

VALORACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE LA COMPOSICIÓN MINERALÓGICA DEL AGUA ACOMPAÑANTE DE PETRÓLEO EN INSTALACIONES INDUSTRIALES.**THE MINERALOGICAL COMPOSITION BEHAVIOR VALUATION OF PETROLEUM ACCOMPANYING WATER IN INDUSTRIAL FACILITIES.**

Yosmari Adames Montero ⁽¹⁾, Alexander Cueli Corugedo ⁽¹⁾, Silio López Guerra ⁽¹⁾, Rosa Contreras Avilés ⁽¹⁾, Juan David Harriett ⁽¹⁾

La composición mineralógica del agua acompañante de petróleo la constituyen: halita, silvita, calcita, yeso, entre otras, que generan una disolución que acompaña al mineral petróleo. En las acciones de refinación con la que se incrementa el beneficio económico del último, del que se obtiene: naftas, turbocombustible, diesel, aceites básicos, fuel oil y residuos determinan el incremento monetario del citado mineral. Se impone que se identifiquen los efectos de deterioro que desde el punto de vista corrosivo causan pérdidas a las industrias petroleras. Los objetivos de la investigación son: determinar la influencia de la composición mineralógica de un agua acompañante de petróleo perteneciente a una batería de tratamiento de crudo sobre la corrosión que manifiesta el acero de construcción. La caracterización físico-química del agua acompañante arrojó que la mayor concentración mineral fue de halita, con valor promedio de 19 576,91 mg/l por encontrarse los yacimientos cerca de la costa, además de calcita con 528,0 mg/l y el yeso con 29,16 mg/l. Dichos minerales afectan de forma significativa el material de construcción de las instalaciones petroleras: oleoductos y tanques de almacenamiento de crudo donde se exhibe generalmente el tipo de corrosión bajo depósito. Los resultados de los parámetros físico-químicos del medio corrosivo se compararon con los que se reportan en la literatura y se comprueba que la mayor agresividad la presenta el agua que acompaña al petróleo, independientemente de la composición que contiene el crudo cubano que aporta notable contenido de sulfuro de hidrógeno disuelto en el sistema petrolero. La velocidad de corrosión para los materiales que se evaluaron variaron entre 0,1554 mm/año para el acero del tanque y 0,3577 mm/año para el acero de oleoducto. Se aplicaron la microscopía óptica y difracción de rayos X para el análisis de las micrografías e identificación de las fases cristalinas de hierro que se generaron respectivamente.

Palabras clave: Agua acompañante del petróleo, corrosión, minerales, petróleo

The mineralogical compositions of the accompanying petroleum water are: halite, silvite, calcite, plaster, among others that generate a solution that accompanies the petroleum mineral. With oil refining actions the economic benefits increases obtaining: naphtha's, aviation fuels, diesel, basic oils, fuel oil and residuals determining the monetary increment of the one mentioned mineral. It is essential to identify the deterioration effects that cause losses to the oil industry from the corrosive point of view. The research objectives are: to determine mineralogical composition influence of the accompanying petroleum water coming from a raw oil treatment battery on the established construction steel corrosion. The physical-chemical characterization of the accompanying water showed that the minerals of high concentration were: halite, with an average value of 19 576,91 mg / L to be the deposits near the coast, calcite with 528,0 mg / L and plaster with 29,16 mg / L. These minerals affect in a significant way the construction material of the oil facilities: pipelines and storage tanks of raw oil, in which it is generally, exhibited the low deposit corrosion type. The results of the physical-chemical parameters of the corrosive means were compared with those that are reported in the literature and was demonstrated that the biggest aggressiveness presented is the accompanying petroleum water, apart from the composition that contains the Cuban raw oil that contained notable hydrogen sulphide dissolved in the oil system. The frequency corrosion for the materials that were evaluated varied among 0, 1554 mm / year for the steel of tanks and 0, 3577 mm / year for that of the pipeline. It was applied optic microscopy and x rays diffraction for analysis of the micrographs and identification of the crystalline iron phases that were generated respectively.

