

Efecto corrosivo del agua acompañante del petróleo contaminada con CO_2 sobre el acero de los ductos

Alexander Cueli Corugedo

Correo electrónico: alexander@ceinpet.cupet.cu

Artículo Original

Yosmari Adames Montero

Correo electrónico: yosmari@ceinpet.cupet.cu

Juan Davis Harriett

Correo electrónico: davis@ceinpet.cupet.cu

Yischy Rivera Beltrán

Correo electrónico: yischy@ceinpet.cupet.cu

Centro de Investigaciones del Petróleo, La Habana, Cuba

Resumen

La corrosión del acero al carbono en tuberías de conducción de petróleo destinado a la venta, es un problema grave, debido a que se producen grandes pérdidas materiales, económicas y en algunos casos, daños a terrenos productivos. El propósito de este trabajo es determinar la agresividad del agua acompañante del petróleo contaminada con $\text{CO}_{2(g)}$, sobre el acero de construcción de los oleoductos, teniendo en cuenta las variaciones de temperatura que ocurren durante el trasiego de petróleo. Se empleó la técnica electroquímica de resistencia de polarización lineal (LPR) para determinar la velocidad de corrosión del acero debida al agua acompañante del petróleo contaminada con dióxido de carbono. Se demostró que el aumento de la temperatura y de la condición de saturación del CO_2 en el agua acompañante del petróleo, acentuó el fenómeno de corrosión que experimentó el acero. Los resultados de los espectros de ruido electroquímico y los valores de índice de localización calculados, demuestran la presencia de corrosión localizada en la superficie del acero (API 5L X - 52). Este resultado fue complementado por la técnica de microscopía óptica que permitió corroborar la pobre adherencia de las capas que se depositan sobre el metal y que la aparición de eventos localizados aumenta en el medio que se investigó con el incremento de la temperatura y concentración de CO_2 .

Palabras claves: corrosión electroquímica, agua acompañante del petróleo, oleoductos

Recibido: 26 de marzo del 2013

Aprobado: 28 de junio del 2013

INTRODUCCIÓN

Los oleoductos son conducciones metálicas de diferentes diámetros, empleados en el transporte de petróleo y de sus productos refinados a grandes distancias. Estos parten de los yacimientos petrolíferos o de las refinerías, y desembocan en puertos de embarque, refinerías o grandes centros de consumo (áreas de almacenamiento, industrias y otros). Gracias a las ventajas económicas que ofrece la conducción de fluidos por oleoductos soterrados a largas distancias, se hace necesario disminuir al máximo la corrosión interior del

tubo, ya que mediante estos se translada toda la producción de perforación y extracción de petróleo.

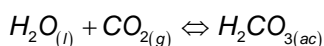
El petróleo no es conductor eléctrico, de ahí que se considere no corrosivo, más cuando están presentes sustancias como: $\text{CO}_{2(g)}$, $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$ en el agua de capa [1] estas se consideran impurezas en la misma y les imparten el carácter corrosivo y están presentes en muchos campos de producción de gas y crudo.

El hecho de que el proceso de separación del agua del petróleo no sea totalmente eficiente, provoca que cierta cantidad de agua recorra el ducto en forma de emulsión

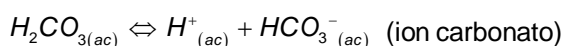
petróleo-agua la que al ir avanzando el fluido se quede retenida dentro del tubo [2], en los lugares más bajos de su recorrido, lo que trae como consecuencia la ocurrencia del fenómeno de corrosión interior de la tubería de tipo localizada.

En medio acuoso, el dióxido de carbono (CO_{2(ac)}) ataca al acero no aleado y la velocidad de corrosión depende del valor de pH de la solución y de la temperatura [3].

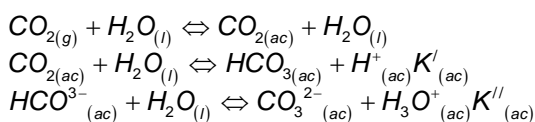
Esta disolución lleva a la formación de ácido carbónico:



(ácido carbónico), el cual es un ácido débil porque las disociaciones son pocas:



Por otra parte, la disolución del gas CO₂, genera CO₂ en estado acuoso lo que se representa como:



Se observa que la reducción normal del H⁺ a H₂ y la de las especies de HCO₃⁻ probablemente se le añadan a la reacción catódica.

