

# Sensores electroquímicos para determinar velocidad de corrosión in situ en agua acompañante del petróleo

**Juan Davis Harriett**

correo electrónico: davis@ceinpet.cupet.cu

Centro de Investigaciones del Petróleo (CEINPET), La Habana, Cuba

**Artículo Original**

**Alexander Cueli Corugedo**

correo electrónico: alexander@ceinpet.cupet.cu

Centro de Investigaciones del Petróleo (CEINPET), La Habana, Cuba

**Yosmari Adames Montero**

correo electrónico: yosmari@ceinpet.cupet.cu

Centro de Investigaciones del Petróleo (CEINPET), La Habana, Cuba

## Resumen

La corrosión electroquímica es un proceso espontáneo que provoca el deterioro o destrucción de una instalación o tuberías, acortándose por tanto la vida útil de los mismos. Para ello, es necesario conocer el mecanismo de corrosión electroquímica que se desarrolla, y de ser posible acometer el monitoreo de la velocidad de corrosión en las instalaciones. El propósito de esta investigación es determinar la velocidad de corrosión in situ del acero de construcción de los ductos en el agua acompañante del petróleo. En la determinación de la velocidad de corrosión se empleó un sensor de tres electrodos y con la ayuda de la técnica electroquímica de resistencia de polarización lineal (LPR) fue valorada la cinética de corrosión. Los ensayos se realizaron en condiciones dinámicas a una velocidad de flujo del agua de formación de 100 m<sup>3</sup>/h a la temperatura de 70 °C y pH 10. La técnica electroquímica de LPR permitió obtener a través del parámetro de resistencia de polarización, el valor de la velocidad de corrosión del acero de los ductos en el agua de capa.

Palabras claves: monitoreo, corrosión electroquímica, sensores electroquímicos

Recibido: 15 de enero del 2015      Aprobado: 3 de octubre del 2015

## INTRODUCCIÓN

Tradicionalmente uno de los criterios en la selección de los materiales se realiza mediante pruebas in situ, en las cuales metales o aleaciones (cupones) son expuestos bajo las condiciones ambientales presentes en el interior de las líneas de trasiego de agua de capa; dicho método es conocido como pérdida de peso, y consiste en exponer una muestra en un medio ambiente determinado [1]. Por lo general este tipo de pruebas son de largo periodo de exposición, muy específicas en cuanto a la colocación y medio ambiente, quedando la velocidad de corrosión como un valor en función del tiempo de exposición, cuya principal desventaja es el tiempo total que se requiere

para obtener resultados. De aquí que en este estudio se pretenda emplear técnicas electroquímicas como una alternativa para evaluar materiales en condiciones in situ de agua de capa y obtener información de la velocidad de corrosión en periodos mucho más cortos

En muchos sistemas de la industria petrolera existen emulsiones agua - petróleo en contacto con un metal en donde se presenta corrosión, la cual podría tener altos valores de velocidad de corrosión. Entre tales sistemas destacan el transporte a largas distancias de hidrocarburos a través de tuberías de acero al carbono. Debido a que estos sistemas tienen mucha importancia tecnológica y científica, los estudios del comportamiento electroquímico

de superficies metálicas en contacto con agua acompañante del petróleo en condiciones hidrodinámicas pueden ayudar a identificar el mecanismo de corrosión que se desarrolla por vía electroquímica y seguidamente acometer un monitoreo para el control de la corrosión en las instalaciones. El adecuado acondicionamiento para el monitoreo y los trabajos de investigación in situ depende en gran medida del diseño y fabricación de sensores electroquímicos.

Los sensores electroquímicos constan de al menos un par de electrodos (normalmente rodeados de algún material soporte que suele ser aislante) y conectados a través de un cable hacia el instrumento medidor de alguna variable electroquímica, ejemplo: potencial o corriente).

Como características fundamentales: no debe perturbar al sistema que está midiendo, ni alterarlo de ningún modo. Los materiales metálicos que lo componen, serán similares a los que habrán de evaluarse, ser pequeños hasta donde sea posible para que en caso que estos tengan un período de uso definido, el deterioro de estos no altere la composición química preponderante en el sistema que han de monitorear. Serán capaces de conducir cargas, ya sea eléctricamente o en forma de iones por lo que se fabricarán de tal modo que puedan actuar en fase líquida.