Keywords: Accompanying petroleum water, corrosion, minerals, petroleum

Recibido: 14 de agosto del 2016

Aprobado en su forma original: 17 de febrero del 2017

(1) Centro de Investigaciones del petróleo (CEINPET), Churrucá 481 Cerro, La Habana, Cuba. Correo electrónico
Correo electrónico: yosmari@igp.ceinpet.cu

INTRODUCCIÓN

La composición físico química del agua desempeña un rol determinante en su agresividad frente a los metales de uso frecuente y común. Una posible indicación del grado de contaminación de un agua de mar se establece por su velocidad de corrosión Adames et. al (2014, 2015).

La agresividad del agua depende también de otros factores como: concentración de oxígeno disuelto, temperatura, pH, velocidad del medio, entre otros.

El agua acompañante del petróleo, presenta diferentes especies salinas: los cationes: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , y los minerales como: halita, silvita, calcita, yeso, entre otras, que al disolverse generan la disolución que acompaña al mineral petróleo Adames (2002).

En las instalaciones petroleras dicho medio causa afectaciones que se manifiestan en los materiales metálicos provocadas por la corrosión. Ejemplos de lo anterior se presentan en los oleoductos y tanques de almacenamiento de petróleo. En ambas instalaciones industriales el agua acompañante del petróleo se acumula en las partes inferiores y genera corrosión del tipo localizada por la presencia fundamental de las disoluciones de halita, calcita, yeso y otras importantes en el contexto de la corrosión (Artero, 2012)

Algunos autores demostraron que el agua acompañante de petróleo presenta una mayor agresividad que el agua de mar por la composición físico química. Ambas son conductoras eficaces de la corriente eléctrica porque facilitan el transporte de cargas, ASTM G (Reaprobada, 2010), (Biomorgi et al., 2013).

En la actualidad, se realizan estudios en baterías de tratamiento de crudo pertenecientes a la Franja Norte de Crudos Pesados, pero no se tiene una valoración desde el punto de vista de la corrosión de la influencia de la composición mineralógica del agua acompañante de petróleo sobre el acero de construcción de instalaciones petroleras por lo que se plantea como objetivos: determinar tipos de afectaciones que genera la composición mineralógica del agua acompañante a los sistemas de oleoducto y tanque, analizar su composición mineralógica, valorar efectos corrosivos de la misma sobre los aceros de oleoducto y tanque e identificar el tipo de corrosión que presentan los materiales metálicos en el medio corrosivo.

MATERIALES Y MÉTODOS

Materiales

Acero 15 Kp (material de construcción y reparación de tanques de almacenamiento de crudo).

Acero API 5LX-52 (material de construcción de oleoductos)

Agua acompañante de petróleo (medio corrosivo).

Métodos

Caracterización físico-química del agua acompañante de petróleo

Se realizaron muestreos en una batería de tratamiento de crudo y se determinaron los siguientes índices:

Índices	Métodos de análisis
Cloruros (mg / L)	APHA:98 Edición 20 (2000)[9]
Sulfuros (mg/ L)	APHA 4500
CO_3^{2-} (mg/L)	ISO 9963-1:1994[10]
HCO_3^- (mg/L)	ISO 9963-1:1994
Densidad (g/cm^3)	APHA:98 Edición 20 (2000)
pH (25 °C)	ISO 1923/94[11]
Conductividad (mS/cm)	APHA 2510 B

Composición química de los materiales metálicos.

Se realizó la inspección visual, análisis de composición química y calificación de las probetas que se extrajeron del acero de construcción de un oleoducto y el de reparación de tanques de una batería de tratamiento de crudo. Se utilizó espectrómetro multicanal digital modelo Spectrolab N°6536. En cada caso se reporta el valor promedio de tres mediciones.