Las fallas por corrosión en países industrializados ocupan el 33 % y en la industria petrolera, la corrosión por CO₂ es 28 %, superior a la de H₂S que es un 18 % [4].

Por la importancia económica que representa para el país el transporte de los crudos desde los yacimientos hacia las estaciones centrales, se trabaja en la determinación del mecanismo de corrosión de este gas indeseable disuelto en una proporción de agua retenida por problemas operacionales.

El presente trabajo tiene como objetivo determinar la agresividad del agua acompañante del petróleo contaminada con CO_{2(g)}, sobre el acero de construcción de los oleoductos, teniendo en cuenta las variaciones de temperatura que ocurren durante el trasiego de petróleo [5]. La temperatura es uno de los factores que influye en la velocidad de corrosión de la instalación objeto de investigación.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se realizaron ensayos electroquímicos para el acero de los oleoductos en presencia de agua de capa, de formación o acompañante del petróleo, extraída del tanque de aguas residuales a temperaturas de 50 °C y 70 °C, en ausencia y presencia de dióxido de carbono (CO₂) a una condición de saturación. Para dichos ensayos en condiciones dinámicas se diseñó una celda de vidrio en forma de U de 700 mL de capacidad, de 3 bocas: la boca central para el puente salino, con electrodo calomel saturado, otra para el agitador y la que le corresponde al sensor de trabajo. Se montó la celda

electroquímica en un termostato que permitió regular la temperatura del ensayo. Luego se conectó al equipo Field Machine mediante cables recubiertos, donde un terminal va a la celda y la otra al equipo, que se encarga de recibir las señales de los procesos de corrosión y expresarlas en valores gráficos y numéricos.

Las técnicas electroquímicas empleadas fueron la resistencia de polarización lineal (LPR) según la Norma ASTM G-59 [6] y la de ruido electroquímico, según la Norma ASTM G-199[7]. Por la gran cantidad de datos, que se genera en la técnica de LPR y a pesar que esta se procesa estadísticamente por el software, se le realizó la prueba de Dixon como tratamiento estadístico para el análisis de los valores más alejados con una probabilidad de 95 %. Para el tratamiento estadístico se utilizó la Norma ASTM G 16-95 [8].

Para caracterizar el medio, es decir, el agua de capa objeto de la investigación, se procedió a la determinación de parámetros físico-químicos como son: cloruros (Norma ISO 9297) [9], sulfuros (Norma APHA 4500) [10], pH a 25 °C (Norma ISO 10523) [9], densidad (Norma ALPHA:98 Edición 20) [10] y la conductividad a 25 °C (Norma APHA 2510) [10].

El agua de capa o de formación se contaminó con CO₂ según adecuación a la Norma NACE -1D-182 [11].

Para la identificación de las capas de depósitos se utilizó un microscopio óptico de luz reflejada, modelo Axiovert 25 de la Zeiss.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La determinación de la composición físico-química del agua de capa, se presenta en la tabla 1. En esta se puede observar que el valor de pH (7,90), denota la capacidad tampón al evitar que los niveles de pH del agua lleguen a ser demasiados básicos o ácidos.

Teniendo en cuenta la alta concentración de cloruros y la baja resistividad del agua de capa, puede considerársele un parecido con el agua de mar (25 Ωx cm), filtrada a través de las rocas sedimentarias, dada su proximidad a las costas.

El agua de capa es un medio altamente corrosivo, característica que le confiere además de los cloruros y la baja resistividad, la contaminación de CO₂.

Resultados de los ensayos electroquímicos

En la presente investigación, los factores externos que influyen sobre la corrosión electroquímica son: la temperatura, el movimiento relativo del medio corrosivo (agua de capa) y la presencia de una mayor concentración del contaminante CO_{2(g)} en el agua de capa con relación a la estructura metálica.

En la tabla 2 se observa, en todos los casos, valores de velocidad de corrosión elevada. Esto se debe entre otros factores al aumento de la movilidad iónica de las especies en solución que favorece a los procesos anódicos y catódicos que son los responsables de las magnitudes de velocidad

que se reportan [5]. Al analizar las temperaturas que se ensayan: 50 y 70 °C, se denota que las velocidades de corrosión aumentan al cambiar dicho factor externo, siendo más acentuado cuando se alcanza la temperatura de 70 °C.

El incremento de la velocidad de corrosión se hace marcado cuando se contamina el sistema de estudio con CO_2 y se hace extrema cuando se aumenta además la temperatura, reportándose el valor más elevado de todos los ensayos (6,814 3 mm/ año).

