

# **IMPACTO DEL MERCURIO TRANSPORTADO POR EL GAS NATURAL SOBRE ALEACIONES DE ALUMINIO Y ACEROS**

**SUAREZ BALDO, R.A.; SALINAS, D.R.**

**Universidad Nacional del Sur, Av. Alem 1253, 8000 Bahía Blanca. Tel/fax 0291-4595182, sbaldo@uns.edu.ar**

## **RESUMEN**

El gas natural de pozo contiene mercurio a nivel de trazas, principalmente en forma elemental. Bajo las presiones elevadas y las bajas temperaturas del procesamiento criogénico del gas, el mercurio condensa desde la fase gaseosa y se disuelve en el gas licuado. Desde 1973 se conocen casos de falla de equipamiento de aluminio en plantas procesadoras de gas natural o de etileno causadas por mercurio líquido, a través del mecanismo denominado fragilización por metal líquido. Son particularmente susceptibles al ataque las cañerías y los equipos utilizados en la separación criogénica de hidrocarburos. En el caso de los aceros, se ha comprobado en experiencias de laboratorio que el mercurio disminuye la resistencia a la fatiga, y que la corrosión acuosa de estas aleaciones es acelerada por la presencia de compuestos de mercurio. Sin embargo, no existen casos reportados de fallas atribuidos al mercurio transportado por el gas. En este trabajo se presenta una revisión bibliográfica de distintos casos de fallas causados por el mercurio en aleaciones utilizadas en el transporte y procesamiento del gas natural, de los mecanismos de degradación involucrados y de los niveles aceptables de mercurio.

## **INTRODUCCIÓN**

El mercurio está presente en el gas de pozo en concentraciones usualmente inferiores a  $100 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ , si bien se han informado valores mucho mayores (Crippen y Chao, 1997; Müssig y Rothmann, 1997; Ceccarelli, 1995; Boddle y col., 1980). La mayoría está en forma elemental (como vapor de Hg), encontrándose como organometálico sólo entre 2 y 5% (Crippen y Chao, 1997). Bajo las presiones elevadas y las bajas temperaturas del procesamiento criogénico del gas, el Hg condensa desde la fase gaseosa y se disuelve en el gas licuado. En éste puede estar presente en forma elemental, como organometálico, organohaluro y/o sal inorgánica, dependiendo del origen y de la temperatura y presión del condensado. Por debajo de determinada temperatura, el gas licuado se satura con Hg y éste precipita.

La falla de equipamiento de aluminio en plantas procesadoras de gas natural o de etileno causada por Hg líquido es un fenómeno conocido y documentado. Comenzó a estudiarse de modo sistemático a partir de una falla catastrófica ocurrida en un intercambiador de calor de aluminio de una planta de gas licuado en Argelia, en 1973 (Kinney, 1975). Son particularmente susceptibles al ataque las cañerías y el equipamiento utilizado en la separación criogénica de hidrocarburos y, dentro de los mismos, las soldaduras y zonas asociadas afectadas por el calor, las áreas altamente tensionadas y los puntos expuestos a altas velocidades de choque. El intervalo de temperatura crítico va desde aproximadamente  $-40 \text{ }^\circ\text{C}$  hasta temperatura ambiente. Se

considera que el Hg sólido (punto de fusión: -39 °C) y el vapor de Hg no fragilizan el aluminio.

En el caso de las aleaciones ferrosas utilizadas en el transporte y procesamiento del gas natural (aceros al carbono, de baja aleación o inoxidable), no existen casos reportados de fallas en ductos o plantas atribuidos directa o indirectamente al Hg transportado por el gas. No obstante, existen experiencias de laboratorio donde el Hg líquido o el vapor de Hg disminuyen la resistencia a la fatiga de los aceros; y otras donde la corrosión acuosa de estas aleaciones es acelerada por la presencia de compuestos de Hg en la solución.

