

Efecto corrosivo del agua acompañante del petróleo, contaminada con H₂S, sobre el acero (API 5L X-52)

Corrosive Effect of Oil's Accompanying Water polluted with H₂S over Steel (API 5L X-52)

Ing. Alexander Cueli-Corugedo, MSc. Yosmari Adames-Montero, Ing. Yischy Rivera-Beltrán,

Ing. Juan Davis-Harriett

alexander@ceinpet.cupet.cu



Centro de Investigaciones del Petróleo, Ciudad de La Habana, Cuba

● Resúmen

La corrosión del acero al carbono en tuberías de conducción de petróleo venta, es un problema grave, debido a que se producen grandes pérdidas materiales, económicas y, en algunos casos, daños a terrenos productivos. El propósito del estudio fue determinar la agresividad del agua acompañante del petróleo, contaminada con H₂S_(g), sobre el acero de construcción de los oleoductos (API 5L X-52), teniendo en cuenta las variaciones de temperatura que ocurren durante el trasiego de petróleo, usando las técnicas electroquímicas de Resistencia de polarización (LPR) y Ruido electroquímico. Se pretende determinar mediante técnicas electroquímicas la velocidad de corrosión del acero en el agua acompañante del petróleo contaminada con sulfuro de hidrógeno. Se demostró que el aumento de la temperatura y de la concentración de H₂S a 500 ppm en el agua acompañante del petróleo, acentuó el fenómeno de corrosión que experimentó el acero (9,188 0 mm/año a 70 °C). 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 se complementó mediante la Microscopía óptica que permite corroborar la pobre adherencia de las capas de sulfuros que se depositan sobre el metal y que aumenta la aparición de eventos localizados con el incremento de la temperatura y concentración de H₂S en el medio que se investigó.

Palabras clave: corrosión electroquímica, agua de capa, oleoductos.

● Abstract

The corrosion from the steel to the carbon in the sale oil pipage conduction, is a serious problem, due to the material and economical losses they cause, damaging even in some cases the productive field. The purpose of this study is to determine the aggressiveness of the oil's water layer, polluted with H₂S_(g), over the steel of pipelines' construction (API 5L X-52), taking into account the temperature variations which take place during the transportation of the oil, using the electrochemical techniques of polarisation resistance (LPR) and electrochemical noise. It is pretended to determine the velocity of steel corrosion in the oil's water layer polluted with H₂S through electrochemical techniques. It was shown that the temperature increases and the concentration of H₂S to 500 ppm in the oil's accompanying water emphasizes the corrosion phenomenon experienced by the steel (9,188 0 mm/year to 70 °C). The results of the electrochemical noise spectrums and the values of the localisation's index calculated, shown the presence of corrosion on the steel surface (API 5L X - 52). This result was complemented through optic Microscopy which permits to corroborate the poor adherence of the sulphur layers deposited on the metal that increase the appearance of events found with the temperature increase and the concentration of H₂S in the environment studied.

Key words: electrochemical corrosion, water layer, pipeline.

● Introducción

La corrosión del acero al carbono en tuberías de conducción de petróleo, es un problema grave, debido a que se producen grandes pérdidas materiales, económicas y, en algunos casos, daños a terrenos productivos. Por ello, la importancia de una primera etapa que consistió en el levantamiento de los problemas de corrosión que presentan las empresas de perforación y extracción (incluye procesos de almacenamiento, tratamiento, trasiego y transportación), y refinerías.

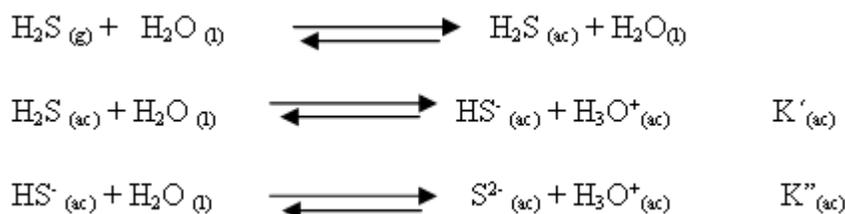
Gracias a las ventajas económicas que ofrece la conducción de fluidos por oleoductos soterrados a largas distancias, se hace necesario disminuir al máximo la corrosión interior del tubo, ya que mediante ellos se transporta toda la producción de las Empresas de Perforación y Extracción de Petróleo (EPEP).