En la investigación se llevó a cabo el análisis de la influencia que ejerce el movimiento de la solución corrosiva en la velocidad de corrosión del acero en agua de capa. En condiciones estáticas (figura 1), se obtiene un aumento de la velocidad de corrosión a medida que la temperatura del medio se eleva. Se destaca que dichos valores son menores que los obtenidos en condiciones dinámicas (figura 2).

Lo anterior guarda relación con lo planteado por la literatura donde la velocidad de corrosión aumenta, al aumentar la velocidad del medio corrosivo cuando el proceso está bajo control catódico de difusión, tal como ocurre con el hierro en agua de mar.

Tabla 1 Composición físico-química del agua de capa	
Índices	Agua de capa
Cloruros (mg / L)	19 534
Sulfuros (mg/ L)	220
Alcalinidad (mg/L) (Ca CO_3)	657
pH (25 °C)	7,90
Densidad (25 °C)	1,025 g/cm ³
Conductividad (25 ° C) (mS/cm)	48,8
Resistividad	21 Ω x cm

Tabla 2 Resultados del ensayo de resistencia de polarización lineal en condiciones dinámicas				
Ensayos	Pot. Rep. (mV)	LPR (ohm/cm ²)	I_{corr} (mA/cm ²)	V_{corr} (mm/ año)
Agua de capa (50°C)	- 648	740,394 3	0,035 65	0,424 7
Agua de capa (70°C)	- 652	65,958 0	0,397 70	4,629 0
Agua de capa (50°C) + CO_2 (g)	- 654	123, 878	0,211 05	2,396 9
Agua de capa (70°C) + CO_2 (g)	- 668	123,088 7	0,584 4	6,814 3

donde:

Pot. Rep: Potencial de reposo.

LPR: Resistencia de polarización lineal.

I_{corr} : Corriente de corrosión.

V_{corr} : Velocidad de corrosión determinadas por LPR.

En la figura 1 se presenta también la influencia de la temperatura y los contaminantes en la velocidad de corrosión obtenidos por la técnica de LPR de forma gráfica. El ensayo correspondiente al agua de capa sin contaminación adicional (curva verde), presenta un ligero incremento de la velocidad de corrosión en el rango de temperaturas 35-50° C. A partir de este valor el aumento es proporcional, no siendo así cuando se contamina el medio con CO_2 (g), donde existe un ligero aumento del parámetro que se mide debido a la hidrólisis del CO_2 (g) y a la formación del ácido carbónico (H_2CO_3 (ac)) que al ser muy inestable, se reduce rápidamente y pueden presentarse algunos eventos localizados.

El resultado que se obtiene con la técnica de ruido electroquímico para el acero del ducto en las condiciones evaluadas a las temperaturas de 50 y 70 °C se presenta en las figuras 3 y 4. En todos los casos, se aprecian fluctuaciones marcadas de potencial seguidas de recuperaciones exponenciales concernientes a posibles eventos localizados [3]. La presencia del CO_2 y el aumento de la temperatura a 70 °C favorecen el incremento de transitorios que advierten eventos de localización en la superficie del metal y la formación de capas poco protectoras.

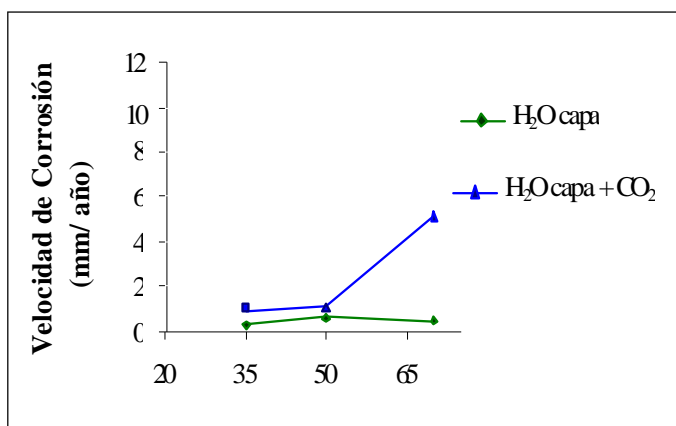


Fig. 1. Comportamiento de la velocidad de corrosión Vs. temperatura en condiciones estáticas