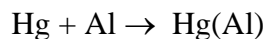
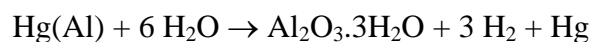
## **ALEACIONES DE ALUMINIO**

### **Mecanismos de degradación**

Los mecanismos por los cuales el Hg puede degradar las aleaciones de aluminio son básicamente tres:

Amalgamación: es el proceso por el cual el Hg forma soluciones líquidas con metales tales como Al, Sn, Au, Ag y Zn. En el caso del Al, la película de óxido formada natural o intencionalmente sobre su superficie le confiere cierta protección. Sin embargo, esta capa protectora no es completamente homogénea y puede tener fisuras o defectos, pero la tensión superficial del Hg dificulta su penetración. No obstante, vibraciones, tensiones mecánicas o térmicas, el ambiente químico y la temperatura pueden favorecer la penetración. Una vez que el Hg tomó contacto con el metal, la velocidad de amalgamación depende, principalmente, del tipo de aleación y su microestructura. Se ha observado, p. ej., que la amalgamación se produce selectivamente en soldaduras, y más rápidamente en determinadas aleaciones (Wilhelm y col., 1994). La manifestación primaria de la amalgamación es la pérdida de resistencia mecánica en soldaduras. Este mecanismo no requiere tensiones ni un medio electrolítico (p. ej., humedad) para manifestarse.

Corrosión de amalgama: ocurre cuando el Hg y el aluminio se amalgaman en presencia de humedad:



La segunda de estas reacciones involucra un mecanismo electroquímico. Dado que el Hg se regenera, la reacción es auto-propagante en la medida en que exista agua. La diferencia entre la amalgamación simple y la corrosión de amalgama, es que ésta requiere agua y se propaga con cantidades minúsculas de Hg. Estas condiciones pueden presentarse durante las operaciones de mantenimiento o desescarchado de la unidad. Si existen suficiente humedad y Hg, la penetración es rápida, aunque no tanto como en el mecanismo de fragilización discutido abajo. La corrosión de amalgama es muy acelerada por la presencia de O<sub>2</sub>, y se caracteriza por la aparición de cristales filiformes (plumas) de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ocurre en las mismas aleaciones que son susceptibles a la amalgamación simple, si bien puede afectar en algún grado a todas las aleaciones de aluminio (Wilhelm y col., 1994).

Fragilización por metal líquido (FML): este tipo de ataque, también llamado agrietamiento por metal líquido, ocurre a partir de una amalgamación selectiva de los bordes de grano, seguida de la fractura por tensiones aplicadas o residuales. No requiere la presencia de agua. Se caracteriza por grietas longitudinales y el transporte profundo del Hg en la estructura metálica. Lo inusual de la FML, en comparación con otros procesos de fractura, es la rapidísima velocidad de propagación de las grietas y la baja intensidad de tensiones requerida.

En el caso de las aleaciones de aluminio, este ataque se ha observado casi exclusivamente en aquellas donde el magnesio ha precipitado en borde de grano (como  $\text{Al}_3\text{Mg}_2$ ), durante la fabricación o la soldadura. No obstante, aún cuando exista esta segregación, deben coincidir una serie de eventos para que ocurra el agrietamiento:

- el Hg debe estar presente en forma líquida
- debe existir una fisura en el óxido de aluminio que permita el contacto íntimo entre el Hg y el metal base
- deben existir tensiones aplicadas o residuales suficientes

Dado que estos mecanismos no pueden operar por debajo del punto de fusión del Hg,  $-39\text{ }^\circ\text{C}$ , no cabría esperar problemas importantes si el intercambiador opera por debajo de esta temperatura. Sin embargo, durante paradas programadas, salidas inesperadas de servicio u operaciones de desescarchado, la temperatura del intercambiador supera el punto de fusión del Hg.

### **Sitios de deposición del mercurio**

En las plantas criogénicas de gas que resultan contaminadas es difícil estimar la cantidad de Hg retenido y su ubicación. El Hg se acumula en pocos puntos del sistema y puede causar problemas aún a concentraciones iniciales bajas en el gas de proceso. Las cajas frías tienen un área superficial muy grande para transferencia de calor y la superficie del óxido de aluminio tiene una alta afinidad adsorptiva por el Hg. Los sitios donde el Hg precipita y se acumula dependen del diseño de la caja, la caída de temperatura, las características de flujo, la composición de los hidrocarburos y otros factores. En la mayoría de los intercambiadores de placa, el Hg reside en las placas del fondo y en los cabezales y tuberías de salida del paso principal (el más frío). Los sitios más probables para la iniciación de grietas son las soldaduras de los cabezales y los anillos soporte de soldadura de las tuberías.