Al petróleo o aceite mineral ("petróleo crudo") lo acompañan componentes indeseables tales como: agua de capa, ácido sulfhídrico ($H_2S_{(ac)}$), dióxido de carbono ($CO_{2(ac)}$), que son las especies que le confieren el carácter corrosivo al petróleo, y son las encargadas de que se desarrollen los procesos de ataque a los metales y se produzca el deterioro de la instalación petrolera.

El hecho de que el proceso de separación del agua del petróleo no sea eficiente, provoca que gran cantidad de agua recorra el ducto en forma de emulsión petróleo y que al ir avanzando el fluido se quede retenido dentro del tubo, en los lugares más bajos de su recorrido, lo que trae como consecuencia la ocurrencia del fenómeno de corrosión de tipo localizada, en el interior de la tubería.

En presencia del gas sulfuro de hidrógeno ($H_2S_{(g)}$), la agresividad del agua de capa se incrementa de forma acentuada.

Se destaca que la disolución de este gas genera ácido sulfhídrico, lo que se representa como:



El conjunto de las diferentes sustancias en el agua de capa manifiesta una conducta química de potencialidades corrosivas que requieren una atención especial.

Los sulfuros que se obtienen en la superficie del acero a pH entre 6,5 y 8,2 están compuestos fundamentalmente de marcasita, que posee alguna propiedad protectora, y makinawita, que es mucho menos protectora, mientras que los sulfuros que se obtienen a pH más alcalinos, se componen de triolita, pirrotita y pirita, que resultan tener propiedades protectoras.

Naturalmente, si el sulfuro de hierro formado ofrece una capa porosa, la velocidad de corrosión

será mayor. La capa actúa como cátodo con relación al acero, de ahí que se presenta en muchos casos, corrosión localizada o puntual debido al funcionamiento de elementos galvánicos, que se forman en aquellos lugares donde el depósito es discontinuo (metal principal) y al cubrirlo irregularmente se forma un par galvánico.

Lo que se expone anteriormente, pone de manifiesto la importancia de definir cuál fenómeno de corrosión es el dominante, para estimar su magnitud y, por lo tanto, seleccionar la mejor estrategia de control.

Sobre la base de lo anterior se plantean los siguientes objetivos:

Objetivo general

Estudiar la agresividad del agua acompañante del petróleo, contaminada con $H_2S_{(g)}$, sobre el acero de construcción de los oleoductos (API 5L X-52), teniendo en cuenta las variaciones de temperatura que ocurren durante el trasiego de petróleo.

Objetivos específicos

- ❖ Caracterizar física y químicamente el medio corrosivo.
- ❖ Determinar mediante técnicas electroquímicas la velocidad de corrosión del acero en el agua acompañante del petróleo, contaminada con sulfuro de hidrógeno.
- ❖ Evidenciar efectos corrosivos mediante la microscopía óptica en el sistema de estudio.

Desarrollo

Se realizaron ensayos electroquímicos para el material de acero (API 5L X- 52), en presencia de agua de formación extraída del tanque de aguas residuales de Batería Boca de Jaruco a temperaturas de 35 °C, 50 °C y 70 °C, en ausencia y presencia de sulfuro de hidrógeno (H_2S) a una concentración de 500 ppm. Para dichos ensayos en condiciones dinámicas se diseñó una celda de vidrio en forma de U de 700 mL de capacidad, que presenta tres 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 monta la celda electroquímica en un termostato, que permite regular la temperatura del ensayo y luego se conectó al equipo Field Machine mediante cables recubiertos, donde una 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 (figura 1).