Recientemente un grupo de investigadores del Laboratorio de Corrosión del Centro de Investigaciones del Petróleo (CEINPET), ejecutan trabajos científico-técnicos con el objetivo de atenuar el fenómeno de corrosión en las empresas de Cupet mediante el control y monitoreo de la corrosión. Para ello, cuenta con el equipo multipropósito de técnicas electroquímicas de alta complejidad que permite realizar mediciones con sensores contruidos en el laboratorio en cuestión. Los resultados alcanzados, permiten que en un corto tiempo, el investigador obtenga resultados del proceso de corrosión y establezca la mejor estrategia de combate para minimizar los daños por corrosión, por lo que el *objetivo* del trabajo es determinar la velocidad de corrosión in situ del acero de construcción de los ductos en el agua acompañante, con la ayuda de la técnica electroquímica de resistencia de polarización lineal (LPR).

## MATERIALES Y MÉTODOS

Para la investigación se realizaron ensayos electroquímicos en una línea de trasiego de agua de capa perteneciente a una empresa de producción y transportación de petróleo. Los ensayos se desarrollaron en condiciones hidrodinámicas a un flujo de 100 m<sup>3</sup>/h en presencia de agua de formación a la temperatura de 70 °C, y pH 10. En la construcción del sensor electroquímico (figura 1), se emplearon 3 electrodos: el electrodo de referencia, uno auxiliar y otro de trabajo del acero de construcción del oleoducto, de 1 cm<sup>2</sup> de área expuesta cada uno. Los mismos fueron embutidos en resina epóxica y sus superficies tratadas con papel de esmeril desde # 80, 200, 400 hasta 600 respectivamente, eliminándole los gránulos que quedan adheridos con agua. 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.

La técnica electroquímica empleada fue la resistencia de polarización lineal (LPR), según la Norma ASTM G 59-97 [2]. 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 [3].

Para caracterizar el medio, es decir, el agua acompañante del petróleo objeto de la investigación, se procedió a la determinación de parámetros físico-químicos como son: cloruros (Norma ISO 9297) [4], sulfuros (Norma APHA 4500) [5], pH a 27 °C (Norma ISO 10523) [4] y la conductividad a 25 °C (Norma APHA 2510) [5].

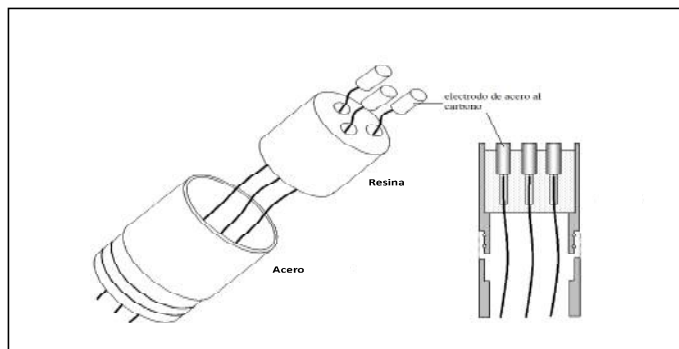


Fig.1. Sensor electroquímico (diseño de tres electrodos).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

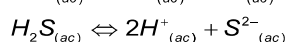
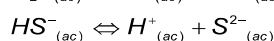
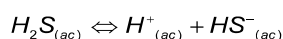
La determinación de la composición físico-química de una muestra de agua acompañante, se presenta en la tabla 1. En esta se puede observar la alta concentración de cloruros y la baja resistividad del agua acompañante, puede considerársele un parecido al agua de mar (25 xcm), filtrada a través de las rocas sedimentarias, dada su proximidad a las costas.

Tabla 1

Composición físico-química del agua acompañante del petróleo

Índice	Agua acompañante
Cloruros (mg / L)	20 589,36
Sulfuros (mg/ L)	463
pH (27 °C)	10
Conductividad (25 °C) ( mS/cm)	43,2
Resistividad	20 .cm

Se observa que el valor de pH igual a 10 denota que el medio es básico, que se representa por las siguientes reacciones:



Como todas las sales que provienen de un ácido débil ( $H_2S$ ), experimentan hidrólisis en medio acuoso y provocan la alteración del pH del medio, en el caso que se investiga se producen iones hidroxilo que denotan el carácter básico del medio, además de que la presencia de iones ( $HS^-$ ) indica la relativa alta concentración de sulfuro ( $S^{2-}$ ), que ratifica la naturaleza de crudo pesado del petróleo cubano.