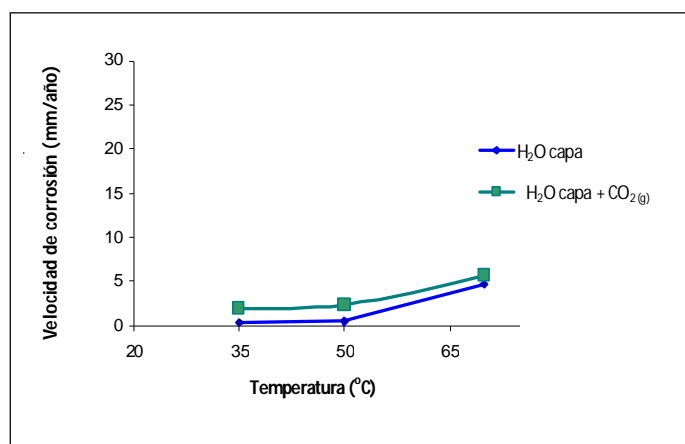


Fig. 2. Comportamiento de la velocidad de corrosión Vs. temperatura (condiciones dinámicas)

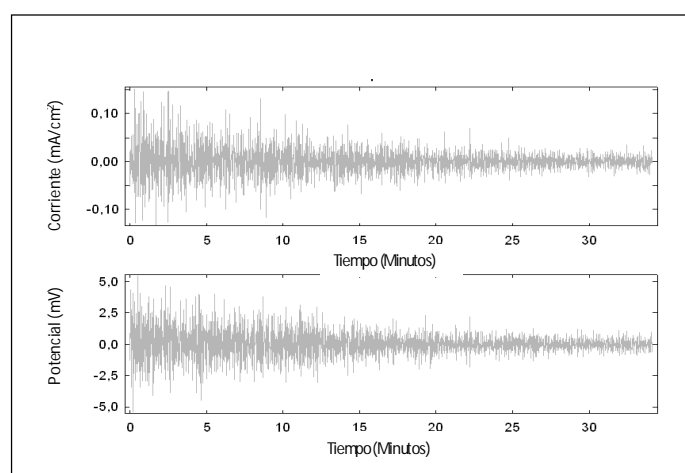


Fig. 3. Espectro de ruido electroquímico del agua de capa a 50 °C con dióxido de carbono

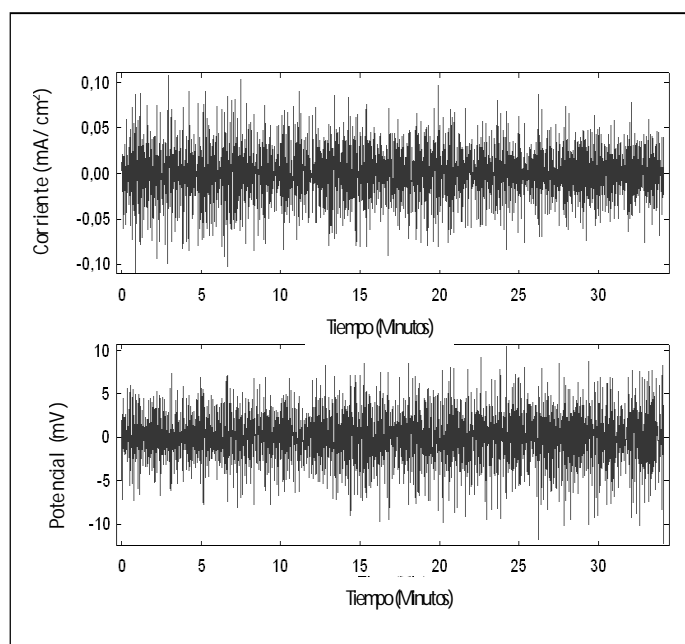


Fig. 4. Espectro de ruido electroquímico del agua de capa a 70 °C dinámicas con dióxido de carbono

La Norma ASTM G-199[7] empleada en la técnica de ruido electroquímico, permite conocer el índice de localización de picaduras y establece que con valores superiores a 0,1 existe corrosión localizada, mientras que a valores cercanos a 1, plantea el predominio de este tipo de mecanismo.

En la tabla 3 se muestran los índices de localización para cada ensayo realizado, obteniéndose un aumento proporcional del parámetro que se mide con la temperatura.