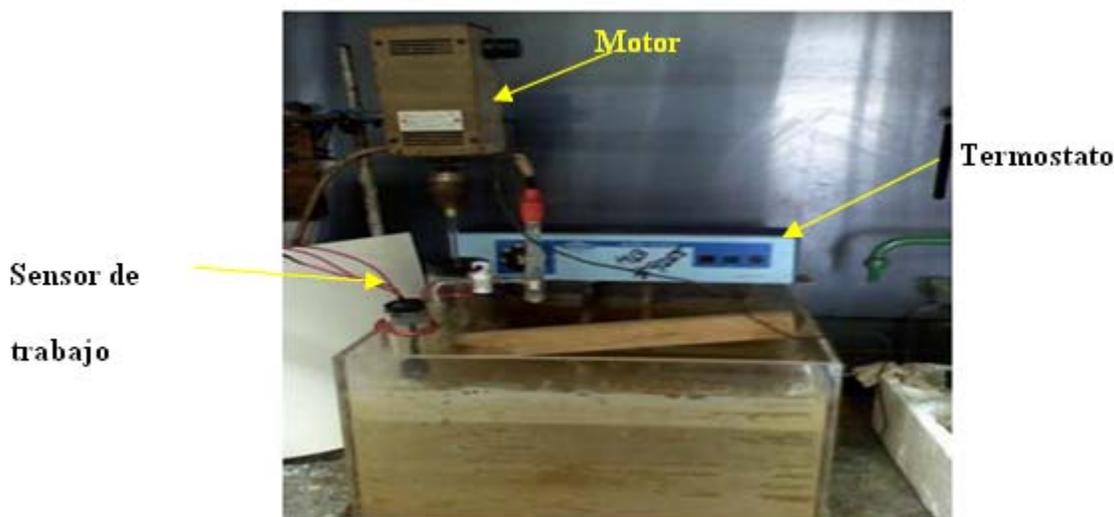


Fig. 1 Montaje de laboratorio para ensayo electroquímico.

El sistema metal - agua - H_2S se considera muy complejo e incluso, en diferentes condiciones, pueden surgir muchas reacciones con la formación de compuestos disímiles.

Con el estudio del mecanismo de la corrosión por H_2S hay que tener en consideración el pH según contenido de H_2S en el medio. Dicho contaminante se

puede encontrar con el electrolito de las siguientes formas: $H_2S_{(ac)}$, $HS_{(ac)}^-$ y $S_{(ac)}^{2-}$ (tabla 1) (Luis S. Zamudio y col., 2002).

Como se observa a $pH < 6$, la mayor parte del H_2S se encuentra en forma de gas molecular soluble y a $pH > 6$, comienzan a aparecer iones de $HS_{(ac)}^-$ en el electrolito.

TABLA 1. DISOLUCIONES DEL SULFURO DE HIDRÓGENO A DISTINTOS VALORES DE pH

	pH 4	5	6	7	7,5	8	8,5	9	10
H ₂ S %	99,9	98,9	91,8	52,9	26	10,1	3,4	1,1	0,1
HS ⁻ %	0,1	1,1	8,2	147,1	74	89,9	96,6	98,89	99,8
S ²⁻ %	-	-	-	-	-	-	-	0,01	0,1

Los iones de HS⁻_(ac) aparecen en electrolitos de bases fuertes y aún así en pocas cantidades. Los hidrosulfuros en la mayoría de los metales se disuelven bien en agua y los sulfuros se disuelven mal. Por eso, al corroerse el acero en la superficie del metal, se encuentran en mayor proporción los sulfuros de hierro.

Como los iones de sulfuro se obtienen en la cercanía no inmediata de la superficie del metal, todas las pequeñas concentraciones de H₂S que queden o lleguen pueden acelerar fuertemente la corrosión.

