menor variación cuando se realiza la desaireación de la salmuera con N₂, obteniendo una mejor repetibilidad para temperaturas de 60 y 80 °C; por el contrario,

los resultados presentan una mayor variación cuando se omite el desplazamiento de oxígeno disuelto en la salmuera, excepto a 40 °C.

Basado en lo anterior, se propone la secuencia experimental a utilizar en el montaje de la rueda y las condiciones apropiadas para este método de prueba en la selección y evaluación de inhibidores de corrosión, usados en la industria petrolera. Finalmente, se analizaron los resultados de pérdida de peso de 128 cupones corrosimétricos, expuestos en medio amargo (530 a 650 mg/L H₂S (ácido sulfhídrico)), relación en volumen 80:20 de salmuera - keroseno y 60 °C. Se evaluó una pérdida de peso promedio de 34.6851 mg y una desviación estándar (s) de 0.00866438; a partir de los cuales se establece un intervalo de variación entre 26.02 y 43.35 mg (blancos), considerando ± una desviación estándar ($\mu + s$).

Introducción

La corrosión interior en ductos enterrados se debe, principalmente, a la fase acuosa (salmuera) transportada junto con el hidrocarburo, cuya corrosividad se incrementa en presencia



La eficiencia de inhibición del proceso de corrosión (EI), se puede determinar a partir de los datos de velocidad de corrosión o pérdida de peso.

de gases corrosivos (H_2S y CO_2) y sedimentos, el flujo, la acidez, entre otros¹; lo que favorece diferentes escenarios de corrosión que pueden coexistir en diversas secciones de un mismo ducto. Como parte de la protección interior, se dosifican inhibidores de corrosión, los cuales forman una película semiprotectora a nivel superficial por la interacción del inhibidor con el acero; generalmente son de tipo fílmico (alta persistencia) y formulados a base de aminas o amidas². La funcionalidad de estos inhibidores se evalúa a nivel laboratorio, se emplean diferentes métodos de prueba como: Método de la Rueda, Jaula Rotatoria, Cilindro Rotatorio y Electrodo de Cilindro Rotatorio^{3,7}, para simular diferentes escenarios de corrosión. En el caso de Petróleos Mexicanos (PEMEX), previo a su aceptación y dosificación en campo, se establece una eficiencia mínima de inhibición del 90 por ciento en cualquiera de las concentraciones de 5, 10, 25 y 50 mg/L.

De los métodos mencionados, la prueba requerida con mayor frecuencia es el de la rueda³, la cual establece que el montaje experimental se realiza en tres etapas y sólo

al inicio se agrega el inhibidor. En una fase posterior se retiran los cupones de acero y son inmersos al medio corrosivo de una a dos horas, para eliminar el excedente de inhibidor, finalmente son expuestos en salmuera fresca por un período de tiempo determinado, a fin de evaluar la persistencia de la película protectora. Al término del experimento, los cupones se someten a un procedimiento de limpieza química - mecánica, para eliminar los productos de corrosión formados, se registran los valores de pérdida de peso en ausencia (blancos) y presencia de inhibidor. A partir de estos resultados se determina la

Se analizaron las condiciones más convenientes para obtener valores de pérdida de peso reproducibles y adecuados que permitan minimizar la incertidumbre del método de la rueda



Los valores de pérdida de peso, están relacionados con la oxidación del acero después de haber sido expuestos al medio corrosivo.

velocidad de corrosión y la eficiencia de inhibición a diferentes concentraciones.

Pese a que es un método de evaluación ampliamente utilizado por diferentes laboratorios de pruebas que constantemente determinan la eficiencia y/o la selección de inhibidores de corrosión, a la fecha no se tiene registro de los inconvenientes del método, así como tampoco del procedimiento experimental. Con la finalidad de minimizar la incertidumbre y homologar el montaje experimental, se realizaron estudios de corrosión utilizando el equipo de la rueda, se variaron diferentes parámetros como: la relación en volumen de salmuera – hidrocarburo, la temperatura y el burbujeo de N_2 durante la preparación de la salmuera; se omitieron las etapas de eliminar el excedente de inhibidor y exponerlos al medio corrosivo sin inhibidor. Con base en estos resultados, se analizaron las condiciones más convenientes para obtener valores de pérdida de peso reproducibles y adecuados que permitan minimizar la incertidumbre del método de la rueda; la relevancia de esta evaluación gravimétrica

requiere el uso de una balanza analítica calibrada por un laboratorio acreditado ante la Entidad Mexicana de Acreditación (EMA).

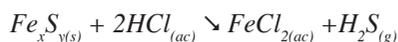
Desarrollo experimental

Las pruebas de corrosión se realizaron utilizando testigos corrosimétricos rectangulares de acero al carbono SAE 1010 (norma SAE -Society of Automotive Engineers-) suministrados por Control 5, S. A. de C. V., con especificaciones de 2 plg (pulgadas) x 3/8 plg x 0.010 plg; los cuales presentaron una superficie libre de grasa o humedad. Estos cupones son identificados y pesados ($w_{inicial}$) en una balanza analítica Sartorius con precisión de 0.1 mg. Es importante mencionar que, se realizaron seis mediciones, usando cupones nuevos para cada condición de prueba.