Tabla 3 Índice de localización (LI)		
	Ensayos	LI
1	Agua de capa a 50 °C	0,18
2	Agua de capa a 70 °C	0,44
3	Agua de capa a 50 °C + CO ₂	0,62
4	Agua de capa a 70 °C + CO ₂	0,82

Análisis de las micrografías obtenidas mediante microscopía óptica

Se realizó posteriormente el estudio de la morfología de las capas de depósitos formados y el tipo de corrosión que se observó por visualización de cambios en la superficie después de la remoción de los productos de la corrosión por microscopía óptica [3].

En la figura 5 se muestra la morfología de la capas de depósito sobre la superficie del metal, las que se caracterizan por ser poco adherentes y porosas, que se van desarrollando con el aumento de la temperatura de ensayo [2]. Este aspecto es muy importante y falla en los diferentes modelos que se han desarrollado para describir la corrosión del acero en presencia de CO₂.

En presencia de CO_{2(g)}, la velocidad de corrosión aumenta en este medio y se incrementa aun más con el ascenso de la temperatura, lo que puede atribuirse este comportamiento, a la pobre adherencia de las capas que se depositan sobre la superficie del metal, que las clasifica como no protectoras. Se debe tener en cuenta, la particularidad de que con el aumento de la temperatura, las capas se fracturan con mayor facilidad y hay una mayor aparición de eventos localizados con tendencia a la picadura.

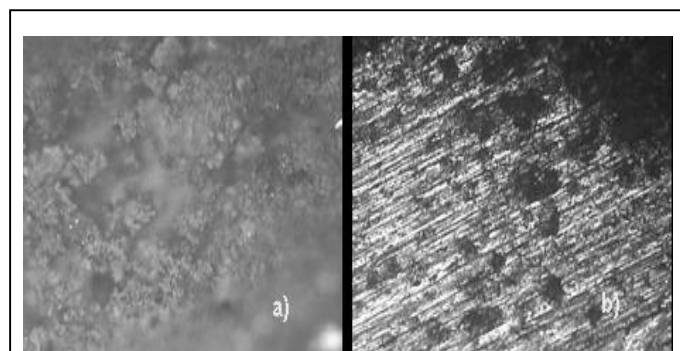


Fig. 5. Micrografías obtenidas mediante microscopía óptica a 200 X del acero ducto en agua de capa a la temperatura de 70 °C con CO₂

La técnica de microscopía óptica evidenció la pobre adherencia de las capas que se depositan sobre el metal, que se fracturan con mayor facilidad y que incremento la aparición de eventos localizados con el aumento de la temperatura y presencia de CO_2 en el medio que se investigó.

CONCLUSIONES

1. El agua de capa es un medio altamente corrosivo, característica que le confiere además de los cloruros y la baja resistividad, la contaminación adicional de CO_2 .

2. Los resultados de los espectros de ruido electroquímico y los valores de índice de localización calculados en ambos medios corrosivos, demuestran de forma general la presencia de corrosión localizada en la superficie del acero.

3. La técnica de microscopía óptica evidenció la pobre adherencia de las capas de productos de corrosión, que se depositan sobre el metal y la aparición de eventos localizados en el medio corrosivos, que aumentan en presencia de CO_2 y el factor temperatura evaluado.