Ensayos electroquímicos

Los ensayos se realizaron en condiciones estáticas, en una celda de vidrio que presenta 3 bocas: la central para el puente salino, con electrodo calomel saturado, otra para el electrodo auxiliar de grafito y la última que le corresponde al sensor de trabajo. Se conectó al equipo Gill AC número de serie 1704 mediante cables recubiertos, donde un terminal, para la celda y el otro al equipo, que recibe las señales de los procesos de corrosión que las expresa en valores gráficos y numéricos.

Se utilizó la técnica electroquímica de resistencia de polarización lineal (LPR), norma ASTM G-59-97). Los datos experimentales que se obtuvieron se procesaron estadísticamente mediante el método de Dixon para el rechazo de valores erráticos.

Análisis de micrografías de los aceros mediante microscopía óptica.

Para la caracterización de las capas de depósitos de las muestras que se analizaron se empleó un microscopio óptico de luz reflejada, modelo Axiovert 25 de la Zeiss, con cámara digital.

Caracterización de los productos de corrosión por la técnica de Difracción de rayos X (DRX).

Las muestras de productos de corrosión de los aceros evaluados se analizaron en un difractómetro marca PANalytical, modelo X'Pert PRO. Se utilizó la radiación $K\alpha$ de hierro y se filtró a través de manganeso. El voltaje

que se aplicó fue de 32 KV y la corriente de 12 mA. El tiempo de medición fue de 3 segundos en cada posición angular. El paso angular que se impuso $0,005^\circ$, desde 6° hasta 70° , en 2θ .

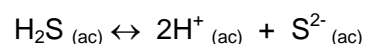
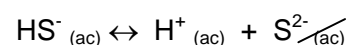
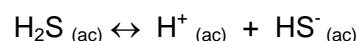
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización físico-química del agua acompañante de petróleo.

Sobre la base de la acentuada concentración de iones cloruro y en menores cantidades los carbonatos y sulfatos y dada la diversidad de cationes alcalinos y alcalinotérreos presentes en la disolución se consideraron las especies mineralógicas que se asocian a diferentes tipos de minerales que reporta la literatura APHA AWWA-WEF (2005).

La composición de la disolución de las especies salinas en la muestra de agua acompañante de petróleo corresponde a: halita con 19 576, 91mg/L, tal valor supera al que se reporta en la literatura (19 000 mg/l) ¹⁵, silvina con 1381,78, calcita con 528,0 mg/l y el yeso con 29,16 mg/l. Los resultados indicaron que los componentes salinos que acompañan al petróleo son los que adquirió en el justo momento que se formaba el citado mineral. (Tabla 1).

La naturaleza básica del agua acompañante de petróleo se representa en las siguientes reacciones (Páez, 2013).



Las sales que provienen de un ácido débil (H_2S), experimentan hidrólisis en medio acuoso. Por tal razón, acontece la alteración del pH del medio, en el caso que se investiga. Se generan iones hidroxilo que denotan el carácter básico del medio, además de que la presencia de iones hidrogenosulfuro (HS^-) indican la relativa alta concentración de sulfuro (S^{2-}), que ratifica la naturaleza del crudo azufrado cubano según el API o densidad. La ecuación que justifica lo que se expresa es la siguiente: $\text{S}^{2-}_{(ac)} + \text{H}_2\text{O} = \text{HS}^-_{(ac)} + \text{OH}^-_{(ac)}$

Tabla 1. Composición mineralógica del agua acompañante de petróleo

Índices	Agua acompañante de petróleo
Fe ³⁺ (mg/L)	2,61
Halita (mg / L)	19 576,91
Silvina (mg/L)	1381,78
Calcita (mg/L)	528,0
Carnalita (mg/L)	95,21
Clintonita (mg/L)	75,8
Yeso (mg/L)	29,16
Sólidos totales (mg/L)	31 414
pH (29 °C)	10
Conductividad (25 °C) (mS/cm)	52,10

Composición química de los materiales metálicos.

La composición química de los aceros se corresponden con aceros estructurales. Los

mismos se clasificaron según la norma GOST de Rusia.