De estas reacciones, se aprecia la naturaleza ácida de las disoluciones, de ahí que los efectos corrosivos en los ductos se ven favorecidos por las concentraciones de los gases, temperatura e hidrólisis de las sales disueltas, entre otros aspectos.

De incrementarse la presiones parciales de los gases, aumentaría la solubilidad de estos, pero las acciones corrosivas se desarrollan donde están las disoluciones acidas en contacto con el metal. El acero según su composición y métodos de protección será más o menos afectado por el sistema: Agua acompañante +  $H_2S_{(g)}$  y sales en dependencia de la temperatura.

Al interactuar los sulfuros del medio (463 mg /L), con el acero de construcción da lugar a la formación de capas de productos de corrosión que pueden o no ser protectoras al acero de construcción. El valor de la conductividad (43, 2 mS /cm) facilita el transporte de cargas y por tanto el fenómeno de la corrosión.

#### Ensayos in situ en línea de trasiego de aguas residuales de la batería de tratamiento de crudo

- Técnica de resistencia de polarización lineal.

La exactitud de los pronósticos sobre velocidades de corrosión, basadas en técnicas electroquímicas, tanto para corriente directa como alterna, requiere que la velocidad de corrosión está bajo control por activación o lo que es lo mismo, que la transferencia de cargas sobre la superficie del metal sea el paso lento de las reacciones que se llevan a cabo en el proceso de corrosión, además que exista una relación lineal entre la señal aplicada (polarización) y la respuesta medida.

La técnica de LPR es una medición indirecta de la velocidad de corrosión y se basa en aplicar a la muestra metálica en el medio corrosivo, una polarización de  $\pm 10$  mV alrededor del potencial de corrosión, registrando las lecturas de corrientes [1]. A partir de esta data y mediante la ley de ohm, se determina la llamada *resistencia de polarización*, que es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión.

En la tabla 2 se aprecian los resultados obtenidos por la técnica de LPR realizados en condiciones estáticas y dinámicas, a 70 °C.

Tabla 2 Valores de velocidad de corrosión en los ensayos de LPR		
Condiciones de ensayo (Temperatura 70 °C)	LPR (ohm/cm <sup>2</sup> )	$V_{corr}$ (mm/año)
Estática	1 308,08	0,232 7 ± 0,004 2
Dinámicas	1 105,4	0,275 4 ± 0,072

Se observa cómo el valor más elevado de velocidad de corrosión (0,275 4 mm/año), se alcanza cuando el medio corrosivo (agua acompañante) está en condiciones hidrodinámicas a un flujo de 100 m<sup>3</sup>/h, siendo esta la condición más violenta para el acero de los ductos, a la temperatura de 70 °C. En ese ensayo se obtuvo la menor resistencia de polarización lineal (1 105,4 ohm/cm<sup>2</sup>).

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 acompañante. En condiciones estáticas la tubería se encuentra macizada (curva de color azul), se obtiene un valor de 0,232 7 mm/año, casi constante de la velocidad de corrosión a medida que aumenta el número de mediciones. Se destaca que dichos valores son menores que los obtenidos en condiciones dinámicas donde se observan fluctuaciones en las velocidades de corrosión del acero (curva de color verde). Cuando cambia el régimen de trabajo a dinámico se tiene en cuenta la influencia de otros factores como la velocidad del fluido, la temperatura y el tipo de capas que se van formando en la superficie del acero. Lo anterior guarda relación con lo planteado por [9], donde la velocidad de corrosión aumenta, al incrementarse la velocidad del medio corrosivo cuando el proceso está bajo control catódico de difusión, tal como ocurre con el hierro en agua de mar.

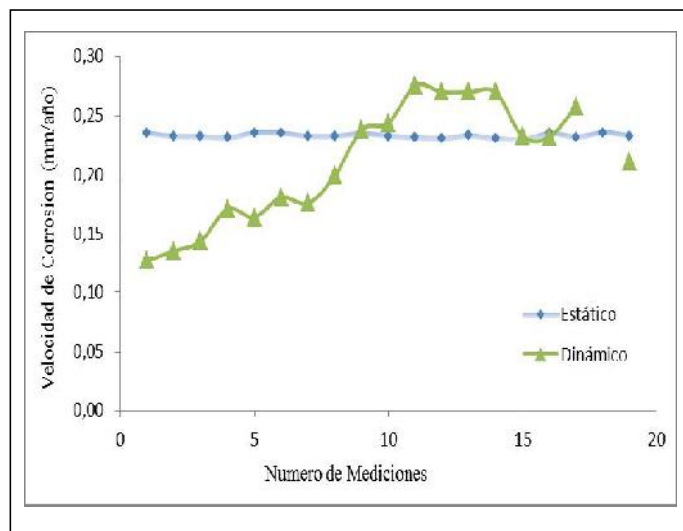


Fig. 2. Velocidades de corrosión del acero del ducto en condiciones estáticas (azul) y dinámicas (verde) a la temperatura de 70 °C.