REFERENCIAS

- FUENTES, Carmelo; PEÑA, Dario.** "Predicción de la corrosión por $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ en tuberías de acero al carbono". *Scientia et Technica*. Año XIII, No 36, septiembre de 2007. Universidad Tecnológica de Pereira. ISSN 0122-1701. Disponible en Web: <http://revistas.utp.edu.co/index.php/revistaciencia/article/download/5147/2325> [consultado junio 2013].
- BIOMORGI, José; HERNÁNDEZ, Samuel et al.** Evaluación de los mecanismos de corrosión presentes en la línea de producción de crudo y gas ubicadas en el noreste de Venezuela. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 31 (1): 96- 106, 2012. ISSN 0255-6952 Disponible en Web: <http://www.scielo.org.ve/scielo.php?pid=S0255-69522012000100012&script=sciarttext> [consultado junio 2013].
- ENRIQUEZ GONZÁLEZ, Magaly.** "Etude d'un traitement multifonctionnel vert pour la protection contre la corrosion de l'acier au carbone API 5L-X65 en milieu CO_2 ". Tesis de Doctorado, Université de Toulouse, 2011. Disponible en Web: <http://ethesis.inp-toulouse.fr/archive/00001643/01/henriquez> [consultado febrero 2013].
- LÓPEZ, D. A.; SIMISON, S. N.** Simposio Materiales. "Eficiencia de inhibidores de corrosión por CO_2 en función de la microestructura del acero". Facultad de ingeniería, Mar de Plata; 2003. Disponible en Web: www.jorgemarchetti.com.ar/.../2003/Estudio%20Teorico-Experimental%20del%20 [consultado febrero 2013]
- CARMONA OROZCO, Victor; FACUNDO ALMERAYA, C. et al.** "Empleo de sensores electroquímicos para determinación de velocidad de corrosión in-situ en pozos de agua". *Scientia et Technica*. Año XIII, 36, septiembre, 2007, 941- 945 pp. ISSN 0122-1701.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS.** *Standard test method for conducting potentiodynamic polarization resistance. Measurements.* ASTM, G-59-97: Reaprobada 2003, 9 pp., 100 Bar Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, United States of America. 2003.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS.** *Standard Guide for electrochemical noise measurement.* ASTM G-199: 2009, 9 pp., 100 Bar Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, United States of America, 2009.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS.** *Applying Statistics to Analysis of Corrosion data.* ASTM G 16: 1995, 8pp. 100 Bar Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, United States of America, 1995.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION.** *Examination of water for chemical substances.* ISO Technical Specification (TS) 9297: 1989, 4pp., ICS 13.060.50, Geneva. Switzerland, Stage: 90.93: 2010.
- CLESCERI, Lenores S.; GREENBERG, Arnold E.; EATON, Andrew D.** *Standard Methods for the Examination of Water and waste.* MscGraw Hill Publication, 20th ed., 2005. ISBN 0-87553-235-7.
- NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS.** *Wheel test method used for evaluation of film persistent inhibitors for oilfield applications.* NACE 1D -182: 2005, 8pp., 100 Bar Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, United States of America, 2005.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS.** *Standard practice for calculation of corrosion rates and relates information from electrochemical measurements.* ASTM G-102: 1989, 8pp., 100 Bar Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, United States of America, 1989.
- SCHWEITZER Philip, A.** *Fundamentals of Corrosion. Mechanism, Causes, and Preventative Methods.* United States of America. Taylor and Francis Group; 2010. ISBN 978-959-7107-33-9
- VARGAS USCATEGUI, Alejandro; APERADOR CHAPARRO; William, et al.** "Estudio de la corrosión en ambiente marino de aleaciones del sistema Fermanal mediante técnicas electroquímicas". *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*. S1 (1): [251-257]. Julio, 2009. Disponible en Web: <http://www.rlmm.org/archives.php?f=/archivos/S01/N1/RLMMArt09S01N1-p251.pdf>

AUTORES

Alexander Cueli Corugedo

Ingeniero Químico, Laboratorio de Corrosión, Centro de Investigaciones del Petróleo (CEINPET), La Habana, Cuba

Yosmari Adames Montero

Ingeniera Química, Máster en Corrosión, Laboratorio de Corrosión, Centro de Investigaciones del Petróleo (CEINPET), La Habana, Cuba.

Juan Davis Harriett

Ingeniero Químico, Laboratorio de Corrosión, Centro de Investigaciones del Petróleo (CEINPET), La Habana, Cuba

Yischsy Rivera Beltrán

Ingeniera Metalúrgica, Laboratorio de Corrosión, Centro de Investigaciones del Petróleo (CEINPET) La Habana, Cuba

Corrosive Effect of Formation Water in Petroleum with High Contents of CO₂ on Steel Pipelines

Abstract

The corrosion of the carbon steel pipelines of petroleum, is a serious problem, because big economic and material losses take place and in some cases damages to productive lands. The purpose of this work is to determine the aggressiveness of the formation water of the petroleum contaminated with CO_{2(g)}, on the construction steel of the pipelines, keeping in mind the variations of temperature that happens during the course of petroleum. The Linear Polarization Resistance (LPR) was used to determine the corrosion rate of the steel. It was demonstrated that the increase of the temperature and the saturation condition of CO₂ in the formation water of the petroleum, increase the corrosion in the steel. The spectra of electrochemical noise results and the localization index calculated demonstrate the presence of corrosion located in the API 5L X - 52 steel surface. This result was complemented by the Optic Microscopy technique that allowed corroborating the poor adherence of the layers that were deposited on the metal and the appearance of located events increases in the environment that was investigated with the increment of the temperature and CO₂ concentration.

Key words: electrochemical corrosion, formation water, steel pipelines