### **Historial de fallas**

Las mayoría de las fallas en intercambiadores criogénicos inducidas por Hg, que han sido reportadas, han ocurrido por FML en tuberías y cabezales de aleaciones de aluminio que contienen magnesio, en la mayoría de los casos en soldaduras de aleaciones 5083, 5086 y 6061 (Nelson, 1994; English y Kobrin, 1989; McIntyre y col., 1989; Turissini y col., 1998). Recientemente se informó sobre un caso de corrosión de amalgama producido en un núcleo de intercambiador criogénico (Wilhelm, 2008).

Las grietas se han observado luego de 7 a 8 años de servicio (Nelson, 1994). Todas se localizaron en las esquinas de los cabezales o en las soldaduras circunferenciales de las

tuberías de salida de los cabezales, donde la aleación tenía precipitados en borde de grano. Ocasionalmente las grietas se propagaron al cuerpo de los cabezales debido a la sensibilización ocasionada por la elevada temperatura de secado posterior a la prueba hidráulica. En aquellos casos donde la aleación 5083 no tenía precipitados en borde de grano, el ataque por Hg produjo un aumento de la rugosidad superficial o una disolución general de la superficie, con una penetración máxima de 0,1 mm luego de 6 años de servicio (Nelson, 1994), posiblemente por un mecanismo de amalgamación.

También se han informado fallas causadas por agrietamiento por Hg líquido en turboexpansores de trenes criogénicos, fabricados en aleación de aluminio 6061 (Bavarian, 2004) y 7075 (comunicación privada).

### **Niveles aceptables de mercurio**

Para plantas criogénicas de gas con equipamiento de aluminio, son generalmente aceptadas las siguientes recomendaciones sobre el contenido de Hg del gas de alimentación:

- Concentraciones inferiores a  $0,01 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ : son admisibles sin tomar precaución alguna
- Concentraciones entre  $0,01$  y  $0,1 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ : son admisibles siempre que los equipos construidos en aleación de aluminio estén diseñados para soportar la agresión del mercurio.
- Concentraciones superiores a  $0,1 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ : deben tratarse con removedor específico

Para el gas natural licuado se consideran aceptables concentraciones inferiores a 5 ppb en peso.

## **ACEROS**

### **Sitios de acumulación del mercurio**

Adsorción: es una observación común que el contenido de Hg del gas disminuye a medida que aumenta el tiempo de residencia del gas en una tubería de acero. Por ejemplo, se ha reportado que un tramo de 110 km el Hg se redujo de 50 a  $20 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$  (Grotewold y col., 1979) Este fenómeno se debe a que el Hg transportado por el gas es adsorbido químicamente por los óxidos y sulfuros de hierro existentes en las paredes internas de las cañerías, sin formar amalgama. Parte del Hg adsorbido reacciona para formar compuestos no volátiles, principalmente HgS si está presente el  $\text{H}_2\text{S}$  (Leeper, 1980). Similar acumulación de Hg se ha observado en paredes de esferas de almacenamiento de gas licuado de petróleo (Suárez Baldo y col., 1999). También existen evidencias de que el Hg puede penetrar diversas juntas sin afectar su calidad de sello (Müssig y Rothmann, 1997).

Soluciones acuosas: Dependiendo de los tratamientos de deshidratación del gas, puede ocurrir condensación de agua durante el transporte o procesamiento del gas. Compuestos de Hg orgánicos (como el dimetilmercurio) e inorgánicos (como el cloruro mercúrico) pueden disolverse aún en cantidades minúsculas de agua.