● Materiales y métodos

Los materiales utilizados para los ensayos de laboratorio fueron:

- ❖ Electrodo de acero (API 5L X- 52) procedente del ducto.
- ❖ Electrodo de referencia: calomel saturado a través de un puente salino KCl / solución de ensayo.
- ❖ Celda de vidrio en forma de U de tres bocas.
- ❖ Agua de capa.
- ❖ Balón de sulfuro de hidrógeno.

Los métodos empleados para la realización de los ensayos fueron:

- ❖ Preparación de superficie según la Norma ASTM G-1-90.

- ❖ Resistencia de polarización según la Norma ASTM G-59-97.
- ❖ Ruido electroquímico según la Norma ASTM G-199-2009.
- ❖ Contaminación del agua de formación según adecuación a la Norma NACE-ID-182.
- ❖ Para la identificación de las capas de depósitos se utilizó un microscopio óptico de luz reflejada Modelo Axiovert 25 de la Zeiss.
- ❖ Tratamiento estadístico según la Norma ASTM G 16-95.

Por la gran cantidad de datos que se genera en la técnica de LPR y a pesar de que ella es procesada 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 todos los ensayos, una vez determinado previamente el potencial de reposo del sistema, se siguen las técnicas de análisis comenzando por las menos perturbativas en este orden: ruido electroquímico y resistencia de polarización. Se determinaron diferentes índices a la muestra de agua de capa tomada:

Índices

Cloruros (mg / L)

Sulfuros (mg / L)

pH (25 °C)

Densidad

Conductividad (25 °C) (mS / cm)

Métodos de análisis

ISO 9297

APHA 4500

ISO 10523

ALPHA: 98 Edición 20 (2000)

APHA 2510

● Resultados y discusión

Análisis físico-químico del agua de capa

Con la determinación de la composición físico-química del agua de capa, representada en la tabla 2, se observa que el valor de pH (7,90), denota la capacidad tampón al evitar que los niveles de pH del agua lleguen a ser demasiado 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 ($25 \Omega \cdot \text{cm}$), filtrada a través de las rocas sedimentarias, dada su proximidad a las costas. En el caso que se investiga, la presencia de sulfuro de hidrógeno (H_2S) le confiere una mayor agresividad.

TABLA 2. COMPOSICIÓN FÍSICO-QUÍMICA DEL AGUA DE CAPA

Índices	Agua de capa
Cloruros (mg / L)	19534
Sulfuros (mg / L)	220
Alcalinidad (mg / L) (CaCO_3)	657
pH (25 °C)	7,90
Densidad (25 °C)	1.025 g / cm^3
Conductividad (25 °C) (mS/cm)	48,8
Resistividad	18 $\Omega \cdot \text{cm}$

Resultado 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 $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$ en el agua acompañante del petróleo, en relación con la estructura metálica.

En la tabla 3 se observa, en todos los casos, valores de velocidad de corrosión elevados, aun más si se tiene en cuenta que el valor que se estima para clasificar la intensidad de la corrosión en el medio que se investiga, según Ritoles.V.C y col. (2009), es de 0,025 mm/año como límite considerado para corrosión baja. Al analizar las temperaturas que se ensayan: 35 °C, 50 °C y 70 °C, se denota un aumento de las

velocidades de corrosión al cambiar dicho factor externo, siendo más acentuado cuando se alcanza la temperatura de 70 °C.

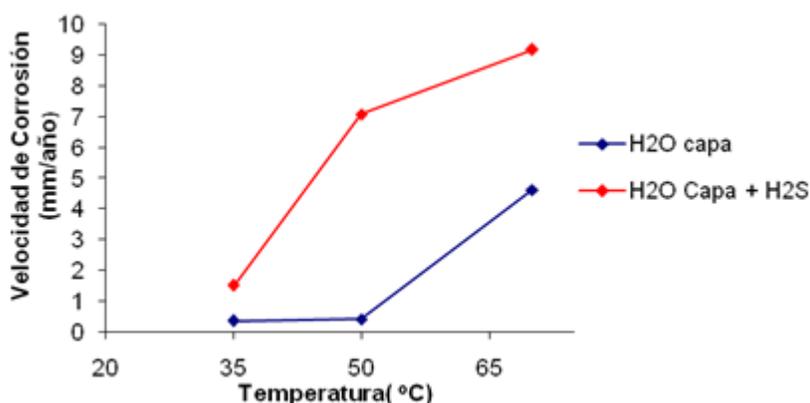
El incremento de la velocidad de corrosión se hace marcado cuando se contamina el sistema de estudio con un contenido mayor de H_2S y se hace extremo cuando se aumenta, además, la temperatura, reportándose el valor más elevado de todos los ensayos (9,188 0 mm/año).