Figura 1. Corrosión interior en oleoducto



Figura 2. Corrosión interior en tanques

Análisis de micrografías de los aceros en agua acompañante de petróleo mediante microscopía óptica.

Acero 15 Kp

La inspección que se realizó por la técnica de microscopía óptica de luz blanca sobre las superficies de las probetas después de removerse la capa de corrosión mostró que, para el tiempo de exposición todas las muestras formaron un depósito de coloración

de negro-rojizo (Figura 3). Al inicio se apreció la superficie del acero antes de exponerse al medio corrosivo (a). Después se sumerge el acero en el medio corrosivo, se formó una capa sobre la superficie del metal base con la particularidad que cubre de manera total a la misma (b). La capa de característica fina se retiró fácilmente en el momento que se eliminó con la goma. Después del proceso no se visualizó ataque intenso de corrosión (c).

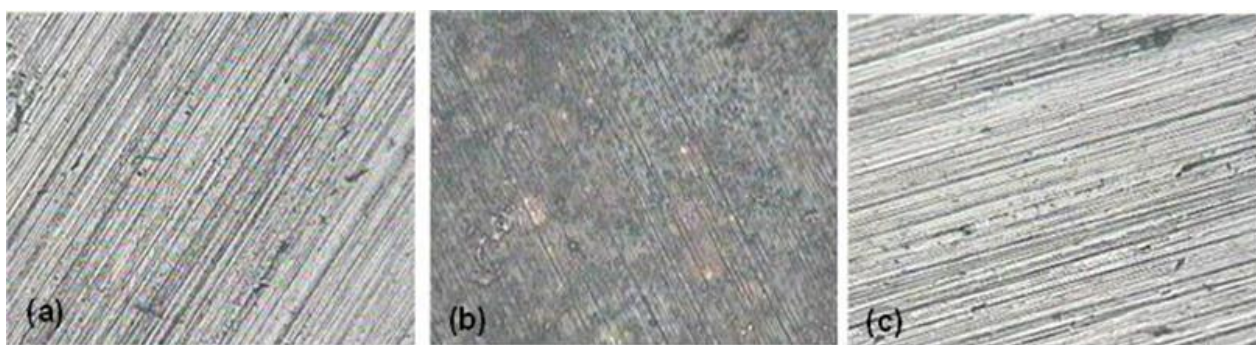


Figura 3. Micrografías del acero 15 Kp en agua acompañante de petróleo a la temperatura de 32 °C al aumento de 70 µm.

Acero API 5LX-52

Cuando el acero interactuó en el mismo medio corrosivo se observó una capa de color oscuro sobre la superficie del metal base de características porosa y gruesa, difícil de que se elimine (a). Cuando se retiró la capa sobre la superficie del metal base se evidenció

corrosión localizada, zona de picadura profunda (b). Con un mayor aumento se apreciaron pequeñas áreas señaladas de la superficie de las micrografías (b) y (c) de cada una de las probetas que se ensayaron que actúan como sitios activos para una corrosión de tipo localizada. (Figura 4).

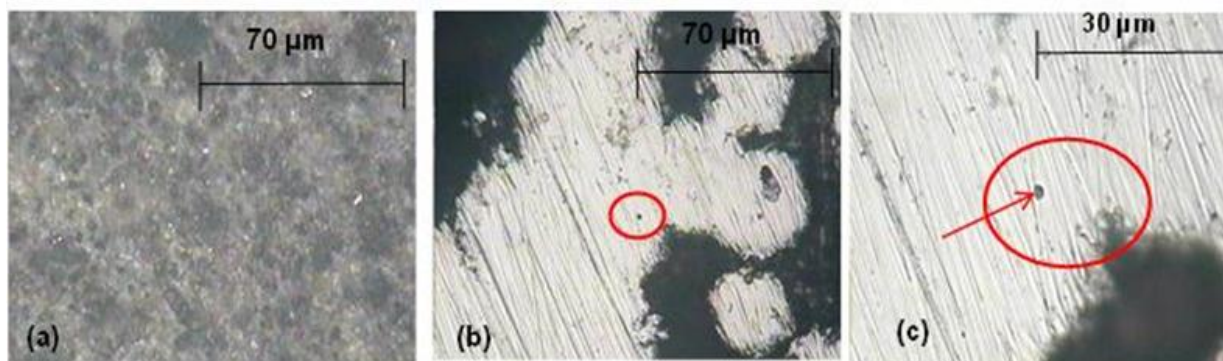


Figura 4. Micrografías del acero de los tubos de un oleoducto en agua de capa a temperatura ambiente a diferentes aumentos.