## **Riesgo de degradación del acero provocada por Hg**

Como se ha informado, no se conocen casos de fallas de tuberías o equipamiento de acero en plantas atribuidos directa o indirectamente al Hg transportado por el gas, ya sea por fragilidad inducida por metal líquido o por corrosión acuosa. Sin embargo, son posibles teóricamente, y de hecho han sido demostrados en laboratorio, los siguientes mecanismos de degradación:

Fragilización por metal líquido: se ha encontrado que el Hg reduce la resistencia a la fatiga del acero 4340 en tres órdenes de magnitud comparada con la observada en aire (Kamdar, 1987). La tenacidad a la fractura de probetas entalladas fue disminuida significativamente en ensayos con Hg (Kamdar, 1987). Aleaciones ferrosas conteniendo 2% de Si, 4% de Al u 8% de Ni presentaron fragilización por Hg en ensayos de tracción con probetas no entalladas (Kamdar, 1987). En ensayos de velocidad de deformación lenta en probetas soldadas de acero inoxidable 304 sumergidas en Hg, se encontraron pequeñas grietas; sin embargo, en probetas similares no se detectaron signos de ataque en ensayos a carga constante de larga duración (McIntyre y Oldfield, 1990). En experiencias en autoclave, a temperaturas entre 135 y 177 °C, se observó corrosión acelerada de aceros del tipo 9%Cr-1%Mo y 13%Cr en la interfaz mercurio/solución (Colwell y col., 1990).

En suma, lo que estos experimentos demuestran es que si el acero se encuentra sometido a un mecanismo de agrietamiento previo, que expone metal “fresco”, no oxidado, en el fondo de la grieta (como p. ej. en un ciclo de fatiga), y si el Hg líquido está presente en el extremo de la grieta en cantidad suficiente como para constituir una fase líquida, puede acelerarse el mecanismo de agrietamiento operante. Sin embargo, en la mayoría de los casos prácticos el Hg tenderá a reaccionar preferentemente con los óxidos y sulfuros de Fe, y la probabilidad de que entre en contacto metálico, en su forma elemental, con superficies de acero no oxidadas, sería excepcional. En otras palabras, para que tuviera lugar un proceso de fragilización por metal líquido, debería existir suficiente cantidad de Hg en la región de la punta de la grieta, lo cual sería factible en los experimentos de laboratorio mencionados, pero muy poco probable en el caso de aceros expuestos al gas natural, dada la afinidad del Hg para la quimisorción sobre los óxidos/sulfuros y el bajísimo contenido de Hg en el gas. Cabe destacar que se ha considerado el uso de acero inoxidable para reemplazar al aluminio en los intercambiadores de calor criogénicos, opción descartada en principio por la diferencia de costos (Wilhelm y col., 1994).

Corrosión acuosa: En ensayos de laboratorio en soluciones acuosas de dimetilmercurio o cloruro mercúrico, se encontró que el Hg acelera la corrosión del acero al carbono (Wongkasemjit y Wasantakorn, 1999). También se ha reportado corrosión acelerada del acero inoxidable 304 en soluciones salinas con 0,5 ppm de Hg (Dillon, 1994).

No obstante, para que estos mecanismos se lleven a cabo en la práctica, es necesaria la presencia de agua en contacto con la superficie del acero, lo cual resulta poco probable si se aplica un procedimiento eficiente de deshidratación del gas en la planta de procesamiento.

Corrosión galvánica: El Hg elemental, siendo un metal casi noble, podría actuar como cátodo y, en teoría, acelerar la corrosión del acero por la formación de una cupla

galvánica, si se encuentra depositado como una fase separada. Esto podría darse aún en la escala submicroscópica si el Hg se encontrara adsorbido en forma elemental. En el caso de encontrarse depositado como HgS, sería más difícil que actuara como un cátodo eficiente en un proceso de corrosión galvánica, dado que esta sustancia tiene características de semiconductor.

No obstante, como en el caso anterior, es necesaria la presencia de agua en contacto con la superficie del acero para que se manifieste este proceso corrosivo.

## CONCLUSIONES

- El mercurio transportado por el gas natural ha producido fallas en equipamientos de aluminio de plantas criogénicas de gas natural, en particular en aleaciones de las series 5000, 6000 y 7000.
- No se conocen casos de fallas de tuberías o equipamiento de acero en sistemas de transporte o plantas de procesamiento de gas natural atribuidos directa o indirectamente al mercurio contenido en el gas. Sin embargo, son posibles teóricamente y han sido demostrados en laboratorio mecanismos de degradación de estos materiales inducidos por mercurio.
- En plantas criogénicas de gas con equipamiento de aluminio se recomienda reducir el contenido de Hg en el gas de alimentación a concentraciones inferiores a 0,01  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ . Concentraciones entre 0,01 y 0,1  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$  son admisibles siempre que los equipos estén diseñados para soportar la agresión del mercurio.