Lo anterior se demuestra, también, en la gráfica 1, donde se aprecia que en el agua de capa sin H_2S , existe un ligero incremento de la velocidad de corrosión en el rango de temperatura 30-50 °C, y a partir de este valor el aumento es proporcional, no siendo así cuando se contamina el medio con 500 ppm donde la velocidad de corrosión aumenta proporcionalmente con la temperatura a partir de 35 °C.

TABLA 3. RESULTADOS DEL ENSAYO DE RESISTENCIA DE POLARIZACIÓN LINEAL EN CONDICIONES DINÁMICAS

Ensayos	Pot. Rep. (mV) vs E.C.S	LPR (ohm/cm ²)	I _{corr} (mA/cm ²)	V _{corr} (mm/año)	Int. de Confianza n=14 α=0,05
Agua de Capa (temp. 35°C)	-632	933,387 1	0,029 80	0,357 7	± 0,042 82
Agua de Capa (temp. 50°C)	-648	740,394 3	0,035 65	0,424 7	± 0,027 29
Agua de Capa (temp. 70°C)	-652	65,958 0	0,397 70	4,629 0	± 0,184 00
Agua de Capa (temp. 35°C) + H ₂ S (g)	-610	205,450 0	0,133 90	1,517 8	± 0,045 34
Agua de Capa (temp. 50°C) + H ₂ S (g)	-638	51, 892 3	0,606 80	7,080 8	± 1,408 50
Agua de Capa (temp. 70°C) + H ₂ S (g)	-674	33, 261 0	0,787 30	9,188 0	± 0,302 10

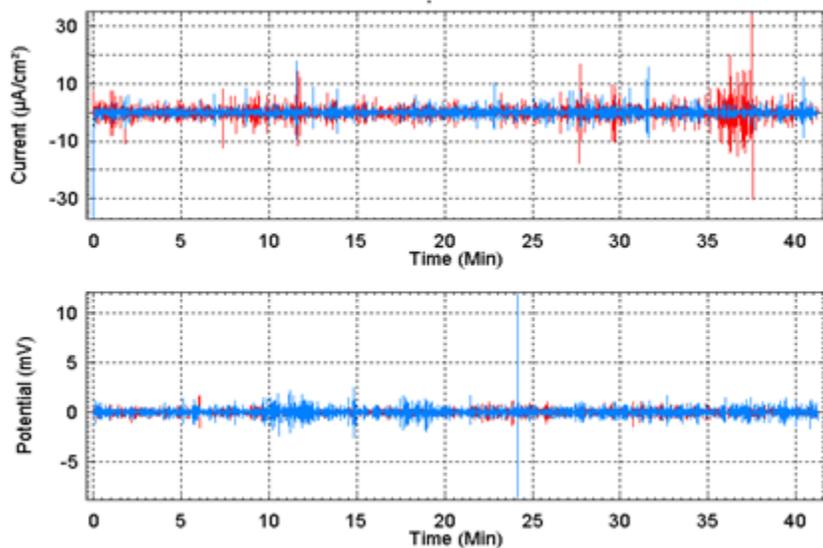
Pot. Rep: potencial de reposo
 LPR: resistencia de polarización lineal
 I_{corr}: corriente de corrosión
 V_{corr}: velocidad de corrosión determinada por LPR
 Int. de Confianza: Intervalo de confianza