Los resultados que se obtuvieron por la técnica de microscopía óptica corroboraron los efectos

corrosivos de los materiales metálicos que se evaluaron al ponerse en contacto con el medio

corrosivo, agua acompañante de petróleo. Por lo anterior se propone la introducción de inhibidores para atenuar la corrosión interior de oleoductos, la aplicación de sistemas de recubrimientos y protección catódica para mitigar los efectos corrosivos en fondos de tanques de almacenamiento de petróleo. (Uhlig,1970).

Caracterización de los productos de corrosión de los aceros por DRX

Mediante la aplicación de la técnica de DRX a los productos que se generaron durante la

evaluación de los aceros 15 Kp y API 5LX-52 en agua acompañante del petróleo se identificaron las fases cristalinas de lepidocrocita en ambos casos (γ - FeOOH), y además goethita (α - FeOOH) en el acero del tanque.

A continuación se reportan las distancias interplanares y sus intensidades de difracción. Tales resultados experimentales se compararon con las que presentan la base de datos PDF (Tarjetas No 44-1415 y 29-713), de modo que se identificaron las fases. (Tablas 4, 5 y 6).

Tabla 4. Parámetros determinados mediante DRX para γ - FeOOH (acero 15 Kp)

Distancia interplanar (Å)	Intensidad (%)	hkl
6,27	58	200
3,29	100	210
2,47	76	301
2,43	32	410
2,36	34	111
1,940	51	501
1,935	70	020
1,734	19	511
1,534	30	002
1,525	28	321

Tabla 5. Parámetros determinados mediante DRX para α - FeOOH (acero 15 Kp)

Distancia interplanar (Å)	Intensidad (%)	hkl
4,96	10	020
4,18	100	110
3,38	9	120
2,69	33	130
2,58	10	021
2,44	48	111
2,29	12	121
2,18	16	140
1,719	18	221
1,564	8	151

Tabla 4. Parámetros determinados mediante DRX para γ -FeOOH (acero API 5LX-52)

Distancia interplanar (Å)	Intensidad (%)	hkl
6,28	62	200
3,30	100	210
2,48	77	301
2,44	35	410
2,37	37	111
1,950	54	501
1,936	73	020
1,735	22	511

CONCLUSIONES

1. La composición mineralógica del agua acompañante en las instalaciones de estudio arrojó la mayor concentración de halita con 19 576, 91mg/L, silvina con 1381,78, calcita con 528,0 mg/l y el yeso con 29,16 mg/l.
2. Se corroboró que el agua acompañante de petróleo ejerció una mayor influencia en los efectos corrosivos de los aceros. La velocidad de corrosión del material metálico de construcción de oleoductos (0,3577 mm/año) resultó superior al material que se emplea en la reparación de tanques (0, 1554 mm/año).
3. Se demostró mediante microscopía óptica que la composición mineralógica del agua acompañante de petróleo influyó en los efectos corrosivos sobre los aceros evaluados.
4. Debajo de la capa de los productos de corrosión en ambos materiales, se manifestaron zonas en forma de picaduras profundas, las que actuaron como sitios activos para la corrosión de tipo localizada.