## BIBLIOGRAFÍA

- Bavarian, B. (2004) Liquid metal embrittlement of the 6061 Al-alloy by mercury. Proc. CORROSION/2004 Conf. (NACE), paper N° 4558.
- Boddle, W.; Attari, A.; Serauskas, R. (1980) Considerations for mercury in liquefied natural gas operations. Proc. 6th Intl. Conf. on LNG (Kyoto, Japón), sesion II, paper n° 1.
- Ceccarelli, C. (1995) Mercury in Natural Gas. *Visión Tecnológica*, 3(1), pp. 83-90.
- Colwell, J.; Stiegelmeyer, W.; Drake, D.; Sutanto, H. (1990) Corrosion resistance of materials under Arun Field, Indonesia Conditions Part II. Proc. CORROSION/90 Conf. (NACE), paper N° 58.
- Crippen, K.; Chao, S. (1997) Mercury in Natural Gas and Current Measurement Technology, Proc. Natural Gas Quality and Energy Measurements Symposium (Orlando, Florida), pp. 1-16.
- Dillon, C. (1994) Corrosion Control in the Chemical Process Industries. Ed. 2da. EE.UU., MTI, p. 312
- English, J.; Kobrin, G. (1989) Liquid mercury embrittlement of aluminum, *Materials Performance*, 28 (2), pp. 62-63.

- Grotewold, G.; Fuhrberg, H.; Phillip, W. (1979) Production and Processing of Nitrogen-Rich Natural Gases From Reservoirs in the NE Part of the Federal Republic of Germany. Proc. 10th World Petroleum Cong. (Bucarest, Rumania), vol. 4, pp. 47-54.
- Kamdar, M. (1987) Liquid-Metal Embrittlement, en Metal Handbook vol. 13, Ed. 9na. EE.UU., ASM, p. 182
- Kinney, G. (1975) Skikda LNG plant solving troubles. Oil & Gas J., sept. 15, 1975.
- Leeper, J. (1980) Mercury - LNG's Problem. Hydrocarbon Processing, 59, 237
- McIntyre, D.; English, J.; Kobrin, G. (1989) Mercury attack of ethylene plant alloys. Proc. CORROSION/89 Conf. (NACE), paper N° 106.
- McIntyre, D; Oldfield, J. (1990) Environmental attack of ethylene plant alloys by mercury, en Corrosion Prevention in the Process Industry. Ed. 1era. EE.UU, NACE, pp. 239-251.
- Müssig, S.; Rothmann, B. (1997) Mercury in natural gas. Problems and technical solutions for its removal. Proc. Society of Petroleum Engineering (SPE) Asia Pacific Oil and Gas Conf. ( Kuala Lumpur, Malasia), pp. 559-569.
- Nelson, D. (1994) Mercury attack of brazed aluminum heat exchangers in cryogenic gas service. Proc. 73rd. Gas Processors Assoc. Annual Convention (New Orleans), p. 178-183
- Suárez Baldo, R.; Cobo, E.; Salinas, D.; Bessone, J. (1999) Corrosión en esferas de gas licuado de petróleo. Jornadas S.A.M. '99, (Rafaela , Argentina, 1999), trabajo 8.1.
- Turissini, R; Bruno, T.; Dahlberg, E.; Setterlund R. (1998) Mercury liquid metal embrittlement causes aluminum plate heat exchanger failure. Materials Performance, 37(6), p. 59.
- Wilhelm, S. (2008) Risk analysis for operation of aluminum heat exchangers contaminated by mercury. AIChE Global Congress on Process Safety (New Orleans, EE.UU.)
- Wilhelm, S.; Macarthur, A.; Kane, R. (1994) Methods to combat liquid metal embrittlement in cryogenic aluminum heat exchangers. Proc. 73rd. Gas Processors Assoc. Annual Convention (New Orleans), pp. 62-71
- Wongkasemjit, S.; Wasantakorn, A. (1999) Laboratory Study of Corrosion Effect of Dimethyl-Mercury on Natural Gas Processing Equipment. J. Corr. Sci. Eng., 1, paper 12 (1999).