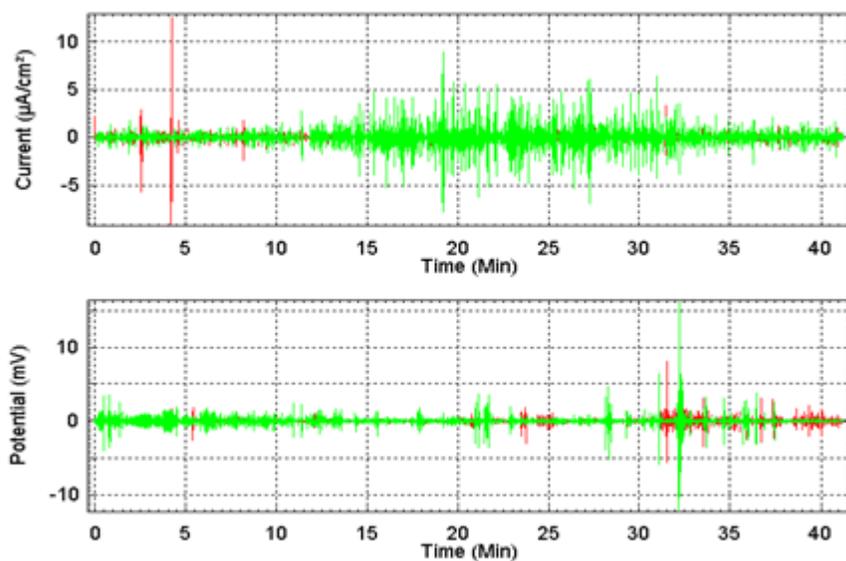
Gráfica 1. Comportamiento de la velocidad de corrosión vs temperatura.

Los resultados obtenidos con la técnica de Ruido electroquímico para el acero del ducto en las condiciones evaluadas a temperaturas de 35 °C, 50 °C y 70 °C, se observan en las gráficas 2, 3 y 4, respectivamente. En todos los casos, se aprecian fluctuaciones marcadas de potencial seguidas de

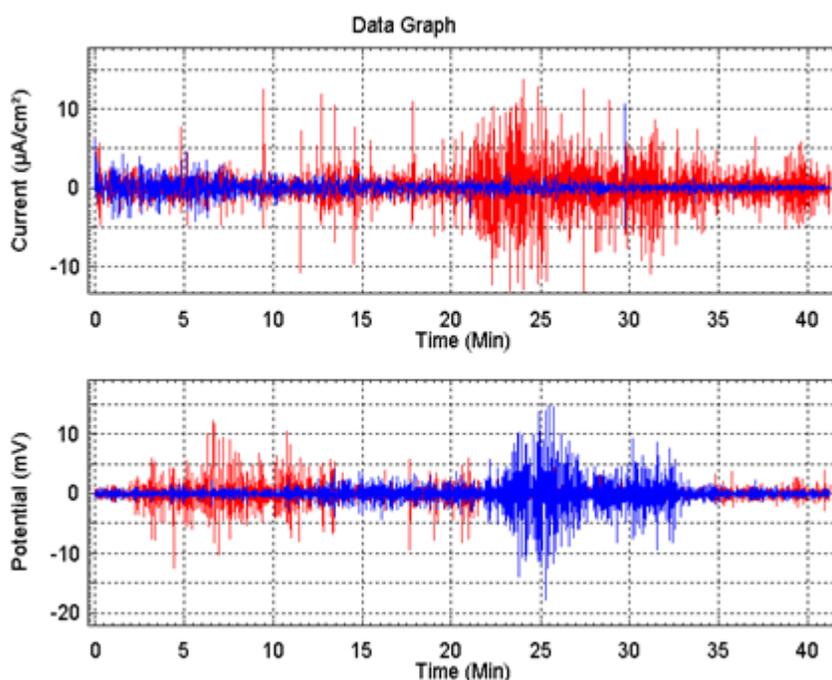
recuperaciones exponenciales concernientes a posibles eventos localizados. La presencia del H₂S y el aumento de la temperatura a 70 °C favorecen el incremento de transitorios que advierten eventos de localización en la superficie del metal y la formación de capas poco protectoras.