Preparación de salmuera NACE en medio amargo

La composición química de la salmuera NACE 1D182 es: 9.62 por ciento NaCl, 0.305 por

ciento CaCl_2 , 0.186 por ciento $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 89.89 por ciento de agua destilada³. Enseguida se adiciona ácido acético concentrado, hasta un pH de 3.5. Posteriormente, se burbujea N_2 durante 30 minutos, para desplazar el O_2 disuelto y, finalmente, se agrega sulfito de sodio (Na_2SO_3 , 4 mg/L) para secuestrar las trazas de oxígeno³. La sulfhidración se logra por introducir una corriente de H_2S , generada a partir de la reacción de un sulfuro de hierro comercial (FeS) con ácido muriático (HCl), de acuerdo a la siguiente reacción:



Esto se logra dosificando de forma controlada el ácido clorhídrico concentrado sobre la pirita contenida en un kitazato; y la concentración de H_2S requerida de acuerdo a norma, NRF-005-PEMEX-2009, es de 500 a 600 mg/L¹. Esta forma de sulfhidrar la salmuera es segura y permite alcanzar la concentración requerida en un tiempo razonable de acuerdo con las recomendaciones del fabricante, Control 5, S.A. de C.V. El H_2S se cuantifica empleando un método yodimétrico, el cual consiste en agregar una solución de yodo 0.1 N, a un volumen de salmuera en presencia de almidón, agua desionizada y HCl 6 N, hasta la desaparición del color azul. Esta solución de yodo se valora previamente con tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), el cual se valora empleando el estándar de dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 99.99 por ciento pureza); en caso de rebasar la concentración de 600 mg/L, se burbujea N_2 .

Todos los reactivos utilizados son grado analítico, excepto la pirita comercial (menor pureza) y sólo se emplea para generar el H_2S . Con la finalidad de simular la fase hidrocarburo en las pruebas realizadas, se dispuso de keroseno grado reactivo; previo a su uso, se efectuó un proceso de filtración con carbón activado con el fin de eliminar posibles trazas de residual de inhibidor. El equipo de la rueda que se ocupó fue diseñado y es comercializado por la empresa de Control 5, el cual consta de una unidad giratoria con velocidad de rotación mecánica de 30 revoluciones por minuto (rpm) y control

de temperatura; además, tiene la capacidad de manejar 52 botellas de vidrio de 210 ml cada una y ensamblado dentro de un armazón metálico, para evitar variaciones de temperatura.

Las soluciones de prueba fueron preparadas de acuerdo al siguiente orden: keroseno y salmuera (medio amargo), dependiendo de la relación en volumen de salmuera – keroseno; enseguida se adiciona el inhibidor, cupón de acero y previo al sellado de las botellas, se burbujea Nitrógeno con el objetivo de mantener una atmósfera inerte en el espacio vacío de las botellas. El volumen que se empleó fue de 180 mL y el tiempo de prueba de 24 horas. Posterior a las pruebas de corrosión, la limpieza química de los cupones se realiza introduciéndolos en una solución de ácido clorhídrico inhibido (2 g de Sb_2O_3 y 5 g de SnCl_2 por cada 100 mL de HCl conc.) por un tiempo de uno a cinco minutos a temperatura ambiente, seguido por una solución de bicarbonato de sodio al 10 por ciento y un lavado mecánico⁸, empleando un corcho de hule, detergente neutro y agua. Finalmente se realiza el pesado de los cupones (w_{final}), utilizando una balanza analítica, calibrada por un laboratorio certificado por la Entidad Mexicana de Acreditación (EMA).

Resultados y discusión

En este trabajo se presentan los resultados de pérdida de peso y velocidad de corrosión de cupones corrosimétricos, expuestos en salmuera NACE en presencia de H_2S (medio amargo), variando la temperatura de prueba (40, 60 y 80 °C), la relación en volumen Salmuera – Keroseno (50:50, 80:20 y 90:10) y desplazando el oxígeno con N_2 (Tablas I, II y III). En las Tablas I y III se indican algunos valores que salen de tendencia, los cuales se omiten para analizar los datos obtenidos. Los valores de pérdida de peso (ΔW), están relacionados con la oxidación del acero después de haber sido expuestos al medio corrosivo. De manera adicional, se presenta la velocidad de corrosión calculada en cada caso, al utilizar la siguiente ecuación:

Las pruebas de corrosión se realizaron utilizando testigos corrosimétricos rectangulares de acero al carbono SAE 1010



Cuando la salmuera es nitrogenada, los valores de pérdida de peso presentan una menor dispersión y una mayor repetibilidad.

$$CR = \frac{K \times \Delta W}{A \times t \times D}$$

donde:

CR es la velocidad de corrosión en milésimas de pulgada por año (mpa)

K es una constante para homologar unidades. Esta constante tiene un valor de 22 mil 285, considerando 1 año = 365.25 días, 1 plg³ es 16.39 cm³ y un factor de mil para transformar a milésimas de pulgada por año