## CONCLUSIONES

Después de analizar lo anteriormente explicado, es posible arribar a las siguientes conclusiones:

De acuerdo con los resultados obtenidos mediante las mediciones con técnicas electroquímicas es posible concluir que no es necesario esperar periodos tan largos para saber la respuesta a la corrosión de un material determinado.

La técnica electroquímica de LPR permitió obtener a través del parámetro de resistencia de polarización, el valor de la velocidad de corrosión del acero de los ductos en el medio corrosivo de estudio.

## REFERENCIAS

1. **GONZÁLEZ, F. J.** *Control de la corrosión. Estudio y medidas por técnicas electroquímicas*. Madrid, España: Editorial Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 1989, 206 pp. ISBN 84-00-6990-0.
2. **AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS.** *Standard test method for conducting potentiodynamic polarization resistance. Measurements*. ASTM G 59-97: Reaprobada 2009, 9 pp. 100 Bar Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, United States of America, 2009.
3. **AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS.** *Applying Statistic to Analysis of Corrosion data*. ASTM G 16-95: Reaprobada 2010. 8pp., 100 Bar Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, United States of America, 2010.
4. **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.
5. **CLESCERI, Lenores S.; GREENBERG, Arnold E.; EATON, Andrew D.** *Standard Methods for the Examination of Water and waste*. MscGraw Hill Publication, 20 st ed., 2005. ISBN: 0-87553 2357.
6. **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.
7. **CUELI, Alexander; ADAMES, Yosmari, et al.** Efecto corrosivo del agua acompañante del petróleo contaminada con CO<sub>2</sub> sobre el acero de los ductos. *Revista Cubana de Ingeniería*, vol.IV, núm.3, septiembre-diciembre, 2013, pp. 47-52. ISSN: 2223-1781. Disponible en Web: <http://rci.cujae.edu.cu> [consultado mayo 2014].
8. **SHAYEGANI, A. A.; BORSI, H. et al.** Dielectric behaviour of insulating at very low frequency. *IEEE Trans. on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 13, núm. 3, June 2006. Disponible en Web: <http://www.ieeeexplore.net/.../searchresult.jsp?...QT.Mohseni%2C+H> [consultado julio 2013].
9. **CASALES, M.; MARTÍNEZ, L.** "Resistencia a la corrosión del acero API X-80 en emulsiones agua-diesel en condiciones estáticas y dinámicas". *Revista de la Facultad de Ingeniería de la UCV*, vol.18, núm.2, septiembre, 2003, pp.19-23. Disponible en Web: <http://www.scielo.org.co/> [consultado noviembre 2014].

## AUTORES

### Juan Davis Harriett

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

### Alexander Cueli Corugedo

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

### Yosmari Adames Montero

Ingeniera Química, Máster en Corrosión, Investigadora Auxiliar, Profesora Ayudante, Centro de Investigaciones del Petróleo (CEINPET), La Habana, Cuba

## Employment of Electrochemical Sensors in Determination of Corrosion Rate In Situ in Formation Water Petroleum

### Abstract

The electrochemical corrosion is a spontaneous process that causes deterioration or destruction of an installation or pipes, shortening therefore the useful life of the same ones. So, it is necessary to know the mechanism of electrochemical corrosion that is developed, and subsequently monitored the corrosion rate in the facilities. The purpose of this investigation was to determine "in situ" the corrosion of the ducts construction steel which is in contact with the accompanying water of the petroleum. In the determination of the corrosion rate a sensor of three electrodes was used and with the help of the electrochemical technique of resistance of lineal polarization (LPR) the kinetics of corrosion was valued. The tests were carried out under dynamic conditions with a flow velocity of the formation water of 100 m<sup>3</sup>/h and the temperature of 70 °C and pH 10. The electrochemical technique of LPR allowed to obtain through the parameter of polarization resistance, the value of the corrosion rate of the steel of the ducts in the formation water.

Key words: monitoring, electrochemical corrosion, electrochemical sensors