Gráfica 2. Espectro de ruido electroquímico del agua de capa a 35°C (azul) y agua de capa con sulfuro de hidrógeno (rojo).



Gráfica 3. Espectro de ruido electroquímico del agua de capa a 50°C (rojo) y agua de capa con sulfuro de hidrógeno (verde).



Gráfica 4. Espectro de ruido electroquímico del agua de capa a 70 °C (azul) y agua de capa con sulfuro de hidrógeno (roja).

La norma ASTM G-199 (2009) empleada en la técnica de ruido electroquímico, permite conocer el índice de localización de picaduras y establece que para valores superiores a 0,1 existe corrosión localizada, mientras que para valores cercanos a 1

predomina este tipo de mecanismo. En la tabla 4 se muestran los índices de localización para cada ensayo realizado, donde se obtuvo un aumento proporcional del parámetro que se mide con la temperatura.

TABLA 4. ÍNDICE DE LOCALIZACIÓN (LI)

	Ensayos	LI
1	Agua de capa a 35 °C	0,15
2	Agua de capa a 50 °C	0,18
3	Agua de capa a 70 °C	0,54
4	Agua de capa a 35 °C + H ₂ S	0,32
5	Agua de capa a 50 °C + H ₂ S	0,72
6	Agua de capa a 70 °C + H ₂ S	0,91

● 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 observa por visualización de cambios en la superficie después de la remoción de los productos de la corrosión.

En las fotos 1, 2 y 3, se observan las morfologías de las capas de depósitos sobre la superficie del metal en cada una de las condiciones de temperaturas ensayadas. Se caracterizaron por ser poco adherentes y presentaron agrietamientos que se van desarrollando con el aumento de la temperatura de ensayo; también se aprecia en el material base como aumenta la corrosión localizada con oquedades profundas a 70 °C.



Foto 1. Micrografía del acero del ducto en el agua de capa a 35 °C en diferentes aumentos: a) 50X, b) 50X, c) 200X.



Foto 2. Micrografías del acero ducto en agua de capa a 50 °C en diferentes aumentos: a) 50X, b) 50X, c) 200X



Foto 3. Micrografías del acero ducto en agua de capa a 70 °C en diferentes aumentos: a) 50X, b) 50X, c) 200X

En presencia de $H_2S_{(g)}$, la velocidad de corrosión se eleva considerablemente en este medio y se incrementa aun más con el aumento de la temperatura, lo que puede atribuirse a la pobre adherencia de las capas de sulfuros que se depositan sobre la superficie del metal, comportamiento que las clasifica como no protectoras. Además, la existencia de zonas no cubiertas expuestas al medio agresivo crea una diferencia de potencial

entre el hierro (Fe) y el sulfuro de hierro (FeS) desarrollándose la corrosión localizada. 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.

En la foto 4 se muestra el comportamiento que experimenta el acero evaluado ante la presencia de H_2S .