ΔW es la pérdida de peso en g ($w_{inicial} - w_{final}$)

A es el área del electrodo (1.615 plg²)

t es el tiempo de prueba en días

D es la densidad del acero (7.86 g/cm³)

Pruebas de corrosión realizadas a 40 °C

En la Tabla I, se presentan los resultados obtenidos de seis cupones corrosimétricos inmersos en Salmuera NACE (medio amargo), a una temperatura de 40 °C. Se puede observar que los valores de pérdida de peso son diferentes para las diversas relaciones en volumen de salmuera – keroseno; variando de 18.8 a 25.7 mg para una relación de 50:50; 14.9 a 16.7 mg para una relación de 80:20 y 10.6 a 18.7 mg para una relación de 90:10.

Las variaciones obtenidas son mayores para las relaciones en volumen de 50:50 y 90:10, en comparación a una relación de 80:20; esto significa que a estas condiciones de prueba se tiene una menor repetibilidad. A partir de estos datos, se puede calcular un valor promedio para cada condición de prueba, obteniéndose 22.55 mg, 15.625 mg y 13.325 mg para las relaciones en volumen de 50:50, 80:20 y 90:10, respectivamente.

Al tomar en consideración que la pérdida metálica está asociada con la oxidación del acero, se puede calcular la velocidad de corrosión en cada caso y establecer la corrosividad del medio amargo, como se indica en la Tabla I. Las velocidades de corrosión promedio son: 39.59 mpa (relación 50:50), 27.43 mpa (relación 80:20) y 23.39 mpa (relación 90:10). De acuerdo a estos valores la corrosión del acero expuesto al medio amargo, se incrementa en el siguiente orden: 90:10, 80:20 y 50:50. Estos resultados son contradictorios, ya que conforme el contenido de salmuera es mayor, se favorece la oxidación del acero; así como por la rotación mecánica del equipo. Esta falta de congruencia en los resultados es evidente

Tabla I. Valores de pérdida de peso y velocidad de corrosión obtenidos por la prueba de la rueda en medio amargo, variando la relación de la Salmuera – Keroseno, burbujeando N₂ a una temperatura de 40 °C y 30 rpm.

Relación Salmuera	Cupón	Peso Inicial, W _i	Peso Final, W _f (g)	Diferencia de Pesos, ΔW	Velocidad de Corrosión
50 – 50	1	0.9537	0.9402	0.0135*	23.7*
	2	0.9568	0.9427	0.0141*	24.75*
	3	0.961	0.9365	0.0245	43.01
	4	0.9541	0.9284	0.0257	45.12
	5	0.9628	0.9416	0.0212	37.22
	6	0.9624	0.9436	0.0188	33.00
80 – 20	1	0.9551	0.9402	0.0149	26.16
	2	0.9501	0.9334	0.0167	29.32
	3	0.9657	0.9422	0.0235*	41.26*
	4	0.9671	0.944	0.0231*	40.55*
	5	0.9615	0.9466	0.0149	26.16
	6	0.952	0.936	0.016	28.09
90 – 10	1	0.951	0.9404	0.0106	18.61
	2	0.9687	0.95	0.0187	32.83
	3	0.9464	0.9347	0.0117	20.54
	4	0.953	0.9407	0.0123	21.59
	5	0.9692	0.9274	0.0418*	73.38*
	6	0.9667	0.9352	0.0315*	55.30*

* Resultados que están fuera de tendencia y no son considerados para el análisis.

cuando las pruebas de corrosión se realizan sin burbujear N₂ durante la preparación de la salmuera; la pérdida de peso varía de la siguiente manera: 12.1 a 16.1 mg, 7.6 a 7.9 mg y 9.8 a 19.5 mg, para las relaciones en volumen de 50:50, 80:20 y 90:10, respectivamente. La velocidad de corrosión promedio son: 24.52 mpa, 13.61 mpa y 28.18 mpa, conforme se incrementa el porcentaje en volumen de salmuera. Es importante mencionar que estos valores de velocidad de corrosión, son menores a los obtenidos burbujeando N₂ durante la preparación de la salmuera; contradictorio a lo esperado en presencia de oxígeno molecular.

De estos resultados se puede considerar que la condición de temperatura no refleja la ten-

dencia esperada en cuanto a la oxidación del acero, conforme el porcentaje en volumen de salmuera es mayor. De manera adicional, se observa una mayor dispersión de los datos variando la relación de Salmuera – Keroseno, a pesar de burbujear N₂ durante la preparación de la salmuera NACE. Se podría considerar que esta falta de reproducibilidad, por un lado, se debe a que la oxidación del acero no es uniforme sobre los cupones durante la operación del equipo; mientras que, por otro, los compuestos de hierro formados superficialmente, probablemente óxidos y sulfuros de hierro, se encuentren en diferente proporción. En ambos casos, la pérdida de peso de los cupones se lleva a cabo de manera diferente, afectando la repetibilidad de las mediciones.