BIBLIOGRAFÍA

- Químicas, Vol. 46, Número Especial, pp. 119-125.
- Adames Y, Casas ME, Cueli A, Rizo I. 2014. Comportamiento del agua de formación del petróleo y de las aguas residuales en instalaciones petroleras desde el punto de vista de la corrosión. Revista CENIC Ciencias Químicas, Vol. 45, pp. 81-89.
- Adames Y. 2002. Estudio del comportamiento del sistema de protección catódica del fondo de un termotratador presurizado de crudo nacional. Tesis presentada en opción al título académico de master. CNIC. La Habana.
- APHA. AWWA-WEF. 2005. Standard Methods for the examination of water and wastewater". 21 sted APHA. Ed. 2005.
- Artero GI, Quiusque A. 2012. Desarrollo de un microhumedal artificial para el tratamiento de aguas residuales de tipo ordinario. [Trabajo de graduación para optar por el título de Licenciatura en Química y Farmacia], Universidad de El Salvador, San Salvador, Abril 2012.
- ASTM G 59-1997 (reaprobada 2009). Standard test method for conducting potentiodynamic polarization resistance in corrosion testing.
- ASTM G 16-95 (Reaprobada 2010). Applying statistic to analysis of corrosion data.
- Biomorgi J, Hernández S, Marín J, Rodríguez E, Lara M, Vilorio A. 2012. Evaluación de los mecanismos de corrosión presentes en la línea de producción de crudo y gas ubicada en el noreste de Venezuela. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, 31 (1): 96_ 106. [en línea]. ISSN 0255_6952. [consultado 13 junio 2013].
- Adames Y, Colt GC, Delgado BA, Cueli Alexander – Corugedo, Silio López Guerra. 2015. Productos de corrosión del acero API 5LX-52 en medio salino en presencia de dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno. Revista CENIC Ciencias

- Dixon WJ, Massey FJ. 1974. Introducción al análisis estadístico. Edi. R., Instituto Cubano del Libro, p. 408.
- Fontana MG. Greene, N. 1977. Corrosion Engineering. 2da edición. Mc.Graw-Hill International Book Company: p.372
- Gulíayev AP. 1978. Metalografía. Tomo II. Rusia. Editorial Mir, Moscú: p. 73.
- Hurlbut D. 1962. Manual de Mineralogía. Cuba, 2da. Edición.
- ISO 9963-1:1994. Determinación de alcalinidad
- ISO 1923/1994. Determinación de pH.
- Muñoz HL, González LÁ, Peña D. 2009. Evaluación de la velocidad de corrosión erosión en un acero API 5L grado 65 en un sistema salmuera-CO₂ SiO₂-aceite mineral, por medio de técnicas electroquímicas. Ing. Univ. Bogotá, Colombia, 13 (1): 27-44, enero-junio de 2009. ISSN 0123-2126.
- Páez HV. 2008. Evaluación de la calidad del agua de proceso, en un ingenio azucarero. [Trabajo de para optar por el título de Ingeniero Química], Universidad de San Carlos de Guatemala. [Consultada: 26 de septiembre de 2013]. Disponible en: <http://>
- Paumier M. 2015. Estudio de la corrosión en fondos de tanques de hidrocarburos. Tesis presentada en opción al título académico de master. ISPJAE. La Habana.
- Reid G., L. Streebin y L. Canter. 1974. Brine Disposal Treatment Practices Relating to the Oil Production Industry. Environmental Protection Agency (EPA). Washington, D.C. 660/2-74-037.
- Schweitzer PA. 2007. Fundamentals of metallic corrosion. Atmosphere and media corrosion. United States of America: Taylor and Francis Group: p.45-46.
- Schweitzer PA. 2010. Fundamentals of corrosion. Mechanisms, causes and preventive United States of America; Taylor and Francis Group: p. 2, 5
- Shreir L L, Jarman RA, Burstein GT. 2000. Corrosion Metal/ Environment reactions, Vol. 1 3.rd Edition: p. 88, 393, 398, 401.
- Tomashov, N.D. 1971. Theory of corrosion and protection of metals. Edición Revolucionaria, Cuba: p. 170
- Uhlig HN. 1970. Corrosión y control de la corrosión. España: Ediciones URMO: p. 160