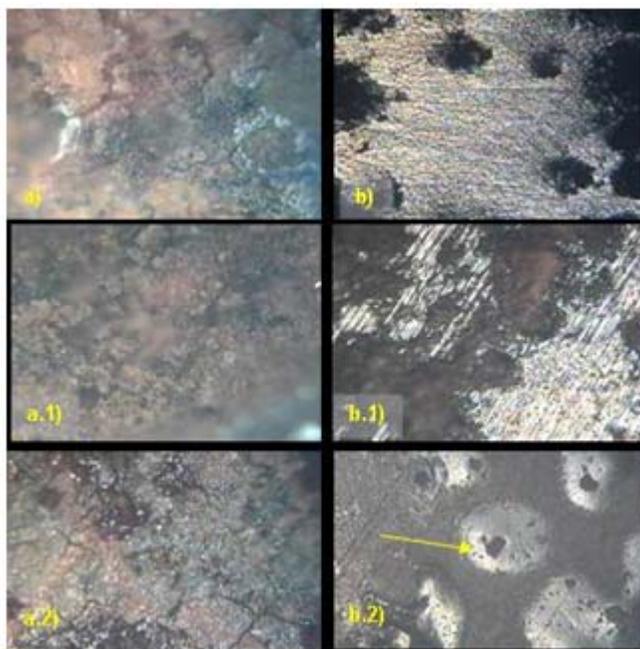


Foto 4. Micrografías obtenidas mediante Microscopía óptica a 50X. Se observa la forma de las capas de sulfuros obtenidas en el acero ducto en agua de capa con H_2S para las condiciones de temperaturas de: a) 35 °C; a.1) 50 °C y a.2) 70 °C.



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 de H_2S .

2. Se demostró que el aumento de la temperatura y de la concentración de H_2S a 500 ppm en el agua acompañante del petróleo, acentuó el fenómeno de corrosión que experimentó el acero (9,188 0 mm/año a 70 °C).

3. 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).

4. La técnica de Microscopía óptica evidenció la pobre adherencia de las capas de sulfuros -que se depositan sobre el metal y se fracturan con mayor facilidad-, que aumenta la aparición de eventos localizados con el aumento de la temperatura y concentración de H_2S en el medio que se investigó.



Bibliografía

1. CABRERA SIERRA, R.; J. MARÍN CRUZ; I. GONZÁLEZ. "La utilización de la espectroscopía de impedancia

- electroquímica para identificar diferentes estados superficiales en el proceso de corrosión del acero al carbono en medios amargos". *Rev. Int. Sociedad Química de México*. 2007.
2. CARMONA OROZCO; F. ALMERAYA; C. TIBURCIO GAONA; A. TERRAZAS BORUNDA; A. VILLAFANE MARTÍNEZ. *Empleo de sensores electroquímicos para determinación de velocidad de corrosión in situ en pozos de agua*. Universidad Tecnológica de Pereira. 2007.
 3. CARROL, John J. *A Discussion of the Effect of pH on the Solubility of Hydrogen Sulfide*. 1991.
 4. CASAS, María Elena; I. RIZO ÁLVAREZ; B. FERNÁNDEZ; A. CUELI; M. CABRALES. *Estudio de las fallas de los materiales ocurridas en los ductos Matanzas-CTE Habana, Puerto Escondido-Matanzas, Varadero-Matanzas y Felton-Nicaró. Control de la Calidad de los materiales de construcción de los mismos*. Ceinpet, 2009.
 5. _____. *Análisis del agua recolectada durante la limpieza con rascadores del oleoducto Varadero-Matanzas*. Ceinpet, 2008.
 6. COTTIS, R. A. "Interpretation of Electrochemical noise data". *Rev. Int. de Corrosion*. 2001, vol. 57, No. 3.
 7. *Corrosión* [en línea]. 2010. Disponible en Internet: <www.wikipedia.com>.
 8. DOMÍNGUEZ, J. *Introducción a la corrosión de los metales*. MES, 1987.
 9. EBERHART, Jean Pierre. *Analyse structurale et chimique des materiaux*. Paris: Bordas, 1989.
 10. GOELLNER, J.; A. BURKERT; A. HEYN; J. HICKLING. "Using electrochemical noise to detect corrosion: Evaluation of a round-robin experiment". *Rev. Int. de Corrosion*. 1999.
 11. GONZÁLEZ, F. J. *Control de la corrosión. Estudio y medidas por técnicas electroquímicas*. Madrid, 1989.
 12. TRES, Guadalupe; Roberto ARRIAGA; José M. MALO; Jorge URUCHURT. "Monitoreo por ruido electroquímico de la corrosión del acero en una atmósfera contaminada". *Rev. Int. de Contaminación Ambiental*. 2001, vol.17, no. 4, p. 171-178.